

## 磷灰石及其对水溶液中 $\text{Cd}^{2+}$ 离子的固定作用\*

胥焕岩, 刘羽, 石和彬

(武汉化工学院材料工程系, 湖北武汉, 430073)

**摘要:**综述了磷灰石在固定水溶性镉离子方面的应用,讨论了固定作用的影响因素,如磷灰石的结晶化学性质、pH值、温度、磷灰石用量、作用时间及溶液中杂质离子成分,同时,还介绍了固定作用机理,包括吸附作用、溶解沉淀作用和表面络合作用。

**关键词:**磷灰石;固定作用;镉离子

**中图分类号:**X703. + 5 **文献标识码:**A **文章编号:**1001 - 0076(2000)04 - 0021 - 06

### Immobilization of Apatite on $\text{Cd}^{2+}$ in Solution

XU Huan - yan, LIU Yu, SHI He - bin

(Wuhan Institute of Chemical Technology, Wuhan, Hubei Province, China, 430073)

**Abstract:** The immobilization of apatite on  $\text{Cd}^{2+}$  was reviewed. The controlling factors to the immobilization, such as the crystal - chemical properties of apatite, pH, temperature, the amount of sample, action time and the impurity ion content in the solution was discussed. The mechanism for the immobilization including adsorption, dissolution - precipitation, surface - complexation was commented.

**Key words:** apatite, immobilization, cadmium ion

铅、镉都是危害人体健康的有毒性重金属离子,治理含铅、镉工业废水的传统方法是采用阴、阳离子交换树脂<sup>[1,2]</sup>。自从日本的铃木乔等人发现合成的羟基磷灰石对水溶液中的金属离子尤其是铅离子具有选择性吸收作用以来<sup>[2]</sup>,人们开始对这种廉价的治理含毒性重金属离子工业废水的方法产生浓厚的兴趣,不断地对磷灰石固定重金属离子的行为及机理作深入的探讨,它已成为采用地质技术控制水污染的环境工程新课题<sup>[3]</sup>。磷灰石是最常见的磷酸盐矿物,它形成于各种地质作用中。天然磷灰石(Nap)中大部分为含结构碳酸根的氟磷灰石(Fap),未经改性的

Nap对重金属离子的吸附效果很差;人工合成的羟基磷灰石(Hap)对重金属离子具有良好的选择吸附性,其选择吸附顺序为: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} \approx \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Hg}^{2+}$ <sup>[4]</sup>。目前,采用Hap固定水溶性 $\text{Pb}^{2+}$ 的技术已基本成熟,并提出了相关的理论和模型,去除率已接近100%,但对 $\text{Cd}^{2+}$ 的固定效果较差,仅为40%左右<sup>[5]</sup>。而镉被认为是重金属中毒性最大的,它对环境的污染特点是污染积累,可以从消化系统、呼吸系统、肾脏等侵入人体,慢慢地引起肾、肠和骨骼的病变<sup>[1]</sup>。因此,磷灰石固定镉的行为、机理和相关理论以及何种类质同象的磷灰石对镉具有更好的选择

\* 收稿日期:2000 - 04 - 17

作者简介:胥焕岩(1975 - ),男,矿物加工工程专业在读硕士研究生,主要从事环境矿物功能材料研究。

吸附性将会成为进一步关注的焦点。

## 1 磷灰石的结晶化学特征

在矿物材料中,组成决定结构,结构影响性质,三者是相辅相成的。反过来,也可以根据所要求的性质来寻找适当的组成成分,使其具有某种结构。为了进一步深入探讨磷灰石去除水溶液中重金属离子的理论,对磷灰石的基本结晶化学特征的掌握是必不可少的。

### 1.1 磷灰石的化学组成与晶体结构

#### 1.1.1 化学组成

磷灰石作为一族矿物,其通式为  $A_{10}[XO_4]_6Z_2$ , 其中 A 为二价阳离子并以钙为主,其次为铅,有时有钾、钠、钍、锶、锰等。络阴离子  $[XO_4]$  主要是  $[PO_4]$ , 也可被  $[SiO_4]$ 、 $[SO_4]$ 、 $[AsO_4]$ 、 $[VO_4]$ 、 $[CO_3]$  等替代。Z 为附加阴离子,可以是 Cl、F、OH 等。本族矿物由于阳离子 Ca 的两种不同位置以及络阴离子和附加阴离子的多种取代,使阴、阳离子类质同象成分较多,且性质多有不同<sup>[6]</sup>。天然磷灰石中以氟磷灰石  $[Ca_{10}(PO_4)_6F_2]$  居多,含有  $[CO_3]$  的羟基磷灰石  $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2, Hap]$  则是脊椎动物的牙齿和骨骼的重要组成成分<sup>[7]</sup>。

