

目次

2018~2020年北京市大气PM_{2.5}污染特征及改善原因 刘保献, 李倩, 孙瑞雯, 董瑞, 王书肖, 郝吉明 (2409)

京津冀城市群冬季二次PM_{2.5}的时空分布特征 姚青, 杨旭, 唐颖潇, 樊文雁, 蔡子颖, 韩素芹 (2421)

COVID-19管控前后不同污染阶段PM_{2.5}中二次无机离子变化特征 姜楠, 郝雪新, 郝祺, 魏云飞, 张瑜, 吕政卿, 张瑞芹 (2430)

基于在线观测的太原市冬季PM_{2.5}中金属元素污染水平及来源解析 崔阳, 郭利利, 李宏艳, 李永麒, 李滨, 何秋生, 王新明 (2441)

青藏高原东缘黑碳气溶胶变化特征及其来源 王红磊, 刘思晗, 赵天良, 卢文, 夏俊荣, 施双双 (2450)

湛江市夏季大气挥发性有机物污染特征及来源解析 庞晓蝶, 高博, 陈来国, 刘明, 陆海涛, 王硕, 赵伟, 梁小明, 郭送军 (2461)

2021年夏季新乡市区臭氧超标日污染特征及敏感性 侯墨, 蒋小梅, 赵文鹏, 马琳, 黄皓旻, 范丽雅, 叶代启 (2472)

台风“浪卡”过程对海南岛臭氧污染的影响分析 符传博, 丹利, 佟金鹤, 徐文帅 (2481)

天津市空气污染的健康影响分析 华琨, 罗忠伟, 贾斌, 薛倩倩, 李亚菲, 肖致美, 吴建会, 张裕芬, 冯银厂 (2492)

2002~2020年中国河流环境质量演变及驱动因子分析 杨传玺, 薛岩, 高畅, 万孜恒, 王小宁, 刘永林, 刘琳, 刘长青, 王炜亮 (2502)

1990~2020年黄河流域典型生态区生态环境质量时空格局及驱动力分析 王芳, 李文慧, 林妍敏, 南雄雄, 胡志瑞 (2518)

长江上游小型水库枯水期水质对景观组成、配置和水库特征的响应 钟泳林, 冉娇娇, 文雯, 张名瑶, 吕明权, 吴胜军 (2528)

宁夏入黄排水沟中典型内分泌干扰物的污染特征与风险评价 李凌云, 高礼, 郑兰香, 李富娟, 陶红, 马兰 (2539)

微塑料及金属在黄浦江地表水环境的赋存特征及与金属抗性基因的相关性分析 陆嘉玮, 徐晨晔, 胡纯, 刘树仁, 李方 (2551)

黄河兰州段城市河道表层沉积物重金属空间分布特征及来源解析 李军, 李旭, 李开明, 焦亮, 臧飞, 毛满萱, 潘文惠, 米璇 (2562)

三峡库区支流库湾消落带土壤磷形态赋存特征及其释放风险 张雪, 朱波 (2574)

霍邱县城湖泊沉积物营养盐分布及污染评价 刘海, 赵国红 (2583)

基于贝叶斯网络的太湖叶绿素a影响因素分析 刘杰, 何云川, 邓建明, 汤祥明 (2592)

河北省顺平县地下水化学特征及其成因分析 刘元晴, 周乐, 吕琳, 李伟, 王新峰, 路小慧, 郑一迪, 孟顺祥 (2601)

饮用水处理过程中全氟化合物的分布、转化及去向 钟婷婷, 林涛, 刘威 (2613)

镍铁氧体@活性炭复合材料去除六价铬的表征、性能及机制 张华, 李荣华, 陈金雄, 曾鸿鹄, 黄海艺, Asfandyar Shahab (2622)

纳米核壳Co@NC催化剂活化过氧乙酸降解磺胺甲噁唑 郑婷露, 张龙龙, 陈家斌, 张亚雷, 周雪飞 (2635)

富里酸改性FeMnNi-LDH复合材料对水中砷镉的吸附性能与机制 何雅馨, 柯心怡, 魏世强, 蒋珍茂 (2646)

富含钙/铝的污泥生物炭复合材料对水溶液中磷酸盐的吸附机制 欧阳铸, 曹露, 王炳乾, 丁丽, 黄海明, 祝采莹, 卞晓彤 (2661)

污泥生物炭掺杂改性及其对水中1,2-二氯乙烷吸附行为和机制 周佳伟, 施维林, 许伟, 魏晨军, 吴建生, 孟宪荣 (2671)

森林生态系统对大气氮沉降降低的响应 谢丹妮, 仰东星, 段雷 (2681)

气候变化和人类活动对我国典型草原区植被恢复的影响 张良侠, 岳笑, 周德成, 樊江文, 李愈哲 (2694)

西南地区陆地植被生态系统NPP时空演变及驱动力分析 徐勇, 黄海艳, 戴强玉, 郭振东, 郑志威, 盘钰春 (2704)

不同碳输入对天山雪岭云杉林土壤化学计量特征的影响 马鑫钰, 贡璐, 朱海强, 张甜, 殷珂洁, 陆星宇 (2715)

氮磷添加对荒漠草原土壤养分含量及生态化学计量特征的影响 刘姝萱, 安慧, 张馨文, 邢彬彬, 文志林, 王波 (2724)

互花米草入侵对杭州湾滨海湿地土壤碳氮磷生态化学计量特征的影响 李文琦, 项琦, 解雪峰, 吴涛, 蒋国俊, 张建珍, 濮励杰, 徐飞 (2735)

黄土旱塬24 a不同秸秆还田土壤碳、氮、磷和胞外酶计量特征 姚志霞, 周怀平, 解文艳, 杨振兴, 陈浩宁, 文永莉, 程曼 (2746)

黄土高原子午岭植被自然恢复下的固碳特征 许小明, 张晓萍, 王浩嘉, 贺洁, 王妙倩, 易海杰, 薛帆, 邹亚东, 田起隆, 何亮 (2756)

短期氮添加对黄土高原人工刺槐林土壤有机碳组分的影响 简俊楠, 刘伟超, 朱玉帆, 李佳欣, 温宇豪, 刘付和, 任成杰, 韩新辉 (2767)

福建省水田土壤有机碳积累对未来温度升高的响应 车燕, 邱龙霞, 吴凌云, 龙军, 毋亭, 李晶, 邢世和, 张黎明 (2775)

中国镉超富集植物的物种、生境特征和筛选建议 赵晓峰, 雷梅, 陈同斌 (2786)

基于地理探测器的土壤重金属空间分异及其影响因素分析研究进展 龚仓, 王顺祥, 陆海川, 陈勇, 刘玖芬 (2799)

河北省土壤化学元素的背景值与基准值 张丽婷, 成杭新, 谢伟明, 齐全强, 谢晓阳, 于文龙, 王俊达 (2817)

非粮化利用下耕地土壤重金属分布特征、生态风险和来源解析 邱乐丰, 祝锦霞, 潘艺, 党云晓, 吴绍华 (2829)

基于乡镇尺度的地质高背景区耕地土壤重金属来源分析与风险评价 余飞, 王佳彬, 王锐, 王宇, 宁墨奂, 张云逸, 苏黎明, 董金秀 (2838)

长株潭地区土壤Cd和Pb固液分配特征与环境风险 李钰滢, 彭驰, 刘乐乐, 张严, 何亚磊, 郭朝晖, 肖细元 (2849)

贵州铅锌矿区土壤和作物重金属生态风险与迁移特征 马宏宏, 张利, 郭飞, 杨峥, 王惠艳, 彭敏, 张富贵 (2856)

贵州省旱地土壤Hg污染状况与玉米安全生产评估 马丽钧, 周浪, 宋波, 王佛鹏, 张云霞, 吴勇 (2868)

山西野生连翘生长地土壤PAHs污染特征及风险评价 郭佳佳, 王琦, 康敏捷, 焦海华, 茹文明, 白志辉 (2879)

P对小麦Cd和As吸收与转运的影响 王云, 赵鹏, 李广鑫, 胡彩霞, 王俊, 刘红恩, 高巍, 秦世玉, 睢福庆, 李畅 (2889)

施硅对水稻铁膜砷固定和体内砷转运的影响 李林峰, 文伟发, 徐梓盛, 陈勇, 李奇, 李义纯 (2899)

广东海丰湿地生态恢复进程中不同生境的土壤微生物特征分析 马姣娇, 高常军, 易小青, 吴琰, 李佳鸿, 曾向武, 蔡坚 (2908)

五台山不同退化程度亚高山草甸土壤微生物群落分类与功能多样性特征 罗正明, 刘晋仙, 胡砚秋, 赫磊, 周妍英, 郑庆荣, 柴宝峰 (2918)

