第41卷 第3期
2022年5月

岩 石 矿 物 学 杂 志
ACTA PETROLOGICA ET MINERALOGICA

Vol. 41, No. 3: 673~680
May, 2022

·环境矿物学·

天然含铅黄铁矿试样处理含 Cr(Ⅵ)废水的机理研究

陈良玺, 周川野, 鲁安怀, 姬 翔, 丁竑瑞, 王长秋, 李 艳
(造山带与地壳演化教育部重点实验室, 矿物环境功能北京市重点实验室, 北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871)

摘 要: 天然黄铁矿对 Cr(Ⅵ)具有较强的处理能力。本研究选取湖北十堰某天然含铅黄铁矿试样处理含 Cr(Ⅵ)的废水, 利用 X 射线衍射、X 射线荧光光谱对样品进行结构与成分分析, 考察了去除 Cr(Ⅵ)反应的影响因素。结果表明, 天然含铅黄铁矿样品对 Cr(Ⅵ)具有较好的去除能力, 其对浓度为 50 mg/L 的含 Cr(Ⅵ)废水去除率达 95%~99%。并系统研究了黄铁矿颗粒粒度、反应时长、pH 值对处理含 Cr(Ⅵ)废水性能的影响, 发现 Cr(Ⅵ)主要吸附在黄铁矿颗粒表面形成絮状物质, 对反应后产物的 SEM 和 XRD 分析结果表明, 反应形成的絮状沉淀物为含铬、铅元素的针状铬铅矿, 这对生成次生矿物沉淀从而除铬的新方法具有进一步的研究意义。

关键词: 天然含铅黄铁矿; Cr(Ⅵ); 铬污染; 去除率; 铬铅矿
中图分类号: P578.2^{+}92; X703 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-6524(2022)03-0673-08

Study on the treatment of Cr(Ⅵ)-containing wastewater by natural lead-bearing pyrite

CHEN Liang-xi, ZHOU Chuan-ye, LU An-huai, JI Xiang, DING Hong-rui, WANG Chang-qiu and LI Yan
(Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, Beijing Key Laboratory of Mineral Environmental Function, School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Natural pyrite has strong treatment capacity for Cr(Ⅵ). In this study, a natural lead-bearing pyrite sample from Shiyan, Hubei Province was selected to treat the Cr(Ⅵ)-containing wastewater. The structure and composition of the sample were analyzed by X-ray diffraction and X-ray fluorescence spectroscopy, and the influencing factors of Cr(Ⅵ) removal reaction were investigated. The results show that the natural lead-bearing pyrite sample has a good ability to remove Cr(Ⅵ), and the removal rate of Cr(Ⅵ) wastewater with a concentration of 50 mg/L is 95%~99%. The effects of pyrite particle size, reaction time and pH value on the treatment of Cr(Ⅵ)-containing wastewater were systematically studied. It was found that Cr(Ⅵ) was mainly adsorbed on the surface of pyrite particles to form flocculent substances. The results of SEM and XRD analysis of the products after the reaction showed that the flocculent substances was needle crocoite containing chromium and lead elements, which had further research significance for the use of secondary mineral precipitation as a new method for chromium removal.

Key words: natural lead-bearing pyrite; Cr(Ⅵ); chromium pollution; removal rate; crocoite
Fund support: Natural Key Research Program of China(2019YFC1805901)

铬盐及其副产品是重要化工原料, 我国为铬盐化工生产大国, 铬及相关产品的年总产量位于世界前列(景学森等, 2007)。铬通常以 3、6 价两种价态稳定存在, 也会有较为不稳定的4、5价等中间价

收稿日期: 2021-10-02; **接受日期**: 2022-03-25; **编辑**: 郝艳丽
基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1805901)
作者简介: 陈良玺(1995-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 环境矿物学, E-mail: 1901210184@pku.edu.cn; 通讯作者: 鲁安怀(1962-), 男, 教授, 研究方向: 环境矿物学, E-mail: ahlu@pku.edu.cn。

www.yskw.ac.cn

态出现(Kota and Stasicka, 2000),其中 Cr(Ⅵ)的毒性最强。在土壤中,Cr(Ⅵ)通常以 CrO_4^{2-} 和 $Cr_2O_7^{2-}$ 形式存在,活性较高且易发生迁移,很难被土壤吸附,对生物具有较强的毒害作用。在工业废水中的 Cr(Ⅵ)常以铬酸根离子形式存在,是国际公认的 3 种致癌金属物之一(张荣海等,2005)。Cr(Ⅲ)主要以 $Cr(OH)^{2+}$ 和 $Cr(H_2O)_6^{3+}$ 等形式存在,毒性相对较小,易被土壤吸附(Goulhen *et al.*, 2006; Sarangi and Krishnan, 2008)。将 Cr(Ⅵ)转化为 Cr(Ⅲ)并实现沉淀的相关技术研究已成为热点。

