

# 国内矿物治理重金属废水研究进展与展望

王吉中<sup>1,2,3</sup>, 李胜荣<sup>1,2</sup>, 刘宝林<sup>1</sup>, 佟景贵<sup>1,2</sup>

1. 中国地质大学 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083;

2. 中国地质大学 岩石圈构造与深部过程及探测技术教育部重点实验室, 北京 100083;

3. 石家庄经济学院 资源与环境工程系, 石家庄 050031; 4. 中国地质大学 水资源与环境学院, 北京 100083

**摘 要:** 综述了我国利用天然矿物治理重金属废水方面的研究新成果。天然铁的硫化物、天然铁锰的氧化物、方解石与磷灰石等具有良好的表面吸附与氧化还原化学活性; 不同介质中它们能不同程度地表现出对  $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  等重金属离子的吸附作用, 可广泛用于重金属废水处理。矿物吸附重金属离子机理的研究表明, 矿物对重金属的吸附是矿物表面与无机重金属离子之间的表面作用过程, 包括矿物表面功能基与重金属离子的配位反应、矿物表面氧化还原反应和沉淀转化作用, 以及矿物表面离子交换吸附作用等。

**关 键 词:** 环境矿物学; 重金属废水; 重金属污染; 环境治理

**中图分类号:** P579 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-2802(2005)02-0159-06

近几十年来, 随着现代工业的发展和人类自身活动的增加, 大量含有重金属污染物的选矿、化工、电镀、制革等工业废水和城市生活污水被排入江河湖泊。据 Nriagu(1988)估算, 全球每年排放到环境中的有毒重金属高达数百万吨, 其中砷为 12.5 万 t, 镉为 3.9 万 t, 铜为 14.7 万 t, 汞为 1.2 万 t, 铅为 34.6 万 t, 镍为 38.1 万 t, 并且还在逐年增加。这些污染物不仅严重污染地表水与地下水, 造成全球可利用水资源总量急剧下降, 而且使土壤中重金属含量增加, 抑制植物的生长发育, 促进植物早衰, 降低产量, 并通过根系进入植物体, 再通过食物链的传递和富集, 最终危害人体健康<sup>[1~3]</sup>。全球重金属污染是相当惊人的, 其危害也是相当可观的。重金属已成为全球重要的污染源之一。

多年来, 人们一直把治理重金属污染物的研究重点放在生物修复和物理化学修复上, 国内外在这方面做了大量的研究工作。但利用微生物处理重金属成本高, 物理化学修复的设备复杂, 易造成二次污染, 其应用受到一定的限制。随着矿物学研究从资源属性到环境属性的发展, 天然矿物的环境属性越来越多地被揭示出来。天然矿物材料的基本性能, 为治理重金属污染找到了一条新的途径, 也体现了无机矿物的天然自净化特点<sup>[4]</sup>, 还具有处理设备简单、成本低、效果好及不出现二次污染的优势。

矿物治理重金属废水源于天然粘土矿物和沸石族矿物, 它们具有较大的比表面积、离子交换性能和孔道效应, 是良好的天然吸附材料。如今无论是地质学界还是在环境科学界、材料科学界均已普遍接受它们在重金属废水治理方面的作用。国内在这方面做了大量的研究工作<sup>[5~10]</sup>, 并取得了良好的效果。近年来人们在探讨重金属废水治理措施的一些可能的途径时, 注意到除粘土矿物和沸石族矿物外, 一些金属矿物、碳酸盐类矿物和磷酸盐类矿物(如天然铁的硫化物、天然铁锰的氧化物、方解石、磷灰石等矿物), 都能有效地处理无机废水中的重金属污染物, 这是近年来利用矿物治理重金属废水的新进展。

## 1 矿物处理重金属废水研究新进展

### 1.1 天然铁的硫化物处理含 $\text{Cr}(\text{VI})$ 、 $\text{Hg}(\text{II})$ 废水

有关利用铁的硫化物处理重金属污染物的研究, 美国、日本及前苏联等发达国家的学者早在上世纪 70 年代就做过一般性的实验工作, 90 年代后, 广大发展中国家如希腊、土耳其等<sup>[11]</sup> 研究人员也加入了这一行列。我国近年来在这方面也作了大量的实验研究工作。鲁安怀等<sup>[1,12,13]</sup> 的实验研究表明, 天然铁的硫化物对含  $\text{Cr}(\text{VI})$  废水具有良好处理效果。通过天然铁的硫化物的氧化还原作用和沉淀转化作用, 废水中的  $\text{Cr}(\text{VI})$  可被还原为无毒性的  $\text{Cr}(\text{III})$  或

