

离子吸附型稀土矿生物浸出技术研究进展

赵梦飞^{a,b} 韩赫兴^b 杨幼明^a 李庭刚^{*,a,b,c,d,e}

(^a江西理工大学 冶金工程学院 赣州 341099)

(^b中国科学院赣江创新研究院 中国科学院稀土重点实验室 江西省稀土清洁生产重点实验室 赣州 341003)

(^c中国科学院过程工程研究所 中国科学院绿色过程与工程重点实验室 中国科学院绿色过程制造创新研究院 战略金属资源绿色循环利用国家工程研究中心 北京市过程污染控制工程技术研究中心 北京 100190)

(^d生物药制备与递送全国重点实验室 北京 100190)

(^e中国科学院大学 北京 100049)

摘要 稀土需求的日益增加极大考验了稀土资源的开发,但作为中重稀土资源主要供应链的离子吸附型稀土矿,传统化学开采造成了严重的生态破坏。为解决稀土开采过程中存在的污染问题,生物浸出技术日益受到关注。研究人员从浸取理论、工艺等方面展开了一系列探索。本文综述了离子吸附型稀土矿中稀土元素赋存形态、浸出理论发展和稀土生物浸出过程,包括其机理、影响因素和最新研究进展。稀土的生物浸出受到多种因素的影响,提高稀土的生物浸出效率,其本质是提高微生物的活性和代谢产物的浓度,或降低有毒物质影响。本综述对生物浸出过程的总结和分析,可为离子吸附型稀土矿生物绿色开采和稀土微生物开采技术的发展提供一定的支持。

关键词 离子吸附型稀土矿;生物浸出;浸出剂;绿色开采;浸出理论

Research Progress on Bioleaching Technology for Ion-Adsorption Type Rare Earth Ores

Zhao, Mengfei^{a,b} Han, Hexing^b Yang, Youming^a Li, Tinggang^{*,a,b,c,d,e}

(^a School of Metallurgical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341099, China)

(^b Key Laboratory of Rare Earth, Jiangxi Province Key Laboratory of Cleaner Production of Rare Earths, Ganjiang Innovation Academy, Chinese Academy of Sciences, Ganzhou 341003, China)

(^c CAS Key Laboratory of Green Process and Engineering, Innovation Academy for Green Manufacture, National Engineering Research Center of Green Recycling for Strategic Metal Resources, Beijing Engineering Research Centre of Process Pollution Control, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(^d State Key Laboratory of Biopharmaceutical Preparation and Delivery, Beijing 100190, China)

(^e University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract The growing demand for rare earth elements (REEs) has posed significant challenges to their exploitation. Traditional chemical extraction methods of ion-adsorption type rare earth ores (IAREOs), which constitute the primary supply chain for medium and heavy rare earth resources, have caused severe ecological damage. Bioleaching technology has emerged as a promising solution to address the pollution issues in rare earth mining processes. This review comprehensively examines the occurrence states of REEs in IAREOs, the evolution of REEs leaching theory, and focuses on the bioleaching process. Initially, it introduces the genesis and characteristics of different REEs occurrence states in IAREOs and describes the development of leaching theories for IAREOs. The review then systematically explores bioleaching modes, key parameters, influencing factors, and mechanisms. Different bioleaching modes have their specific advantages. In contact bioleaching, microbial activity and metabolic processes may be inhibited by the metal ions leached and the toxic compounds present in the minerals or materials. On the other hand, non-contact bioleaching could avoid this issue while it requires additional facilities and results in a high cost. The choice of bioleaching mode needs to consider factors such as the type of minerals, the types of microorganisms, and operational costs, seeking a balance among these multiple factors. The efficiency of bioleaching is jointly influenced by microbial species and their metabolic products, cultivation conditions, and mineral types. To improve the performance of the bioleaching process, it is essential to consider several physicochemical and microbial factors that affect the bioleaching efficiency of REEs. Fundamentally, improving bioleaching efficiency involves enhancing microbial activity and metabolite concentration while minimizing, or eliminating the inhibitory effects of toxic substances on microbial

* E-mail: tgli@ipe.ac.cn

Received December 24, 2024; published February 26, 2025.

Project supported by the Thousand Talents Program of Jiangxi Province, China (JXSQ2023201003), Science and Technology Major Program of Ordos City (2022EEDSKJZDX014-2), Technological Innovation Guidance Program of Jiangxi Province (20212BDH81029) and Rare Earth Industry Fund (IAGM2020DB06).

项目受江西省千人计划(JXSQ2023201003)、鄂尔多斯市科技重大专项(2022EEDSKJZDX014-2)、江西省技术创新引导类计划项目(20212BDH81029)和稀土产业基金(IAGM2020DB06)资助。

activity and metabolic processes. The bioleaching mechanisms of IAREOs primarily comprise acid dissolution and subsequent ion exchange mechanisms, complexation-promoted dissolution mechanisms, and intracellular uptake mechanisms. The dominant mechanisms of bioleaching change with different environmental conditions. Bioleaching is often a synergistic process involving acid dissolution and complexation, with the predominance of either process depending on the pH value of solution, the acid dissociation constants (pK_a) of the functional groups, and the stability of the formed complexes. In terms of biological uptake, the overall effectiveness is determined by the dynamic balance of multiple factors, which also influences the final rare earth recovery rate obtained through cell recovery. The ecological impact of bioleaching on mining areas is thoroughly examined. Through microbial metabolism and chemical speciation transformation, bioleaching technology significantly reduces the toxicity and mobility of heavy metals in residues, thereby minimizing potential environmental hazards and laying the foundation for rapid ecological restoration. Compared to pyrometallurgical or hydrometallurgical methods, bioleaching demonstrates superior environmental and economic advantages, reducing environmental pollution and ecological risks associated with mineral extraction, while enabling rapid recovery of ecology. Finally, this review addresses current challenges in bioleaching technology and analyzes potential solutions. The summary and analysis of the bioleaching process presented in this review can provide support for the green bio-extraction of IAREOs and the development of microbial extraction technologies for REEs.

Keywords ion-adsorption type rare earth ores; bioleaching; leaching agent; green mining; leaching theory

1 引言

由于优异的催化、磁学、发光和超导特性,稀土元素被广泛应用于电池、催化剂、芯片和磁体等先进技术中,是能源安全、经济增长和环境可持续性的重要基石^[1]. 随着各国在人工智能和芯片领域上竞争的加剧和对碳排放日益关注,对电子科技、新能源等领域至关重要的中重稀土需求急剧增加,预计到 2030 年新能源行业对稀土氧化物的需求将超过 5 万吨,各国越发意识到稀土资源的重要性^[2-5]. 作为重要的战略资源,我国对中重稀土资源的开采和利用愈发重视,出口逐渐收紧(表 1),中重稀土的高效开发成为我国稀土资源利用中的重中之重.

表 1 2019~2023 年我国稀土产品进出口量^[24-25]

Table 1 China's rare earth products import and export volume from 2019 to 2023^[24-25]

年份	进口/t	出口/t
2019	124070	48576.2
2020	115000	36686
2021	140000	31600
2022	121000	48750
2023	175852.5	52306.5

作为全球中重稀土的主要来源,离子吸附型稀土矿广泛分布于中国东南七省区(特别是江西南部)以及缅甸、菲律宾、智利、马达加斯加等地^[6-7](图 1 为全球主要稀土生产国稀土产量),具有重稀土含量高、稀土配分齐全、易开采和放射性活性低等特点,占全球重稀土产品供应链原料的 90%以上^[8]. 离子吸附型稀土矿主要以离子形式在黏土矿物、铁锰氧化物等次生矿物中富集^[9-12]. 其中,黏附在黏土矿物表面的离子交换相稀土占据多数(50%~85%),并可通过离子交换反应进行开采^[13]. 研究人员对离子吸附型稀土矿的开采利用进行了长久的研究,研发了“池浸、堆浸和原地浸矿”的开采工艺,并开发了氯化钠、硫酸铵等浸矿剂^[14-15]. 但是由于离子交换反应是可逆的,被交换到液相中的稀土元素阳离子会再吸附到黏土矿物表面,导致稀土浸取效率

降低,因而在实际开采过程中硫酸铵浸矿剂往往是过量的^[16]. 过量使用的硫酸铵会大量残留在矿山土壤中,还会沿基岩缝隙下渗进入地下水,并最终对矿山周围流域、土壤和地下水造成严重且持久的污染^[17]. 为了解决氨氮污染问题,无氨浸矿剂、辅助浸矿剂和电场、磁场等其他辅助技术被用于强化稀土浸出以减少硫酸铵用量^[18-21]. 但在避免或减少氨氮污染的同时,也带来了成本增加、土壤和地下水金属盐积累等新的问题,并没有实现绿色浸出.

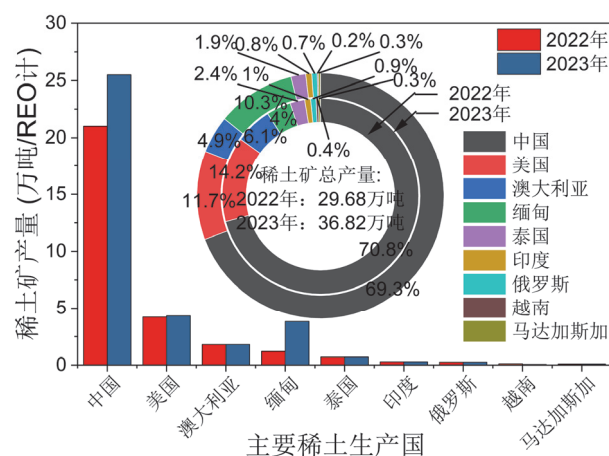


图 1 主要稀土生产国稀土产量^[26]

Figure 1 Rare earth output of major rare earth producing countries^[26]

为了提高稀土开采效率并降低传统化学开采伴随的环境污染和生态压力,研究人员关注到生物浸矿技术. 相对于火法冶金技术和传统化学湿法冶金技术,生物技术具有成本低和操作简单等优点,适用于二次资源、低品位矿、高污染矿或难开采矿的开采,目前在铜、金、铁、铀的开采中均有应用^[22-23]. 生物浸出技术由于其上述优点,在稀土的开采中也得到了研究人员越来越多的关注. 因此本综述围绕稀土的生物浸矿工艺,首先对当前离子吸附型稀土矿赋存形态、浸矿理论进行介绍,重点总结分析生物浸矿机理、影响因素和最新研究进展,

以及对矿山的生态影响,并对今后的发展方向进行了展望.

2 离子吸附型稀土矿浸出理论

由于其特殊的赋存形态,离子吸附型稀土矿的开采方式和开采理论与其它矿物有所不同,因此本综述首先介绍离子吸附型稀土矿的赋存形态和浸出理论,同时也为理解生物浸出理论提供基础.

2.1 离子吸附型稀土矿稀土赋存形态

离子吸附型稀土矿是富稀土碱性花岗岩、火山岩、正长岩、流纹岩、变质岩等多种含稀土岩石风化迁移演变形成的^[27].在离子吸附型稀土矿中,稀土元素主要存在于风化壳中,厚度一般在数米到数十米之间^[28].稀土元素的含量也随着深度的增加而增加,并在全风化层和半风化层交界处达到最高(图 2a)^[27].

离子吸附型稀土矿有不同的分类形式.按照稀土元素在离子吸附型稀土矿中的赋存形态,可以分为水溶相稀土、离子交换相稀土、胶体沉积相稀土和矿物相稀土^[29];或分为离子吸附态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态及残渣态等多种形态^[30].稀土工业一般按照水溶相稀土、离子交换相稀土、胶体沉积相稀土和矿物相稀土的稀土赋存形态对离子吸附型稀土矿进行划分,如图 2 所示,本文也对以上四种形态进行介绍.