处理被铬污染的土壤和地下水,目前现有的主要方法为化学与生物修复法。有文献报道,将链霉菌与铬污染的土壤混合培养,能去除体系中的 Cr(Ⅵ)(Desjardin, 2003),微生物的代谢产物可以间接还原 Cr(Ⅵ),如异化型铁还原菌能还原 Fe(Ⅲ),经由 Fe(Ⅱ)再还原 Cr(Ⅵ)(Van Nooten *et al.*, 2007),但微生物处理技术修复周期长且受环境影响较大,Cr(Ⅵ)的还原产物不稳定易"返黄"。柱撑蒙脱石、膨润土等粘土矿物(孙家寿等,2000;胡付欣等,2002;翁国坚等,2003)以及硅藻泥包埋零价铁、天然沸石等天然矿物(李增新等,2006;成岳等,2017;赵森林,2009)处理含 Cr(Ⅵ)废水的研究备受关注。

环境功能矿物材料中,以铁硫化物为代表的还原性矿物具有作为铬污染治理材料的潜力。以磁铁矿为代表的磁性矿物材料也被大量研究证实在 Cr(Ⅵ)污染治理中具有应用价值(姬翔等,2021),有学者提出磁铁矿在 Cr(Ⅵ)修复中可为 Cr(Ⅲ)絮凝提供成核位点(Anderson *et al.*, 1984)。研究表明,合成的纳米 FeS 可修复 Cr(Ⅵ)污染土壤及地下水,其对 Cr(Ⅵ)去除能力达 683 mg/g(Li *et al.*, 2019)。同时有研究指出,无定型 FeS_2 去除铬渣中 Cr(Ⅵ),较长时间后体系内仍有大量 Fe(Ⅱ)存在,表明铁硫化物可持续稳定提供还原 Cr(Ⅵ)所需的电子,天然铁硫化物可在将 Cr(Ⅵ)还原的同时实现含铬产物的稳定矿化(Liu *et al.*, 2016; Lu *et al.*, 2006)。

天然黄铁矿作为地表中较为丰富的硫铁矿石,其中还原性的铁、硫可与 Cr(Ⅵ)反应,能够起到还原并固定产物的作用,且材料成本较为低廉,对于研发处理污染的材料与方法具有重要意义。在处理污染土壤与工业废水中常使用改良的硫铁矿物药剂(Doyle *et al.*, 2004; Lan *et al.*, 2007)。近些年对使用黄铁矿除铬的研究多为加热改性或制备纳米级矿物材料,以提高其去除溶液中 Cr(Ⅵ)的能力(石俊仙等,1999;丁庆伟等,2020),直接使用天然黄铁矿去除 Cr(Ⅵ)的相关研究较少。黄铁矿由于成矿条件等不同造成物相与成分上的差异,并且存在金属元素替代的问题,部分天然黄铁矿在除铬反应中会析出铅等重金属元素(Chen, 2014),在除铬应用中造成二次污染并限制了天然矿物材料的应用。国内外对天然黄铁矿处理 Cr(Ⅵ)的反应机制以及铅等元素与铬的反应研究也少有报道。本文选取某天然含铅黄铁矿试样进行去除溶液中 Cr(Ⅵ)的实验,较前人研究,具有工艺条件简单、成本低廉且对 Cr(Ⅵ)去除率高的优势,同时溶解析出的铅元素与铬沉淀成矿达到共同处理效果,对合理选取天然矿物材料进行污染治理以及利用次生矿物除铬,实现环境修复具有重要意义。

1 实验材料与方法

1.1 天然黄铁矿材料

样品选取市售天然黄铁矿(简称 HSP),产自湖北省十堰市竹山县某黄铁矿矿区。

1.2 矿物学特性表征

1.2.1 粉晶 X 射线衍射测试

粉晶 X 射线衍射(XRD)测试在北京大学分析测试中心 X 射线粉晶衍射仪(XRD, Rigaku Dmax-2400, JAPAN)上完成,测试电压 40 kV,电流 40 mA,X 射线源为 Cu 靶的 Kα1 射线(λ=0.154 06 nm),步进扫描模式,步长 0.02°,扫描范围 5°~75°,每步停留时间 0.25 s。利用 Highscore Plus (4.6.1)卡片检索处理对物相进行鉴定。

1.2.2 X 射线荧光光谱测试

X 射线荧光光谱(XRF)在北京大学地球与空间科学学院顺序式 X 射线荧光光谱仪(XRF, Thermo ARL ADVANT`XP+, SWIT)上完成,发射功率 4.2 kW,激发电压 70 kV,激发电流 140 mA,粉末颗粒样品进行主量元素定量分析(分析元素范围 F-U)。

1.2.3 扫描电子显微分析与能谱测试

扫描电子显微分析(ESEM-EDS)使用北京大学物理学院场发射环境扫描电子显微镜(ESEM, Thermal Fishher Quattro S, USA)在二次电子像下观察颗粒微观形貌,使用配有 EDS 能谱仪进行单点元素分析,测试选低真空模式,工作电压 15.00 kV,真空

压强 110 Pa。

1.3　黄铁矿处理含 Cr(Ⅵ)废水实验

1.3.1　粒径对黄铁矿去除 Cr(Ⅵ)能力的影响

取研磨后的 HSP，利用振筛机选取 100~400 目样品，用去离子水反复冲洗后置于烘箱中干燥 1 h。配置浓度为 50 mg/L 的 Cr(Ⅵ)溶液，取 100 mL 置于锥形瓶中，分别加入 1 g 各种粒径的 HSP，反应离心管置于转速 200 r/min、温度为 25°C 的摇床中。

