

环境矿物材料治理镉(Cd^{2+})污染研究进展

商 平, 王丽娜

(天津科技大学 海洋科学与工程学院, 天津 300222)

摘要: 近年来, 环境矿物材料以其经济、有效、无二次污染等特点, 在重金属废水处理和土壤修复方面显示出了众多优势, 可替代传统的镉污染处理方法。本文综述了国内外环境矿物材料在处理镉污染方面的研究进展, 并对今后应用环境矿物材料治理镉污染提出了一些建议。

关键词: 环境矿物材料; 镉污染; 吸附; 去除率

中图分类号: P579; X592

文献标识码: A

文章编号: 1000- 6524 (2005) 06- 0681- 05

The advances in applying environmental mineral materials to cadmium pollution treatment

SHANG Ping and WANG Li-na

(Department of Environmental Engineering, School of Marine Science and Technology, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300222, China)

Abstract: Being economical, effective and free from secondary pollution, environment mineral materials have increasingly shown their superiority in the treatment of wastewater containing heavy metals and the soil remediation. They can therefore replace the traditional means. In this paper, the advances in applying environmental mineral materials to tackling cadmium pollution are reviewed, with a discussion on the future application prospects in this aspect.

Key words: environment mineral material; cadmium pollution; adsorption; removal rate

1 概述

目前, 镉(Cd)与汞(Hg)、铅(Pb)、滴滴涕(DDT)、多氯联苯(PCB)并称为对环境污染最危险的5种污染物(汪政富等, 1996)。镉可经消化道或呼吸道进入人体, 对骨骼、肾、肝脏、生殖系统、免疫系统等造成损伤。同时镉的排出慢, 在人体内的生物半衰期长达10~30年, 可引起慢性中毒。随着工业的发展, 我国镉的污染形势也日趋严峻。据中国近海检测站测得我国近海镉的浓度范围为 $0.02\sim 0.045(\times 10^{-9})$, 另据普查目前全国约有16万亩农田遭受镉的污染(黄吉厚, 2000)。对含镉废水进行有效处理, 对镉污染水域、土壤进行修复成为环境治理中越来越突出的问题。

镉的污染源主要有铅锌矿冶炼产生的废弃物、电镀镉排放的废液及用镉化合物作原料的生产厂排放的三废。目前对含镉废水的处理有化学沉淀法、漂白粉氧化法、离子交换法

等, 对含镉土壤的工程治理措施主要有改土法、电化法、冲洗络合法(顾继光等, 2002)等, 但是这些传统的处理方法普遍存在二次污染、成本高、处理效果不理想等问题。因此, 寻求新的处理技术是十分必要的。近几年来, 环境矿物材料以其来源广泛、成本低廉和无二次污染等特点在重金属废水处理和土壤修复方面显示出了众多的优势, 得到了广泛的关注。

2 环境矿物材料治理 Cd^{2+} 污染研究进展

环境矿物材料是指由矿物及其改性产物组成的、与生态环境具有良好协调性或直接具有防治污染和修复环境功能的一类矿物材料(鲁安怀, 2001)。利用天然矿物治理污染和修复环境, 建立在充分利用自然规律的基础上, 体现了天然自净化作用的特点。目前用于治理镉污染的矿物材料很多, 现就目前应用比较广泛、在环境治理效果较好的矿物材料综述如下:

收稿日期: 2005-07-27; 修订日期: 2005-10-07

基金项目: 天津市高等学校科技发展基金项目(0211102)

作者简介: 商 平(1953-), 男, 博士, 教授, 环境工程专业, 研究方向: 环境矿物材料与生态环境.