天然高寒草地转变为混播人工草地对土壤微生物群落特征的影响 于皓, 刘悦, 邓晔, 芦光新, 颜璋琳, 王英成 (2928)

紫云英还田与化肥减量配施对稻田土壤细菌群落组成和功能的影响 张济世, 刘春增, 郑春风, 张琳, 张香凝, 吕玉虎, 曹卫东, 张玉亭 (2936)

长期生草栽培对山核桃人工林土壤真菌群落和酶活性的影响 胡颖榭, 梁辰飞, 金锦, 王潇璇, 叶子豪, 吴家森 (2945)

高密度聚乙烯微塑料胁迫对棉花生长、枯萎病发生和根际细菌群落的影响 张浩, 孙洁, 杨慧颖, 董联政, 滑紫微, 韩辉, 陈兆进 (2955)

菌藻复合体系氮代谢性能及菌群特征 赵志瑞, 吴海森, 马超, 李书缘, 李晴, 袁凯倪, 孟祥源, 刘硕, 方晓峰 (2965)

中国碳排放及影响因素的市域尺度分析 吴健生, 晋雪茹, 王晗, 冯喆, 张丹妮, 李雪尘 (2974)

碳交易政策如何影响工业碳生产率:来自中国省级数据的准自然实验 房琪, 李绍萍 (2983)

垃圾分类对碳减排的影响分析:以青岛市为例 陈纪宏, 卞荣星, 张昕雪, 高晨琦, 孙英杰, 李卫华, 张国栋, 占美丽 (2995)

1950~2019年中国季节平均最高气温时空演变特征及其大气环流影响定量分析 苏越, 路春燕, 黄雨菲, 苏艳琳, 王自立, 雷非凡 (3003)

《环境科学》征订启事(2480) 《环境科学》征稿简则(2538) 信息(2766, 2798, 2927)

富里酸改性 FeMnNi-LDH 复合材料对水中砷镉的吸附性能与机制

何雅馨^{1,2}, 柯心怡^{1,2}, 魏世强^{1,2}, 蒋珍茂^{1,2*}

(1. 西南大学资源环境学院, 重庆 400715; 2. 重庆市农业资源与环境研究重点实验室, 重庆 400715)

摘要: 水体中的As(Ⅲ)和Cd(Ⅱ)重金属离子具有潜在的毒性,且能通过食物链等方式转移富集进入人体,进而威胁人体健康. 选用富里酸(FA)作为铁锰镍层状双氢氧化物(FeMnNi-LDH)的修饰物,采用共沉淀法制备出能够同时吸附As(Ⅲ)和Cd(Ⅱ)阴阳离子的稳定层状复合材料(FA@FeMnNi-LDH),主要提升了其对Cd(Ⅱ)的吸附容量. 利用XRD、TEM、FT-IR和XPS等技术对其结构进行表征,并探讨其对水体中As(Ⅲ)和Cd(Ⅱ)的吸附去除能力和机制. 结果表明,经筛选出的具有结构稳定和最大FA负载率、且达到最优吸附性能的复合材料有层状双氢氧化物的典型特征峰. 复合材料对As(Ⅲ)和Cd(Ⅱ)的吸附动力学符合准二级动力学模型,等温吸附曲线符合Langmuir模型,25℃时最大吸附量分别为249.60 mg·g⁻¹和156.50 mg·g⁻¹. 该复合材料在pH为2~7和4~7范围内,分别对As(Ⅲ)和Cd(Ⅱ)有较好的吸附效果. 水中共存的常见阴离子对As(Ⅲ)的竞争吸附影响大小顺序为:PO₄³⁻ > CO₃²⁻ > NO₃⁻,常见阳离子对Cd(Ⅱ)的竞争吸附影响大小顺序为:Pb²⁺ > Cu²⁺ > K⁺,复合材料对As(Ⅲ)和Cd(Ⅱ)的吸附量均随着竞争离子浓度的增加而减少. 复合材料对As(Ⅲ)的吸附机制主要为LDH层间离子交换,对Cd(Ⅱ)的吸附机制主要为负载的FA配位络合. 综上,制备出的FA@FeMnNi-LDH复合材料对水中As(Ⅲ)和Cd(Ⅱ)复合体系的吸附去除和毒性控制具有良好的应用前景.

关键词: 层状双金属氢氧化物(LDH); 富里酸(FA); 改性; 砷镉复合污染; 吸附机制

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)05-2646-15 DOI: 10.13227/j.hjxx.202206056

Adsorption Characteristics of Arsenic and Cadmium by FeMnNi-LDH Composite Modified by Fulvic Acid and Its Mechanisms

HE Ya-xin^{1,2}, KE Xin-yi^{1,2}, WEI Shi-qiang^{1,2}, JIANG Zhen-mao^{1,2*}

(1. College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. Chongqing Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment Research, Chongqing 400715, China)

Abstract: Toxic As(Ⅲ) and Cd(Ⅱ) ions in water can be transferred and enriched into human bodies through the food chain, causing serious health damage at excessive levels. In this study, fulvic acid (FA) was selected as the modifier of iron-manganese-nickel layered double hydroxide (FeMnNi-LDH), and a stable layered composite (FA@FeMnNi-LDH) was prepared using the co-precipitation method, which could adsorb As(Ⅲ) anions and Cd(Ⅱ) cations simultaneously, especially with the higher adsorption capacity of the cation Cd(Ⅱ). Its structure was characterized by XRD, TEM, FT-IR, and XPS, and the adsorption capacity and mechanisms of As(Ⅲ) and Cd(Ⅱ) in water by the composite were also investigated. The results showed that with typical characteristic peaks of layered double hydroxides, the synthesized composite possessed a stable structure, maximum FA loading capacity, and optimal adsorption performance. The adsorption kinetics of As(Ⅲ) and Cd(Ⅱ) conformed to the pseudo-second-order kinetic model, and the adsorption isotherms well-followed the Langmuir model, with the maximum adsorption capacity at 25℃ being 249.60 mg·g⁻¹ for As(Ⅲ) and 156.50 mg·g⁻¹ for Cd(Ⅱ), respectively. The composite exhibited a good adsorption performance on As(Ⅲ) and Cd(Ⅱ) in the range of pH 2-7 and pH 4-7, respectively. The competitive adsorption effect of co-existed anions on As(Ⅲ) showed a sequence of PO₄³⁻ > CO₃²⁻ > NO₃⁻, and that of co-existed cations on Cd(Ⅱ) was Pb²⁺ > Cu²⁺ > K⁺. The adsorption capacity of As(Ⅲ) and Cd(Ⅱ) decreased with the increase in the concentration of competing ions. The main adsorption mechanism for As(Ⅲ) was ion-exchange occurring in the interlayers of LDH, and that for Cd(Ⅱ) was coordination complexation occurring with the loaded FA, respectively. In conclusion, the prepared FA@FeMnNi-LDH composite material posed a good application prospect for adsorption removal of As(Ⅲ) and Cd(Ⅱ) in water and their toxicity control.

Key words: layered double hydroxide (LDH); fulvic acid (FA); modification; arsenic and cadmium composite pollution; adsorption mechanism

水体中的As主要以无机形态的砷酸盐As(V)和亚砷酸盐As(Ⅲ)形式存在,As(Ⅲ)比As(V)的毒性高约60倍,并且大量存在于地下含水层等厌氧条件下^[1]. 水体中的Cd主要来自自然过程和人类活动,含镉矿物的开采冶炼形成工业废水且随意排放,都对水体造成污染^[2]. 目前,水体除砷镉的方法主要有混凝沉淀法、离子交换法和吸附法等^[3],其中吸附法因成本低、效果优良、操作简单和绿色环保等优点而受到关注.

层状双金属氢氧化物又称为水滑石(layered

double hydroxide, LDH), LDH由于三价、二价金属离子的八面体配位同构取代羟基,形成正电荷层板、层间阴离子和水分子组成的层状空间结构,层状结构会通过正电荷层板吸附负电荷而稳定存在^[4]. 水滑石独特的组成和层状结构赋予了其酸碱双功能

收稿日期: 2022-06-06; 修订日期: 2022-08-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(42177012); 重庆市大学生创新创业训练计划项目(S202110635221)

作者简介: 何雅馨(1998~),女,硕士研究生,主要研究方向为环境功能材料对水体和土壤修复, E-mail: hyxswu0615@163.com

* 通信作者, E-mail: windring@swu.edu.cn

性、层间阴离子的可交换性^[5],利用这些性质可以调变层间阴离子的种类,并赋予其不同的功能,常用共沉淀法、水热法等方法^[6]制备得到同时对许多阴阳离子污染物有去除效果的 LDH,比如 Asiabi 等^[7]使用 2-乙基己基磷酸氢酯(EHP)中的(R-PO₃⁻)插层 LDH 改性制备 EHP-LDH,发现 EHP-LDH 对重金属 Cd(II)、Cu(II)和 Pb(II)的最大吸附量为 45、44 和 89 mg·g⁻¹. Wang 等^[8]提出了一种原位生成 ZnFe-As-LDH 的方法,使 As(III)的保留能力提高了 21.6%,稳定性提高了 94.2%,55.06%的 As(III)被氧化为 As(V). 综上,改性后的 LDH 材料相较于原始 LDH,提高了同时去除有毒阴离子和金属阳离子的能力,但目前的改性 LDH 材料相较于吸附阴离子,对金属阳离子的吸附能力较低^[9],应寻找更能与金属阳离子配位络合的物质进行 LDH 表面改性.