1.3.2　黄铁矿对 Cr(Ⅵ)去除率随时间的变化

取 1 g 粒径为 200~300 目的 HSP 置于 250 mL 锥形瓶中，分别添加 100 mL 浓度为 50 mg/L 的 Cr(Ⅵ)溶液，将锥形瓶置于磁力搅拌器上，设定转速 200 r/min，相同实验条件下设置 3 个平行组，隔一定时间取样、离心、稀释并添加显色剂，测定 Cr(Ⅵ)浓度。

1.3.3　pH 值对黄铁矿去除 Cr(Ⅵ)能力的影响

取研磨后粒径 200~300 目的 HSP，矿物投加量分别为 5 g/L 和 10 g/L，初始 Cr(Ⅵ)浓度为 50 mg/L，反应溶液使用盐酸、氢氧化钠溶液调配 pH 值分别为 3、5、7、9、11，并置于离心管中，放置于转速为 200 r/min、温度为 25°C 的摇床中。反应后产物均留存作矿物学特征分析。

1.4　Cr(Ⅵ)浓度测定及去除率计算方法

设置并记录配置的 Cr(Ⅵ)初始浓度 C_0，反应液经离心处理得到悬浮液，采用二苯碳酰二肼分光光度法测定 Cr(Ⅵ) 浓度 C。测试仪器为 Evolution 220 紫外可见分光光度计，配制标准显色剂，按操作添加至样品试剂中，待显色 5~10 min 后，选择 540 nm 波长进行吸光度测定。实验所需重铬酸钾、二苯碳酰二肼、丙酮、硫酸、磷酸等购自北京化学试剂公司，均为分析纯。

反应体系 Cr(Ⅵ)去除率的计算公式为：$w=(C_0-C)/C_0\times100\%$，式中 w 为 Cr(Ⅵ)的去除率，C_0 为反应体系 Cr(Ⅵ)初始浓度，C 为某一时刻反应体系中 Cr(Ⅵ)浓度。

2　结果与讨论

2.1　天然黄铁矿矿物构成特征

将 HSP(图 1a)制作成矿物薄片，光学显微镜下观察表明其符合黄铁矿矿物鉴定特征(图 1b)。在 SEM 下对 HSP 进行能谱元素分析，发现存在含铅元素的硫化物(图 1c)。对 HSP 进行 X 射线衍射分析，样品的谱图显示具有 32.98°、37.00°、56.16°这 3 个强峰(图 2)，分别对应黄铁矿的(200)、(210)、(311)晶面(PDF-2004-01-089-3057)，表明样品主要含立方晶系的黄铁矿，且结晶程度较高。

主量元素含量分析结果显示，样品 HSP 含有 Fe(40.99%)、S(50.08%)、Zn(0.09%)、Pb(6.98%)、Na(0.25%)、Si(0.31%)、Mg(0.12%)、Ca(0.16%)和 Cl(0.13%)，总量 99.11%，其中主要含 Fe、S 元素，两者质量分数之和超过 90%，且 Fe 与 S 原子的摩尔数比为 0.469，接近黄铁矿(FeS_2)0.5 的 Fe、S 原子摩尔数比，与 XRD 分析结果吻合。还发现 HSP 含有少量铅元素，以方铅矿等含铅矿物的形式伴生于黄铁矿样品中，含量低于 XRD 样品检测限。

2.2　天然黄铁矿除铬性能实验

2.2.1　样品粒径对去除率的影响

天然黄铁矿颗粒粒度通常为 1~20 mm，有研究报道(万晶晶等，2016)，在一定范围内黄铁矿粒径越

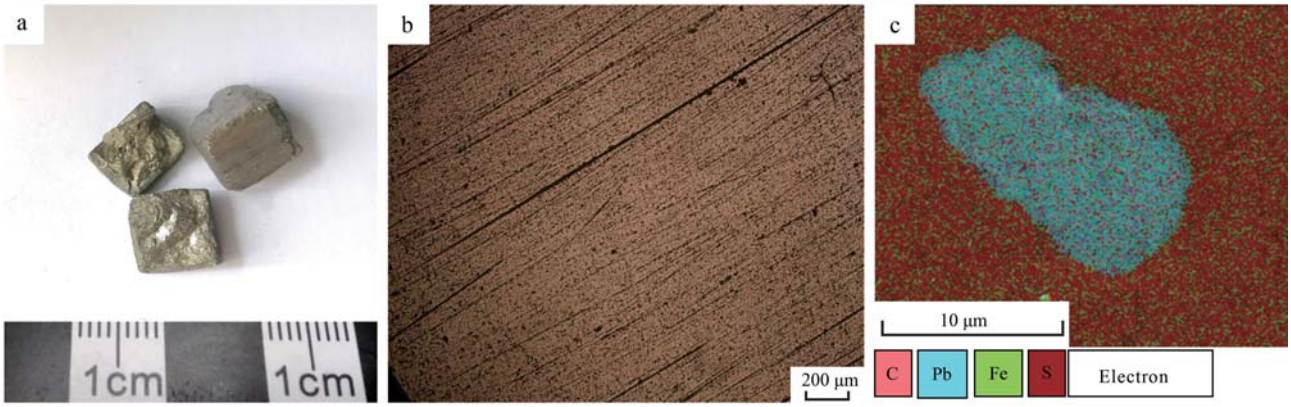

图 1　HSP 实物照片(a)、光学显微照片(b)与 EDS 能谱图(c)