收稿日期: 2004-10-12 收到, 11-30 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40073012, 49873013)

第一作者简介: 王吉中(1964—), 男, 副教授, 博士研究生, 从事环境矿物学研究。

难溶物  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  和  $\text{Cr}_3\text{S}_4$ 。这一方法可省略加碱形成  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  沉淀物的传统工艺,大大减少了污泥的产出。以天然铁的硫化物代替常用的化工产品亚硫酸钠还原  $\text{Cr}(\text{VI})$ ,还能提高硫资源的利用率近 4 倍。利用天然铁的硫化物处理含  $\text{Hg}(\text{II})$  废水的实验研究表明<sup>[14]</sup>,常温常压下天然铁的硫化物对含  $\text{Hg}(\text{II})$  废水的处理效果显著;去除效果随试样用量的增加与试样粒径的减小而提高,且在较宽的 pH 值范围内均发生沉淀反应。处理初始浓度为 1 mg/L、体积为 50 mL 的废水所需最佳试样用量为 2 g,试样粒径为 120~160 目。试样在废水处理过程中可重复使用,避免了二次污染。陈洁等<sup>[15]</sup>的实验研究指出,天然铁的硫化物能有效地处理含  $\text{Pb}(\text{II})$  的废水。但溶液的 pH 值、试样的粒径、用量与溶液的体积及浓度均影响去除率,各因素的影响力大小依次为:pH 值>体积>样重>浓度。处理初始  $\text{Pb}(\text{II})$  浓度 20  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、溶液体积 50 mL 的废水最佳处理条件为:pH 初始值为 11.5,试样用量 2 g,试样粒径 120~140 目。贾建业等<sup>[16]</sup>采用高表面活性的天然硫化物作为吸附剂,以电镀厂的酸性废水为处理对象,研制了一种低成本、高效率、简便易行的重金属污染处理技术,即硫化物矿物—鼓气搅动— $\text{CaO}$  调节 pH 值。其生产工艺流程为:废水→贮存池→反应池→沉淀池→出水。处理废水完全可以达到国家规定的排放标准。天然铁的硫化物中含有变价元素,在自然界中不稳定,容易被风化,以硫化物矿物为主的尾矿堆中溶液的重金属含量明显升高,并产生明显酸化<sup>[17,18]</sup>。可见硫化物尾矿本身就是一种污染源。天然铁的硫化物处理重金属废水研究使以硫化物金属的矿山废石堆或尾矿等废弃物,用于重金属废水处理成为可能,这种以废治废、污染控制与废弃物资源化并行的研究思路,具有“零排放”与“零废料”的环保意义。

### 1.2 天然铁锰氧化物处理含 $\text{Hg}(\text{II})$ 废水

近年来许多实验及理论研究表明,铁锰氧化物矿物具良好吸附水体中重金属污染物的性能<sup>[19~21]</sup>。研究表明<sup>[1,22]</sup>,天然磁铁矿对含  $\text{Hg}(\text{II})$  废水处理效果良好。当温度为 25℃、吸附平衡时间为 60 min、试样用量为 20 g/L、pH 值为 6.40、离子强度为零时,初始浓度为 1.12 mg/L 的  $\text{Hg}(\text{II})$  在天然磁铁矿上的吸附率可达 98% 以上。介质 pH 值和离子强度、试样粒径和用量、废水浓度、实验温度及反应时间均对  $\text{Hg}(\text{II})$  的吸附率有一定的影响,其中 pH