#### 1.1.2 晶体结构<sup>[6]</sup>

磷灰石属六方晶系,空间群为  $C_{6h}^2P6_3/m$ ,  $a = 9.38 \sim 9.43 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.86 \sim 6.88 \text{ \AA}$ ,  $Z = 2$ 。Ca 有两种位置, Ca(I) 配位数为 9, Ca(II) 配位数为 7,  $Ca(I) : Ca(II) = 2 : 3$ , Ca(I) 位于上下两层的六个  $[PO_4]$  四面体之间,与这六个  $[PO_4]$  四面体中的九个角顶上的 O 连接,其中三个 O 距离较远,这种连接使整个结构形成平行 c 轴的通道,附加阴离子充填在通道中,与其上下两层的六个 Ca 组成 F-Ca<sub>6</sub>(或 OH-Ca<sub>6</sub>)八面体,配位八面体上的 Ca 即为 Ca(II),它与周围的四个  $[PO_4]$  四面体中的六个 O 及 F(或 Cl、OH)相连接。

## 1.2 磷灰石中的离子取代

### 1.2.1 附加阴离子的取代

附加阴离子 F、Cl、OH 分布于磷灰石的结构通道之中, F 位于通道的法平面上,而 OH 和 Cl 离子可位于法平面的上方,也可在法平面的下方,距该面的距离分别为  $0.35 \text{ \AA}$  和  $1.20 \text{ \AA}$ <sup>[8]</sup>, 如果 OH 或 Cl 离子取代 F 离子,则会引起晶胞在 x 轴方向的膨胀和 c 轴方向的收缩。这种附加阴离子在通道中位置上的差别对 P-O 键的平均键角和键长的影响是很小的,然而,刘羽等人在磷灰石的结晶化学研究中发现:当  $[PO_4]$  部分被  $[SiO_4]$ 、 $[SO_4]$ 、 $[CO_3]$  取代时,  $[PO_4]$  四面体的变形程度有一定的增加<sup>[9]</sup>。在随后的工作中,他们进一步地证实了,络阴离子四面体与附加阴离子之间存在着复杂的相互作用,附加阴离子位置的变化增加了四面体的畸变,这种畸变包括 TAV 值(tetrahedralanglevariation)的变化和 QE 值(quadraticelongation)的变化,同时也引起了喇曼光谱和红外光谱的变化(如振动频率的变化、简并分裂等)<sup>[10]</sup>。由此可见,附加阴离子间相互替换对磷灰石内部的微观结构确实是存在一定的影响,随着络阴离子和阳离子的不同,这种影响作用的大小也有相应的变化。

### 1.2.2 络阴离子的取代

在磷灰石中,  $[CO_3]$  取代  $[PO_4]$  形成结构碳酸根,这一点已被广大学者所接受,但  $[CO_3]$  取代  $[PO_4]$  的机理却存在着争议<sup>[9]</sup>。三角体的  $[CO_3]$  取代四面体的  $[PO_4]$  所引起的结构的变化,以及电价平衡的维持都无从解释。有人认为  $PO_4^{3-}$  是被  $[CO_3]F^{3-}$  取代,在  $[CO_3]F$  四面体中, C 位于四面体中心,被角顶上的三个 O 和一个 F 包围,从电价平衡角度看,这种假说也是有道理的,但此假说缺乏谱学证据的直接支持。Regnier 等人针对这种假说对含  $CO_3^{2-}$  磷灰石进行了红外光谱、核磁共振、量子计算等方面的研究,指出