Fig. 1　Picture (a), optical micrograph (b) and EDS energy spectrum (c) of HSP

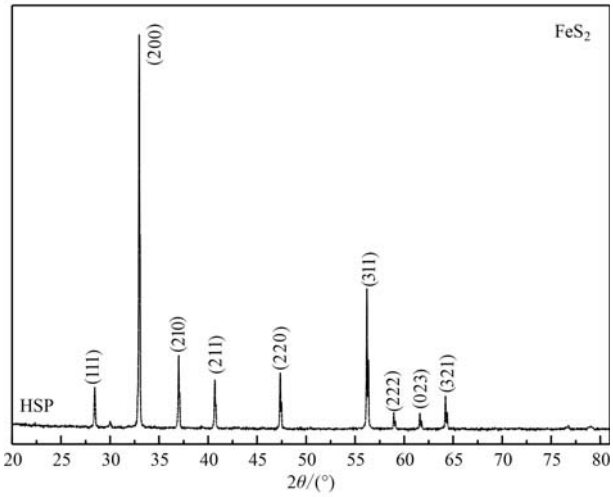

图 2 样品 HSP 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of HSP

小，反应接触点位增多，对于 Cr(Ⅵ)的吸附与还原反应越快，同时能够提高平衡状态下对 Cr(Ⅵ)的去除效率。本文实验结果显示，天然黄铁矿的粒径对去除率有影响(图 3)，当 HSP 的粒径大于 300 目、反应时长为 60 min 时，黄铁矿对 Cr(Ⅵ)的去除率随着粒径减小有所提升，最终达到约 97%；当粒径小于 300 目时，继续减小粒径，去除率增幅不大。因此，在处理废水工业化过程中，应当结合生产与工艺要求，综合考虑各方面因素，在一定范围内对黄铁矿等矿物材料进行粉碎深加工，减小黄铁矿粒径，有助提高处理能力。

2.2.2 反应时间对去除率的影响

按照本文 1.3.2 实验条件设置，取样品 HSP 处理含 Cr(Ⅵ)的废水，发现在反应初始阶段，HSP 表现出很好的处理 Cr(Ⅵ)的能力，在 120 min 内 HSP 对 Cr(Ⅵ)去除率为 85.32%，反应 12 h 后，HSP 对 Cr(Ⅵ)的去除率达到 99.21%(图 4)。对去除 Cr(Ⅵ)的过程做推测分析，黄铁矿表面析出二价铁等将溶液中的 Cr(Ⅵ)还原固定，但随着反应进行，黄铁矿表面的接触位点可能减少，同时反应形成的含 Cr(Ⅲ)的物质吸附聚集在固体矿物表面，可能会进一步阻隔反应的进行，导致后期去除率有所下降。