水溶相稀土:以水合或羟基水合稀土离子的形式存在但尚未被吸附的游离态稀土,可随淋滤水迁移.这部分稀土可以被去离子水洗出,但含量较低,一般忽略不计^[31].

离子交换相稀土:根据黏土矿物对稀土的吸附形式,以水合阳离子或羟基水合阳离子形态通过静电作用

吸附在黏土矿物上的稀土被定义为离子交换相稀土^[15].在母岩风化过程中形成的黏土矿物具有较大的比表面积和一定的离子交换能力,被认为是稀土的主要载体^[32].在全风化层中,矿物风化更为彻底,所形成的黏土矿物对稀土的吸附能力更强.而在半风化层和表土层中,黏土矿物的吸附能力有所下降^[33].黏土矿物风化阶段的差异会导致其对稀土离子的吸附能力存在较大差异,并制约稀土元素在风化壳中的迁移富集.从稀土的富集层位(全风化层和半风化层上部)上看,高岭石和埃洛石等主要黏土矿物可通过离子交换作用吸附稀土^[28].模拟实验和风化剖面研究表明,稀土在全风化层不发生明显分异^[34-35].由于离子交换相稀土特殊的赋存形态,这部分稀土可以被活泼的电解质阳离子从黏土矿物上交换出来进入电解质液相并被提取,但这种离子交换往往是可逆的^[16].

胶体沉积相稀土:在离子吸附型稀土矿形成过程中,原岩中含铁锰元素的矿物抗风化能力弱,在风化过程中极易被氧化,形成对稀土有较强吸附能力的纳微米级别颗粒甚至是弱结晶矿物的铁锰氧化物沉淀,并在稀土迁移富集过程中利用其表面丰富的羟基的络合作用吸附稀土离子形成胶体沉积相稀土,并倾向于吸附离子半径小、水解能力强的重稀土元素^[36-38].

矿物相稀土:以离子化合物形式参与矿物晶格,构成矿物晶体不可缺少的部分,或者以类质同晶置换形式分散于造岩矿物中的这部分稀土^[15].矿物相稀土来源主要有两个,一是含稀土成岩矿物风化残留,二是风化过程中稀土离子与环境中阴离子形成的次生矿物^[33].矿物相稀土含量较低,传统离子吸附型稀土矿开采过程中也不涉及矿物相稀土的开采.

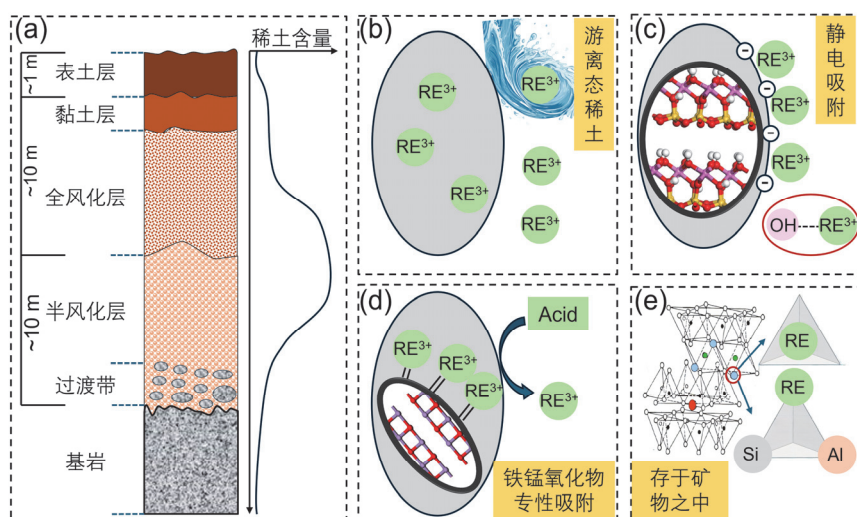


图 2 离子吸附型稀土矿稀土含量变化和不同赋存形态稀土示意图: (a)离子吸附型稀土矿剖面稀土含量^[27], (b)水溶相稀土, (c)离子交换相稀土, (d)胶体沉积相稀土, (e)矿物相稀土.

Figure 2 Rare earth content changes and schematic diagram of different occurrence forms of rare earth in ion-adsorption type rare earth ore: (a) rare earth content profile of ion-adsorption type rare earth ore^[27], (b) water soluble phase rare earth, (c) ion-exchangeable phase rare earth, (d) colloidal sediment phase rare earth and (e) mineral phase rare earth

2.2 离子吸附型稀土矿开采理论

离子吸附型稀土矿中以离子交换反应为主的开采过程是可逆的,被交换出来的稀土阳离子仍会被吸附回黏土矿物表面^[39]。这一可逆过程导致离子吸附型稀土矿的高效开采往往需要过量的浸矿剂,因此研究离子吸附型稀土矿开采理论有助于提高浸矿效率,减少浸矿剂的用量和减轻稀土开采伴随的生态环境污染^[40]。

在早期的研究中,研究人员将离子交换树脂特性引入稀土浸出过程中的离子交换反应理论中,并对其进行了研究,结果发现阳离子交换稀土的能力与其电荷数和离子半径或电荷密度有关^[41-42]。但考虑到离子吸附型稀土矿开采时稀土本身性质和外界环境的影响,仅以离子交换理论来解释稀土浸出不够全面,因此引入其他模型。基于化学反应方程的质量作用模型通过稀土浸出过程的化学平衡常数对浸出过程进行描述。质量作用模型的使用对浸矿剂浓度和用量的确定提供了帮助,但由于矿山之间差异性导致模型参数不好确定,应用效果并不理想。

研究人员通过对稀土在黏土矿物表面吸附的热、动力学研究,确定了稀土的吸附在热力学上符合Langmuir模型,在动力学上符合准二级动力学方程,并基于此提出了收缩未反应芯模型^[43]。该模型认为离子吸附型稀土矿浸出过程是一个典型的液-固浸出过程,可分为三个主要阶段:(a)浸矿剂阳离子先后通过外扩散和内扩散到达矿物颗粒表面;(b)浸矿剂阳离子与稀土发生快速的离子交换反应;(c)交换出的稀土再通过扩散作用进入本体溶液。该模型提出浸矿动力学受到化学反应控制、外扩散控制、内扩散控制和混合控制四部分控制^[44]。收缩未反应芯模型的提出推进了对离子吸附型稀土矿浸出过程的理解,但其实际上描述的是一个不可逆过程,这与离子吸附型稀土实际浸出的物理过程并不相同。

随后,针对离子吸附型稀土矿中稀土特殊的赋存形态,双电层理论被引入浸矿过程。如图3所示,双电层理论认为黏土矿物表面由于带负电荷而具有固定的表面静电势,在自然状态下吸附稀土从而形成双电层^[39]。该理论认为离子吸附型稀土的开采,实质是稀土离子解吸、浸矿剂阳离子吸附、黏土表面双电层重新发展的过程^[16,40,45-46]。双电层理论更贴近离子吸附型稀土矿开采过程,对探索浸出机制起到了重要的作用。双电层理论的发展有助于更好地认识稀土开采过程的浸出机制,因而受到了广泛的关注。

3 稀土的生物浸出

过去被大量应用的硫酸铵原地浸矿工艺导致了严重的环境污染,涉及矿山及周围田地土壤、水体和地下水^[47-48]。为了避免稀土开采过程中造成严重的污染,生物浸出逐渐成为研究热点。生物浸出是通过生物介导的

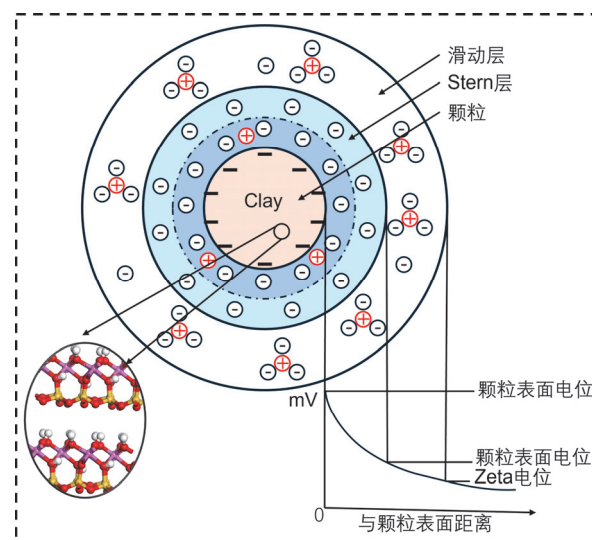


图3 双电层理论模型

Figure 3 Double layer theory model

利用微生物本身或者其代谢过程、代谢产物来提取金属元素的过程^[49]。接下来本文将对生物浸出的模式、机制和影响因素等进行总结和分析。

3.1 生物浸出模式

如图4所示,根据金属元素生物浸出开采的方式,生物浸出模式可以分为接触式生物浸出工艺和非接触式生物浸出工艺。其中接触式生物浸出工艺又可按照操作步骤的差异分为一步式浸出工艺和两步式浸出工艺^[22,50-51],其差别在于一步式浸出工艺中,微生物、微生物培养基和含金属元素矿物或材料被共同添加到容器中孵育,微生物的生长代谢和金属元素浸出同步进行^[52];而两步式浸出工艺中微生物经过预培养后才与含金属元素矿物或材料混合培养,这保证了微生物的最佳生长条件和浸矿剂的生成^[52]。在接触式生物浸出中,微生物细胞可以通过胞外聚合物附着矿物或材料,并将金属元素以离子形式释放到液相中,或是附着在矿物上的微生物与悬浮在液相中的微生物协同溶解矿物。在非接触式生物浸出中,首先在最佳条件下培养微生物获得最大的浸出剂产量,随后将含金属元素矿物或材料与分离出微生物后的浸出剂接触进行稀土浸出^[37,52-53]。两种方法各有优缺点,接触式生物浸出中,微生物活性和代谢过程可能受到浸出的金属离子和矿物或材料中有毒化合物的抑制,而非接触式生物浸出需要额外的设施,因此产生高昂的成本。

3.2 生物浸出的关键参数和影响因素

生物浸出性能受到多方面的影响,如微生物种类、培养基、浸出元素种类、pH、温度等。为了提高生物浸出工艺性能,必须考虑影响稀土元素生物浸出效率的若干物理化学和微生物因素。下面将更详细地讨论关键因素对稀土生物浸出的影响。