富里酸(fulvic acid, FA)具有大量的羟基(—OH)、羧基(—COOH)和酚羟基(—Ph—OH)等含氧官能团,且相对腐殖酸(HA)具有更多的极性结构、更强的芳香性,以及更高的表面位点密度,可以为阳离子污染物的络合提供更多的活性位点^[10]. 比如 Yao 等^[11]研究表明,DOM(HA 或 FA)可以与 As 在矿物表面竞争吸附位点,形成可溶性 As/Fe-DOM 配合物. Wu 等^[12]研究发现,FA 和蒙脱石(MONT)对纳米羟基磷灰石(nHAP)吸附 Cd(II)均有促进作用,FA 或 MONT 的共存可以稳定 nHAP 粒子,FA 可通过羧基和酚基吸附到 nHAP 粒子表面,增加 nHAP 颗粒比表面积来促进 Cd(II)吸附. LDH 和 FA 都具有成本低、吸附效率高且环境污染小等优点,因此可以考虑将两者组装成复合材料^[13].

有研究表明,带负电的 FA 大分子可以通过静电吸引、阳离子桥接和疏水相互作用,以及 FA 的羧基和酚羟基与 LDH 表面基团进行配体交换^[14],与带正电的 LDH 胶体牢固锚接;且 FA 分子的水力学半径太大,电荷密度太小,无法插层进入到 LDH 中^[15],复合材料中的 LDH 的层间域阴离子依然是可交换的 Cl⁻ 或者 NO₃⁻,LDH 的阴离子交换功能得以保留. 本研究将使用共沉淀法,制备出 FA 修饰的具有稳定层状结构的 FA@FeMnNi-LDH 复合材料,既能通过 FA 的羧基和酚羟基等官能团络合 Cd(II)离子,也能通过 LDH 基体的离子交换吸附 As(III)污染物,筛选出最佳吸附性能的复合材料结构组成,并通过设置吸附等温实验、动力学实验、pH 影响实验和竞争离子实验等,结合材料表征结果,分析复合材料同时去除水体中 As(III)和 Cd(II)离子的去除效率及影响因素,深入分析 FA@FeMnNi-LDH 复合材料对水中 As(III)和 Cd(II)的吸附机制.

1 材料与方法

1.1 实验试剂

FeCl₃·6H₂O(AR,上海麦克林生化科技有限公司),MnCl₂(AR,上海麦克林生化科技有限公司),NiCl₂·6H₂O(AR,上海麦克林生化科技有限公司),Fulvic Acid(≥90%,上海麦克林生化科技有限公司),NaOH(AR,成都市科龙化工试剂厂),NaAsO₂(GR,国药集团化学试剂有限公司),CdCl₂(GR,成都市科隆化学品有限公司),其它试剂均为分析纯. 本实验中所用溶液均由去离子水配制.

1.2 材料的制备方法

FA 改性 FeMnNi-LDH 复合材料的制备采用共沉淀法,具体步骤如下:①用玻璃导管向装有去离子水的容量瓶中持续通入氮气 30 min,得到无氧水. ②准确称取 6.758 g FeCl₃·6H₂O(0.025 mol)、3.146 g MnCl₂(0.025 mol)和 11.885 g NiCl₂·6H₂O(0.05 mol), $n(\text{Fe}):n(\text{Mn}):n(\text{Ni})=1:1:2$ (量比),溶于 50 mL 无氧水中,搅拌均匀,配制相同 5 组此混合金属离子溶液(A1、A2、A3、A4 和 A5). 称取 0.4 g NaOH 配制 100 mL 0.1 mol·L⁻¹的 NaOH 溶液,加入不同质量(0.01、0.05、0.1、0.5 和 1 g)的 FA 粉末,制得富里酸钠溶液(B1、B2、B3、B4 和 B5). ③向 500 mL 的三颈烧瓶分别加入已配制的 100 mL 不同质量的富里酸钠溶液(B1、B2、B3、B4 和 B5),持续通入氮气 10 min. 将上述 5 组混合金属离子溶液(A1、A2、A3、A4 和 A5)以 0.5 mL·min⁻¹的速度分别滴入装有(B1、B2、B3、B4 和 B5)富里酸钠溶液的三颈烧瓶内,同时使用 2 mol·L⁻¹ NaOH 保持混合溶液 pH 为 10,并用机械搅拌器搅拌. 滴加完成后,持续通入氮气,机械搅拌 24 h. ④搅拌完成后用塑料膜封闭三颈烧瓶瓶口,放入水浴锅,60℃ 恒温水浴加热 12 h. 反应后的固体产物用无氧水冲洗至上清液中性,离心,冷冻干燥 48 h. 干燥后的产物用玛瑙研钵磨碎过 100 目筛,得到最终 FA@FeMnNi-LDH 复合材料(C1、C2、C3、C4 和 C5),并妥善密封保存于干燥箱中备用. ⑥根据以上步骤,制备未加 FA 改性的原始 FeMnNi-LDH 材料(CK),以便后续实验对照处理.

1.3 材料的表征和吸附实验

1.3.1 结构表征

FA 改性 FeMnNi-LDH 复合材料的物相定性使用 XRD 分析,采用德国布鲁克公司 D8 ADVANCE X 射线衍射仪进行测定,阳极材料为 Cu 靶;材料形貌使用 TEM 分析,采用日本电子 JEOL 生产的 JEM-2100 场发射透射电子显微镜,加速电压为 200 kV;

材料官能团组成鉴定使用 FT-IR 分析,采用美国尼高力生产的 Nicolet IS10 红外光谱仪,光谱范围 400 ~ 4 000 cm^{-1} ,光谱仪分辨率 4 cm^{-1} ;材料元素价态使用 XPS 分析,采用美国赛默飞公司 Thermo escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪;材料表面电位使用 Zeta 电位分析,采用英国马尔文公司 Zetasizer Nano ZS90 型的激光粒度仪。

1.3.2 富里酸改性 FeMnNi-LDH 复合材料最佳 FA 负载率的研究

称取 0.4 g NaOH 配制 100 mL 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液,加入不同质量(0.01、0.05、0.1、0.5 和 1 g)的 FA 粉末,制得富里酸钠溶液(B1、B2、B3、B4 和 B5),取各材料上清液,抽滤过 0.45 μm 的微孔滤膜,稀释;制备 FA@FeMnNi-LDH 复合材料(C1、C2、C3、C4 和 C5)的过程中,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 水浴 12 h 后,洗涤之前,取各材料上清液,抽滤过 0.45 μm 的微孔滤膜,稀释。每个处理均设置两个平行,结果取平均值。采用总有机碳 TOC 分析仪分析 FA 的总有机碳浓度,分析前后浓度变化,得到不同材料的 FA 负载率,筛选最优 FA 负载率,由后续吸附实验得到最佳吸附性能的改性材料。

1.3.3 吸附等温实验

设置只含 As(III)(初始浓度为 5、10、20、50、100、300、600、800、1 000、1 500 和 2 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)、只含 Cd(II)(初始浓度为 5、10、20、50、100、300、600、800、1 000、1 500 和 2 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)和含 As + Cd[As(III)和 Cd(II)初始浓度均为 5、10、20、50、100、200、500、800、1 000、1 500 和 2 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$]的 3 组系列水样,每个锥形瓶中水样体积为 50 mL,使用 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 或 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 调节溶液 pH 为 5.5 \pm 0.1,再称取 0.05 g 上述筛选出的最佳 FA 负载率的 FA@FeMnNi-LDH 复合材料及 CK 材料加入各锥形瓶,置于温度为 298、308 和 318 K 的恒温振荡摇床中,转速为 180 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$,振荡 24 h 后取上清液,使用 0.45 μm 微孔滤膜过滤,稀释,溶液中 As(III)和 Cd(II)的浓度采用 ICP-OES 测定。每个处理均设置两个平行,结果取平均值。根据吸附性能筛选出最佳 FA 负载率的 FA@FeMnNi-LDH 复合材料。