2.1 磷灰石

磷灰石是六方晶系磷酸盐矿物的总称,见于各种火成岩中,具有特殊的晶体化学结构。天然磷灰石中大部分为含结构碳酸根的氟磷灰石。研究表明,磷灰石对镉离子的吸附效果与结构碳酸根存在着密切的关系(胥焕岩等,2000;段宁等,2001),另外硅质磷块岩去除镉离子的效果要好于钙质磷块岩,这是由于易溶碳酸盐中钙离子的溶解抑制了重金属与磷灰石中钙离子之间的交换(刘羽等,2001)。实验结果表明,在适宜的实验条件下,硅质磷块岩对镉离子的去除率可达98%(胥焕岩等,2003)。

目前在磷灰石对镉离子的处理方面,做的比较多的是用人工合成的羟基磷灰石去除水溶液中的镉离子,并取得了一定的实验室研究成果。羟基磷灰石对镉离子的去除率与Cd²⁺初始浓度呈负相关,与作用时间、pH值、羟基磷灰石用量呈正相关,其对水溶液中镉离子的吸附过程是一个复杂的非均相固液反应过程(刘羽等,2001;胥焕岩等,2004)。在羟基磷灰石的具体应用中可以采用一些间接的方法操作,以取得更好的效果,例如羟基磷灰石对Pb²⁺的选择性最优,处理技术成熟,所以在固定Cd²⁺时,先以Pb²⁺除Cd²⁺,然后再用羟基磷灰石来固定Pb²⁺(胥焕岩等,2000)。虽然羟基磷灰石吸附Cd²⁺性能比较好,但有些研究者认为采用天然磷灰石去除水溶液中的镉离子更廉价,更利于实际操作。段宁等(2001)用湖北保康磷块岩对水溶液中镉离子进行了吸附,结果表明其对镉离子也具有比较显著的吸附作用,在一定的条件下,去除率可达90%。中性条件有利于天然磷灰石去除Cd²⁺离子,在pH=6.0时对含Cd²⁺模拟废水作用15 min,残余浓度可低于0.1 mg/L的排放标准(GB8978_88)(刘羽等,2001)。

对于磷灰石固定水溶液中Cd²⁺的作用机理,Matheson等(2002)认为有若干吸附机制,但主要是吸附作用和磷酸盐矿物的沉淀作用。磷灰石对水溶性镉离子的吸附过程可以用Langmuir等温吸附模型来描述(胥焕岩等,2003)。

2.2 沸石

沸石是一种含水架状结构的铝硅酸盐矿物,但天然沸石往往孔道较小,吸附量低,吸附速率也较慢,为了改善天然沸石的吸附特性,需要进行改性处理。

沸石改性有很多种方法,一些研究者将天然沸石和易燃性微粉按一定比例混合,在高温下灼烧成多孔质高强沸石颗粒吸附剂,不仅可以增加沸石颗粒的比表面积,还可使水溶液在沸石颗粒中的渗透性更好,实验表明,这样改性的沸石吸附镉的效果要好于膨润土和活性炭纤维,把这种多孔质沸石颗粒应用于含45.1 mg/L镀镉废液,吸附效率达99.1%,而相同条件下的非多孔质沸石颗粒的吸附效率只有51.1%(马万山等,2002)。另一种改性方法是将沸石粉碎后在不同温度下焙烧,用10% HCl溶液浸泡晾干后再焙烧。结果表明,在150℃下改性处理的沸石对镉离子的吸附率为99.8%,交换容量0.0998 mg/g;在300℃以上改性处理的沸石对镉的吸附

率达100%,交换容量均大于0.1 mg/g(宝迪等,2003)。

Shawabkeh等(2004)把来自油页岩加工过程中的一种粉煤灰副产品用热的氢氧化钠活化成沸石,并得出合成的最佳条件是在160℃反应24 h。当初始镉离子浓度为100 mg/L时,用该方法制成的沸石对镉的吸附量可达95.6 mg/g。

2.3 海泡石

海泡石是一种富镁的纤维状硅酸盐粘土矿物,具有截面积为0.36 nm×1.06 nm的管状贯穿通道及高达900 m²/g(邓庚凤等,1999)的理论表面积,具有高效吸附重金属的能力。海泡石能较好地去除水中的镉离子,可以将含Cd²⁺10 mg/L的水净化至0.1 mg/L以下,去除率达99%以上(杨胜科等,2004)。同时,海泡石对镉污染的土壤改良效果较好,其最大吸附值为3.160 mg/g,与石灰、钙镁磷肥等改良剂相比,海泡石对镉污染的酸性、中性土壤都具有较好的改良效果,交换态镉显著下降,残渣态镉明显上升,还可以使植株体内的镉含量明显降低(张强等,1996)。海泡石用量、作用时间、水中Cd²⁺浓度以及酸度等因素都会影响海泡石对溶液中Cd²⁺的去除效果。其中pH值是影响吸附作用的重要因素,pH值≥4的弱酸性和中性条件下吸附效果好。