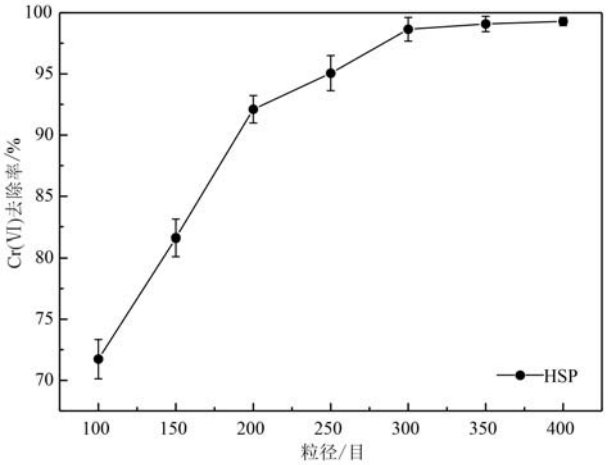

图 3 样品 HSP 对 Cr(Ⅵ)的去除率随粒径的变化

Fig. 3 Variation of removal rate of Cr(Ⅵ) by HSP with particle sizes

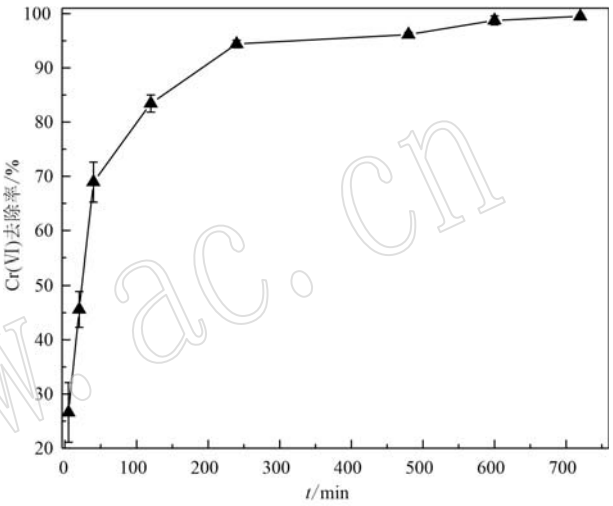

图 4 样品 HSP 对 Cr(Ⅵ)的去除率随时间的变化

Fig. 4 Variation of removal rate of Cr(Ⅵ) by HSP with time

2.2.3 溶液酸碱性对去除率的影响

不同酸碱性条件下，天然黄铁矿去除 Cr(Ⅵ)的实验结果显示，在酸性条件下，天然黄铁矿对 Cr(Ⅵ)具有较好处理能力；随着 pH 值增加，溶液接近中性时，对 Cr(Ⅵ)的去除效率开始出现下降；当溶液 pH 值增大到碱性条件时，天然黄铁矿对 Cr(Ⅵ)的去除效率明显下降，此时去除率相比酸性条件约降低了 23%(图 5)。这是因为黄铁矿零电位点低于 7，在酸性环境中更易于溶解、释放 Fe^{2+} 等离子，能够有效还原溶液中的 Cr(Ⅵ)，溶液 H^+ 浓度较高，促使黄铁矿颗粒的表面携带正电荷，从而对阴离子吸附作用增强。

2.3 黄铁矿处理含 Cr(Ⅵ)废水的产物成分分析

在扫描电子显微镜下观察对比反应前后的矿物样品形貌，发现反应前的黄铁矿(图 6a)呈颗粒状，表面较为平整；反应后有絮状和簇状附着物(图 6b)。对反应前后的 HSP 样品进行了能谱分析，发现在反应后黄铁矿小颗粒表面处出现铬元素的富集

www.yskw.ac.cn

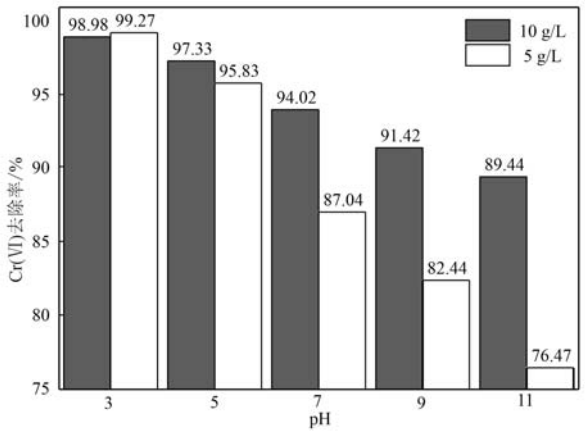

图 5　不同 pH 值条件下样品 HSP 对 Cr(Ⅵ)的去除率变化
Fig. 5　Variation of removal rate of Cr (Ⅵ) by HSP with different pH values

与沉淀。结合前文 Cr(Ⅵ)去除率变化情况，认为天然黄铁矿通过还原、吸附 Cr(Ⅵ)并沉淀的方式，对含 Cr(Ⅵ)废水溶液具有较好处理效果。

反应前矿物能谱分析与前文主量元素分析结果基本一致(表 1)，反应后絮状产物主要含 Fe、S、Cr 等元素，与前人研究结果相吻合(石俊仙等，1999；鲁安怀，2001)。利用扫描电子显微镜所搭载的能谱仪对实验过程中生成的针状物质(图 6b、6c、6d)进行的能谱分析结果显示，其主要含有 Pb、Cr、O 等元素，同时发现 Pb 与 Cr 元素的摩尔比接近 1∶1，O 元素含量也较高，因此推测 Pb 与 Cr 元素发生了共沉淀，这对研究利用矿物沉淀法去除 Cr(Ⅵ)的机理具有重要意义。

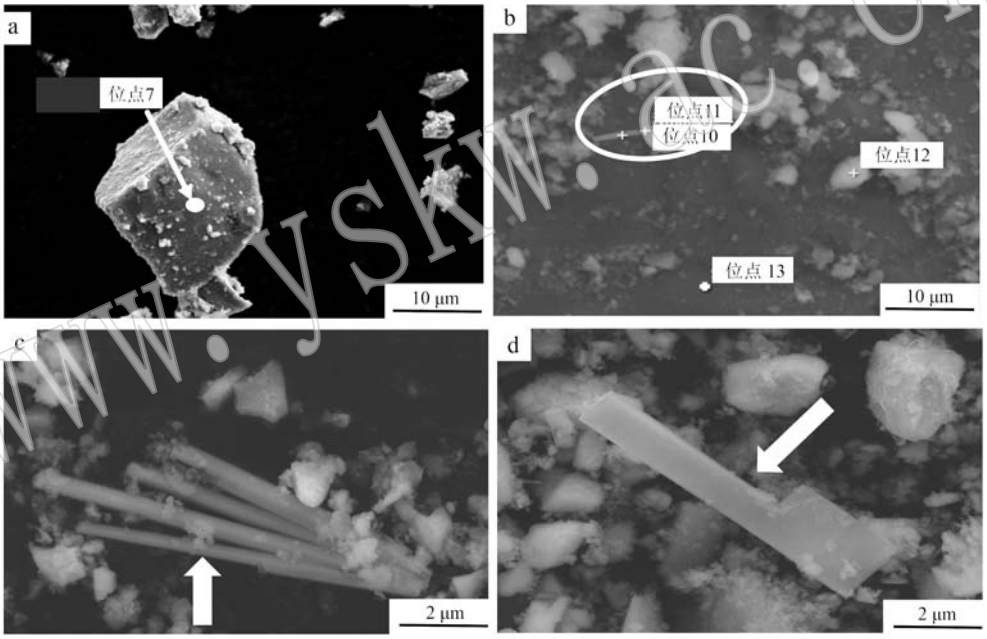

图 6　HSP 除铬反应前 SEM 图（a）与除铬反应后生成的针状产物 SEM 图(b、c、d)
Fig. 6　SEM images for HSP(a) and the product after reaction (b, c, d)