值的影响最大,而温度、试样粒径、用量和  $\text{Hg}(\text{II})$  的初始浓度对吸附率的影响很小。研究发现  $\text{Hg}(\text{II})$  在天然磁铁矿上的吸附并不简单遵守 Langmuir 或 Freundlich 等温式,而是由两条首尾相连的 S 型曲线组成,中间出现饱和吸附“平台”的“台阶”式等温曲线,符合分级离子/配位离子交换等温曲线,反映  $\text{Hg}(\text{II})$  在天然磁铁矿上的吸附过程具有多步骤吸附特点。近年来,随着对矿物物理化学性能的深入研究,含锰矿物的自净化功能不断被发掘出来。高翔<sup>[21]</sup>对天然锰钾矿的研究表明,锰钾矿具有表面吸附、离子交换、孔道效应和纳米效应等良好的环境属性,在污染水体净化方面具有广阔的应用前景。郑德圣等<sup>[23]</sup>对天然锰钾矿吸附水溶液中  $\text{Hg}(\text{II})$  的实验研究表明,反应平衡时间约为 20 h;pH 值对其吸附率影响很大,在中性(氯化物在偏碱性)条件下吸附率较高;溶液中其他阳离子的存在会产生竞争而降低对  $\text{Hg}(\text{II})$  的吸附量,两价金属离子较一价金属离子对  $\text{Hg}(\text{II})$  竞争干扰明显;溶液中存在的  $\text{Cl}(\text{I})$  能明显降低对  $\text{Hg}(\text{II})$  的吸附量。

### 1.3 碳酸盐、磷酸盐类矿物处理含 $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 废水

在防治重金属污染方面,方解石、文石有重要的作用;方解石在调节环境水体质量、控制重金属元素迁移与转化中有着极其重要的作用。水体中方解石和文石表面的  $\text{Ca}^{2+}$  可与溶液中的  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  等发生离子交换反应,分别形成碳酸铅、碳酸锰和碳酸镉。其中  $\text{Pb}^{2+}$  与方解石、文石的反应很强,而  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  仅与文石的反应很强,与方解石不发生反应。吴宏海等<sup>[24]</sup>的实验研究表明,方解石与  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  的表面反应,在低浓度时表现为离子交换吸附,较高浓度时表现为交换和表面配位吸附并存,而高浓度时则表现为表面沉淀;与  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  的表面反应在低浓度时表现为表面配位吸附,高浓度时则表现为表面沉淀。

磷灰石除了是一种很好的天然除氟剂<sup>[25]</sup>,还可作为阳离子交换剂,在常温常压下用其表面晶格中的  $\text{Ca}^{2+}$  与溶液中阳离子广泛发生交换作用,除去溶液中的  $\text{Pb}^{2+}$  等离子。合成磷灰石具有更好的去除阳离子的特性,去除能力顺序为  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} \approx \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Hg}^{2+}$ ,是一种新型的无机离子交换剂<sup>[26,27]</sup>。刘羽等<sup>[28]</sup>在提出了羟基磷灰石除  $\text{Pb}^{2+}$  的相关理论和模型,对  $\text{Pb}^{2+}$  的除去率接近 100%。羟

基磷灰石吸附水溶液中  $\text{Cd}^{2+}$  的, 除去率与  $\text{Cd}^{2+}$  初始浓度呈负相关, 在  $\text{Cd}^{2+}$  初始浓度小于 10 mg/L 时, 与作用时间、pH 值、羟基磷灰石的用量呈正相关; 温度对去除率的影响较小<sup>[29]</sup>。罗惠华等<sup>[30]</sup> 利用羟基磷灰石吸附剂去除铬黄工业废水中的  $\text{Pb}^{2+}$ , 当每吨废水中吸附剂用量为 200~300 g 时, 常温搅拌 60 min 后, 在弱酸性或中性废水中,  $\text{Pb}^{2+}$  质量浓度由 2.74 mg/L 降至 0.5 mg/L 以下, 符合 GB8978-1996 工业废水排放标准(1.0 mg/L)。

## 2 矿物处理重金属废水机理研究新进展

粘土矿物和沸石族矿物能去除重金属污染物的主要原因, 是其具有巨大的比表面积, 较大的离子交换性能和矿物孔道效应。矿物对重金属污染去除的机理, 主要为表面吸附和离子交换吸附<sup>[31~34]</sup>。随着金属矿物在重金属污染治理方面的应用, 金属矿物吸附重金属污染物机理的研究成为人们关注的焦点。矿物去除水体中重金属离子的过程, 实际上是矿物表面与无机金属离子间的表面作用过程。因此, 研究矿物表面的基团类型与表面化学活动性, 成为认识矿物去除重金属离子机制的有效途径。