改性海泡石去除Cd²⁺的机理是基于表面络合吸附和离子交换共同作用,其吸附交换容量为Y(mg/g)=X/(0.052X+0.047)(胡忠于等,2002;杨胜科等,2004)。

2.4 膨润土

膨润土是一种粉末状粘土,主要组成矿物蒙脱石占60%,蒙脱石的独特晶体结构使其对重金属离子有良好的交换性和选择吸附性,同时膨润土颗粒表面还可以形成水合氧化物覆盖层,有利于络合吸附重金属离子。实验表明热活化膨润土对镉离子具有较好的吸附作用,饱和吸附量可达16.58 mg/g(夏畅斌等,2000)。

关于膨润土对镉离子的吸附机理,普遍认为离子交换和表面络合反应是膨润土吸附镉离子的主要形式(夏畅斌等,2000;宋和付等,2001)。Langmuir和Freundlich等温式比较适合用来描述膨润土对镉离子的吸附过程(Gonzalez et al., 1994; Kapoor et al., 1998)。pH值是影响吸附的主要因素,pH>5的弱酸性和弱碱性条件下吸附效果较好。40~60℃是镉离子吸附比较适宜的温度。另外为了增强对Cd²⁺的清除效果,可以在有Cl⁻存在的条件下,人为地掺入碳酸盐物质(王玉洁等,2003)。

由于膨润土经水浸泡后易发生溶胀,形成泥浆,固液很难分离,在实际应用于污水处理前,要把膨润土加工成一定的形状(刘学良等,2000),经一定处理后使其在水中能够保持该种形状。也有的研究者把膨润土固定在一种球状聚乙烯聚合体上,用来吸附镉离子,这种固定了的膨润土在吸附柱中能吸附超过99%的镉离子(Kapoor and Viraraghavan, 1998)。

2.5 蛭石

蛭石作为水中重金属的吸附剂,与海泡石、硅藻土、凹凸棒石相比较,具有重量轻、比表面积大、吸附容量大等优点,其

处理效果也比较好。

蛭石属2:1层型的富镁硅酸盐矿物,蛭石的矿物组成、晶体结构在很大程度上决定了其吸附性能。离子交换作用是蛭石吸附镉离子的主要形式(谭光群等,2000)。另外,经红外光谱分析表明,蛭石颗粒表面的吸附作用可被看作是重金属离子与表面官能团结合,同时释放 H^+ 的表面络合反应(谭光群等,2001)。蛭石对 Cd^{2+} 的吸附符合Langmuir和Freundlich吸附等温式。用蛭石作为吸附剂可以对 Cd^{2+} 进行连续吸附,且吸附速度快,吸附容量大。经实验测得,蛭石对 Cd^{2+} 的吸附容量为2.0 mg/g,去除率为98.0% (郭继香等,1998)。 pH 值是影响蛭石吸附性的主要因素,最适宜的 pH 值是6,吸附在4 h达到平衡,在反应的第一个小时里蛭石对镉的吸附最快(Mathialagan *et al.*, 2003)。蛭石经NaCl改性后吸附能力显著提高,且达饱和吸附的蛭石可以经NaCl多次再生(李晖等,2000)。

2.6 其他矿物材料

除了以上提到的几种矿物材料外,还有一些材料可以有效地去除水中的镉离子或修复镉污染的土壤(孙家寿等,2001;郑德圣等,2003)。例如,钙基累托石在300℃下煅烧后对镉的最大吸附量为4 mg/g(杜冬云等,2004),当废水浓度低于25 mg/L时,可使废水处理达标排放。Swamy等(1995)研究发现粉碎后的方解石作为处理镉污染淤泥的底料非常合适。当废水中镉离子含量为10~200 mg/L时,按质量比为1:800投加粉煤灰时,镉的去除率可达95%以上(齐广才等,1997)。Bayat(2002)研究表明,粉煤灰和活性炭一样是有效的镉离子吸附剂。Ayala等(1998)认为粉煤灰能有效地吸附镉离子与粉煤灰能中和金属溶液的碱性有关。