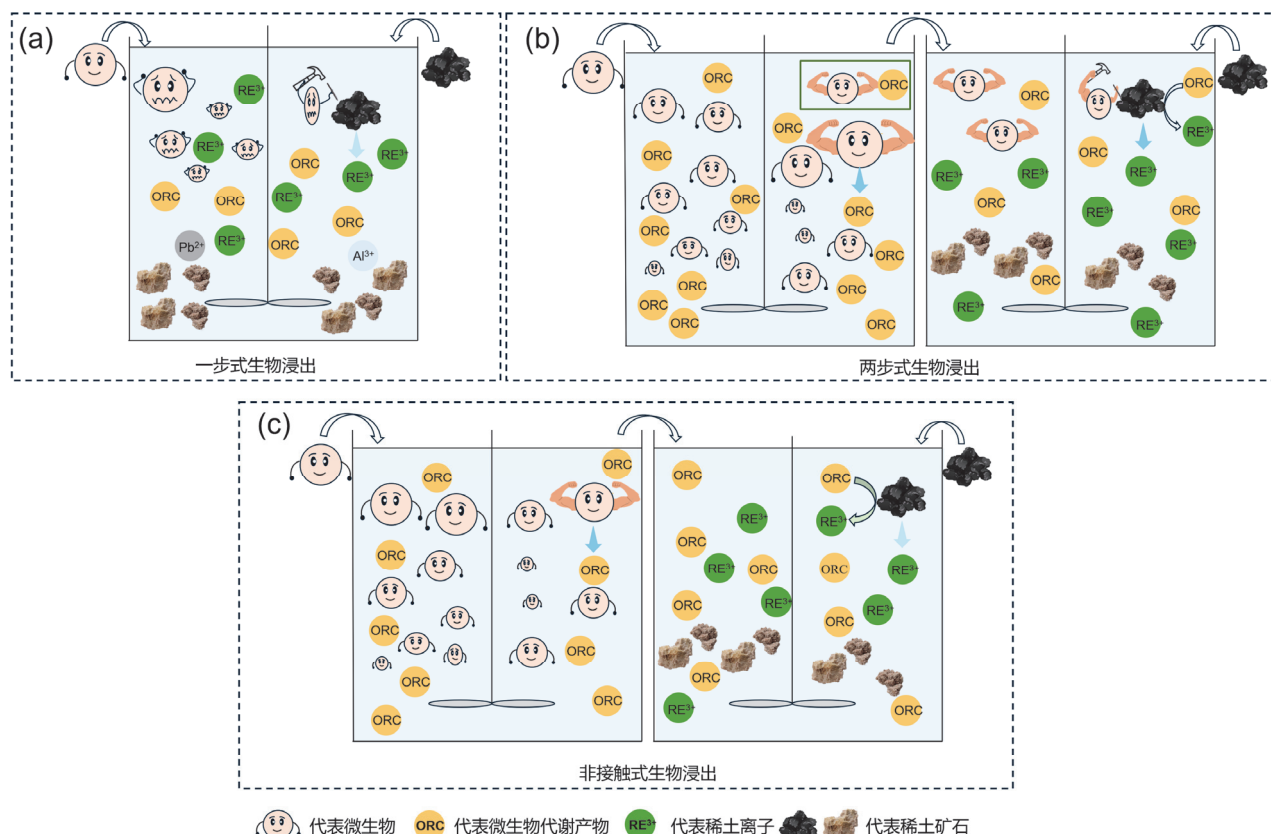


图4 生物浸出模式: (a)一步式接触式生物浸出工艺, (b)两步式接触式生物浸出工艺, (c)非接触式生物浸出工艺

Figure 4 Bioreaching modes: (a) one-step contact bioreaching process, (b) two-step contact bioreaching process, (c) non-contact bioreaching process

3.2.1 微生物种类及代谢产物

目前已有多微生物在浸出铜、金、铀、锌等金属方面的应用,但这类微生物大多为铁硫氧化菌等嗜酸菌,通过氧化还原作用和营造低 pH 环境实现金属的浸出^[2,54].然而,对于稀土生物浸出,铁硫氧化菌等嗜酸菌的作用有限,往往需要其他微生物的作用,表 2 总结了部分稀土生物浸出的微生物种类及浸出条件等信息. Fathollahzadeh 等^[55]结合异养和自养嗜酸菌 *Enterobacter aerogenes* 和 *Acidithiobacillus ferrooxidans* 进行独居石的连续生物浸出,发现两种菌的共培养对稀土的浸出效果更佳,表明多种代谢物的协同作用能够强化稀土浸出. Brisson 等^[56]以独居石为磷源,利用拟青霉 (*Paecilomyces*) 属真菌浸出稀土元素,发现以独居石为唯一磷源时生物生长滞后,通过添加外源磷源有效提高了独居石中稀土浸出率. Barnett 等^[57]使用曲霉菌 (*Aspergillus* sp.)、氧化亚铁硫杆菌 (*Acidithiobacillus ferrooxidans*) 浸出铝土矿,发现在 pH<3 时才能实现稀土浸出,表明酸浸在其中起到主要作用,有机酸的存在提高了稀土浸出率.

微生物的代谢产物同样对稀土浸出存在重要的作用, Zhang 等^[37]利用筛选得到的放线菌 *Micromonospora* sp. R171 浸出氟碳铈矿,发现不同种微生物的稀土浸出

效果差别较大,这与其分泌的有机酸、络合配体和铁载体的差异有关. Tian 等^[58]利用氧化亚铁硫杆菌浸出磷矿中的稀土元素,发现生物浸出效果优于非生物浸出,代谢产物中 Fe^{2+} 的氧化和微生物作用共同实现了稀土浸出,微生物胞外聚合物也参与了生物浸出过程. 对于离子吸附型稀土矿, Meng 等^[59]利用黑曲霉 (*Aspergillus niger*) 和解脂耶氏酵母 (*Yarrowia lipolytica*) 合成柠檬酸盐浸出稀土,发现柠檬酸在极低浓度下即可实现 90% 以上的稀土浸出率,表明络合作用对稀土浸出具有极大的强化作用. Zhou 等^[60]利用黑曲霉 (*Aspergillus niger*) 浸出离子吸附型稀土矿,对比了三种生物浸出方法,发现间接生物浸出实现了最高的浸出效果. Zhao 等^[61]分析了解脂耶氏酵母 (*Yarrowia lipolytica*) 发酵液和典型代谢产物(柠檬酸盐)对离子吸附型稀土矿的浸出潜力,发现提纯的代谢产物稀土浸出更高,而发酵液中的杂质影响了稀土浸出过程. 此外,在有机阴离子存在条件下,阳离子对稀土浸出的影响较小. Brisson 等^[51]利用真菌 *Aspergillus niger* ATCC 1015, *Aspergillus terreus* strain ML3-1 和 *Paecilomyces* spp. strain WE3-F 浸出独居石中的稀土元素,发现微生物代谢有机酸种类和浓度的变化对稀土浸出性能具有重要的影响,除有机酸外其他代谢物也有助于浸出稀土.

表2 稀土生物浸出性能比较

Table 2 Comparison of rare earth biological leaching performance

矿石	微生物	浸出剂	浸出类型	矿浆浓度 /% (w/V)	时间 /d	温度/°C	浸出率/%	文献
氟碳铈矿	<i>Micromonospora</i> sp. R171	丙酮酸、乳酸、草酸	一步式生物浸出	0.5	15	25~28	0.1	[37]
离子吸附型稀土矿	<i>Aspergillus</i> sp.	葡萄糖酸、柠檬酸、草酸	两步式生物浸出	2	3	25	La (72.6)、Ce (15.3)、Dy (62.2)、Lu (64.8)	[50]
离子吸附型稀土矿	<i>Aspergillus niger</i>	草酸、柠檬酸、琥珀酸	两步式生物浸出	10	3	25	91	[62]
离子吸附型稀土矿	<i>Yarrowia lipolytica</i>	柠檬酸、苹果酸、琥珀酸	两步式生物浸出	10	3	25	34	[62]
磷矿	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	硫酸、Fe ³⁺	一步式生物浸出	1	14	30	28.46	[58]
独居石	<i>Penicillium</i> sp. CF1	草酸、柠檬酸、磷酸酶	一步式生物浸出	0.5	8	30~37	0.79	[63]
独居石	<i>Penicillium</i> sp. CF1 + indigenous consortia	草酸、柠檬酸、磷酸酶	一步式生物浸出	0.5	8	30~37	1.52	[63]
独居石	<i>Enterobacter aerogenes</i> + <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	葡萄糖酸、乙酸、苹果酸、硫酸	一步式生物浸出	1	12	30	1.28	[55]
废液催化裂解催化剂	<i>Gluconobacter oxydans</i>	葡萄糖酸	一步式生物浸出	50	1	30	25.7	[64]
煤矸石	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	硫酸	一步式生物浸出	30	3	35	13~14	[65]

3.2.2 微生物培养条件

稀土的生物浸出性能依赖微生物活性和代谢产物的种类及浓度。因此, 优化培养条件实现更高的代谢产物合成和微生物活性, 并降低有毒物质浓度, 对稀土浸出性能的提高具有重要的意义^[53,66]。培养基组成和碳源种类对浸出剂的合成和生物浸出性能具有重要的影响, Shen 等^[62]以黑曲霉和解脂耶氏酵母为研究对象, 分别探索了以葡萄糖和蔗糖为碳源时, 离子吸附型稀土矿的生物浸出效果, 结果发现以葡萄糖为碳源时, 黑曲霉的稀土浸出效率能达到 91%, 而以蔗糖为碳源时仅能达到 66%, 并发现这一差异与代谢产生的有机酸差异有关。碳源种类不仅影响稀土浸出性能, 也直接关系到稀土浸出成本。Thompson 等^[22]利用氧化葡萄糖杆菌 (*Gluconobacter oxydans*) 浸出催化剂中稀土元素, 发现葡萄糖是生物浸出工艺的最大单项成本支出 (占总成本的 44%)。控制碳源成本, 如使用有机废弃物替代糖类, 对提高稀土生物浸出工艺的竞争性有极大的作用^[67]。

生物浸出环境对稀土浸出效果也存在较大的影响, 在生物浸出中, pH 值是影响微生物活性和金属浸出效率的重要因素。可通过优化 pH 值以促进微生物生长并产生更多的浸出剂。在接触式生物浸出中, pH 值的变化是微生物活性和含稀土元素材料共同作用的结果。由于不同微生物的最佳生长 pH 值不同, 因此根据含稀土元素材料的性质 (酸性或碱性) 选择合适的微生物非常重要。浸出目标的性质可能影响体系的 pH 变化, Hopfe 等^[68]发现废弃荧光粉的存在会阻碍稀土浸出体系 pH 的下降, 从而抑制嗜酸微生物的生长和稀土浸出。随着微生物的生长, 培养基 pH 值通常会降低, 因为微生物会

产生酸性代谢物^[53]。微生物产生的酸性代谢物有助于稀土浸出, Barnett 等^[50]以曲霉属 (*Aspergillus*)、芽孢杆菌 (*Bacillus*) 浸出离子吸附型稀土矿, 发现在生物浸出过程中 pH 与稀土浸出呈负相关。此外, 也发现相比于硫酸铵, 生物浸出更倾向于浸出重稀土元素。

温度和矿浆浓度可以影响微生物的生长代谢、稀土溶解度和浸出反应速率, 并直接关系到稀土浸出效果。Reynier 等^[69]利用氧化亚铁硫杆菌实现稀土浸出, 发现温度和氧化还原电位等条件直接影响微生物生长和矿物溶解, 并对稀土浸出效果有较大的影响。温度升高直接促进稀土浸出效率, 且这一现象不受稀土矿物种类和浸出剂的影响^[2]。但过高的温度会影响微生物的生长代谢并提高成本, 因此温度的选择需要考虑到浸出效率和成本的平衡。Mouna 等^[70]利用氧化亚铁硫杆菌直接浸出废弃催化剂中的稀土元素, 发现不同矿浆浓度条件下稀土浸出率有较大的差别, 较高的矿浆浓度会抑制细菌生长并最终影响稀土浸出。

在接触式生物浸出中, 浸出的金属离子和有毒物质也会抑制微生物的活性和代谢过程。减少或避免有毒物质的释放对生物浸出性能的提高同样具有重要的意义。在稀土浸出过程中释放的放射性元素可能影响微生物酶活性, 浸出体系积累的过量的 Fe³⁺则会破坏细胞膜并干扰酶活性, 从而抑制微生物的生长和生物浸出性能^[49,71]。而其他伴随浸出的重金属离子 (如 Cu²⁺、Cd²⁺、As³⁺等) 则可通过直接破坏微生物细胞结构或干扰代谢途径等方式影响生物浸出过程^[72-73]。除金属离子外, 生物浸出过程中代谢产生的或矿物释放的有毒物质也会影响生物浸出过程。在含硫稀土矿物浸出过程中产生的