### 2.1 矿物表面功能基与重金属离子配位反应机理

近十年来表面分析技术的发展为人们从原子的尺度上去了解矿物的表面过程提供了可能。研究发现, 矿物表面的原子与处于矿物内部的原子状态明显不同。表面的原子与它成键的邻位原子“丢失”, 或者说其点阵平面被突然截断, 产生表面悬键, 造成表面高能态, 这就要求表面原子结构进行重组。一般情况下, 表现出阴阳离子化学配比的解理面可以通过表面电荷自动补偿, 形成稳定面, 而对于表现出多种阴阳离子化学配位比的破碎面和生长面, 则不能实现表面电荷的自动补偿, 结果出现“多余”的电荷, 形成极性表面。极性表面使矿物表面具有很强的表面活性。当矿物与水接触时极性矿物表面产生羟基化反应, 形成矿物的表面位, 在水溶液中, 这些表面位如化学物质基团一样, 可发生质子化反应, 离子化后的表面位形成羟基型功能基。它是矿物表面最基本的基团, 存在于所有氧化物矿物和硅酸盐矿物的表面。对于碳酸盐类和硫化物矿物, 表面除有羟基型功能基外, 还有盐基和硫基等。这些矿物表面功能基在处理重金属废水时起着重要作用。通常, 表面羟基型功能基通过静电作用与溶液中的阳离子发生  $a(>\text{SOH}) + p\text{M}^{z+} + y\text{OH}^- = (>$

$\text{SO})_a\text{M}_p(\text{OH})_y^{(z^+ - y^-)}$  反应, 以去除重金属废水中的有毒物质。这是最为常见的表面反应, 被广泛用来描述矿物吸附重金属离子的吸附作用<sup>[34]</sup>。这种吸附机理称为专属性吸附, 受可变电荷表面的电量及介质的 pH 值控制。吴宏海等<sup>[35]</sup> 发现, Cu、Zn、Ni 等离子与石英表面以单配位形态结合的占 60%~70%, 其余以双配位形态结合; 但 Pb、Cd 等大离子主要以单配位形态结合。魏俊峰等研究 Pb 在高岭土表面吸附模式时发现, 当  $\text{pH} < 5.5$  时以  $>\text{SOPb}^+$  为主, 当  $\text{pH} > 5.5$  时以  $>\text{SOHPbOH}$  为主。

### 2.2 矿物表面氧化还原反应和沉淀转化机理

研究表明, 天然矿物具有溶解反应、酸碱反应、氧化反应、还原反应、配位体反应、沉淀反应等化学活性, 其中氧化还原反应与沉淀转化是矿物活性的主要表现形式。自然界的一些金属矿物, 当其化学成分由变价元素构成时, 其化学性质不稳定, 易于被氧化分解, 且在一定的水介质条件下表现出一定的溶解度。矿物这种与界面化学反应和扩散有关的微溶性是金属矿物有效处理重金属的基础<sup>[32]</sup>。含有变价元素的矿物在水溶液中首先通过微溶作用向水体中扩散出可变价价的离子, 这些离子与废水中重金属离子发生氧化还原反应或沉淀反应, 从而去除废水中的重金属污染物。鲁安怀<sup>[13]</sup> 认为, 天然铁的硫化物矿物处理  $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$  等有毒废水效果良好, 皆是该矿物在一定条件下的微溶性作用 ( $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{S}^2$ 、 $\text{S}_2^{2-}$ ) 所致, 也是氧化还原作用 ( $\text{S}/\text{S}^{2-}$  与  $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$  电对、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$  电对) 和沉淀转化作用 ( $\text{S}^{2-}$  与  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ ) 的反映。这一机理很好地解释了天然铁的硫化物处理含重金属污染物的机制。

### 2.3 矿物表面离子交换吸附机理

粘土矿物和沸石族矿物的离子交换吸附重金属离子的机理已被人们所认识。这种离子交换吸附主要是重金属离子与粘土矿物层间域中的离子, 或重金属离子与矿物孔道中离子的交换吸附作用。属于静电作用, 主要受矿物类质同象替换所形成的永久电荷量的控制。矿物表面离子交换吸附机理是指位于矿物表面的金属阳离子与水溶液中的其他阳离子之间发生的离子交换, 其本质是一种类质同象替换, 因此这种替换必然受到离子半径与所带电荷的影响, 被吸附的重金属离子在矿物中占有一定的晶格位置, 因此这种离子交换吸附对废水中的重金属离子具有永久固定作用, 避免了二次污染。通常情况

下,这两种交换吸附作用均存在,只是不同的矿物表现不同。矿物表面离子交换吸附主要发生在非金属矿物处理重金属废水过程中。如碳酸盐矿物可通过表面离子交换反应<sup>[34]</sup>,去除废水中的重金属离子:



### 3 矿物治理重金属污染展望

矿物治理重金属污染与传统的化学还原法、电解法、离子交换法、活性炭吸附法和反渗透法相比较,具有处理设备工艺简单、成本低廉、效果明显、无二次污染的特点和优势。我国的企业规模较小,生产水平较低,开发利用成本低廉的环保技术,是今后一段时期环保技术领域研究的重点。矿物治理重金属污染方法正好满足了这一要求,具有广阔的发展前景。当前,矿物治理重金属污染的理论研究和实验技术研究虽然取得了一定的进展,但是,要看到许多成果还停留在实验研究阶段,要真正实现产业化,还有很长一段路要走。作者认为在今后的工作中,应加强以下几方面的工作:1)深入系统地研究矿物表面的物理化学特征,进一步揭示矿物-水界面的相互作用过程,完善矿物去除重金属离子的理论和模型。2)加强矿物治理重金属污染设备工艺流程的研究。工业废水中重金属离子的类型多种多样,矿物对重金属离子的吸附有选择性;有针对性地开展不同行业、不同类型废水处理设备工艺流程的研究,是实现产业化的前提。3)加强技术推广和宣传工作。矿物处理重金属废水,虽然不是什么新鲜事物,但是人们对它的了解还很少。这一方面是由于长期以来比较强调有机界生物如微生物、细菌与水生植物等对各类污染物的净化功能,另一方面也反映了矿物工作者在技术推广和宣传方面有待加强。相信在广大环境矿物学工作者与化学、物理、材料、环境科学工作者的共同努力下,利用无机矿物治理重金属废水的方法,必将和传统的生物、物理化学处理方法一起,成为工业重金属废水处理的有效途径。

#### 参考文献(References):

- [1] 宋书巧,梁利芳,周永章,吴欢,周兴,张新英. 广西刁江沿岸农田受矿山重金属污染现状与治理对策[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2003, 22(2): 152-155.  
Song Shuqiao, Liang Lifang, Zhou Yongzhang, Wu Huan, Zhou Xing, Zhang Xinying. The situation remedial measures of the cropland polluted by heavy metals from mining along the Diaojiang River[J]. Bull. Miner. Petrol. Geochem., 2003, 22(2): 152-155. (in Chinese with English abstract)
- [2] 胡宁静,李泽琴,黄朋,程温莹. 我国部分市郊农田的重金属污染与防治途径[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2003, 22(3): 251-254.  
Hu Ningjing, Li Zeqing, Huang Peng, Cheng Wenyong. The pollution prevention and remediation of heavy metals in infield land in some suburb areas, China[J]. Bull. Miner. Petrol. Geochem., 2003, 22(3): 251-254. (in Chinese with English abstract)
- [3] 王亚平,裴韬,成杭新,陈德兴. B城近郊土壤柱状剖面中重金属元素分布特征研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2003, 22(2): 144-148.  
Wang Yaping, Pei Tao, Cheng Hangxin, Chen Dexing. Research on the distribution characters of heavy metals in column profile of soil within B City[J]. Bull. Minerol. Petrol. Geochem., 2003, 22(2): 144-148. (in Chinese with English abstract)
- [4] 鲁安怀. 矿物环境属性与无机界天然自净化功能[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2002, 21(3): 192-197.  
Lu Anhuai. Environmental properties of minerals and natural self-purification of inorganic minerals[J]. Bull. of Minerol. Petrol. Geochem., 2002, 21(3): 192-197. (in Chinese with English abstract)
- [5] 何宏平,郭九皋,谢先德,彭金莲. 蒙脱石等粘土矿物对重金属离子吸附选择性的实验研究[J]. 矿物学报, 1999, 19(2): 231-235.  
He Hongping, Guo Jiugao, Xie Xiande, Peng Jinlian. Experimental Studies on the Selective Adsorption of Cu, Pb, Zn, Cd Cr Ions On Montmorillonite, Illite and Kaolinite and the Influence of Medium conditions[J]. Acta Miner. Sinica, 1999, 19(2): 231-235. (in Chinese with English abstract)
- [6] 陶红,马鸿文. 13X型沸石净化含铜废水的实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 1999, 18(4): 329-334.  
Tao Hong, Ma Hongwen. Experimental research on application of 13X zeolite to the purification of Cu<sup>2+</sup>-bearing wastewater[J]. Acta Petrol. Miner., 1999, 18(4): 329-334. (in Chinese with English abstract)
- [7] 王雪莲,廖立兵,何海燕,姜浩. 低聚合羟基铁-蒙脱石复合体吸附铬酸根的实验研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2004, 23(2): 118-123. (in Chinese with English abstract)
- [8] 何宏平,郭九皋,朱建喜,杨丹. 蒙脱石、高岭石、伊利石对重金属离子吸附容量的实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2001, 20(4): 573-578.  
He Hongping, Guo Jiugao, Zhu Jianxi, Yang Dan. An experimental study of adsorption capacity of montmorillonite, kaolinite and illite for heavy metals[J]. Acta Petrol. Miner., 2001, 20(4): 573-578. (in Chinese with English abstract)
- [9] 丁述理,彭苏萍,刘钦甫,杜振川. 膨润土吸附重金属离子的