1.3.4 吸附动力学实验

设置只含 As(III)、只含 Cd(II)和含 As + Cd [As(III)和 Cd(II)初始浓度均为 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$]的 3 种水样。向 3 组 50 mL 锥形瓶中分别加入 50 mL As 液、Cd 液和 As + Cd 混合溶液,再称取 0.05 g 上述筛选出的最佳 FA 负载率的 FA@FeMnNi-LDH 复合材料及 CK 材料加入各锥形瓶,使用 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

NaOH 或 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 调节溶液 pH 为 5.5 \pm 0.1,固定于恒温振荡摇床中,设置温度 298 K,转速为 180 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$,分别于 5、10、30、60、120、240、360、480、600、720 和 1 440 min 取上清液,使用 0.45 μm 微孔滤膜过滤,稀释,溶液中 As(III)和 Cd(II)的浓度采用 ICP-OES 测定。每个处理均设置两个平行,结果取平均值。吸附平衡后溶液中 As(III)和 Cd(II)的吸附量通过公式计算:

$$q_e = v(c_0 - c_e)/m \quad (1)$$

式中, q_e 为平衡吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), c_0 为吸附前 As(III)和 Cd(II)的浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), c_e 为吸附平衡时 As(III)和 Cd(II)的浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), v 为溶液体积(mL), m 为材料投加量(g)。

1.3.5 pH 对材料吸附 As(III)和 Cd(II)的影响

设置只含 As(III)(初始浓度为 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)、只含 Cd(II)(初始浓度为 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)和含 As + Cd [As(III)和 Cd(II)初始浓度均为 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$]的 3 种水样。向 3 组 50 mL 锥形瓶(每组锥形瓶数量若干但相等)中分别加入 50 mL As 液、Cd 液和 As + Cd 混合溶液,再称取 0.05 g 上述筛选出的最佳 FA 负载率的 FA@FeMnNi-LDH 复合材料加入各锥形瓶,使用 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 或 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 调节溶液 pH 为 2、3、4、5、6 和 7,固定于恒温振荡摇床中,设置温度 298 K,转速为 180 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$,振荡 24 h 后取上清液,使用 0.45 μm 微孔滤膜过滤,稀释,吸附后溶液中 As(III)、Cd(II)、Fe(III)、Mn(II)和 Ni(II)的浓度采用 ICP-OES 测定,As(V)的浓度采用液相色谱原子荧光联用仪测定,采用总有机碳 TOC 分析仪分析 FA 的总有机碳浓度,得到不同 pH 时复合材料 FA 的溶出率,每个处理均设置两个平行,结果取平均值。材料零点电位 pH_{pzc} 采用 Zeta 电位仪测定。

1.3.6 竞争离子对材料吸附 As(III)和 Cd(II)的影响

准确称取 0.05 g 上述筛选出的最佳 FA 负载率的 FA@FeMnNi-LDH 复合材料于 100 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 含 0.5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ As(III)、Cd(II)溶液和不同竞争离子(PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 K^+)的混合溶液,其中 PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 K^+ 分别用 Na_3PO_4 、 Na_2CO_3 、 NaNO_3 、 PbCl_2 、 CuCl_2 和 KCl 配制(分别设置 PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 K^+ 的浓度梯度为 0.25、0.5、1、2 和 4 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$),使用 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 或 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 调节溶液 pH 为 5.5 \pm 0.1,将锥形瓶置于 298 K 恒温振荡摇床反应 24 h,转速为 180

$r \cdot \text{min}^{-1}$, 反应完成后, 抽滤过 $0.45 \mu\text{m}$ 的微孔滤膜, 取上清液, 稀释, 溶液中剩余的 As(III) 和 Cd(II) 的浓度用 ICP-OES 测量. 每个处理均设置两个平行, 结果取平均值.

1.3.7 数据分析

本实验数据采用 Excel 2016 与 Origin 2019 进行处理与作图.

2 结果与讨论

2.1 材料表征

2.1.1 FA@FeMnNi-LDH 复合材料最佳 FA 负载率的研究

对不同 FA 添加量的 FA@FeMnNi-LDH 复合材料(C1、C2、C3、C4 和 C5), 采用总有机碳 TOC 分析仪分析制备溶液中负载前后 FA 的总有机碳浓度, 进而得到不同材料的 FA 负载量, 并在温度 298 K 、 $\text{pH} = 5.5 \pm 0.1$ 时, 进行各材料对 As(III) 和 Cd(II) 的吸附实验, 结果如图 1 所示. 经过计算, C1、C2、C3、C4 和 C5 复合材料 FA 负载率分别为 88.83%、90.91%、98.60%、95.97% 和 82.21%, 负载量分别为 0.0089 、 0.0455 、 0.0986 、 0.4799 和 0.8221 g . 不同 FA 添加量的 FeMnNi-LDH 复合材料比 CK 材料对 As(III) 和 Cd(II) 的吸附性能均明显提升, 其中 C3 (0.1 g FA 添加量) 对 As(III) 和 Cd(II) 的最大吸附量分别为 $249.60 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $156.50 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 相较于 CK 材料的吸附性能, 分别提升了 14.02% 和 515.52%, 吸附效果较其他 4 种复合材料更好. 以上结果表明, 0.1 g FA@FeMnNi-LDH 复合材料对 Cd(II) 的吸附性能提高影响较大, 这是因为 LDH 的层间阴离子交换性能比层板表面负载 FA 的配位络合能力更强, 吸附 As(III) 时, AsO_3^{3-} 主要通过取代水滑石层间的阴离子或层板表

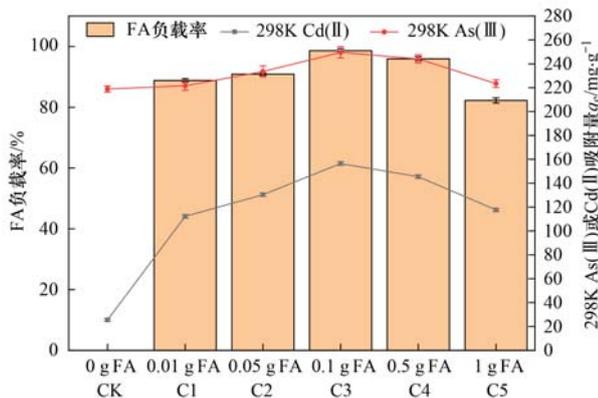


图1 不同 FA@FeMnNi-LDH 复合材料的 FA 负载率及 298 K 时对 As(III) 或 Cd(II) 的吸附量

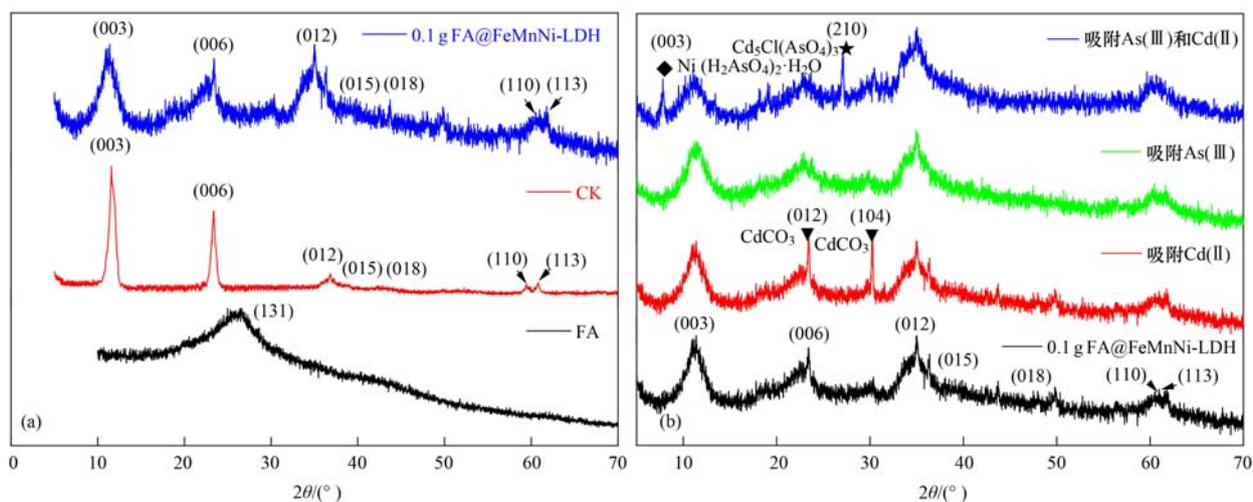
Fig. 1 FA loading and adsorption capacity of As(III) or Cd(II) for different FA@FeMnNi-LDH composites at 298 K

面络合, 吸附 Cd(II) 时, 主要依靠材料外表面 FA 结构上的 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{OH}$, 形成 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 沉淀^[16]. 但随着 FA 浓度的增加, 吸附平衡过程中过多的 FA 负载, 使复合材料表面形成更多的 FA-Cd 配合物和 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 沉淀, 易堵塞材料外表面负载 FA 上的吸附位点, 抑制了 Cd(II) 的吸附^[17,18]. 综上, FA 的添加量既要满足良好的负载率, 也要使复合材料暴露出足够的吸附位点, 促进对 As(III) 和 Cd(II) 的共同吸附, 筛选出了 C3 (0.1 g FA@FeMnNi-LDH 复合材料), 便于后续实验统一使用.