中间产物(硫代硫酸盐、多硫化物)会对微生物产生毒害作用,而微生物分泌积累的某些有机酸或络合剂在高浓度下则可能干扰微生物的能量代谢^[73-74]。此外,微生物溶解金属形成的高盐环境或释放的卤素也会抑制嗜酸菌的活性,影响其铁氧化能力^[49,73]。

3.3 生物浸出机制

微生物对金属矿物的作用方式有多种,可以归纳为质子促进溶解(酸解)、络合促进溶解(络合溶解)、氧化还原反应以及胞内摄取^[75],如图5所示。在金属矿物的生物浸出过程中,往往是一种或多种作用同步进行,共同实现固相中金属的释放。微生物可以通过自身代谢作用向环境中分泌代谢物改变周围环境pH值,pH的降低有助于金属的溶解^[49,76]。此外,微生物的代谢物还可能通过与金属离子形成络合物降低液相中金属离子浓度,从而促进金属溶解的正向进行^[77]。除此之外,微生物还可通过自身的氧化还原反应或释放的具有氧化/还原能力的代谢物将矿物中的金属氧化或者还原,从而将其释放到液相中,但氧化还原反应一般发生在含硫矿物的生物浸出中^[78],在此不做介绍。对于离子吸附型稀土矿的浸出,氧化还原反应可能仅涉及+4价Ce的浸出,络合促进溶解、基于微生物代谢产物释放的 H^+ 的离子交换反应和酸解是主要浸出机制^[79]。微生物代谢释放的 H^+ 通过离子交换反应进入双电层滑动层置换稀土离子,有机阴离子则通过络合反应促进稀土离子交换过程正向进行。此外,微生物营造的酸性环境和代谢产物还能破坏双电层Stern内层,释放其中的胶体沉积相稀土。

3.3.1 酸解和基于酸解的离子交换机制

在稀土生物浸出过程中,微生物产生的有机酸会改变浸出介质的pH值,创造低pH环境,促进稀土矿物溶解(图5a),释放的 H^+ 也可通过离子交换反应将黏附在黏土矿物上的离子交换相稀土阳离子(REE^{3+})释放到溶液

中(图5b)^[79-80]。离子吸附型稀土矿中阳离子交换稀土的能力与其电荷数和离子半径或电荷密度有关^[41-42]。考虑到离子交换相稀土的浸出依赖于浸矿剂阳离子的特性和浓度,微生物创造的低pH值环境是有益的,因为质子可用性(H^+ 浓度)随着pH的下降而升高,这促进了离子交换反应的正向进行^[45,81]。尽管 H^+ 的离子交换能力弱于 NH_4^+ 等阳离子,但微生物代谢产物可络合稀土离子,促进离子交换相稀土的浸出(图5c)。因此,微生物对离子交换相稀土的浸出是离子交换反应和络合反应共同实现的。

酸解除了通过产生的 H^+ 置换作为主要成分的离子交换相稀土之外,也可溶解部分酸可溶的稀土氧化物和氢氧化物,以及溶解胶体沉积相稀土“藉以存身”的铁锰氧化物,实现胶体沉积相稀土的提取,有助于提高稀土的整体开采率,这是传统化学浸矿剂无法实现的^[31]。除此之外,微生物与矿物之间的相互作用对浸出效果有显著的影响^[82]。浸矿微生物通过分泌有机酸,降低溶液表面张力增强渗透能力的同时,对矿石表面进行改造从而促进金属的溶出^[45,49]。酸浸可通过调节pH显著影响矿石表面的Zeta电位,改变黏土矿物颗粒表面的电荷分布,促进稀土离子解吸^[45]。酸浸还可腐蚀矿物,增加矿物与溶液的接触面积,并加速矿物转化,改变矿石物相组成,特别是含铁矿物^[71,83]。然而,过高或过低的pH都会抑制浸矿微生物的活性并最终影响生物浸出性能,需要合理控制浸出体系的pH来平衡成本和生物浸出性能^[84-85]。此外,虽然生物浸出过程需要在较低的pH环境下进行(通常在1.5~2.5之间),但由于其使用的是微生物产生的有机酸(如柠檬酸等),而不是强无机酸,且反应产物对环境友好,因此整体来说对环境的影响相对较小^[13,71,86]。同时,这种方法可以有效地从低品位矿中回收金属,具有较好的经济和环境效益^[87]。

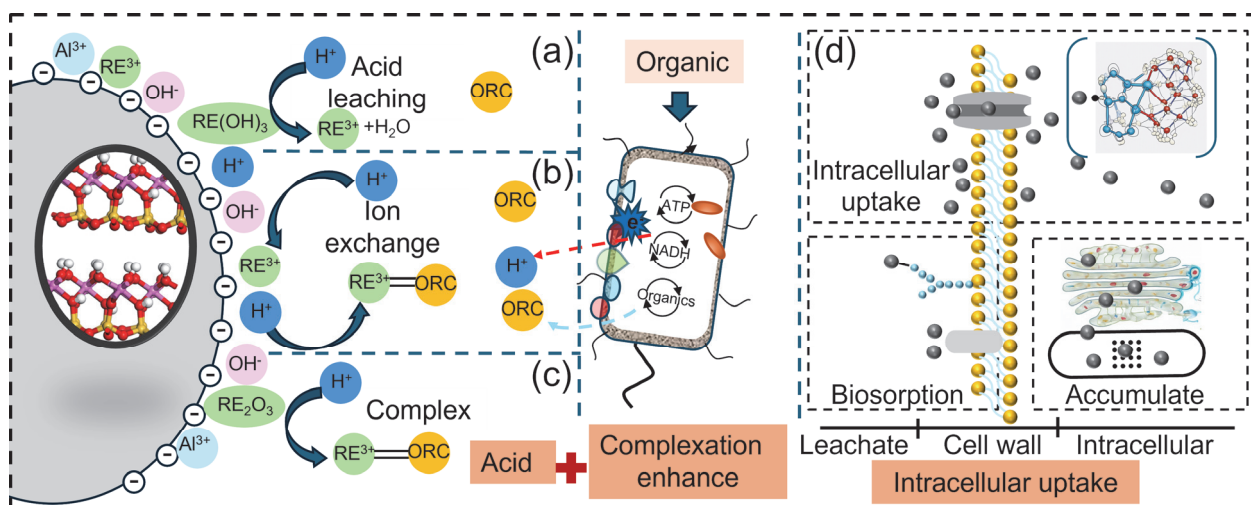


图5 生物浸出机制: (a)酸解, (b)基于酸解的离子交换反应和(c)络合促进溶解, (d)胞内摄取

Figure 5 Bioleaching mechanisms: (a) acid dissolution, (b) ion exchange reaction based on acid dissolution, (c) complexation promoting dissolution, and (d) intracellular uptake

3.3.2 络合促进溶解机制

在生物浸出过程中, 金属离子与有机配体通过络合作用结合, 可降低液相中金属离子浓度, 促进反应正向进行^[88]. 微生物产生的小分子有机酸(如乙酸、柠檬酸)和氨基酸与稀土通过配位作用形成的水溶性络合物, 溶解度高于稀土无机盐, 酸性环境提高了浸出液稀土容量, 并显著抑制稀土沉淀生成^[89-91]. 与酸解不同, 络合作用在酸性和碱性条件下均可发生^[92-93], 但稀土的络合行为仍受到环境 pH 的影响. 此外, 官能团的解离常数(pK_a)以及络合物的稳定性也会对络合行为产生影响^[2,94], 表 3 为部分稀土络合反应资料. 镧系元素作为硬路易斯酸, 在有机/无机络合行为中均倾向于与硬供体原子结合^[95-96]. 镧系元素络合物的稳定性与两方面有关, 一是静电吸引力, 随着原子序数的增加, 镧系元素电荷密度增加, 金属离子与有机配体间静电吸引力也随之增强, 络合物稳定性也随之增强; 另一方面则与有机配体的螯合作用(齿数)有关^[2,69,97-98]. 因此, 微生物代谢产生的有机酸同样可以促进稀土浸出, 有机酸的解离释放 H^+ 创造低 pH 环境, 有助于酸解和离子交换, 有机阴离子也可以通过络合作用促进稀土溶解和浸出^[80,99].

生物浸出往往是酸解和络合过程的协同作用, 酸解或者络合作用的主导地位取决于溶液 pH 值、官能团的酸解离常数(pK_a)以及形成的络合物的稳定性(表示为各自的络合物稳定性常数 $\log K$). 当 pH 值低于酸的 pK_a 时,

酸的质子化会降低所形成的(表面)复合物的稳定性, 酸解作用占主导地位, 而在 pH 值较高时, 复合物分解作用占主导地位^[2]. 因此, 选择适合的有机酸对生物浸出性能存在较大的影响. 除了有机酸, 铁载体、蛋白质等也是稀土元素的优秀配体^[62,101]. Brisson 等^[51]研究了有机酸对独居石的浸出, 发现稀土元素的浸出率与 pH 呈负相关的同时, 柠檬酸对独居石的溶解是酸解和络合作用共同实现的. Zhang 等^[37]研究了氟碳铈矿的生物浸出过程, 发现在相同的 pH 值条件下, 生物方法浸出稀土元素的能力远高于非生物方法浸出能力. 这表明 pH 值不是微生物方法浸出稀土元素的主要因素, 络合作用同样对稀土浸出做出了巨大的贡献. Meng 等^[59]研究了离子吸附型稀土矿的生物浸出过程, 发现离子交换作用和络合作用协同实现稀土浸出. Zhao 等^[79]分析了柠檬酸浸出离子吸附型稀土矿的过程, 发现 H^+ 的离子交换是实现离子交换相稀土浸出的主要机制, 柠檬酸根的存在通过络合作用强化了稀土浸出.