$\text{CO}_3\text{F}^{3-}$  在磷灰石结构中是不稳定的,向这种假说提出了有力的挑战<sup>[11]</sup>。同时他们还认为,在含  $\text{CO}_3^{2-}$  的氟磷灰石中非化学计量的 F 与结构中的  $\text{CO}_3^{2-}$  存在着某种确定的关系<sup>[12]</sup>。Schuffert 等人<sup>[13]</sup>在用 X 射线衍射仪 (XRD) 研究人工合成碳氟磷灰石时发现,天然碳氟磷灰石中  $\text{CO}_3^{2-}$  的质量百分数与其衍射角的关系式为:  $y = 10.643x^2 - 52.512x + 56.986$ , 其中  $y \equiv \text{CO}_3^{2-}$  wt.%,  $x \equiv \Delta 2\theta_{(004)-(410)}$  误差仅为  $\pm 0.61$  wt. %。

$\text{SiO}_4^{4-}$  取代  $\text{PO}_4^{3-}$  的同时伴随着阳离子的取代或多种络阴离子的取代,这是因为  $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{SiO}_4^{4-}$  具有相同的四面体结构,在取代时结构不会出现本质性的变化,而只需考虑如何维持它们的电价平衡,如  $\text{REE}^{3+} + \text{SiO}_4^{4-} = \text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-}$ ;  $\text{SO}_4^{2-} + \text{SiO}_4^{4-} = \text{PO}_4^{3-} + \text{PO}_4^{3-}$ ;  $\text{SiO}_4^{4-} + \text{CO}_3^{2-} = \text{PO}_4^{3-} + \text{PO}_4^{3-}$  等,这已得到刘羽等人的证实,他们还 对磷灰石中  $[\text{SiO}_4]$ 、 $[\text{SO}_4]$ 、 $[\text{CO}_3]$  的谱学特征进行了系统的研究<sup>[9,14]</sup>。在  $\text{SiO}_4^{4-}$  取代  $\text{PO}_4^{3-}$  机理研究方面,国内尚未发现文献报道。

## 2 磷灰石对溶液中 $\text{Cd}^{2+}$ 的固定作用

### 2.1 对水溶液中 $\text{Cd}^{2+}$ 的固定作用

羟基磷灰石对水溶液中  $\text{Pb}^{2+}$  的固定作用在几分钟之内就有显著的效果,整个过程一般在 2~4h 接近平衡<sup>[3]</sup>,使用不同方法合成的 Hap 对铅离子的固定效果有较大差别。水热法合成的 Hap 对铅离子的去除比(每摩尔磷灰石除去铅离子量)可达  $558\text{m}\cdot\text{mol}/\text{mol}$ <sup>[15]</sup>,而溶胶-凝胶法合成的 Hap 去除比高达  $1940\text{m}\cdot\text{mol}/\text{mol}$ <sup>[2]</sup>。大部分天然磷灰石是含结构碳酸根的氟磷灰石(Fap),未经处理的 Nap 对水溶液中  $\text{Pb}^{2+}$  的去除比与 Hap 相比一般要低一个数量级<sup>[3,16]</sup>,而经过改性的 Nap 对水溶液中  $\text{Pb}^{2+}$  的去除效果可以超过

水热法合成的 Hap 而接近溶胶-凝胶法合成的 Hap。对于初始铅离子质量浓度在  $1000\text{mg}/\text{l}$  以下的水溶液,选择适当的用量和作用时间,Hap 可以使水溶液中  $\text{Pb}^{2+}$  的质量浓度降至废水排放标准(GB8978-88)  $1\text{mg}/\text{l}$  以下,甚至可以达到饮用水标准(GB5749-85)  $0.05\text{mg}/\text{l}$  以下<sup>[3]</sup>。