2.1.2 复合材料的结构表征

0.1 g FA@FeMnNi-LDH 复合材料吸附 As(III) 和 Cd(II) 前后的 XRD 图谱如图 2 所示. 图 2(a) 显示复合材料在 2θ 为 11.31° 、 22.62° 、 34.40° 、 39.22° 、 45.72° 、 60.12° 和 61.32° 处都有尖锐的特征峰, 这些峰分别对应 (003)、(006)、(012)、(015)、(018)、(110) 和 (113) 晶面, 与 CK 材料特征衍射峰 (PDF No. 40-0215) 相符^[19]. 原始 FA 在 2θ 为 26.00° 处的尖锐特征峰对应 (131) 晶面, 与 FA ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_8$) 特征衍射峰 (PDF No. 05-0435) 相符. 0.1 g FA@FeMnNi-LDH 复合材料在 2θ 为 11.31° 、 22.62° 和 34.40° 处的特征峰呈现良好的倍数关系, 且 60.12° 和 61.32° 处的 (110) 和 (113) 峰型容易辨认, 表明晶体结构完整, 晶相也比较单一, 但引入的 FA (131) 晶面使复合材料衍射峰变宽, 说明 0.1 g FA@FeMnNi-LDH 复合材料结晶度变小. 根据公式 $a = 2d(110)$ 、 $c = d(003) + 2d(006) + 3d(012)$ 计算得到 0.1 g FA@FeMnNi-LDH 复合材料的晶格常数: $a = 0.3078 \text{ nm}$ 、 $c = 2.3463 \text{ nm}$, 其中 a 表示金属离子之比 $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$, d 表示晶面的层间距, c 表示层状双氢氧化物的层间距. a 与实际量比 $\text{Fe}^{3+}/(\text{Mn}^{2+} + \text{Ni}^{2+}) = 0.3333$ 相差较小, a 和 c 值与典型层状双氢氧化物相近, 进一步说明 FA 的负载并未改变 CK 材料的结构.

图 2(b) 观察到复合材料在吸附 As(III) 和 Cd(II) 后, 依然保留了层状双氢氧化物的特征峰, 层状结构没有发生改变. 单一 As(III) 体系吸附后, 材料的 XRD 图谱几乎没有发生变化, 说明 As(III) 主要进行层间阴离子交换, 对结构无太大影响. 单一 Cd(II) 体系吸附后, 有一个新特征峰在 $2\theta = 30.27^\circ$ 出现, 而原 (006) 晶面的峰高增加, 符合 CdCO_3 (PDF NO. 42-1342) 的 (012) 和 (104) 晶面, 这可能是因为溶液中的 Cd(II) 与 FA 中的 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{OH}$ 配位络合^[20], 在复合材料表面形成了较多 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 沉淀, 再与空气中的 CO_2 反应形成 CdCO_3 . 吸附复合 As(III) 和 Cd(II) 体系后, 有两个新的特征峰出现



(a) 0.1 g FA@FeMnNi-LDH 复合材料、CK 和 FA 吸附前的 XRD 图; (b) 复合材料吸附 As(III) 和 Cd(II) 后的 XRD 图

图 2 0.1 g FA@FeMnNi-LDH 复合材料吸附 As(III) 和 Cd(II) 前后的 XRD 图

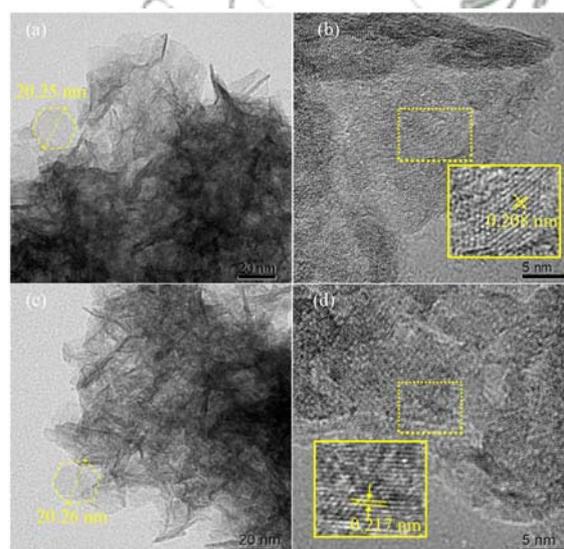
Fig. 2 XRD patterns of 0.1 g FA@FeMnNi-LDH composite before and after adsorption of As(III) and Cd(II)

在 2θ 为 7.83° 和 27.17° , 分别符合 $\text{Ni}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (PDF NO. 23-0084) 的 (003) 晶面和 $\text{Cd}_5\text{Cl}(\text{AsO}_4)_3$ (PDF NO. 23-0084) 的 (210) 晶面, 说明在复合 As(III) 和 Cd(II) 体系, As(III) 在吸附后主要以 H_2AsO_4^- 、 HAsO_4^{2-} 和 AsO_4^{3-} 存在^[21], 且在复合材料上形成了 As-Cd 的化合物。

通过透射电镜 TEM 对 0.1 g FA@FeMnNi-LDH 复合材料进行形貌表征, 使用 GMS 3 软件分析, 如图 3 所示. 制备出的 0.1 g FA@FeMnNi-LDH 复合材料由近似六边形的片层构成, 片层紧密堆积, 团聚现象明显, 证明 FA 的负载并未改变复合材料的形貌. 从图 3(a) 得出 0.1 g FA@FeMnNi-LDH 复合材料吸附 As(III) 和 Cd(II) 前的粒径约为 20.25 nm. 高分辨透射电镜 (HRTEM) 图像如图 3(b) 所示, 可观察到 0.1 g FA@FeMnNi-LDH 复合材料的晶格间距为 0.208 nm ^[22], 对应 LDH 的 (018) 晶面 ($d = 0.208 \text{ nm}$, $2\theta = 43.49^\circ$). 0.1 g FA@FeMnNi-LDH 复合材料吸附 As(III) 和 Cd(II) 后, 复合材料仍然保持片层结构, 从图 3(c) 得到粒径为 20.26 nm, 与吸附前差别不大, 证明吸附过程中, 复合材料结构较稳定, 不容易塌陷, 使 As(III) 能够与层间阴离子进行离子交换. 图 3(d) 观察到晶格间距比吸附前略微增加^[23]: $d = 0.217 \text{ nm}$, 这可能是因为 As(III) 与层间 Cl^- 离子交换, 进入水滑石层间, As 的原子半径 (0.133 nm) 大于 Cl 的原子半径 (0.097 nm).

2.2 复合材料对 As(III) 和 Cd(II) 的等温吸附实验结果

等温吸附曲线可以描述不同浓度下吸附剂与吸附质之间的亲和力, 通常用于评估吸附剂的吸附性能. 本节研究了 0.1 g FA@FeMnNi-LDH 复合材料



(a) 和 (b) 吸附 As(III) 和 Cd(II) 前的 TEM 图;