表 1　HSP 除铬反应前后和针状产物的 EDS 元素能谱数据表　　w_B/%
Table 1　EDS element energy spectrum data for HSP before and after reaction and the product

	Fe	S	C	O	Cr	Pb	Si
位点 7	33.3	35.9	14.9	9.0	–	–	0.6
位点 10	39.5	35.1	6.1	5.8	4.7	8.8	–
位点 11	39.1	35.8	5.1	5.5	5.8	8.5	–
位点 12	38.4	39.1	15.7	5.3	1.4	–	–
位点 13	47.2	46.7	6.1	–	–	–	–

2.4　黄铁矿处理含 Cr(Ⅵ)废水的针状产物分析

对样品 HSP 处理含 Cr(Ⅵ)废水实验过程中生成的针状物质(图 6b～6d)进行了 XRD 分析，结果显示，图谱具有 32.97°、56.28°、37.11°这 3 个强峰(图 7)，分别对应黄铁矿的(200)、(311)和(210)晶面(PDF-2004-01-089-3057)，即其含量较高的物质为反应残余的天然黄铁矿，同时在 27.16°、29.45°、25.58°这 3 个位置有峰位，与铬铅矿($PbCrO_4$)的衍射谱主峰对应，即分别对应铬铅矿的(120)、(012)、(200)晶面（PDF-2004-00-008-0209）。XRD 分析结果表明，反应后生成的针状物质为铬铅矿。

www.yskw.ac.cn

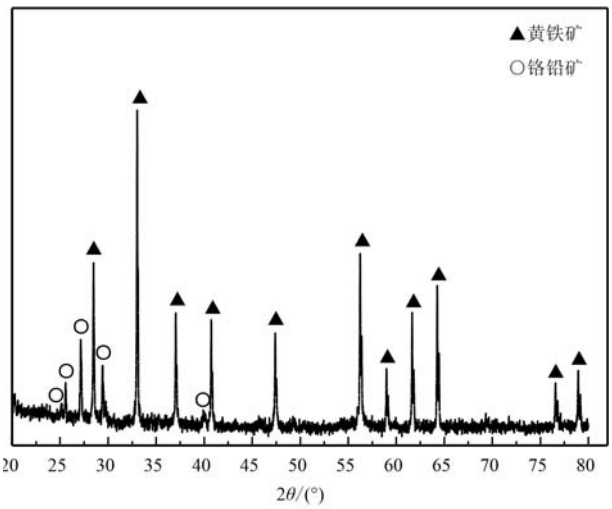

图 7 样品 HSP 反应后生成固体产物的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD pattern of the solid product after HSP reaction

样品 HSP 中部分铁元素被铅元素替代，含 Cr(Ⅵ)的溶液具酸性，反应过程中，经研磨后矿物样品中的部分铅元素以 Pb^{2+} 形式释放，与溶液中 Cr(Ⅵ)发生反应：$PbS+H^+=Pb^{2+}+HS^-$，$Pb^{2+}+CrO_4^{2-}=PbCrO_4\downarrow$，最终形成了铬铅矿沉淀(图 8)。

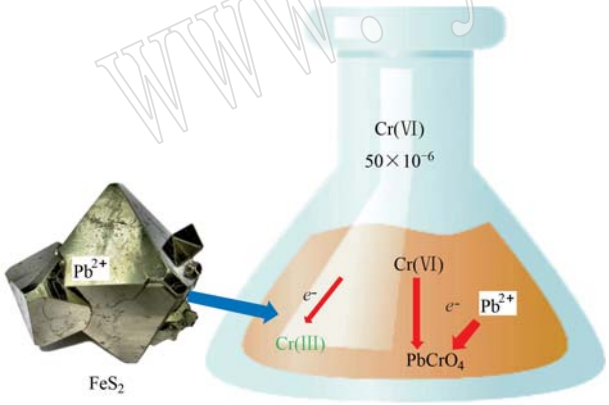

图 8 铬酸铅沉淀形成示意图

Fig. 8 Formation process of crocoite

$PbCrO_4$ 的 K_{sp} 为 2.8×10^{-15}，反应后溶液呈弱酸性，6 价的铬酸根离子可与铅离子形成淡黄色的铬酸铅沉淀(张忠诚等，2001)，参考 $CuCrO_4$($K_{sp}=3.6\times10^{-6}$)、$PbSO_4$($K_{sp}=1.6\times10^{-8}$)、$PbCO_3$(($K_{sp}=7.4\times10^{-13}$)等化合物溶度积相关数据，可推测铬酸根离子在初始状态时大量存在，与游离态铅离子形成铬酸铅沉淀，即新生成的针状物质铬铅矿。天然黄铁矿中有部分铅以元素替代形式存在，在溶液环境中会释放部分铅等元素，本文实验发现铅、铬在一定条件下能够以共沉淀的方式形成较为稳定的矿物质铬铅矿，使得在利用天然黄铁矿处理 Cr(Ⅵ)废水的同时，也能够去除部分释放并以游离态存在于溶液中的铅元素，这对于后续利用天然矿物还原 Cr(Ⅵ)并固定产物从而高效去除污染具有重要意义。