3.3.3 胞内摄取机制

在生物浸出过程中, 微生物细胞可吸附或吸收稀土元素进入胞内(图 5d). 微生物对稀土元素的摄取过程主要包括细胞表面吸附和胞内摄取两个主要阶段^[102-103]. 在吸附阶段, 细胞壁上存在大量的多糖、蛋白质及其他基团(如羧基、磷酸基团、氨基等)等组分通过静电作用、表面络合以及离子交换(Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 置换)等方式吸附稀

表 3 稀土络合数据^[2,100]Table 3 Rare earth elements complexation data^[2,100]

浸出剂	稀土络合反应	pK_a 和 $\log K$ 值
硫酸	$H_2SO_4 \leftrightarrow HSO_4^- + H^+$	$pK_a = 1.99$
	$HSO_4^- \leftrightarrow SO_4^{2-} + H^+$	$pK_a = -1.99$
	$REE^{3+} + HSO_4^- \leftrightarrow REE(HSO_4)^{2+}$	$\log K = 3.4 \sim 3.3$
	$REE^{3+} + 2HSO_4^- \leftrightarrow REE(HSO_4)_2^+$	$\log K = 5.1 \sim 5.3$
乙酸	$C_2H_4O_2 \leftrightarrow (C_2H_3O_2)^- + H^+$	$pK_a = 4.70$
	$REE^{3+} + (C_2H_3O_2)^- \leftrightarrow REE(C_2H_3O_2)^{2+}$	$\log K = 1.82 \sim 1.85$
	$REE^{3+} + 2(C_2H_3O_2)^- \leftrightarrow REE(C_2H_3O_2)_2^+$	$\log K = 2.82 \sim 3.16$
	$REE^{3+} + 3(C_2H_3O_2)^- \leftrightarrow REE(C_2H_3O_2)_3$	$\log K = 3.53 \sim 4.02$
苹果酸	$C_4H_6O_5 \leftrightarrow (C_4H_5O_5)^- + H^+$	$pK_a = 5.11$
	$(C_4H_5O_5)^- \leftrightarrow (C_4H_4O_5)^{2-} + H^+$	$pK_a = 3.40$
	$REE^{3+} + (C_4H_4O_5)^{2-} \leftrightarrow REE(C_4H_4O_5)^+$	$\log K = 4.37 \sim 5.08$
	$REE^{3+} + 2(C_4H_4O_5)^{2-} \leftrightarrow REE(C_4H_4O_5)_2^-$	$\log K = 7.16 \sim 8.67$
柠檬酸	$C_6H_8O_7 \leftrightarrow (C_6H_7O_7)^- + H^+$	$pK_a = 6.40$
	$(C_6H_7O_7)^- \leftrightarrow (C_6H_6O_7)^{2-} + H^+$	$pK_a = 4.76$
	$(C_6H_6O_7)^{2-} \leftrightarrow (C_6H_5O_7)^{3-} + H^+$	$pK_a = 3.13$
	$REE^{3+} + (C_6H_5O_7)^{3-} \leftrightarrow REE(C_6H_5O_7)$	$\log K = 7.1 \sim 8.07$
琥珀酸	$C_4H_6O_4 \leftrightarrow (C_4H_5O_4)^- + H^+$	$pK_a = 5.64$
	$(C_4H_5O_4)^- \leftrightarrow (C_4H_4O_4)^{2-} + H^+$	$pK_a = 4.21$
	$REE^{3+} + (C_4H_5O_4)^- \leftrightarrow REE(C_4H_5O_4)^{2+}$	$\log K = 1.48 \sim 1.76$
	$REE^{3+} + 2(C_4H_5O_4)^- \leftrightarrow REE(C_4H_5O_4)_2^+$	$\log K = 2.7 \sim 3.1$
葡萄糖酸	$C_6H_{12}O_7 \leftrightarrow (C_6H_{11}O_7)^- + H^+$	$pK_a = 3.66$
	$REE^{3+} + (C_6H_{11}O_7)^- \leftrightarrow REE(C_6H_{11}O_7)^{2+}$	$\log K = 2.32 \sim 2.85$
	$REE^{3+} + 2(C_6H_{11}O_7)^- \leftrightarrow REE(C_6H_{11}O_7)_2^+$	$\log K = 4.25 \sim 4.78$
草酸	$C_4H_6O_4 \leftrightarrow (C_4H_5O_4)^- + H^+$	$pK_a = 4.20$
	$(C_4H_5O_4)^- \leftrightarrow (C_4H_4O_4)^{2-} + H^+$	$pK_a = 1.20$
	$REE^{3+} + (C_4H_4O_4)^{2-} \leftrightarrow REE(C_4H_4O_4)^+$	$\log K = 4.71 \sim 5.60$
	$REE^{3+} + 2(C_4H_4O_4)^{2-} \leftrightarrow REE(C_4H_4O_4)_2^-$	$\log K = 7.83 \sim 9.52$

Except for oxalic acid (La-Tb), the selected elements for the $\log K$ values of the remaining rare earth complexes are La-Lu; the conditions for the pK_a values of the rare earth complexes are 25 °C, $I=0$; the conditions for the $\log K$ values are 25 °C, $I=0.1$ (except for malic acid (20 °C, $I=0$)).

土离子^[104-107]. 部分微生物如 *Bacillus licheniformis* 通过生物矿化将吸附的稀土元素转化为 LaPO_4 等晶体结构, 细胞膜表面蛋白(如 S-layer 蛋白)作为矿化模板调控晶体成核^[106,108].

胞内摄取涉及被动扩散和主动运输过程, 并通过金属硫蛋白、螯合肽等物质的螯合作用实现稀土离子的液泡隔离或细胞器特异性定位. 稀土离子可通过特定的转运蛋白或被动扩散进入细胞, 而载体蛋白则可介导稀土离子的胞内转运^[109-111]. 进入细胞的稀土离子可与金属硫蛋白等配体结合, 或在细胞内不同区室(如液泡、叶绿体等)积累^[111-112]. 在生物摄取过程中, 微生物代谢产生的有机酸、蛋白质和胞外多糖等可与稀土离子发生相互作用, 稀土离子还可参与微生物的代谢过程, 增强某些酶的活性并影响微生物的氧化应激响应^[89,108,113].

微生物对稀土的吸附和摄取受到环境因素如 pH、温度、微生物种类和细胞状态影响. pH 通过调控细胞表面功能基团的解离状态主导静电吸附和表面络合反应, 而温度则通过影响微生物代谢活动和增强细胞膜流动性进而影响吸附速率^[114-116]. 生物特性方面, 藻类因细胞壁富含羧基基团表现出比细菌更高的吸附容量, 而死细胞因结构改变使结合位点暴露, 吸附容量得到提升, 然而细胞死亡使其丧失了主动运输能力^[114,117-118]. 此外, 环境中的竞争离子(如 Ca^{2+})通过离子交换机制显著影响稀土选择吸附能力, 有机配体如柠檬酸则可通过络合作用提高跨膜运输效率^[107,119-120]. 多种因素的动态平衡决定了稀土生物摄取的整体效能, 并影响通过回收细胞得到的最终稀土回收率.

4 生物浸出对矿山生态的影响

生物浸出是一种利用微生物从矿石和废料中提取金属的技术, 在减少环境污染、处理低品位矿石和尾矿方面表现出了巨大的潜力. 相较于火法或湿法冶金, 生物浸出更具环保和经济优势, 且减少了与矿物开采相关的环境污染和生态风险. 整体而言, 生物浸出是一种生态友好的稀土浸出技术, 然而, 其实际生态影响取决于工艺设计和管理水平. 接下来本综述将对有关生物浸出对矿山生态影响的研究进行总结和分析.

4.1 生物浸出对重金属释放的影响

生物浸出技术通过微生物的代谢作用和化学形态转化, 可显著降低尾矿中重金属的毒性和迁移性, 减少其对环境的潜在危害(图 6a). 通过优化微生物选择和构建生物浸出菌群及优化生物浸出的工艺参数, 可以显著提高生物浸出对特定金属元素的浸出效率, 并减少重金属等有毒物质的释放或使其固定在矿山中, 这具有重大的环境效益. 研究表明, 生物浸出过程中微生物通过氧化作用促进了重金属的溶解与迁移, 同时降低了尾矿中

重金属的生物可利用性和毒性^[121-122]. 在尾矿的生物浸出过程中, 重金属的直接毒性和生物可利用性主要与其化学形态有关, 其中 F1(酸溶态)和 F2(可还原态)被认为是最具毒性和迁移性的形态, 而 F3(可氧化态)和 F4(残渣态)则较为稳定且毒性较低^[123-124]. 通过生物浸出, F1 和 F2 形态的重金属比例显著降低, 而 F3 和 F4 形态的比例增加, 从而有效减少了尾矿的生态风险^[122].

此外, 生物浸出技术通过微生物代谢产生的酸性物质(如硫酸和有机酸)和氧化还原反应, 能够将重金属从尾矿中释放到浸出液中, 从而降低尾矿中重金属的总含量. 研究发现, 生物浸出能够将尾矿中铅和锌的污染风险指数(RI)从 161.80 显著降低至 7.50, 表明尾矿的生态风险从“高风险”降至“低风险”^[122]. 这一过程主要归因于微生物的生物氧化作用, 不仅促进了锌的释放, 还将铅的化学形态从毒性较高的 F1 和 F2 转变为毒性较低的 F3 和 F4^[125-126]. 通过优化生物浸出的工艺参数(如固液比、温度和 pH 值), 可以进一步提高重金属的去除效率, 同时减少尾矿中有毒金属的释放^[127-128]. 并使得尾矿中的重金属浓度低于环境安全阈值, 降低其危险等级, 为尾矿的安全处置和资源化利用提供了可能性^[129].

4.2 生物浸出对矿山土壤生态的影响

生物浸出过程中, 通过微生物的代谢活动能够显著改变矿山土壤中的微生物群落结构, 增加微生物多样性, 促进有助于重金属去除的有益物种生长和土壤微生物群落结构重构, 并促进土壤肥力和氮循环能力的恢复(图 6b). 研究表明, 酸性嗜热菌(如 *Acidithiobacillus ferrooxidans* 和 *Acidithiobacillus thiooxidans*)通过硫和铁的氧化代谢活动, 能够产生硫酸和铁离子等代谢产物, 这些产物不仅能溶解重金属, 还能改变其化学形态, 降低其生物可利用性^[87,130]. 此外, 微生物代谢过程中产生的有机酸和其他代谢物也能促进重金属从固相中迁移, 并通过固定、吸附和转化等机制减少重金属的毒性, 促进土壤微生物群落结构的恢复和重构^[131]. 然而, 过多地将外源采矿微生物引入矿体环境可能会扰乱土著微生物群落的构成和功能, 因此需要针对特定矿区环境评估微生物的适应性风险^[132].

生物浸出不仅可以通过去除对土壤健康和植物生长有害的重金属来提高土壤质量, 还能通过微生物代谢产物改善土壤的理化性质. 硫酸盐还原菌在生物浸出过程中能够显著改善土壤的氮循环能力和肥力^[133]. 此外, 通过生物浸出和有机废弃物(如污泥、秸秆和畜禽粪便)的结合, 可以进一步提高土壤肥力, 同时减少重金属离子的生物有效性^[134-135]. 除有机废弃物外, 植物和微生物的协同作用也表现出了对土壤生态的快速恢复能力, 不仅能增强土壤酶活性, 还能促进根际有益微生物的生长, 从而进一步改善土壤质量^[123,136].