- 影响因素初探[J]. 岩石矿物学杂志, 2001, 20(4): 579—582.  
Ding shuli, Peng Suping, Liu Qinfu, Du Zhenchuan. A preliminary study of factors affecting the adsorption of heavy metals by bentonite[J]. Acta Petrol. Miner., 2001, 20(4): 579—582. (in Chinese with English abstract)
- [10] 王毅, 王艺, 王恩德. 改性蒙脱石吸附  $Pb^{2+}$ 、 $Hg^{2+}$  的实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2001, 20(4): 565—567.  
Wang Yi, Wang Yi, Wang Ende. A study on characteristics of modified mont-morillonite[J]. Acta Petrol. Miner., 2001, 20(4): 565—567. (in Chinese with English abstract)
- [11] 鲁安怀. 环境矿物材料在土壤、水体、大气污染治理中的利用[J]. 岩石矿物学杂志, 1999, 18(4): 292—300.  
Lu Anhuai. The application of environmental mineral materials to the treatment of contaminated soil, water and air[J]. Acta Petrol. Miner., 1999, 18(4): 292—300. (in Chinese with English abstract)
- [12] 鲁安怀. 天然铁的硫化物净化含铬污水的新方法[J]. 地学前缘, 1998, 5(1): 243.  
Lu Anhuai. A new method of removing  $Cr(VI)$  from wastewater using natural iron-bearing sulfide[J]. Earth Sci. Front., 1998, 5(1): 243. (in Chinese)
- [13] 鲁安怀, 陈洁, 石俊生. 天然磁黄铁矿一步法处理含  $Cr(VI)$  废水[J]. 科学通报, 2000, 45(8): 870—872.  
Lu Anhuai, Chen Jie, Shi Junsheng. One Process treating wastewater containing  $Cr(VI)$  using natural magnetopyrite[J]. Chinese Sci. Bull., 2000, 45(8): 870—872. (in Chinese)
- [14] 郭敏, 鲁安怀, 卢晓英. 天然铁的硫化物处理含  $Hg(II)$  废水的实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 1999, 18(4): 309—314.  
Guo Min, Lu Anhuai, Lu Xiaoying. The treatment of  $Hg(II)$  wastewater by using natural iron-bearing sulfides[J]. Acta Petrol. Miner., 1999, 18(4): 309—314. (in Chinese with English abstract)
- [15] 陈洁, 鲁安怀, 姚志健. 天然铁的硫化物处理含  $Pb(II)$  废水的实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 1999, 18(4): 323—328.  
Chen Jie, Lu Anhuai, Yao Zhijian. The application of natural iron-bearing sulfide to the treatment of  $Pb(II)$  wastewater[J]. Acta Petrol. Miner., 1999, 18(4): 323—328. (in Chinese with English abstract)
- [16] 贾建业, 潘兆橹, 谢先德, 吴大清. 用硫化物处理电镀厂废水技术研究[J]. 岩石矿物学杂志, 1999, 18(4): 316—322.  
Jia Jianye, Pan Zhaolu, Xie Xiande, Wu Daqing, et al. A study on technology of treating sewage water from the electroplate factory with sulfide minerals[J]. Acta Petrol. Miner., 1999, 18(4): 316—322. (in Chinese with English abstract)
- [17] 张辉. 风化作用和金属污染[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2003, 22(2): 149—151.  
Zhang Hui. Weathering and metal pollution[J]. Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry, 2003, 22(2): 149—151. (in Chinese with English abstract)
- [18] 杨元根, 刘丛强, 张国平, 吴攀, 朱维晃. 铅锌矿山开发导致的重金属在环境中的积累[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2003, 22(4): 305—309.  
Yang Yuangen, Liu Congqiang, Zhang Guoping, Wu Pan, Zhu Weihuang. Heavy metal accumulations in environmental media induced by lead and zinc mine development in north-western, Guizhou Province, China[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2003, 22(4): 305—309. (in Chinese with English abstract)
- [19] 鲁安怀, 卢晓英, 任子平, 韩丽荣, 方勤方, 韩勇. 天然铁锰氧化物及氢氧化物环境矿物学研究[J]. 地学前缘, 2000, 7(2): 473—483.  
Lu Anhui, Lu Xiaoying, Ren Ziping, Han Lirong, Fang Qingfang, Han Yong. New advances in environmental mineralogy of natural oxides and hydroxides of iron and manganese[J]. Earth Sci. Front., 2000, 7(2): 473—483. (in Chinese)
- [20] 高翔, 鲁安怀, 秦善, 郑喜坤, 勤善. 锰的氧化物和氢氧化物在污染水体净化中的应用研究现状[J]. 矿物岩石, 2002, 22(1): 77—82.  
Gao Xiang, Lu Anhuai, Qin Shan, Zheng Xikun, Qin Shan. Review of the application of manganese oxide and hydroxide to the purification of the polluted water system[J]. J. Mineral. Petrol., 2002, 22(1): 77—82. (in Chinese with English abstract)
- [21] 高翔, 鲁安怀, 秦善, 郑德圣, 郑喜坤, 郑敏. 天然锰钾矿晶体化学特征及其环境属性[J]. 岩石矿物学杂志, 2001, 20(4): 477—483.  
Gao Xiang, Lu Anhuai, Qin Shan, Zheng Desheng, Zheng Xikun, Zheng Zhe. A study of crystal structural characteristics and environmental properties of natural cryptomelane[J]. Acta Petrol. Miner., 2001, 20(4): 477—483. (in Chinese with English abstract)
- [22] 赵谨, 鲁安怀, 姜浩, 陈洁, 郑德圣, 侯华丹. 天然磁铁矿处理含  $Hg(II)$  废水实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2001, 20(4): 549—554.  
Zhao Jin, Lu Anhuai, Jiang Hao, Chen Jie, Zheng Desheng, Hou Huadan. The disposal of  $Hg(II)$ -bearing Wastewater by Natural Magnetite[J]. Acta Petrol. Miner., 2001, 20(4): 549—554. (in Chinese with English abstract)
- [23] 郑德圣, 鲁安怀, 秦善, 姜浩, 郑喜坤, 赵谨. 天然锰钾矿吸附水溶液中  $Hg^{2+}$  的实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2001, 20(4): 559—564.  
Zheng Desheng, Lu Anhuai, Qin Shan, Jiang Hao, Zheng Xikun, Zhao Jin. The sorption of  $Hg^{2+}$  from aqueous solution by natural cryptomelane[J]. Acta Petrol. Miner., 2001, 20(4): 559—564. (in Chinese with English abstract)
- [24] 吴宏海, 吴大清, 彭金莲. 重金属离子与方解石表面反应的实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 1999, 18(4): 301—308.  
Wu Honghai, Wu Daqing, Peng Jilian. Experimental study on the surface reactions of heavy metal ion with calcite[J]. Acta Petrol. Miner., 1999, 18(4): 301—308. (in Chinese with English abstract)
- [25] 韩成, 别婉琳, 张铨昌. 磷灰石及其交换吸附阴离子的模式