(c) 和 (d) 吸附 As(III) 和 Cd(II) 后的 TEM 图

图 3 0.1 g FA@FeMnNi-LDH 复合材料的 TEM 图

Fig. 3 TEM image of 0.1 g FA@FeMnNi-LDH composite

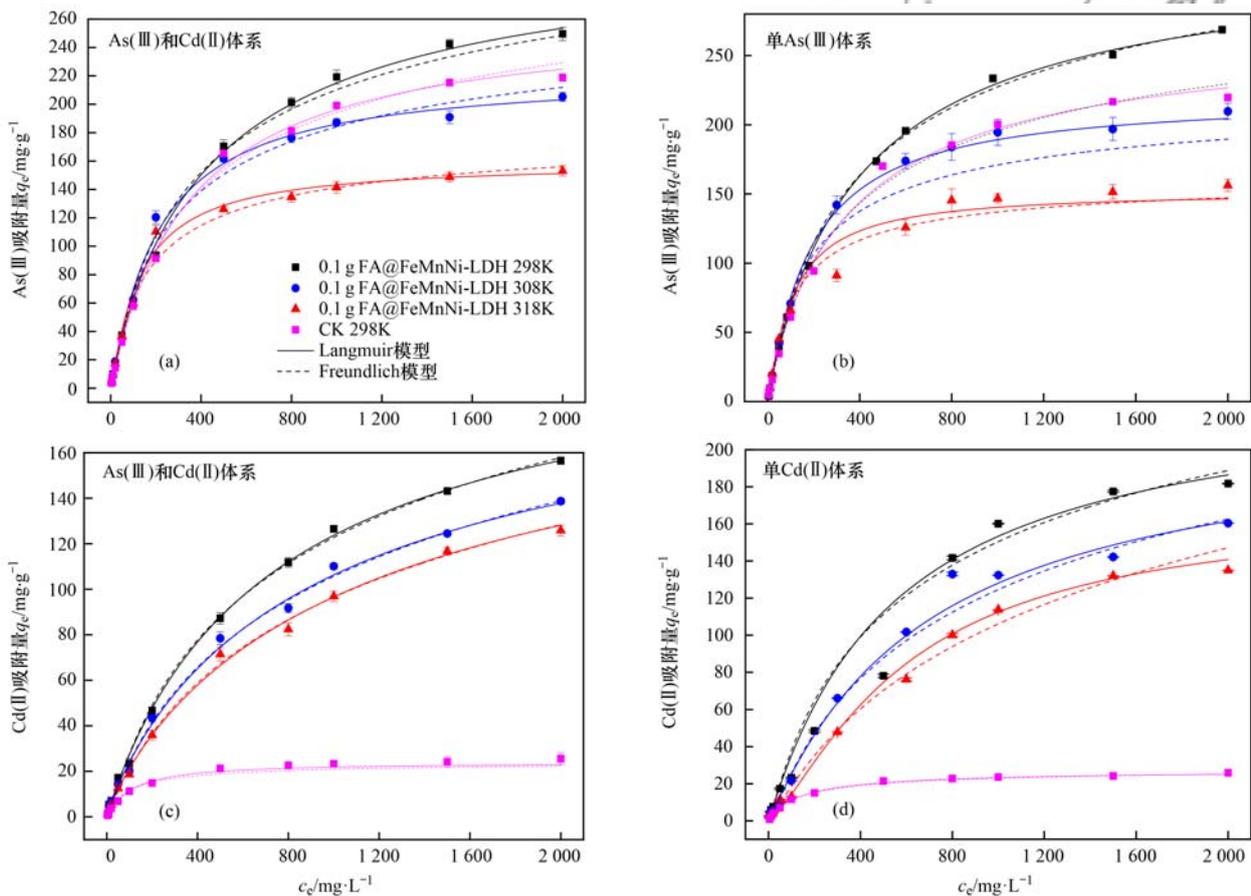
及 CK 材料在温度 298、308 和 318 K 下, 单独和复合吸附 As(III) 和 Cd(II) 的等温吸附曲线, 结果如图 4 所示; 分别使用了 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对数据进行了拟合, 如表 1 所示。

当溶液中 As(III) 和 Cd(II) 初始浓度均为 $0 \sim 2000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 复合材料对 As(III) 和 Cd(II) 的吸附量随初始浓度增加而快速增加, 当 As(III) 和 Cd(II) 浓度进一步增加时, 等温吸附曲线上升的趋势变缓并趋于平衡, 直至吸附接近饱和, 这是由于材料表面的吸附位点有限, 当浓度升高时, 材料的吸附能力达饱和. 拟合的相关参数如表 1 所示. 相较于 Freundlich 模型, Langmuir 模型拟合出的相关性系数 R^2 均更高, 拟合效果更好, Langmuir 模型能更好地

描述 0.1 g FA@FeMnNi-LDH 复合材料及 CK 材料吸附 As(Ⅲ) 和 Cd(Ⅱ) 的过程, 表明 0.1 g FA@FeMnNi-LDH 复合材料及 CK 材料对 As(Ⅲ) 和 Cd(Ⅱ) 的吸附均属于单分子层吸附. Freundlich 模型拟合参数 n 值均大于 1, 表明吸附过程均属于优惠吸附. Langmuir 模型拟合常数 K_L 可以表示吸附剂与吸附质之间的亲和力, K_L 越高, 亲和力越高^[24], 由表 1 可知, 0.1 g FA@FeMnNi-LDH 复合材料及 CK 材料随着温度的升高, 在单一体系和复合体系中对 As(Ⅲ) 和 Cd(Ⅱ) 的最大吸附容量降低, 3 种吸附体系中, 均在温度 298 K 时的 K_L 最高, 说明在温度 298 K 条件下, 0.1 g FA@FeMnNi-LDH 复合材料及 CK 材料与 As(Ⅲ) 和 Cd(Ⅱ) 的亲和力最高, 吸附性能更好.

根据 Langmuir 模型计算出, 在温度 298 K 条件

下, 0.1 g FA@FeMnNi-LDH 复合材料及 CK 材料在单一体系中, 对 As(Ⅲ) 的最大吸附容量分别为 317.61 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 270.88 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 对 Cd(Ⅱ) 的最大吸附容量分别为 240.54 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 27.34 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 吸附性能分别提升 17.25% 和 779.81%; 在复合体系中对 As(Ⅲ) 和 Cd(Ⅱ) 体系的最大吸附量分别为 259.94 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 209.37 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 相比于 CK 材料吸附性能分别提升 0.13% 和 709.63%. 通过比较发现, 0.1 g FA@FeMnNi-LDH 复合材料对 As(Ⅲ) 的吸附容量明显高于对 Cd(Ⅱ) 的吸附容量, 由材料零点电位 $\text{pH}_{\text{pzc}} = 7.88$ 可得, 在实验条件 $\text{pH} = 5.5$ 时, 复合材料带正电, 由于静电排斥作用, 对 Cd(Ⅱ) 的吸附较小, 而 As(Ⅲ) 主要是通过层间阴离子交换被吸附, 层间 Cl^- 和 OH^- 阴离子较多, 交换能力更强, 所以对 Cd(Ⅱ) 的吸附不如复合材料对 As(Ⅲ) 的吸附^[25].



(a) 和 (b) 复合和单一体系中 As(Ⅲ) 的吸附量; (c) 和 (d) 复合和单一体系中 Cd(Ⅱ) 的吸附量

图 4 0.1 g FA@FeMnNi-LDH 与 CK 在复合和单一体系对 As(Ⅲ) 和 Cd(Ⅱ) 等温吸附曲线

Fig. 4 Isotherm adsorption curves of 0.1 g FA@FeMnNi-LDH and CK for As(Ⅲ) and Cd(Ⅱ) in composite and single systems

2.3 复合材料对 As(Ⅲ) 和 Cd(Ⅱ) 的吸附动力学实验结果

0.1 g FA@FeMnNi-LDH 复合材料及 CK 材料对 As(Ⅲ) 和 Cd(Ⅱ) 的吸附动力学曲线如图 5 所示, 拟合参数如表 2 所示. 分别采用准一级动力学方程和准二级动力学方程对吸附动力学曲线进行拟

合, 其公式如式(2)和式(3)所示:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$t/q_t = (1/k_2 q_e^2) + (t/q_e) \quad (3)$$

式中, k_1 (min^{-1}) 和 k_2 [$\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{h})^{-1}$] 分别为模型的速率常数, q_t 为 t 时刻的吸附容量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), q_e 为吸附达到平衡时的饱和吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

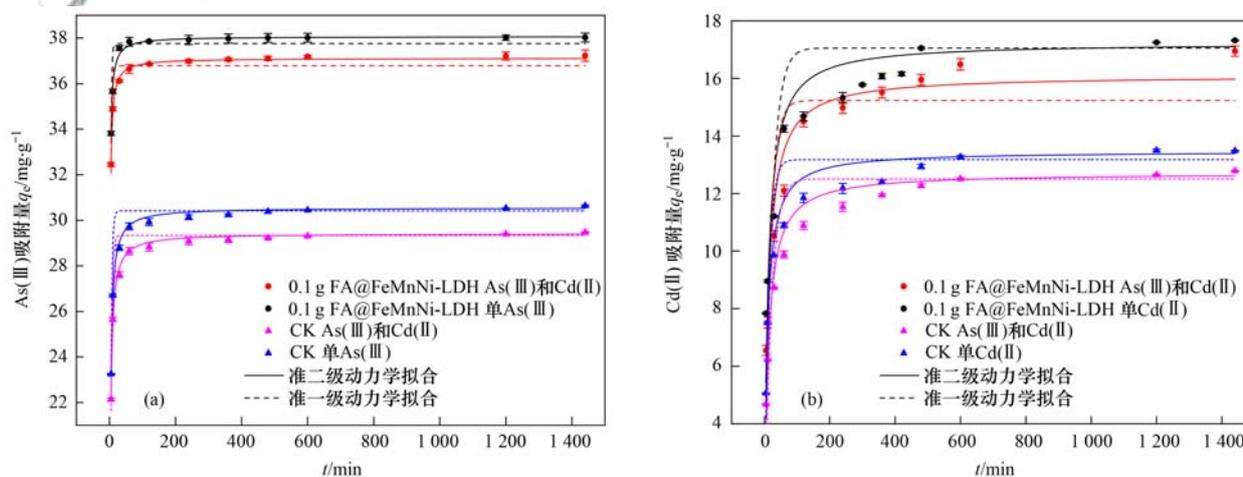
表 1 0.1 g FA@FeMnNi-LDH 与 CK 对 As(III) 和 Cd(II) 等温吸附拟合参数