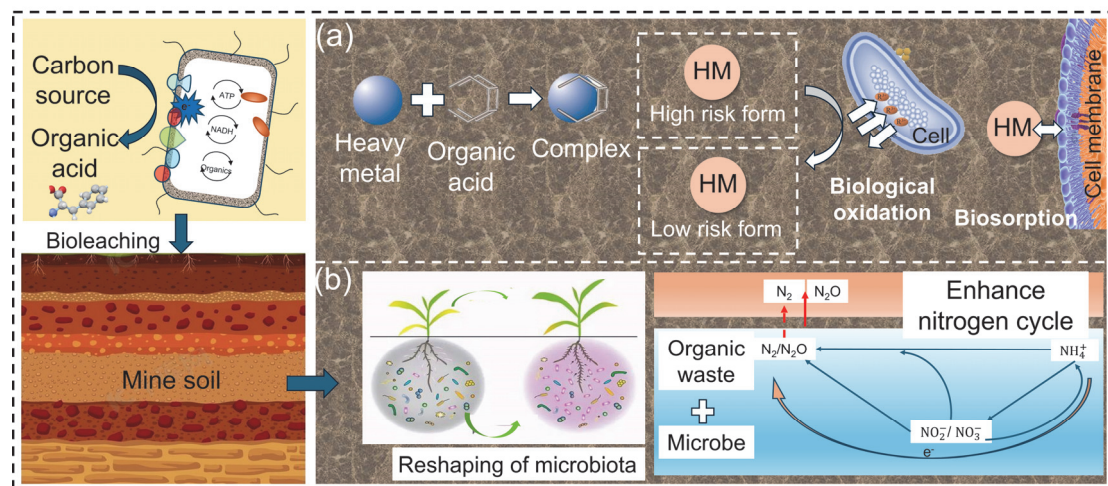


图6 生物浸出对矿山土壤的影响: (a)对重金属释放的影响, (b)对土壤生态的影响

Figure 6 The impact of bioleaching on mining soil: (a) the effect on heavy metal release, (b) the effect on soil ecology

生物浸出技术对浸出后土壤生态修复方面具有显著优势。然而,该技术在实际应用中仍面临一些挑战,例如反应周期较长、某些重金属(如铅)的去除效率较低,以及外源微生物可能对土著微生物群落产生干扰等问题^[137-138]。未来研究应着重探索以下方向:优化微生物菌群组合以提高处理效率,开发新型生物浸出工艺以扩大应用范围,建立完善的生态风险评估体系以确保技术的安全性和可持续性。

5 结论与展望

由于稀土资源需求的增加和环境保护压力的增大,人们逐渐将目光放在稀土生物浸出技术上以扩大稀土元素供应,减少或避免传统化学采矿过程造成的环境污染。本文综述了离子吸附型稀土矿中稀土赋存形态和稀土开采技术研究进展,并着重介绍了生物浸出技术、机制、影响因素和稀土生物浸出研究进展以及生物浸出对矿山生态的影响。稀土的生物浸出受到矿物种类、微生物种类及代谢产物、微生物培养条件和稀土浸出条件等因素的影响,其中微生物种类是主要的影响因素。目前,适用于稀土浸出的微生物主要为氧化亚铁硫杆菌、氧化硫硫杆菌等嗜酸菌和黑曲霉等高产有机酸的微生物。这些微生物代谢产生的有机酸和无机酸对稀土的浸出至关重要。

提高稀土的生物浸出效率,本质是提高微生物的活性和代谢产物的浓度。如通过优化微生物种类、培养条件和工艺参数,提高代谢产物浓度并降低浸出pH,可显著提高稀土浸出效率。此外,将微生物培养和稀土浸出分开,通过避免稀土和矿物中的重金属对微生物的毒性从而提高微生物活性和代谢产物,可以提高稀土浸出效率,但这种方案会带来更高的经济投入。目前,生物浸出技术在工业化应用方面仍面临诸多挑战,如浸出周期长、成本控制难度大等。未来研究应着重于筛选高效

微生物菌株、开发低成本碳源、解析微生物对稀土和重金属的耐受机制从而实现稀土一步式生物浸出,以及探索协同浸出机制,实现浸出剂代谢产物的高效定向生产、稀土高效绿色浸出和更低的环境影响技术。同时,需加强对浸出机理的深入研究,建立更精确的数学模型,指导工艺优化,结合原位浸矿技术,开发环境友好、经济可行的生物浸出工艺。此外,通过优化微生物性能、改进工艺参数以及加强污染控制,生物浸出可以在实现稀土回收的同时,最大限度地减少对矿山生态的负面影响,推动离子吸附型稀土矿开采产业向更加环保可持续发展的方向发展。

作者简介



赵梦飞, 2021 年江西理工大学与中国科学院赣江创新研究院联合培养在读博士研究生, 主要研究方向为稀土生物浸出。



韩赫兴, 博士, 中国科学院赣江创新研究院副研究员, 硕

士生导师. 2021 年博士毕业于中国科学技术大学, 2021~2024 年国家纳米科学中心做博士后. 主要从事稀土生物冶金和分离、生物修复、微生物电化学技术和微生物-纳米材料耦合技术研究.



杨幼明, 博士研究生导师. 主要从事稀有金属清洁冶金理论及工程技术研究, 擅长复杂难处理低品位稀土精矿冶炼、离子型稀土矿提取、稀土分离、稀土金属冶金、钨与稀土二次资源高值利用技术开发. 主持国家、省市及企业委托项目 50 多项. 研究成果获国家科技进步二等奖 1 项、江西省科技进步一等奖 1 项和二等奖 2 项, 中国有色金属工业科技进步二等奖 2 项和三等奖 1 项, 中国稀土学会科学技术二等奖 1 项; 获国家授权发明专利 26 项; 在国内外刊物上发表学术论文 90 多篇; 参编稀土类教材 2 部.



李庭刚, 博士, 中国科学院过程工程研究所/中国科学院赣江创新研究院研究员, 博士生导师, 中国科学院过程工程研究所“百人计划”、江西省“千人计划”入选者. 2008 年获中国科学院生态环境研究中心博士学位, 2006~2008 年在新加坡南洋理工大学进行博士联合培养, 2010~2019 年在新加坡国立大学做博士后、特聘研究员, 2019 年至今在中国科学院过程工程研究所工作, 环境生物技术课题组组长. 中国科学院赣江创新研究院双聘. 长期从事环境生物过程转化机理与能源资源化技术研究, 主要涉及土壤-地下水修复、高盐有机废水处理与资源化、稀土生物冶金、生物新能源制造、环境污染物定向生物转化与功能材料应用基础研究. 主持国家自然科学基金、国家重点研发计划项目课题、地方科技重大专项以及企业委托等科研项目. 近年来在 Science 子刊 Science Advances, Biotechnology for Biofuels, Environmental Science & Technology, Biotechnology and Bioengineering, Water Research, Bioresource Technology, Journal of Biotechnology, Renewable Energy 等主流期刊上发表论文 40 余篇, 申请和授权发明专利 20 余项. 担任巴塞尔公约亚太区中心化学品和废物环境管理智库专家, 中国自然资源学会废弃物资源化专业委员会委员, Clean Energy Science and Technology 等期刊编委, Membrane 期刊客座编辑, 荣获 2021 年中国产学研促进会科技合作创新奖, 2022 年中国发明协会发明创业成果奖二等奖.

References

- [1] Opare, E. O.; Struhs, E.; Mirkouei, A. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2021**, *143*, 110917.

- [2] Rasoulnia, P.; Barthen, R.; Lakanemi, A. M. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2020**, *51*, 378.
- [3] Ministry of Land and Resources of the People's Republic of China. *National Mineral Resources Plan (2016-2020)* **2016** (in Chinese). (中国国土资源部, 全国矿产资源规划(2016-2020 年), **2016**.)
- [4] Ober, J. A. *Mineral commodity summaries 2017*, U.S. Geological Survey, **2017**. <https://doi.org/10.3133/70180197>.
- [5] Zhou, B.-L.; Li, Z.-X.; Chen, C.-C. *Minerals* **2017**, *7*, 203.
- [6] Liu, Q.; Zhou, F.; Feng, J.; Liu, X.; Xu, Y.-L.; Wu, X.-Y.; Chi, R.-A. *Conserv. Util. Miner. Resour.* **2019**, *39*, 76 (in Chinese). (刘琦, 周芳, 冯健, 刘旭, 徐源来, 吴晓燕, 池汝安, 矿产保护与利用, **2019**, *39*, 76.)
- [7] Chi, R.-A.; Liu, X.-M. *J. Chin. Soc. Rare Earths* **2019**, *37*, 129 (in Chinese). (池汝安, 刘雪梅, 中国稀土学报, **2019**, *37*, 129.)
- [8] Kynicky, J.; Smith, M. P.; Xu, C. *Elements* **2012**, *8*, 361.
- [9] Liu, R.-S.; Li, Q.; Gong, M.; Zou, D.-F.; Liao, X.-L.; Liu, X. *Adv. Geosci.* **2014**, *4*, 419 (in Chinese). (刘仁生, 李强, 龚敏, 邹东风, 缪向亮, 刘茜, 地球科学前沿, **2014**, *4*, 419.)
- [10] Xu, C.; Kynicky, J.; Smith, M. P.; Kopriva, A.; Brtnicky, M.; Urubek, T.; Yang, Y.-H.; Zhao, Z.; He, C.; Song, W.-L. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1.
- [11] He, C.; Xu, C.; Zhao, Z.; Kynicky, J.; Song, W.-L.; Wang, L.-Z. *Ore Geol. Rev.* **2017**, *81*, 309.
- [12] Bao, Z.-W.; Zhao, Z.-H. *Ore Geol. Rev.* **2008**, *33*, 519.
- [13] Chen, X.; He, Q.; Chen, J.-F.; Huang, L.; Tan, C.-M.; Yin, Y.-Q.; Jiao, Y.-F.; Xiao, Y.-F. *J. Chin. Soc. Rare Earths* **2022**, *40*, 936 (in Chinese). (陈昕, 贺强, 陈金发, 黄莉, 谭传满, 尹衍权, 焦芸芬, 肖燕飞, 中国稀土学报, **2022**, *40*, 936.)
- [14] Xiao, Y.-F.; Lai, F.-G.; Huang, L.; Feng, Z.-Y.; Long, Z.-Q. *Hydrometallurgy* **2016**, *34*, 1.
- [15] Chi, R.-A.; Tian, J.; Luo, X.-P.; Xu, Z.-G.; He, Z.-Y. *Nonferrous Met. Sci. Eng.* **2012**, *3*, 1 (in Chinese). (池汝安, 田君, 罗仙平, 徐志高, 何正艳, 有色金属科学与工程, **2012**, *3*, 1.)
- [16] Xiao, Y.-F.; Gao, G.-H.; Huang, L.; Feng, Z.-Y.; Lai, F.-G.; Long, Z.-Q. *Miner. Eng.* **2018**, *120*, 35.
- [17] Zhang, Q.-Y.; Ren, F.-T.; Li, F.-D.; Chen, G.-L.; Yang, G.; Wang, J.-Q.; Du, K.; Liu, S.-B.; Li, Z. *Environ. Pollut.* **2020**, *267*, 115449.
- [18] Xiao, Y.-F.; Feng, Z.-Y.; Huang, X.-W.; Huang, L.; Chen, Y.-Y.; Wang, L.-S.; Long, Z.-Q. *Hydrometallurgy* **2015**, *153*, 58.
- [19] Wang, G.-F.; Xu, J.; Ran, L.-Y.; Zhu, R.-L.; Ling, B.-W.; Wei, J.-M.; Ma, L.-Y.; Zhuan, Y.-F.; Zhu, J.-X.; He, H.-P. *Nat. Sustain.* **2022**, *6*, 81.
- [20] Luo, X.-P.; Feng, B.; Wang, P.-C.; Zhou, H.-P.; Chen, X.-M. *Metall. Trans. B* **2015**, *46*, 2405.
- [21] Tian, J.; Tang, X.-K.; Yin, J.-Q.; Chen, J.; Luo, X.-P.; Rao, G.-H. *Metall. Trans. B* **2013**, *44*, 1070.
- [22] Thompson, V.-S.; Gupta, M.; Jin, H.-Y.; Vahidi, E.; Yim, M.; Jindra, M.-A.; Nguyen, V.; Fujita, Y.; Sutherland, J.-W.; Jiao, Y.-Q.; Reed, D.-W. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, *6*, 1602.
- [23] Keshavarz, S.; Faraji, F.; Rashchi, F.; Mokmeli, M. *J. Environ. Manage.* **2021**, *285*, 112153.
- [24] General Administration of Customs of the People's Republic of China. *Table of Import Major Commodity Values* (in Chinese). (中华人民共和国海关总署, 进口主要商品量值表.)
- [25] General Administration of Customs of the People's Republic of China. *Table of Output Major Commodity Values* (in Chinese). (中华人民共和国海关总署, 出口主要商品量值表.)
- [26] Orris, G. J.; Seo, Y.; Briggs, D. A.; Cocker, M. D. *Global rare earth element occurrence database*, U.S. Geological Survey Data Release, **2018**. <https://doi.org/10.5066/F7DR2TN4>.
- [27] Zhou, M.-F.; Li, X.-X.; Wang, Z.-C.; Li, X.-C.; Liu, J.-C. *Chin Sci Bull.* **2020**, *65*, 3809 (in Chinese). (周美夫, 李欣禧, 王振朝, 李晓春, 刘嘉成, 科学通报, **2020**, *65*, 3809.)
- [28] Li, M.-Y.-H.; Zhao, W.-W.; Zhou, M.-F. *J. Asian Earth Sci.* **2017**, *148*, 65.
- [29] Chi, R.-A.; Tian, J.; Li, Z.-J.; Peng, C.; Wu, Y.-X.; Li, S.-R.; Wang, C.-W.; Zhou, Z.-A. *J. Rare Earths* **2005**, (06), 756.
- [30] Li, M.-Y.-H.; Zhou, M.-F.; Williams-Jones, A. E. *Econ. Geol.* **2020**, *115*, 1097.
- [31] Lai, F.-G.; Gao, G.-H.; Huang, L.; Xiao, Y.-F.; Yang, R.; Li, K.-Z. *Hydrometallurgy* **2023**, *41*, 25.
- [32] Li, M.-Y.-H.; Zhou, M.-F. *Am. Mineral.* **2020**, *105*, 92.
- [33] Liang, X.-L.; Tan, W.; Ma, L.-Y.; Zhu, J.-X.; He, H. P. *Earth Sci. Front.* **2022**, *29*, 29 (in Chinese). (梁晓亮, 谭伟, 马灵涯, 朱建喜, 何宏平, 地学前缘, **2022**, *29*, 29.)
- [34] Yang, M.-J.; Liang, X.-L.; Ma, L.-Y.; Huang, J.; He, H.-P.; Zhu,