在镉污染土壤原位修复方面,利用粘土矿物钝化重金属是一种有效的技术,坡缕石就是这样一种粘土矿物。坡缕石独特的孔结构、晶格缺陷等固有的结构特征,使其表现出较好的吸附性能和大的比表面积,用蒸馏法进行改性后吸附镉离子,90%以上的镉离子能够被去除(Krikorian *et al.*, 2005)。在镉污染土壤中添加少量的坡缕石可使玉米的镉中毒程度降低,促进玉米生长(杨秀敏等,2004)。

3 结语

由上综述可见,环境矿物材料在镉污染废水处理和镉污染土壤修复中有着广泛的用途,开发利用价值很大,并且绝大部分矿物材料都能循环利用,不产生二次污染,治污成本低,在一般性环保技术不能解决的非点源区域性污染问题方面能发挥独特的作用。但就目前的情况看,尽管很多种环境矿物材料在我国资源丰富,但开发利用程度还很低,成熟地应用于环保的品种也不多,应不断地开发新的产品。另外,笔者对今后利用环境矿物材料治理镉污染有以下几点建议:

(1) 天然环境矿物材料应用于镉污染治理时,普遍存在着用量大、吸附效率高等弊病,故应着重研究天然矿物材料

的改性及循环再生方法,以提高其吸附效率,向环境矿物实际应用的减量化方向努力。

(2) 用环境矿物材料治理镉污染时,也只能改变镉的存在方式和转移其存在的位置,并不能消除其毒性,建议今后在实际应用中加强从吸附后的矿物材料中回收利用镉方法的研究。

(3) 目前开展的研究大部分是在实验室条件下进行的,而实际废水处理和土壤修复的情况复杂的多,应加强把实验成果应用于实际治理的研究。

(4) 加强矿物材料在解决环境问题中的微观细节与机理的研究,并在此基础上进行优化工艺过程方面的研究。

(5) 把天然环境矿物材料和有机生物方法相结合治理污染和修复环境。这两种方法共同构筑了由无机界和有机界组成的自然界中存在的天然自净化系统,有着各自的特点和优势,如能把它们相结合,一定会取得更好的效果。

随着环境矿物学的不断发展和环境矿物材料治理废水和修复土壤方面研究的不断深入,环境矿物材料在环保领域的开发利用会越来越广泛。

References

- Ayala, Julia Blanco, Francisco, *et al.* 1998. Asturian fly ash as a heavy metals removal material[J]. Fuel, 77(11): 1147~ 1154.
- Bao Di, Zhang Shufang and Wang Yongjun. 2003. Treating the Pb,Cd in wastewater by zeolite[J]. Inner Mongolia Petrochemical Industry, 29: 5~ 7(in Chinese with English abstract).
- Bayat B. 2002. Combined removal of zinc (II) and cadmium (II) from aqueous solutions by adsorption onto high calcium Turkish fly ash[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 136(1~ 4): 69~ 92.
- Deng Gengfeng, Luo Laitao, Chen Zhaoping, *et al.* 1999. Properties of sepiolite and its application[J]. Jiangxi Science, 1(1): 59~ 66 (in Chinese with English abstract).
- Du Dongyun, Sun Wen, Jie Wu, *et al.* 2004. Removal of cadmium from water with Ca_rectorite abstract[J]. Ion Exchange and Adsorption, 20(6): 519~ 525 (in Chinese with English abstract).
- Duan Ning, Yu Kexiong, Li Dejiang, *et al.* 2001. Research on the sorption of cadmium(II) ion on calcareous phosphorite[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2: 26~ 29 (in Chinese).
- Gu Jiguang and Zhou Qixing. 2002. Cleaning up through phytoremediation: a review of Cd contaminated soils[J]. Ecologic Science, 21(4): 352~ 356 (in Chinese with English abstract).
- Gonzalez P E, Villafranca S M, Canton C F, *et al.* 1994. Adsorption of cadmium and zinc from aqueous solution on natural and activated bentonite[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 59(3): 289~ 295.
- Guo Jixiang, Yuan Cunguang, Zheng Canjun, *et al.* 1998. Removal of heavy metals from wastewater by using vermiculite adsorption[J]. Journal of the University of Petroleum(Edition of Natural Science), 22(2): 61~ 63 (in Chinese with English abstract).