羟基磷灰石对水溶液中  $\text{Cd}^{2+}$  的固定作用与对  $\text{Pb}^{2+}$  的固定作用相比,效果一般。合成 Hap 的方法不同, $\text{Cd}^{2+}$  溶液的初始浓度不同,则固定作用达到平衡的时间也不同。采用商业合成 Hap (from Merk, catalog No2196),  $\text{Cd}^{2+}$  溶液的初始浓度为  $10\text{mg}/\text{L}$  时,只需 300s 即可达到平衡<sup>[17]</sup>,而采用商业合成 Hap (from Bio-Rad, HTP),  $\text{Cd}^{2+}$  溶液的初始浓度为  $2.5 \times 10^{-3}\text{M}$  (约  $281\text{mg}/\text{L}$ ) 时,217h 后固定作用尚未达到平衡<sup>[18]</sup>,可见 Hap 对含  $\text{Cd}^{2+}$  稀溶液的去除速度要快。Hap 对  $\text{Cd}^{2+}$  的去除比为  $217\text{m}\cdot\text{mol}/\text{mol}$ <sup>[17]</sup>,含有结构碳酸根的 Nap (分子式:  $\text{Ca}_{9.53}\text{Na}_{0.34}\text{Mg}_{0.13}(\text{PO}_4)_{4.77}(\text{CO}_3)_{1.23}\text{F}_{2.49}$ ) 对  $\text{Cd}^{2+}$  的去除比为  $314\text{m}\cdot\text{mol}/\text{mol}$ <sup>[19]</sup>,而经过改性的 Hap 对  $\text{Cd}^{2+}$  的去除比却大大提高,含结构铅离子的磷铅石对  $\text{Cd}^{2+}$  的去除比可达  $490\text{m}\cdot\text{mol}/\text{mol}$ ,合成的碳磷灰石对  $\text{Cd}^{2+}$  的去除比高达  $603\text{m}\cdot\text{mol}/\text{mol}$ <sup>[17]</sup>。从中可以看出磷灰石对  $\text{Cd}^{2+}$  的去除比与磷灰石中的结构碳酸根之间存在着密切的关联。我国 GBJ-73 工业企业卫生设计标准规定:含镉废水最高排放浓度为  $0.1\text{mg}/\text{l}$  (GB8978-88),饮用水含镉量不得高于  $0.01\text{mg}/\text{l}$  (GB5749-85)<sup>[1]</sup>,目前而言,磷灰石对  $\text{Cd}^{2+}$  的去除效果尚未达到这一标准,还需要不断地探索下去。此外,在吸附有  $\text{Cd}^{2+}$  磷灰石的脱附试验中发现, $\text{Cd}^{2+}$  的脱附率很大,且与 pH 值呈负相关性,pH=3 时,脱附率为 23%,pH=12 时,脱附率为 0.1%<sup>[19]</sup>。而且在不同的脱附介质中  $\text{Cd}^{2+}$  的脱附率也不同,在 KCl、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$  溶液中, $\text{Cd}^{2+}$  的脱附率分别为 1.2%、

22.4% 和 69.4%<sup>[18]</sup>, 这就要求我们在含 Cd<sup>2+</sup> 废水处理工艺中, 一定要妥善处理固定 Cd<sup>2+</sup> 后的磷灰石残渣, 以免造成二次污染。

### 2.2 磷灰石固定水溶液中 Cd<sup>2+</sup> 的作用机理

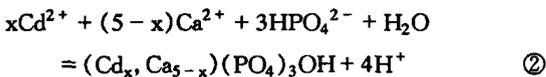
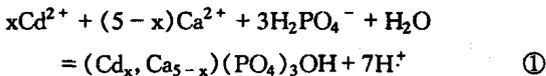
磷灰石固定水溶液中 Pb<sup>2+</sup> 作用过程机理的解释主要有<sup>[3,16,20~22]</sup>: 表面吸附、离子交换、溶解沉淀作用。而对于磷灰石固定水溶液中 Cd<sup>2+</sup> 的作用机理, 学者们更倾向于这样一种认识: 主要的吸附机理是表面络合与共沉淀作用, 离子交换与固体扩散可能对整个吸附过程有所贡献<sup>[17~19,23]</sup>。

#### 2.2.1 离子吸附与离子交换

这一点得到了许多证据的支持。一方面, 磷灰石 c 轴方向存在结构通道, 且磷灰石对 Cd<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup> 的吸附许多情况下符合 Langmuir 等温吸附模型。同时还发现有些 Nap 中含有结构铅离子<sup>[24]</sup>, 在人工合成的羟基磷灰石中, Cd<sup>2+</sup> 也进入到 Ca(I)、Ca(II) 的位置, 形成结构镉离子<sup>[25]</sup>。另一方面, Cd<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup> 的离子半径与 Ca<sup>2+</sup> 的离子半径近似于相等<sup>[17,26]</sup>, 并且溶液中溶出的阳离子数(摩尔数)与被除去的 Cd<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup> 离子数(摩尔数)之比接近于 1:1, 相当于离子交换过程, 为离子交换机理提供了依据。