Table 1 Fitting parameters of 0.1 g FA@FeMnNi-LDH and CK for As(III) and Cd(II) adsorption isotherms

项目	T/K	实际测值 q_{\max} /mg·g ⁻¹	Langmuir 模型			Freundlich 模型			
			q_{\max} /mg·g ⁻¹	K_L /L·mg ⁻¹	R^2	n	K_F /(mg·g ⁻¹)·(mg·L ⁻¹) ^{-1/n}	R^2	
CK	单一体系 As(III)	298	219.60	270.88	0.004 13	0.998 2	1.640	2.65	0.947 9
	复合体系 As(III)	298	218.90	259.61	0.002 83	0.998 8	1.492	2.72	0.950 6
	单一体系 Cd(II)	298	25.90	27.34	0.009 54	0.994 1	2.002	0.69	0.886 9
	复合体系 Cd(II)	298	25.55	25.86	0.007 60	0.981 4	1.522	0.50	0.829 6
0.1 g FA@FeMnNi-LDH	单一体系 As(III)	298	268.70	317.61	0.004 68	0.999 6	2.164	5.55	0.977 9
		308	209.10	249.50	0.004 12	0.992 7	1.566	1.70	0.836 4
		318	156.30	177.01	0.003 87	0.983 2	1.436	1.68	0.751 0
	复合体系 As(III)	298	249.60	259.94	0.004 26	0.975 1	1.554	2.24	0.914 8
		308	205.20	241.44	0.004 05	0.996 7	1.524	2.05	0.913 8
		318	153.10	171.90	0.003 72	0.997 0	1.501	1.88	0.881 9
	单一体系 Cd(II)	298	181.60	240.54	0.001 74	0.994 9	1.622	2.70	0.970 0
		308	160.40	224.86	0.001 28	0.997 5	1.599	1.38	0.982 1
		318	135.00	210.82	0.000 94	0.996 8	1.494	1.32	0.989 4
	复合体系 Cd(II)	298	156.50	209.37	0.001 46	0.999 5	1.588	2.07	0.990 1
		308	138.70	182.96	0.001 44	0.998 4	1.569	1.25	0.993 0
		318	125.80	173.24	0.001 32	0.997 3	1.492	1.12	0.989 6

相较于准一级动力学模型,准二级动力学模型相关性系数 R^2 均更高,能更好地描述 0.1 g FA@FeMnNi-LDH 复合材料及 CK 材料对 As(III) 和 Cd(II) 的吸附过程,表明更满足化学吸附机制^[26]. 0.1 g FA@FeMnNi-LDH 复合材料及 CK 材料在复合体系中,对 As(III) 的准二级速率常数 k_2 分别为 $0.038 0 \text{ g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}$ 和 $0.020 9 \text{ g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}$,显著高于对 Cd(II) 的准二级速率常数 k_2 [分别为 $0.005 4 \text{ g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}$ 和 $0.006 9 \text{ g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}$],在

单一体系中,也有相同规律,表明复合材料对 As(III) 的吸附速率大于 Cd(II) 的吸附速率,这可能是因为吸附 Cd(II) 时,除了表面吸附络合沉淀,另一部分 Cd(II) 会进入 LDH 层板替换出 Ni^[27],吸附的速率慢于 As(III) 的层间离子交换速率. 而复合体系中对 As(III) 和 Cd(II) 的准二级速率常数 k_2 略低于单一体系,这可能是因为复合体系中易形成 FA-As-Cd 三元配合物,比单一的层间阴离子交换、沉淀络合的吸附去除速度更缓慢^[28].



温度为 298 K、初始浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

图 5 0.1 g FA@FeMnNi-LDH 与 CK 在复合和单一体系对 As(III) 和 Cd(II) 的吸附动力学曲线

Fig. 5 Adsorption kinetic curves of 0.1 g FA@FeMnNi-LDH and CK for As(III) and Cd(II) in composite and single systems

2.4 pH 对吸附的影响

溶液 pH 不仅影响溶液中吸附剂的形态,还影响吸附剂表面的带电性能. 当 pH 为中性时,As 的形态易随 pH 的变化而发生改变. 当 $\text{pH} < 6.9$ 时,As 主要以五价砷形式的 H_2AsO_4^- 和 H_3AsO_4 存在,当

$6.5 < \text{pH} < 9.5$ 时,As 可转化成可溶性 HAsO_4^{2-} ,其中也有以三价砷形式存在的 H_3AsO_3 和 H_2AsO_3^- ,当 $9.5 < \text{pH}$ 时,有少量的 AsO_4^{3-} 和 HAsO_3^{2-} 存在^[29]; 而 Cd(II) 在 $\text{pH} > 8$ 后,易与溶液中游离的 $-\text{OH}$ 生成 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 沉淀^[30].

表 2 0.1 g FA@FeMnNi-LDH 与 CK 对 As(III) 和 Cd(II) 吸附动力学拟合参数

Table 2 Fitting parameters of 0.1 g FA@FeMnNi-LDH and CK for As(III) and Cd(II) adsorption kinetics

项目	c_0 /mg·L ⁻¹	准一级动力学模型				准二级动力学模型		
		q_e /mg·g ⁻¹	k_1 /h ⁻¹	R^2	q_e /mg·g ⁻¹	k_2 /g·(mg·h) ⁻¹	R^2	
CK	单一体系 As(III)	50	30.42	0.249	0.981 1	30.56	0.021 1	0.999 2
	复合体系 As(III)	50	29.34	0.234	0.949 7	29.42	0.020 9	0.996 6
	单一体系 Cd(II)	50	13.18	0.067	0.929 7	13.47	0.008 5	0.992 0
	复合体系 Cd(II)	50	12.51	0.043	0.897 4	12.72	0.006 9	0.980 9
0.1 g FA@ FeMnNi-LDH	单一体系 As(III)	50	37.77	0.379	0.811 4	38.07	0.041 0	0.994 8
	复合体系 As(III)	50	36.79	0.359	0.808 6	37.12	0.038 0	0.992 4
	单一体系 Cd(II)	50	17.05	0.040	0.785 8	17.24	0.005 3	0.915 2
	复合体系 Cd(II)	50	15.23	0.049	0.777 0	16.10	0.005 4	0.930 9