- Hu Zhongyu, Luo Daocheng, Yi Pinggui, et al. 2002. Adsorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} in electroplating wastewater by modified meerschaum[J]. Materials Protection 35(5): 45~ 46, 53(in Chinese).
- Huang Jihou. 2000. Environmental contamination from cadmium and its countermeasures[J]. Journal of Liaoning Educational Institute, 17 (5): 29~ 31(in Chinese).
- Kapoor A and Viraraghavan T. 1998. Use of immobilized bentonite in removal of heavy metals from wastewater[J]. Journal of Environmental Engineering, 124(10): 1020~ 1024.
- Krikorian, Nadine, Martin, et al. 2005. Extraction of selected heavy metals using modified clays[J]. Journal of Environmental Science and Health – Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, 40(3): 601~ 608.
- Li Hui, Tan Guangqun and Peng Tongjiang. 2000. Study on the dynamic adsorption of vermiculite to cadmium[J]. Chemical Research and Application, 12(6): 661~ 663(in Chinese with English abstract).
- Liu Xueliang, Liu Ying, Wang Jinfang, et al. 2000. The prospect of applications of modified Bentonite and zeolite in wastewater treatment [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 1(4): 57~ 61(in Chinese with English abstract).
- Liu Yu and Xu Huanyan. 2001. Experimental investigation of the sorption of cadmium(II) ion with Phosphorite[J]. Acta mineralogica Sinica, 21(3): 406~ 408(in Chinese with English abstract).
- Liu Yu, Xu Huanyan, Huang Zhihong, et al. 2001. Factors affecting the adsorption of aqueous cadmium(II) on hydroxyapatites[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 20(4): 583~ 586 (in Chinese with English abstract).
- Lu Anhuai. 2001. Basic properties of environmental mineral materials: natural self-purification of inorganic minerals[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 20(4): 371~ 381(in Chinese with English abstract).
- Matheson Leah J and Goldberg. 2002. Remediation of metal-contaminated soil and groundwater using apatite[A]. Proceedings of the Third International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Proceedings of the Third International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds [C], 2 103~ 2 110.
- Mathialagan and Viraraghavan. 2003. Adsorption of cadmium from aqueous solutions by vermiculite[J]. Separation Science and Technology, 38(1): 57~ 76.
- Ma Wanshan, Xu Chunxuan and Guo Peng. 2002. The sorption and regeneration of lacunarite zeolite to cadmium ion [J]. Non-Metallic Mines, 25(3): 46~ 47(in Chinese).
- Qi Guangcai, Liu Zhenye, Liang Yuxue, et al. 1997. Dealing with the wastewater of Cd Pb Zn Cu with fly ash[A]. The Practice of City Constructing and Environment Protection– The. sis of Conference on City Constructing and Environment Protection[C]: 211~ 212 (in Chinese).