#### 2.2.2 溶解沉淀作用

磷灰石固定 Cd<sup>2+</sup> 的溶解沉淀过程相对于 Pb<sup>2+</sup> 的要复杂些, 至今尚无定论。Xu 等人在研究商业合成羟基磷灰石对 Cd<sup>2+</sup> 的固定机理时提出, Cd<sup>2+</sup> 与 Ca<sup>2+</sup> 之间存在共沉淀作用, 化学反应式为:

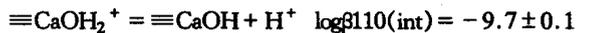


在 pH=5.62~6.24 时, Cd<sup>2+</sup> 的沉淀以反应式①为主导, pH≥6.99 时, Cd<sup>2+</sup> 的沉淀以反应式②为主导, 这一共沉淀化学反应式的提出与此过程中的试验现象非常吻合。但令人

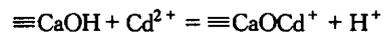
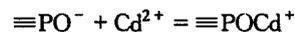
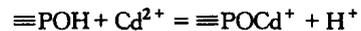
遗憾的是: 固定 Cd<sup>2+</sup> 后的 Hap, 在用 XRD、SEM、IR 等分析手段进行分析时, 都未发现新的固相生成, 可能是的确没有新相生成, 也可能是有新相生成, 但用这些分析手段检测不出来<sup>[18]</sup>; Chen 等人在用 Nap (Ca<sub>9.53</sub>Na<sub>0.34</sub>Mg<sub>0.13</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4.77</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>1.23</sub>F<sub>2.49</sub>) 固定 Cd<sup>2+</sup> 时, 通过 XRD 谱图发现在 Nap 表面有 CdCO<sub>3</sub> 生成, 反应式为: Cd<sup>2+</sup> + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> = CdCO<sub>3</sub> + H<sup>+</sup>, 但是在 XRD 谱图中只能分辨出 CdCO<sub>3</sub> 的一个特征峰, 且其强度很小, 这说明只有很少量的 CdCO<sub>3</sub> 生成, 同时扫描电镜(SEM)照片也证实了这一点<sup>[19]</sup>; Jeanjean 等人在用三种不同的羟基磷灰石 Hap (Ca<sub>9.8</sub>Na<sub>0.06</sub>-HA)、Hap(Ca<sub>9.1</sub>Na<sub>0.5</sub>-HA)和 Hap(Ca<sub>8.6</sub>Na<sub>0.3</sub>-HA)作对比试验时发现, 在 pH=2~4 范围内, 阳离子空位率较高的 Hap (Ca<sub>8.6</sub>Na<sub>0.3</sub>-HA)在固定 Cd<sup>2+</sup> 时有大量的 Cd<sub>5</sub>H<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O 生成<sup>[27]</sup>, 反应式如何不详。

#### 2.2.3 表面络合作用

Wu 等人对氟磷灰石(Fap)的表面脱氢进行了系统的研究, 并提出了脱氢过程的化学反应式<sup>[28]</sup>:



Cd<sup>2+</sup> 与磷灰石表面的官能团进行络合, 形成表面络合作用, 化学式为<sup>[18]</sup>:



这一机理的提出也与试验现象吻合。

### 3 磷灰石固定 Cd<sup>2+</sup> 的影响因素

#### 3.1 磷灰石的结晶化学特征

在固定水溶性 Cd<sup>2+</sup> 时, Cd<sup>2+</sup> 不会进入到 Ca(I) 的位置, 即使这个位置有空位存在。Cd<sup>2+</sup> 通常进入到 Ca(II) 位置, 试验表明阳离子空位率高的钙羟基磷灰石(Ca<sub>8.6</sub>Na<sub>0.3</sub>