3 结论

(1) 实验选取的天然含铅黄铁矿对含 Cr(Ⅵ)废水具有较好的处理效果，在 Cr(Ⅵ)的初始浓度为 50 mg/L、黄铁矿添加量为 10 g/L、粒径范围 200~300 目、温度 25℃ 的条件下，12 h 平衡状态下对 Cr(Ⅵ)去除率约为 99%。

(2) 黄铁矿颗粒粒径减小，反应接触位点多，对 Cr(Ⅵ)去除率与最终效果都有较大提升。但当黄铁矿粒径小于 300 目，再减小粒径，去除率增幅不大，矿物加工成本增大；当反应环境为酸性时，处理效果较好，当溶液 pH 值增大，黄铁矿去除效果变差。在实际的处理废水工业化过程中，应当结合生产与工艺要求，综合考量各反应条件。

(3) 所选样品 HSP 在长时间反应下，具有较好处理能力。黄铁矿在溶液中释放的铅与铬酸根离子在一定条件下可以形成较为稳定的铬铅矿，这对于利用天然矿物还原 Cr(Ⅵ)以及利用次生矿物固定还原产物等解决环境污染具有重要意义。

References

Anderson N J, Bolto B A and Pawlowski L. 1984. A method for chromate removal from cooling tower blowdown water[J]. Nuclear and Chemical Waste Management, 5(2): 125~129.

Chen S. 2014. The Application of Pyrite in Environmental Purification [J]. Journal of the Graduates Sun Yat-Sen University(Natural Sciences Medicine), 48(1): 396~405.

Cheng Yue, Li Yong and Yu Shuzhen. 2017. Study on the treatment of chromium-containing wastewater by nano-zero valent iron buried in diatom mud[J]. Journal of Environmental Science, 37(5): 1 780~1 786(in Chinese with English abstract).

Desjardin V. 2003. Utilisation of supernatants of pure cultures of streptomyces thermoscarboxydus NH50 to reduce chromium toxicity and mobility in contaminated soils[J]. Water, Air, and Soil Pollution:

www.yskw.ac.cn

Focus, 3(3): 153~160.

Ding Qingwei, Qin Yingying and Luo Xueqiang. 2020. In situ fixation of chromium in soil and groundwater by nano-natural pyrite[J]. Journal of Environmental Engineering, 14(9): 8(in Chinese with English abstract).

Doyle C S, Kendelewicz T, Bostick B C, *et al*. 2004. Soft X-ray spectroscopic studies of the reaction of fractured pyrite surfaces with Cr(Ⅵ)-containing aqueous solutions[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 68(21): 4 287~4 299.

Goulhen F, Gloter A, Guyot F, *et al*. 2006. Cr(Ⅵ) detoxification by desulfovibrio vulgaris strain hildenborough: Microbe-metal interactions studies[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 71(6): 892~897.

Hu Fuxin and Yang Xingkun. 2002. Research on modified bentonite and its application in the treatment of chromium-containing wastewater [J]. Non-metallic Minerals, 21(1): 46~47(in Chinese with English abstract).

Ji Xiang, Ding Hongrui, Li Yanzhang, *et al*. 2021. Magnetite synergistically enhanced magnetopyreneite removal of Cr(Ⅵ) from water bodies[J]. Acta Mineralogica Sinica, 41(2): 120~126(in Chinese with English abstract).

Jing Xuesen, Yang Yati and Cai Mulin. 2007. Leaching mechanism of Cr(Ⅵ) in saline solution in chromium slag[J]. Journal of Northwest A&F University (Natural Science Edition), 35(8): 151~154(in Chinese).

Kota J and Stasicka Z. 2000. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation[J]. Environmental Pollution, 107(3): 263~283.

Lan Y. 2007. Study on the reduction of Cr^{6+} by pyrite[J]. Journal of Nanjing Agricultural Universty, 1: 116~119.

Li Y, Liang J, Yang Z, *et al*. 2019. Reduction and immobilization of hexavalent chromium in chromite ore processing residue using amorphous FeS_2[J]. Science of the Total Environment, 658: 315~323.

Li Zengxin, Duan Chunsheng, Wang Tong, *et al*. 2006. Cr(Ⅵ) in natural zeolite-loaded chitosan removal wastewater [J]. Non-metallic Minerals, 29(4): 49~52(in Chinese with English abstract).

Liu Y, Xiao W, Wang J, *et al*. 2016. Optimized Synthesis of FeS nanoparticles with a high Cr(Ⅵ) removal capability[J]. Journal of Nanomaterials, 1: 1~9.