- [J]. 矿物学报, 1998, 18(1): 105-112.
- Han Cheng, Bie Wangling, Zhang Quanchang. A model of anion exchange-adsorption for apatite and its variety[J]. Acta Petrol. Miner., 1998, 18(1): 105-112. (in Chinese with English abstract)
- [26] Suzuki T, Hatsushika T, Hawakawa Y. Synthetic hydroxyapatites as cation exchangers(I)[J]. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1981, 77: 1059.
- [27] Suzuki T, Ishigaki K, Miyake M. Synthetic hydroxyapatites as cation exchangers(II)[J]. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1984, 80: 3157.
- [28] 刘羽, 钟康年, 胡文云. 用水热法羟基磷灰石去除水溶液中铅离子研究[J]. 武汉化工学院学报, 1998, 20(1): 39-42. Liu Yu, Zhong Kangnian, Hu Wenyun. Study on removing the lead ion of aqueous with hydroxyapatite by hydrothermal method[J]. J. Wuban Inst. Chem. Tech., 1998, 20(1): 39-42. (in Chinese with English abstract)
- [29] 刘羽, 胥焕岩, 黄志良, 罗惠华. 羟基磷灰石吸附水溶液中的影响因素的研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2001, 20(4): 583-586. Liu Yu, Xu Huanyan, Huang Zhiliang, Luo Huihua. Factors affecting the adsorption of aqueous cadmium(II) on hydroxyapatites[J]. Acta Petrol. Miner., 2001, 20(4): 583-586. (in Chinese with English abstract)
- [30] 罗惠华, 钟康年, 刘羽. 羟基磷灰石吸附剂去除铬黄工业废水中铅离子的研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2001, 20(4): 587-589. Luo Huihua, Zhong Kangnian, Liu Yu. An experimental study on removal of Pb ion from chrome yellow wastewater by hydroxylapatite adsorbent[J]. Acta Petrol. Miner., 2001, 20(4): 587-589. (in Chinese with English abstract)
- [31] 孙胜龙, 龙振永, 蔡保丰. 非金属矿物修复环境机理研究[J]. 地球科学进展, 1999, 14(5): 475-481. Sun Shenglong, Long Zhenyong, Cai Baofeng. The mechanism(s) of nonmetallic mineral remedying environments[J]. Adv. Earth Sci., 1999, 14(5): 475-481. (in Chinese with English abstract)
- [32] 鲁安怀. 环境矿物材料基本性能——无机矿物天然自净化功能[J]. 岩石矿物学杂志, 2001, 20(4): 371-381. Lu Anhuai. Basic properties of environmental mineral materials; Natural self-purification of inorganic minerals[J]. Acta Petrol. Miner., 2001, 20(4): 371-381. (in Chinese with English abstract)
- [33] 吴平霄, 叶代启, 明彩兵. 柱撑粘土矿物层间域的性质及环境意义[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2002, 21(4): 228-233. Wu Pingxiao, Ye Daiqi, Ming Caibing. The character of pillared clay interlayer and its environmental significance[J]. Bull. Miner. Petrol. Geochem., 2002, 21(4): 228-233. (in Chinese with English abstract)
- [34] 吴大清, 刁桂仪, 魏俊峰, 袁鹏. 矿物表面基团与表面作用[J]. 高校地质学报, 2000, 6(2): 225-231. Wu Daqing, Diao Guiyi, Wei Junfeng, Yuan Peng. Surface function groups and surface reactions of minerals[J]. Geol. J. China Univ., 2000, 6(2): 225-231. (in Chinese with English abstract)
- [35] 吴宏海, 吴大清, 彭金莲. 重金属离子与石英表面反应实验研究[J]. 地球化学, 1998, 27(5): 523-531. Wu Honghai, Wu Daqing, Peng Jinlian. Experimental study on surface reactions of heavy metal ions with quartz[J]. Geochemica, 1998, 27(5): 523-531. (in Chinese with English abstract)