- J.-X. *Chem. Geol.* **2019**, 525, 210.
- [35] Xiao, Y.-F.; Huang, L.; Long, Z.-Q.; Feng, Z.-Y.; Wang, L.-S. *J. Rare Earths* **2016**, 34, 543.
- [36] Quinn, K. A.; Byrne, R. H.; Schijf, J. *Mar. Chem.* **2006**, 99, 128.
- [37] Zhang, L.-M.; Dong, H.-L.; Liu, Y.; Bian, L.; Wang, X.; Zhou, Z.-Q.; Huang, Y. *Chem. Geol.* **2019**, 483, 544.
- [38] Li, Z.-B.; Liu, L.-W.; Chen, J.; Teng, H.-H. *Geol.* **2016**, 44, 319.
- [39] Li, Z.-Y.; Li, J.-Y.; Xu, R.-K.; Hong, Z.-N.; Liu, Z.-D. *Colloids Surf., A* **2015**, 478, 22.
- [40] Li, Q.; Qin, L.; Wang, G.-S.; Luo, S.-H.; Long, P.; Peng, C.-L. *J. Chin. Soc. Rare Earths* **2021**, 39, 543 (in Chinese). (李琪, 秦磊, 王观石, 罗嗣海, 龙平, 彭陈亮, 中国稀土学报, **2021**, 39, 543.)
- [41] Moldoveanu, G. A.; Papangelakis, V. G. *Hydrometallurgy* **2012**, 117-118, 71.
- [42] Xiao, Y.-F.; Liu, X.-S.; Feng, Z.-Y.; Huang, X.-W.; Huang, L.; Chen, Y.-Y.; Wu, W.-Y. *J. Rare Earths* **2015**, 33, 545.
- [43] Hou, X.; Xu, Q.-H.; Sun, Y.-Y.; Wang, Y.; Li, J.; Zhou, X.-M.; Li, Y.-X. *Rare Earth* **2016**, 37, 1 (in Chinese). (侯潇, 许秋华, 孙圆圆, 王悦, 李静, 周新木, 李永绣, 稀土, **2016**, 37, 1.)
- [44] Tian, J.; Yin, J.-Q.; Chi, R.-A.; Rao, G.-H.; Jiang, M.-T.; Kexian, O. *Hydrometallurgy* **2010**, 101, 166.
- [45] Wang, L.; Liao, C.-F.; Yang, Y.-M.; Xu, H.-B.; Xiao, Y.-F.; Yan, C.-H. *J. Rare Earths* **2017**, 35, 1233.
- [46] Alkan, M.; Karadaş, M.; Doğan, M.; Demirbaş, Ö. *Colloids Surf., A* **2005**, 259, 155.
- [47] Fu, H.-P.; Chen, R.-X.; Song, Y.; Wang, T.-W.; Gao, B. *Nonferrous Met. (Extr. Metall.)* **2021**, (03), 180 (in Chinese). (伏慧平, 陈仁祥, 宋勇, 王太伟, 高柏, 有色金属(冶炼部分), **2021**, (03), 180.)
- [48] Shi, Y.-L.; Zhang, M.; Chen, M.; Feng, B.; Wan, B.-H.; Wang, Q.-P.; Wu, J.-W.; Chen, Z.-Y. *Environ. Pollut. Control* **2020**, 42, 1496 (in Chinese). (师艳丽, 张萌, 陈明, 冯兵, 万秉颢, 王启沛, 吴俊伟, 陈振宇, 环境污染与防治, **2020**, 42, 1496.)
- [49] Vera, M.; Schippers, A.; Sand, W. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2013**, 97, 7529.
- [50] Barnett, M. J.; Palumbo-Roe, B.; Gregory, S. P. *Minerals* **2018**, 8, 236.
- [51] Brisson, V. L.; Zhuang, W.-Q.; Alvarez-Cohen, L. *Biotechnol. Bioeng.* **2016**, 113, 339.
- [52] Qu, Y.; Lian, B. *Bioresour. Technol.* **2013**, 136, 16.
- [53] Rasoulinia, P.; Mousavi, S. M.; Rastegar, S. O.; Azargoshasb, H. *Waste Manage.* **2016**, 52, 309.
- [54] Jafari, M.; Abdollahi, H.; Shafaei, S. Z.; Gharabaghi, M.; Jafari, H.; Akcil, A.; Panda, S. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* **2018**, 40, 87.
- [55] Fathollahzadeh, H.; Hackett, M. J.; Khaleque, H. N.; Eksteen, J. J.; Kaksonen, A. H.; Watkin, E. L. *J. Bioresour. Technol. Rep.* **2018**, 3, 109.
- [56] Brisson, V. L.; Zhuang, W.-Q.; Alvarez-Cohen, L. *Front. Microbiol.* **2020**, 10, 3008.
- [57] Barnett, M. J.; Palumbo-Roe, B.; Dedy, E. A. *Minerals* **2020**, 10, 649.
- [58] Tian, Y.; Hu, X.; Song, X.; Yang, A. J. *Lett. Appl. Microbiol.* **2022**, 75, 1111.
- [59] Meng, X.-Y.; Zhao, H.-B.; Zhang, Y.-S.; Shen, L.; Gu, G.-H.; Qiu, G.-Z.; Zhang, X.-G.; Yu, H.; He, X.; Liu, C. *Miner. Eng.* **2022**, 189, 107900.
- [60] Zhou, H.; Wang, J.-J.; Yu, X.-Y.; Kang, J.; Qiu, G.-Z.; Zhao, H.-B.; Shen, L. *Sep. Purif. Technol.* **2024**, 330, 125305.
- [61] Zhao, Y.; Zhao, H.-B.; Shen, L.; Qiu, G.-Z.; Wang, Y.-Y. *J. Environ. Manage.* **2024**, 368, 122184.
- [62] Shen, L.; Zhou, H.; Shi, Q.-Y.; Meng, X.-Y.; Zhao, Y.; Qiu, G.-Z.; Zhang, X.-G.; Yu, H.; He, X.; He, H.-J.; Zhao, G.-B. *Hydrometallurgy* **2023**, 216, 106019.
- [63] Corbett, M.-K.; Eksteen, J.-J.; Niu, X.-Z.; Watkin, E. L. *J. Res. Microbiol.* **2018**, 169, 558.
- [64] Jin, H.-Y.; Reed, D. W.; Thompson, V. S.; Fujita, Y.; Jiao, Y.-Q.; Crain-Zamora, M.; Fisher, J.; Scalzone, K.; Griffel, M.; Hartley, D.; Sutherland, J. W. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, 7, 15311.
- [65] Zhang, Z.-L.; Allen, L.; Podder, P.; Free, M. L.; Sarswat, P. K. *Minerals* **2021**, 11, 484.
- [66] Fathollahzadeh, H.; Eksteen, J. J.; Kaksonen, A. H.; Watkin, E. L. *J. Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2018**, 103, 1043.
- [67] Beolchini, F.; Fonti, V.; Dell'Anno, A.; Rocchetti, L.; Vegliò, F. *Waste Manage.* **2012**, 32, 949.
- [68] Hopfe, St.; Flemming, K.; Lehmann, F.; Möckel, R.; Kutschke, S.; Pollmann, K. *Waste Manage.* **2017**, 62, 211.
- [69] Reynier, N.; Gagné-Turcotte, R.; Coudert, L.; Costis, S.; Cameron, R.; Blais, J. F. *Minerals* **2021**, 11, 302.
- [70] Mouna, H. M.; Baral, S. S. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, 9, 104848.
- [71] Maes, S.; Zhuang, W.-Q.; Rabaey, K.; Alvarez-Cohen, L.; Hennebel, T. *Environ. Sci. Technol.* **2017**, 51, 1654.
- [72] Pande, V.; Pandey, S. C.; Sati, D.; Bhatt, P.; Samant, M. *Front. Microbiol.* **2022**, 13, 824084.
- [73] Naseri, T.; Beiki, V.; Mousavi, S. M.; Farnaud, S. *RSC Adv.* **2023**, 13, 23570.
- [74] Shen, L.; Zhou, H.; Qiu, G.-Z.; Zhao, G.-B. *J. Environ. Chem. Eng.* **2024**, 12, 112117.
- [75] Glombitza, F.; Reichel, S. *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.* **2014**, 141, 49.
- [76] Mahmoud, A.; Cézac, P.; Hoadley, A. F. A.; Contamine, F.; D'Hugues, P. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2017**, 119, 118.
- [77] Fathollahzadeh, H.; Becker, T.; Eksteen, J. J.; Kaksonen, A. H.; Watkin, E. L. *J. Bioresour. Technol. Rep.* **2018**, 3, 102.
- [78] Tributsch, H. *Hydrometallurgy* **2001**, 59, 177.
- [79] Zhao, M.-F.; Teng, Z.-D.; Ma, X.-Y.; Jiang, X.-L.; Zhang, H.-L.; Yang, Y.-M.; Li, T.-G. *J. Rare Earths* **2025**, 43, 591.
- [80] Shin, D.; Kim, J.; Kim, B. S.; Jeong, J.; Lee, J. C. *Minerals* **2015**, 5, 189.
- [81] Peng, T.-J.; Shi, L.-J.; Yu, R.-L.; Gu, G.-H.; Zhou, D.; Chen, M.; Qiu, G.-Z.; Zeng, W.-M. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2016**, 26, 2220.
- [82] Feng, S.-S.; Qiu, Y.-K.; Huang, Z.-Z.; Yin, Y.-J.; Zhang, H.-L.; Zhu, D.-Q.; Tong, Y.-J.; Yang, H.-L. *Environ. Res.* **2021**, 199, 111341.
- [83] Bao, Y.-P.; Guo, C.-L.; Lu, G.-N.; Yi, X.-Y.; Wang, H.; Dang, Z. *Sci. Total Environ.* **2018**, 616-617, 647.
- [84] Watling, H. R.; Collinson, D. M.; Fjastad, S.; Kaksonen, A. H.; Li, J.; Morris, C.; Perrot, F. A.; Rea, S. M.; Shiers, D. W. *Miner. Eng.* **2014**, 58, 90.
- [85] Zhang, L.-J.; Zhou, W.-B.; Liu, Y.-D.; Jia, H.-H.; Zhou, J.; Wei, P.; Zhou, H.-B. *Hydrometallurgy* **2020**, 191, 105227.
- [86] Jaiswal, M.; Srivastava, S. J. *Hazard. Mater. Adv.* **2024**, 14, 100435.
- [87] Nguyen, T. H.; Won, S. M.; Ha, M. G.; Nguyen, D. D.; Kang, H. Y. *Chemosphere* **2021**, 282, 131108.
- [88] Watling, H. *Minerals* **2016**, 6, 49.
- [89] Brown, R. M.; Mirkouei, A.; Reed, D.; Thompson, V. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2023**, 173, 113099.
- [90] Ou, M.; Deng, Y.-X.; Wang, F.-F.; Zhu, C.; Zhang, Q.-L.; Zhu, B.-X. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, 33, 1798 (in Chinese). (欧敏, 邓雅欣, 王芳芳, 朱纯, 张奇龙, 朱必学, 有机化学, **2013**, 33, 1798.)
- [91] Shi, S.-L.; Pan, J.-H.; Dong, B.; Zhou, W.-G.; Zhou, C.-C. *Minerals* **2023**, 13, 1186.
- [92] Kevin, H. J.; Zhou, X.-P. *Chin. J. Geochem.* **1997**, 16, 20.
- [93] Serrano, M. J. G.; Sanz, L. F. A.; Nordstrom, D. K. *Chem. Geol.* **2000**, 165, 167.
- [94] Gu, J.; Ding, Y.; Ke, J.; Zhang, Y.-W.; Yan, C.-H. *Acta Chim. Sin.* **2013**, 71, 360 (in Chinese). (顾均, 丁祎, 柯俊, 张亚文, 严纯华, 化学学报, **2013**, 71, 360.)
- [95] Cotton, S. A.; Raithby, P. R. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 340, 220.
- [96] Li, S.-C.; Jansone-Popova, S.; Jiang, D.-E. *Sci. Rep.* **2024**, 14, 11301.
- [97] Qian, C.-T.; Wang, C.-H.; Chen, Y.-F. *Acta Chim. Sin.* **2014**, 72, 883 (in Chinese). (钱长涛, 王春红, 陈耀峰, 化学学报, **2014**, 72, 883.)
- [98] Wang, H.-N.; Zhang, A.-G.; Zhang, Z.; Tian, H.-R.; Yue, Q.; Zhao, X.; Lu, Y.; Liu, S.-X. *Acta Chim. Sinica* **2021**, 79, 920 (in Chinese). (王赫男, 张安歌, 张仲, 田洪瑞, 岳倩, 赵雪, 鹿颖, 刘术侠, 化学学报, **2021**, 79, 920.)
- [99] Ilyas, S.; Lee, J. C. *ChemBioEng Rev.* **2014**, 1, 148.
- [100] Hogan, D. E.; Curry, J. E.; Pemberton, J. E.; Maier, R. M. *J. Hazard. Mater.* **2017**, 340, 171.
- [101] Mattocks, J. A.; Jung, J. J.; Lin, C.-Y.; Dong, Z.-Y.; Yennawar, N. H.; Featherston, E. R.; Kang-Yun C. S.; Hamilton, T. A.; Park, D. M.; Boal, A. K.; Joseph, A. C. *Nature* **2023**, 618, 87.
- [102] Jiang, W.-J.; Li, Z.-J.; Zhang, Z.-Y.; Zhang, J.; Liu, T.; Yu, M.; Zhou, Y.-L.; Chai, Z.-F. *Acta Chim. Sinica* **2008**, 66, 1740 (in Chinese). (姜文君, 李子杰, 张智勇, 张静, 刘涛, 于明, 周云龙, 柴之芳, 化学学报, **2008**, 66, 1740.)
- [103] Zhong, Y.-W.; Qian, X.-N.; Ma, C.; Liu, K.; Zhang, H. J. *Acta Chim. Sin.* **2023**, 81, 1624 (in Chinese). (钟越文, 钱希宁, 马超, 刘凯, 张洪杰, 化学学报, **2023**, 81, 1624.)
- [104] Das, N.; Das, D. *J. Rare Earths* **2013**, 31, 933.
- [105] Park, D. M.; Reed, D. W.; Yung, M. C.; Eslamimanesh, A.; Lencka,