Lu Anhuai. 2001. Basic properties of environmental mineral materials-Natural self-purification function of inorganic minerals [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 20(4): 371~381(in Chinese with English abstract).

Lu A H, Zhong S, Chen J, *et al*. 2006. Removal of Cr(Ⅵ) and Cr(Ⅲ) from aqueous solutions and industrial wastewaters by natural clinopyrrhotite[J]. Environmental Science & Technology, 40(9): 3 064~3 069.

Sarangi A and Krishnan C. 2008. Comparison of in vitro Cr(Ⅵ) reduction by CFEs of chromate resistant bacteria isolated from chromate contaminated soil[J]. Bioresource Technology, 99(10): 4 130~4 137.

Shi Junxian, Lu Anhuai and Lu Xiaoying. 1999. Experimental study on the treatment of chromium(Ⅵ)-containing wastewater by natural state and heatmodified pyrite[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 4(4): 20~23(in Chinese with English abstract).

Sun Jiashou, Liu Yu, Bao Shicong, *et al*. 2000. Study on mineral adsorption characteristics of cross-linked clay (Ⅶ)-adsorption of chromium in wastewater by aluminum zirconium cross-bentonite [J]. Journal of Wuhan Institute of Chemical Technology, 22(4): 37~38(in Chinese with English abstract).

Van Nooten T, Lieben F, Dries J, *et al*. 2007. Impact of microbial activities on the mineralogy and performance of column-scale permeable reactive iron barriers operated under two different redox conditions [J]. Environmental Science & Technology, 41(16): 5 724~5 730.

Wan Jingjing, Guo Chuling, Tu Zhihong, *et al*. 2016. Adsorption and removal of hexavalent chromium in water by pyrite[J]. Chemical Industry and Environmental Protection, 36(5): 506~510(in Chinese with English abstract).

Weng Guojian, Li Xiangqi, Tang Deping, *et al*. 2003. Application of aluminum zirconium pillar montmorillonite treatment of Cr(Ⅵ) wastewater[J]. Journal of Fuzhou University(Natural Science Edition), 31(1): 116~119(in Chinese with English abstract).

Zhang Ronghai and Wang Yuqing. 2005. An example of treating electroplating wastewater by cation exchange process[J]. Pollution Prevention and Control Technology, 18(4): 2(in Chinese with English abstract).

Zhang Zhongcheng and Wang Xindong. 2001. Preparation of lead chromate using chromium slag[J]. Journal of Shandong University (Engineering Edition), 31(6): 554~557(in Chinese with English abstract).

Zhao Senlin. 2009. Research and application status of mineral materials used in chromium-containing wastewater treatment[J]. Mining Ma-

www.yskw.ac.cn

chinery, 1(4): 5~8(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

成 岳, 李 泳, 余淑贞. 2017. 硅藻泥包埋纳米零价铁处理含铬废水的研究[J]. 环境科学学报, 37(5): 1 780~1 786.

丁庆伟, 秦莹莹, 罗学强. 2020. 纳米天然黄铁矿对土壤和地下水中铬的原位固定技术[J]. 环境工程学报, 14(9): 8.

胡付欣, 杨性坤. 2002. 改性膨润土及其在含铬废水处理中的应用研究[J]. 非金属矿, 21(1): 46~47.

姬 翔, 丁竑瑞, 黎晏彰, 等. 2021. 磁铁矿协同增强磁黄铁矿去除水体中 Cr(Ⅵ)[J]. 矿物学报, 41(2): 120~126.

景学森, 杨亚提, 蔡木林. 2007. 铬渣中 Cr(Ⅵ)在盐溶液中的浸出机理[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 35(8): 151~154.

李增新, 段春生, 王 彤, 等. 2006. 天然沸石负载壳聚糖去除废水中 Cr(Ⅵ)研究[J]. 非金属矿, 29(4): 49~52.

鲁安怀. 2001. 环境矿物材料基本性能——无机界矿物天然自净化功能[J]. 岩石矿物学杂志, 20(4): 371~381.

石俊仙, 鲁安怀, 卢晓英. 1999. 自然状态与加热改性的黄铁矿处理含铬(Ⅵ)废水的实验研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 4(4): 20~23.

孙家寿, 刘 羽, 鲍世聪, 等. 2000. 交联粘土矿物吸附特性研究(Ⅶ)——铝锆交联膨润土对废水中铬的吸附[J]. 武汉化工学院学报, 22(4): 37~38.

万晶晶, 郭楚玲, 涂志红, 等. 2016. 黄铁矿对水中六价铬的吸附去除[J]. 化工环保, 36(5): 506~510.

翁国坚, 李湘祁, 汤德平, 等. 2003. 铝锆柱撑蒙脱石处理 Cr(Ⅵ)废水的应用研究[J]. 福州大学学报(自然科学版), 31(1): 116~119.

张荣海, 王玉清. 2005. 以阳离子交换工艺处理电镀废水的实例[J]. 污染防治技术, 18(4): 2.

张忠诚, 王信东. 2001. 利用铬渣制备铬酸铅的研究[J]. 山东大学学报(工学版), 31(6): 554~557.

赵森林. 2009. 含铬废水处理采用的矿物材料研究与应用现状[J]. 矿山机械, 1(4): 5~8.

www.yskw.ac.cn