-HA)可以增大  $\text{Cd}^{2+}$  的固定量,这种作用主要是通过溶解-沉淀实现的<sup>[27]</sup>。当用钠钙磷灰石固定  $\text{Cd}^{2+}$  时,发现被固定的  $\text{Cd}^{2+}$  量(摩尔数)与磷灰石中释放出的( $\text{Ca}^{2+} + \text{Na}^+$ )量(摩尔数)之比接近于 1<sup>[5]</sup>。此外<sup>[29]</sup>,硅磷灰石(Si-Ap)对  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  离子具有良好的选择吸附性,且在水溶液中有杀菌功效。

### 3.2 pH 值

pH 值是磷灰石固定  $\text{Cd}^{2+}$  的一个重要而又复杂的影响因素,在不同的 pH 值范围内表现出不同的特征。当初始 pH 值为 4 时,随着 pH 值的增加,钙羟基磷灰石对  $\text{Cd}^{2+}$  的固定量略有增加,呈正相关性,且不受羟基磷灰石结晶化学性质的影响。pH 值在 2~4 之间时,阳离子空位率高的钙羟基磷灰石( $\text{Ca}_{8.6}\text{Na}_{0.3} - \text{HA}$ )对  $\text{Cd}^{2+}$  的固定量(1.8 mol/mol)要大于空位率低的钙羟基磷灰石对  $\text{Cd}^{2+}$  的固定量(0.6 mol/mol)。pH 值小于 2 时,两者又无明显差别<sup>[27]</sup>。

### 3.3 温度

磷灰石对水溶液中  $\text{Cd}^{2+}$  的去除比与温度呈正相关性。

## 4 结束语

磷灰石固定铅离子的技术已基本成熟,而固定镉离子的技术有待于进一步的发展,去除率的提高、去除方法和去除机理的研究还需要不断的探索。现提出几点拙见:

(1)从羟基磷灰石对水溶液中  $\text{Cd}^{2+}$  的固定效果和固定有  $\text{Cd}^{2+}$  羟基磷灰石的脱附率等角度来看,羟基磷灰石不是最佳的磷灰石种,可以试一试硅磷灰石、镁磷灰石等。

(2)Hap 对重金属离子具有选择吸附性, $\text{Pb}^{2+}$  的选择性最优,且其技术已基本成熟,可以考虑在固定  $\text{Cd}^{2+}$  时,先以  $\text{Pb}^{2+}$  除  $\text{Cd}^{2+}$ ,然后再用 Hap 来固定  $\text{Pb}^{2+}$ ;采取一种间接的方法。

(3)寻找并合成某种类质同象的磷灰石,  
万方数据

使其在水溶液中的溶解度大,而沉淀形成的 Cd-ap 溶解度非常小,或者使其对  $\text{Cd}^{2+}$  具有良好的选择吸附性。

### 参考文献:

- [1] 车荣誉. 离子交换法在治理含镉废水中的应用[J]. 离子交换与吸附, 1993, 9(3): 276~282.
- [2] 胡文云. 磷灰石吸附水溶液中铅离子的研究: [D]. 武汉: 武汉化工学院材料工程系, 1996.
- [3] 石和彬, 刘羽, 罗惠华, 钟康年. 磷灰石固定水性铅离子研究进展[J]. 地质科技情报, 1999, 18(2): 73~76.
- [4] 王方等编译. 当代离子交换技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 1992.
- [5] Jeanjean J, Vincent U, and Fedoroff M. Structure modification of calcium hydroxyapatite induced by sorption of cadmium ions[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1994, 108: 68~72.
- [6] 王濮, 潘兆槽, 翁玲宝, 等. 系统矿物学(下册)[M]. 北京: 地质出版社, 1987. 168~169.
- [11] Atsuo Ito, Satoshi Nakamura, Hideki Aoki et al. Hydrothermal growth of carbonate-containing hydroxyapatite single crystals[J]. Journal of Crystal Growth, 1996, 163: 1311~1317.
- [8] Hughes J. M., Cameron M. and Crowley K. D. Structure variations in natural F, OH, and Cl apatites[J]. American Mineralogist, 1989, 74: 870~876.
- [9] Liu Yu and Comodi P. Some aspects of the crystal-chemistry of apatites[J]. Mineralogical Magazine, 1993, 57: 709~719.
- [10] Liu Yu, Comodi P and Sassi P. Vibrational spectroscopic investigation of phosphate tetrahedron in Fluor-, Hydroxy-, and Chlorapatite[J]. N. Jb. Miner. Abh., 1998, 174: 211~222.
- [11] Regnier P, Lasaga A. C and Berner R. A. Mechanism of  $\text{CO}_3^{2-}$  substitution in carbonate-fluorapatite: Evidence from FTIR spectroscopy,  $^{13}\text{C}$ -NMR, and quantum mechanical calculations[J]. American Mineralogist, 1994, 79: 809~818.
- [12] Regnier P and Berner R. A. Mechanism of  $\text{CO}_3^{2-}$  substitution in carbonate-fluorapatite: Evidence from FTIR spectroscopy,  $^{13}\text{C}$ -