- Shawabkeh, Reyad, Al_Harahsheh, et al. 2004. Conversion of oil shale ash into zeolite for cadmium and lead removal from wastewater[J]. Fuel, 83(7): 981~ 985.
- Song Hefu, Chen Anguo and Xia Changbin. 2001. Study on Adsorption of Zn^{2+} , Cd^{2+} with Bentonite[J]. Materials Protection, 34(9): 40~ 41(in Chinese).
- Sun Jiashou, Zhang Zeqiang, Liu Yu, et al. 2001. Study on the treatment of chromium-containing wastewater with rectories[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 20(4): 555~ 558 (in Chinese with English abstract).
- Swamy N K, Reddy C V S and Kotaiah B. 1995. Studies on sorption of cadmium by calcite mineral[J]. Journal of the Institution of Engineers (India): Environmental Engineering Division, 76: 22~ 26.
- Tan Guangqun, Ding Lihua and Li Hui. 2000. Study on the adsorption of vermiculite to Cd^{2+} [A]. Guangxi Chemistry, The. sis of Conference on Analytical Chemistry of the Middle South and Southwest in 2000[C], 45~ 48(in Chinese with English abstract).
- Tan Guangqun, Li Hui and Peng Tongjiang. 2001. Study on the adsorption of heavy metals ion onto vermiculite[J]. Journal of Sichuan University(Engineering Science edition), 33(3): 58~ 61 (in Chinese with English abstract).
- Wang Yujie, Tian Liyu, Wang Lirong, et al. 2003. Study on adsorption of heavy metal ions with Bentonite[J]. Non-Metallic Mines, 26 (4): 46~ 48(in Chinese).
- Wang Zhengfu and Chen Qingyun. 1996. Pollution and damage of heavy metal in soil[J]. Metal World, 5: 20~ 21(in Chinese).
- Xia Changbin and He Xiangzhu. 2000. Study on Adsorption of zinc(II) and cadmium(II) with Natural Bentonite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, (4): 38~ 40(in Chinese with English abstract).
- Xu Huanyan, Liu Yu and Peng Mingsheng. 2004. Kinetic research on the absorption of aqueous cadmium on carbonate hydroxyapatite[J]. Mineral Petrol, 24(1): 108~ 112 (in Chinese with English abstract).
- Xu Huanyan, Liu Yu, Shi Hebin, et al. 2000. Immobilization of Apatite on Cd^{2+} in Solution[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 4: 21~ 25(in Chinese with English abstract).
- Xu Huanyan, Peng Mingsheng, Liu Yu, et al. 2003. Application of a new environmental mineralogical material in waste water treatment – study on the sorption of aqueous cadmium ion with siliceous phosphorite[J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 4(5): 15~ 18(in Chinese with English abstract).
- Yang Shengke and Fei Xiaohua. 2004. Study on effect factors of treating cadmium with meerschaum[J]. Industrial Minerals and Processing, 9: 16~ 17, 20(in Chinese with English abstract).
- Yang Xiumin and Hu Guijuan. 2004. Study on remediation of cadmium contaminated soil by attitugit[J]. Journal of Heilongjiang Institute of Science and Technology, 14(2): 80~ 82(in Chinese with English abstract).