- M. M.; Anderko, A.; Fujita, Y.; Riman, R. E.; Navrotsky, A.; Jiao, Y.-Q. *Environ. Sci. Technol.* **2016**, *50*, 2735.
- [106] Cheng, Y.-J.; Zhang, L.; Bian, X.-J.; Zuo, H.-Y.; Dong, H.-L. *Environ Sci Pollut Res Int.* **2018**, *25*, 22334.
- [107] Zhou, Y.; Zhu, N.-M.; Kang, N.-X.; Cao, Y.-L.; Shi, C.-H.; Wu, P.-X.; Dang, Z.; Zhang, X.-P.; Qin, B.-Q. *Waste Manage.* **2017**, *60*, 552.
- [108] Jurkowski, W.; Paper, M.; Brück, T. B. *Front. Bioeng. Biotechnol.* **2022**, *10*, 833122.
- [109] Cao, Y.; Shao, P.-H.; Chen, Y.-D.; Zhou, X.-Y.; Yang, L.-M.; Shi, H.; Yu, K.; Luo, X.-X.; Luo, X.-B. *Resour. Conserv. Recycl.* **2021**, *169*, 105519.
- [110] Minoda, A.; Sawada, H.; Suzuki, S.; Miyashita, S. I.; Inagaki, K.; Yamamoto, T.; Tsuzuki, M. *Appl Microbiol Biotechnol.* **2015**, *99*, 1513.
- [111] Lederer, F. L.; Braun, R.; Schöne, L.M.; Pollmann, K. *Miner. Eng.* **2019**, *132*, 245.
- [112] Ketife, A. M. D. A.; Momani, F. A.; Judd, S. *Process Saf. Environ. Prot.* **2020**, *144*, 52.
- [113] Yan, T.-F.; Liu, S.-D.; Luo, Y.-C.; Zou, Y.-P.; Liu, J.-Q. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 999 (in Chinese). (闫腾飞, 刘盛达, 罗逸尘, 邹应萍, 刘俊秋, 化学学报, **2021**, *79*, 999.)
- [114] Giese, E. C. *World J. Microbiol. Biotechnol.* **2020**, *36*, 52.
- [115] Diniz, V.; Volesky, B. *Water Res.* **2005**, *39*, 239.
- [116] Béchet, Q.; Shilton, A.; Guieysse, B. *Biotechnol. Adv.* **2013**, *31*, 1648.
- [117] Hu, X.; Cao, J.-C.; Yang, H.-Y.; Li, D.-H.; Qiao, Y.; Zhao, J.-L.; Zhang, Z.-X.; Huang, L. *Plos One* **2020**, *15*, e0226557.
- [118] Lo, Y.-C.; Cheng, C.-L.; Han, Y.-L.; Chen, B.-Y.; Chang, J.-S. *Bioresour. Technol.* **2014**, *160*, 182.
- [119] Oliveira, R. C.; Jouannin, C.; Guibal, E.; Garcia Jr, O. *Process Biochem.* **2011**, *46*, 736.
- [120] Wu, Y.; Wang, Y.-J.; Du, J.-G.; Wang, Z.-H.; Wu, Q.-L. *J. Rare Earths* **2016**, *34*, 747.
- [121] Wang, B.; Yuan, X.-Y.; Han, L.; Wang, X.-Y.; Zhang, L.-J. *Environ. Earth Sci.* **2015**, *74*, 5087.
- [122] Liao, X.-J.; Ye, M.-Y.; Li, S.-P.; Liang, J.-L.; Zhou, J.-L.; Zhou, S.-Y.; Fang, X.-D.; Gan, Q.-W.; Sun, S.-Y. *J. Cleaner Prod.* **2021**, *316*, 128319.
- [123] Zheng, X.-J.; Lin, H.-J.; Du, D.-L.; Li, G.-L.; Alam, O.; Cheng, Z.; Liu, X.-L.; Jiang, S.; Li, J. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2024**, *284*, 116883.
- [124] Ye, M.-Y.; Liang, J.-L.; Liao, X.-J.; Li, L.-L.; Feng, X.-D.; Qian, W.; Zhou, S.-Y.; Sun, S.-Y. *J. Environ. Manage.* **2021**, *279*, 111795.
- [125] Lei, C.; Yan, B.; Chen, T.; Xiao, X.-M. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2018**, *25*, 21233.
- [126] Zhang, Y.; Li, Q.; Liu, X.-L.; Yin, H.-Q.; Yang, Y.-B.; Xu, B.; Jiang, T.; He, Y.-H. *J. Cleaner Prod.* **2020**, *256*, 120391.
- [127] Feng, S.-S.; Yang, H.-L.; Wang, W. *Bioresour. Technol.* **2015**, *192*, 75.
- [128] Wang, J.; Tian, B.-Y.; Bao, Y.-H.; Qian, C.; Yang, Y.-R.; Niu, T.-Q.; Xin, B.-P. *J. Hazard. Mater.* **2018**, *354*, 250.
- [129] Zeng, X.-Y.; Xiao, Z.-H.; Zhang, G.-L.; Wang, A.-D.; Li, Z.-H.; Liu, Y.-H.; Wang, H.; Zeng, Q.-R.; Liang, Y.-S.; Zou, D.-S. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2018**, *132*, 82.
- [130] Fonti, V.; Dell'Anno, A.; Beolchini, F. *Sci. Total Environ.* **2016**, *563-564*, 302.
- [131] Li, Q.; Zhu, J.-Y.; Li, S.-P.; Zhang, R.-Y.; Xiao, T.-F.; Sand, W. *Front. Microbiol.* **2020**, *11*, 44.
- [132] Hao, X.-D.; Zhu, P.; Zhang, H.-Z.; Liang, Y.-L.; Yin, H.-Q.; Liu, X.-D.; Bai, L.-Y.; Liu, H.-W.; Jiang, H.-D. *Sci. Total Environ.* **2019**, *655*, 347.
- [133] Zhang, R.-Y.; Hedrich, S.; Römer, F.; Goldmann, D.; Schippers, A. *Hydrometallurgy* **2020**, *197*, 105443.
- [134] Pepper, I.; Zerzghi, H.; Bengson, S.; Glenn, E. *Arid Land Res. Manage.* **2013**, *27*, 245.
- [135] Nkuna, R.; Ijoma, G. N.; Matambo, T. S.; Chimwani, N. *Minerals* **2022**, *12*, 506.
- [136] Lin, H.; Liu, C.-J.; Li, B.; Dong, Y.-B. *J. Hazard. Mater.* **2021**, *402*, 123829.
- [137] Pirsaeheb, M.; Zadsar, S.; Rastegar, S. O.; Gu, T.-Y.; Hossini, H. *Environ. Technol. Innovation* **2021**, *22*, 101480.
- [138] Pirsaeheb, M.; Zadsar, S.; Hossini, H.; Rastegar, S. O.; Kim, H. *Environ. Technol. Innovation* **2022**, *28*, 102801.

(Cheng, B.)