- NMR, and quantum mechanical calculations—Reply to Nathan [J]. *American Mineralogist*, 1996, 18:515.
- [13] Schuffert J. D, Kastner M, Emanuele G et al. Carbonate-ion substitution in francolite: A new equation[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1990, 54:2323~2328.
- [14] 刘羽. 磷灰石结构中 $[\text{SiO}_4]$ 、 $[\text{SO}_4]$ 四面体的喇曼谱学特点[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 1999, 18(4):241~243.
- [15] 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的研究[J]. *武汉化工学院学报*, 1998, 20(1):39~42.
- [16] Ma Qiying, Traina S. J, Logan T. J et al. In situ lead immobilization by apatite[J]. *Environmental Science and Technology*, 1993, 27:1803~1818.
- [17] Mandjiny S., Ionbonlis A. I. and Matis K. A. Removal of cadmium from dilute solutions by hydroxyapatite I. Sorption studies[J]. *Separation Science and Technology*, 1995, 30(15):2963~2978.
- [18] Xu Yuping and Schwartz W. Franklin. Sorption of  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  on hydroxyapatite surface[J]. *Environmental Science and Technology*, 1994, 28:1472~1480.
- [19] Chen Xiaobing, Wright V. Judith, Lona L. James et al. Evaluation of heavy metal remediation using mineral apatite[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1997, 98:57~58.
- [20] Suzuki T, Ishigaki K, and Miyske M. Synthetic hydroxyapatite as inorganic cation exchanger: (3) exchange characteristics of lead ion ( $\text{Pb}^{2+}$ ) [J]. *Journal of the Chemical Society Faraday Transaction*. 1984, 80:3157~3165.
- [21] Miyake M, Ishigaki K, and Suzuki T. Structure refinements of  $\text{Pb}^{2+}$  ion-exchanged apatites by X-ray powder pattern-fitting[J]. *Journal of Solid Chemistry*, 1986, 61:230~235.
- [22] Ma Qiying, Logan T. J, and Traina S. J. Lead immobilization from aqueous solutions and contaminated soils using phosphate rocks[J]. *Environmental Science and Technology*, 1995, 29:1118~1126.
- [23] Jeanjean J., Fedoroff M., Faverjon F. et al. Influence of pH on the sorption of cadmium ions on calcium hydroxyapatite[J]. *Journal of Materials Science*, 1996, 31:6156~6160.
- [24] Livinstone A. An apatite high in lead from Wanlockhead, Strathclyde Pregion[J]. *Mineralogical Magazine*, 1994, 58:159~163.
- [25] Hata By M., Okada K. and Zwaz S. Cadmium hydroxyapatite[J]. *Acta Crystallographic*, 1978, B34:3062~3064.
- [26] Takeuchi Y. and Arai H. Removal of coexisting  $\text{Pb}^{2+}$   $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  ions from water by addition of hydroxy-apatite powder [J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1990, 23(1):75~80.
- [27] Jeanjean J, Mcgrellis S, Rouchaud J. C. et al. A crystallographic study of the sorption of cadmium on calcium hydroxyapatite: Incidence of cationic vacancies[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1996, 126:195~201.
- [28] Wu Liuming, Forsling Wills and Schindler W. Paul. Surface complexation of calcium minerals in aqueous solution 1. surface protonation at fluorapatite-water interfaces[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1991, 147(1):178~185.
- [29] Suzuki T. and Sugiyama K. Application of structure modified hydroxyapatite(HAP) to disinfectants [J]. *Chemical Abstract*, 1995, 123:309915y.