- Zhang Qiang and Li Zhiyuan. 1996. The improvement effects of meerschaum on Cd pollution soil[J]. Journal of Hunan Agricultural University, 22(4): 346~ 350(in Chinese with English abstract).
- Zheng Desheng, Lu Anhuai, Gao Xiang, et al. 2003. The treatment of Cd^{2+} -bearing sewage by natural crytomelane[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 22(4): 360~ 364 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 宝 迪, 张树芳, 王永军. 2003. 天然沸石处理含铅、镉废水的试验研究[J]. 内蒙古石油化工, 29: 5~ 7.
- 邓庚凤, 罗来涛, 陈昭平, 等. 1999. 海泡石的性能及其应用[J]. 江西科学, 1(1): 59~ 66.
- 杜冬云, 孙 文, 揭武, 等. 2004. 钙基蒙脱石对模拟废水中镉的吸附[J]. 离子交换与吸附, 20(6): 519~ 525.
- 段 宁, 喻克雄, 李德江, 等. 2001. 钙质磷矿石吸附 Cd^{2+} 离子性能的研究[J]. 矿产保护与利用, 2: 26~ 29.
- 顾继光, 周启星. 2002. 镉污染土壤的治理及植物修复[J]. 生态科学, 21(4): 352~ 356.
- 郭继香, 袁存光, 郑参军, 等. 1998. 用蛭石吸附法脱除污水中的重金属[J]. 石油大学学报(自然科学版), 22(2): 61~ 63.
- 胡忠于, 罗道成, 易平贵, 等. 2002. 改性海泡石对电镀废水中 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附[J]. 材料保护, 35(5): 45~ 46, 53.
- 黄吉厚. 2000. 镉对环境的污染及其对策研究[J]. 辽宁教育学院学报, 17(5): 29~ 31.
- 李 晖, 谭光群, 彭同江. 2000. 蛭石对 $Cd(II)$ 的动态吸附研究[J]. 化学研究与应用, 12(6): 661~ 663.
- 刘学良, 刘 莺, 王进防, 等. 2000. 改性的膨润土或沸石在废水处理中的应用展望[J]. 环境污染治理技术与设备, 1(4): 57~ 61.
- 刘 羽, 肖焕岩. 2001. 磷块岩对二价镉离子的吸附性能研究[J]. 矿物学报, 21(3): 406~ 408.
- 刘 羽, 肖焕岩, 黄志良, 等. 2001. 羟基磷灰石吸附水溶液中 Cd^{2+} 的影响因素的研究[J]. 岩石矿物学杂志, 21(4): 583~ 586.
- 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.
- 马万山, 许春萱, 郭 鹏. 2002. 多孔质天然沸石颗粒吸附剂对镉离子的吸附性能及再生研究[J]. 非金属矿, 25(3): 46~ 47.
- 齐广才, 刘珍叶, 梁毓学, 等. 1997. 用粉煤灰处理含镉、铅、锌、铜废水[A]. 中国城市建设与环境保护实践—城市建设与环境保护学术研讨会论文集[C], 211~ 212.
- 宋和付, 陈安国, 夏畅斌. 2001. 膨润土吸附去除 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的研究[J]. 材料保护, 34(9): 40~ 41.
- 孙家寿, 张泽强, 刘 羽, 等. 2001. 蒙脱石层孔材料处理含铬废水的研究[J]. 岩石矿物学杂志, 20(4): 555~ 558.
- 谭光群, 丁利华, 李 晖. 2000. 蛭石对镉吸附作用的研究[A]. 广西化工, 2000 年中南、西南分析化学学术会议论文专集[C], 45~ 48.
- 谭光群, 李 晖, 彭同江. 2001. 蛭石对重金属离子吸附作用的研究[J]. 四川大学学报(工程科学版), 33(3): 58~ 61.
- 王玉洁, 田莉玉, 王丽荣, 等. 2003. 膨润土对重金属离子吸附的研究[J]. 非金属矿, 26(4): 46~ 48.
- 汪政富, 陈青云. 1996. 土壤中重金属的污染与危害[J]. 金属世界, 5: 20~ 21.
- 夏畅斌, 何湘柱. 2000. 膨润土对 $Zn(II)$ 和 $Cd(II)$ 离子的吸附作用研究[J]. 矿产综合利用, 4: 38~ 40.
- 胥焕岩, 刘 羽, 彭明生. 2004. 碳羟磷灰石吸附水溶液中镉离子的动力学研究[J]. 矿物岩石, 24(1): 108~ 112.
- 胥焕岩, 刘 羽, 石和彬. 2000. 磷灰石及其对水溶液中 Cd^{2+} 离子的固定作用[J]. 矿产保护与利用, (4): 21~ 25.
- 胥焕岩, 彭明生, 刘 羽, 等. 2003. 一种新型环境矿物材料在废水治理中的应用研究——硅质磷块岩吸附水溶液中镉离子的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 4(5): 15~ 18.
- 杨胜科, 费晓华. 2004. 海泡石处理含镉废水技术研究[J]. 化工矿物与加工, 9: 16~ 17, 20.
- 杨秀敏, 胡桂娟. 2004. 凹凸棒石修复镉污染的土壤[J]. 黑龙江科技大学学报, 14(2): 80~ 82.
- 张 强, 李支援. 1996. 海泡石对镉污染土壤的改良效果[J]. 湖南农业大学学报, 22(4): 346~ 350.
- 郑德圣, 鲁安怀, 高 翔, 等. 2003. 天然锰钾矿处理含 Cd^{2+} 废水实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 22(4): 360~ 364.