## Progress and Prospect of the Research on the Treatment of Heavy Metal-bearing Wastewater by Using Minerals in China

WANG Ji-zhong<sup>1,2</sup>, LI Sheng-rong<sup>1</sup>, LIU Bao-lin<sup>1</sup>, TONG Jing-gui<sup>3</sup>

1. Key Laboratory of Lithospheric Tectonics, Ministry of Education, School of the Earth Sciences and Land Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083; 2. Department of Resources and Environment Engineering, Shijiazhuang University of Economics, Shijiazhuang 050031, China; 3. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

**Abstract:** Based on the previous research data, the latest research achievements on the treatment of heavy metal polluted wastewater by using natural minerals in China are summarized. Natural Fe-bearing sulfides, ferromanganese oxides, calcite and apatite can adsorb some heavy metal ions such as  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  in various kinds of chemical conditions because of their good surface adsorption capability and redox chemical activity. Therefore, these natural minerals can be widely used to treat heavy metal polluted wastewater. The study on the adsorption mechanism of heavy metal ions by natural minerals shows that the adsorption of heavy metal ions by natural minerals is a process of the surface interaction between minerals and heavy metal ions. This process includes coordination reaction between functional groups in minerals surface and heavy metal ions, redox reaction, precipitation and transition, and ions exchange adsorption on mineral surfaces.

**Key words:** environmental mineralogy; heavy metal wastewater; research progress and prospects