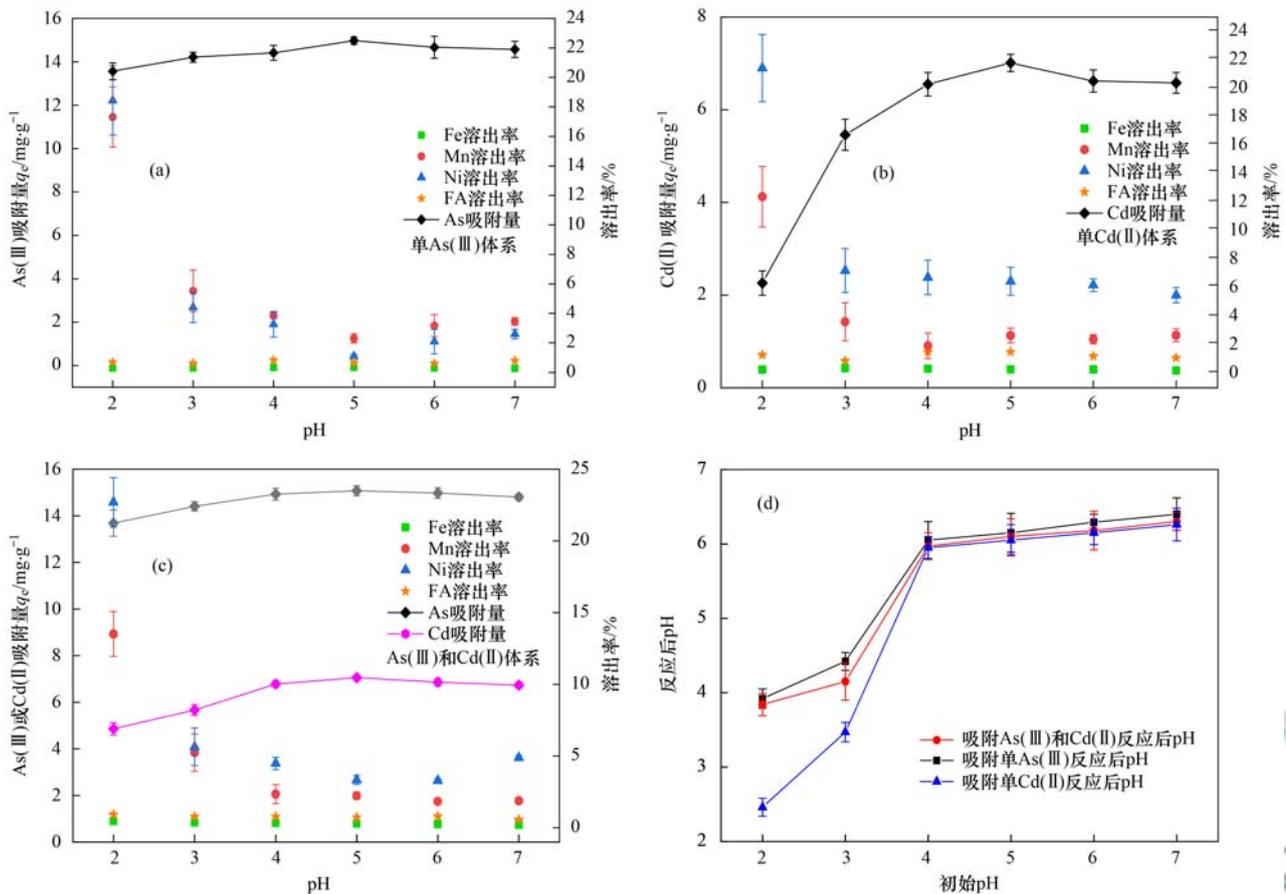
本节研究了初始溶液 pH 为 2~7 对 0.1 g FA@FeMnNi-LDH 复合材料吸附 As(III) 和 Cd(II) 的影响,以及反应后溶液中 pH 的变化,如图 6 所示。0.1 g FA@FeMnNi-LDH 复合材料对单一体系和复合体系中 As(III) 和 Cd(II) 的吸附容量,在 pH 为 2~4 范围内增加,pH 为 4~7 范围内时,吸附效果稳定。单一体系和复合体系中 As(III) 在 pH 为 2~4,吸附量增加较小,pH = 5 时达最大吸附容量值分别为 14.98 mg·g⁻¹ 和 15.07 mg·g⁻¹,此时 As(III) 以电中性 H₃AsO₃ 存在。对单 Cd(II) 体系来说,Cd(II) 的吸附容量在 pH = 2 时有最小值 2.26 mg·g⁻¹,可能是在强酸性条件下,大量的 H⁺ 使复合材料表面具有高质子化,由于强静电斥力,复合材料难以吸附 Cd(II)^[31],pH 为 2~4 范围内时,吸附容量激增,在 pH = 5 时达最大吸附容量值 7.01 mg·g⁻¹;复合体系中 Cd(II) 的吸附量变化情况与单 Cd(II) 中基本一致,在 pH 为 2 时,复合体系中 Cd(II) 的吸附量相较于单 Cd(II) 体系有所增加,可能是由于此时少部分 As(III) 以 H₃AsO₄ 和 H₂AsO₄⁻ 的形式存在,由于静电吸引被复合材料吸附到外表面,与 FA 形成了 FA-AsO₄⁻ 化合物,使带正电的 Cd(II) 能与复合材料表面的 FA-AsO₄⁻ 形成 FA-AsO₄-Cd 三元化合物^[32]。

如图 6(a)~6(c) 所示,在本实验的 3 种体系中,Fe³⁺ 的溶出率均为 0.30% 左右,几乎可忽略,证明 0.1 g FA@FeMnNi-LDH 复合材料中的 Fe³⁺ 层板离子较稳定;pH 为 2 和 3 时,Mn²⁺ 和 Ni²⁺ 有较大溶出率,且 Ni²⁺ 的溶出率普遍大于 Mn²⁺ 的溶出率,可能是因为一部分的 Cd(II) 在外层板 FA 吸附位点饱和后,会与价态一致的 Ni²⁺ 进行同构替换^[33],导致 Ni²⁺ 的溶出率偏大。在 pH 为 2~7 范围内,复合材料在 3 种体系中的 FA 溶出率有明显差异,但 FA 的溶出率均小于 1%。在 pH = 2 时,在复合体系中 FA 的溶出率为 0.93%,大于单 As(III) 和单 Cd(II) 体系中的溶出率 0.70% 和 0.71%,可能是由于在强

酸性条件下 Mn²⁺ 和 Ni²⁺ 的较大溶出,层板结构塌陷,负载的 FA 与 Mn²⁺ 和 Ni²⁺ 一起溶出,抑制了对 As(III) 和 Cd(II) 的吸附;pH 为 3~7 时,FA 溶出率为 0.75% 左右,说明在该 pH 范围内,FA 与 FeMnNi-LDH 结合牢固,不易溶出,因为 FA 通常带负电荷,可以强烈吸附在 LDH 的正电荷表面。综上,0.1 g FA@FeMnNi-LDH 复合材料吸附 As(III) 和 Cd(II) 较为稳定的 pH 使用范围是 3~7。

通过比较发现,当溶液中存在 As(III) 时,Mn²⁺ 的溶出率更高,说明 Mn²⁺ 的溶出与材料吸附 As(III) 相关,这可能是 0.1 g FA@FeMnNi-LDH 复合材料中的 Mn(IV) → Mn(II) 的还原过程将吸附到材料层间和部分溶液中的 As(III) 氧化成了 As(V),还原生成的 Mn²⁺ 易从材料中溶出,Wang 等^[34] 发现桦石(δ-MnO₂) 在 pH 为 4.0~8.2 之间,可以快速将 As(III) 氧化为 As(V),整个过程伴随着 Mn²⁺ 的释放,Ehlert 等^[35] 研究也表明,As(III) 被 Mn 氧化后,随后可以吸附到 MnOOH(氧化中间体)和铁氢氧化物的表面。为验证此可能性,使用(SA-50) LC-AFS 形态分析仪测定了吸附后溶液中 As(V) 的剩余浓度,在 pH 为 2~7 范围内、As(III) 初始浓度为 100 mg·L⁻¹ 时,吸附单一 As(III) 和复合 As(III) 和 Cd(II) 后的 As(V) 剩余浓度差异较大。在单一 As(III) 体系中,As(V) 剩余浓度在 5 mg·L⁻¹ 左右;在复合 As(III) Cd(II) 体系中,As(V) 剩余浓度在 1.80 mg·L⁻¹ 左右,表明 0.1 g FA@FeMnNi-LDH 复合材料可以吸附大多数的 As(III),一小部分 As(III) 可氧化为毒性较低的 As(V),有效控制 As(III) 的毒性,被氧化的 As(V) 再被吸附或者随复合材料的溶出进入溶液体系,而复合 As(III) Cd(II) 体系中剩余 As(V) 的浓度低于单一体系,可能是由于单一体系中 Mn²⁺ 的溶出率高于复合体系,吸附饱和后游离的 As(III) 和 As(III) 氧化的 As(V) 随着 Mn²⁺ 的溶解进入了溶液,使 Mn²⁺ 的溶出率偏高^[36]。

吸附后溶液 pH 变化如图 6(d) 所示。单一吸附体系和复合吸附体系中,吸附后溶液 pH 变化一致,



(a) ~ (c) 分别为 pH 对 0.1 g FA@FeMnNi-LDH 吸附单 As(III)、单 Cd(II) 和复合 As(III) 和 Cd(II) 的吸附量和元素溶出率; (d) 复合材料吸附前后溶液 pH 的变化

图 6 pH 对 0.1 g FA@FeMnNi-LDH 吸附 As(III) 和 Cd(II) 的影响

Fig. 6 Effects of pH on adsorption of 0.1 g FA@FeMnNi-LDH for As(III) and Cd(II)

pH 均发生了不同程度的增加. 当溶液初始 pH 在 3~4 范围内时, 反应后的 pH 急剧增加, 表明该材料在酸性条件下具有很强的缓冲能力, 这可能是由于 AsO_3^{3-} 和 H_2AsO_4^- 离子替换 0.1 g FA@FeMnNi-LDH 复合材料表面 FA 的—OH, 表面上大量—OH 释放到溶液中造成的^[37]. 当 pH 在 4~7 范围内时, 反应后的 pH 基本稳定在 6.2 左右, pH 变化较小, 这可能是由于 0.1 g FA@FeMnNi-LDH 复合材料表面负载的 FA 结构中的—COOH 和—OH 与 Cd(II) 配位络合后形成了 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 沉淀^[38], 释放的 H^+ 中和了溶液 pH.

2.5 竞争离子对吸附的影响

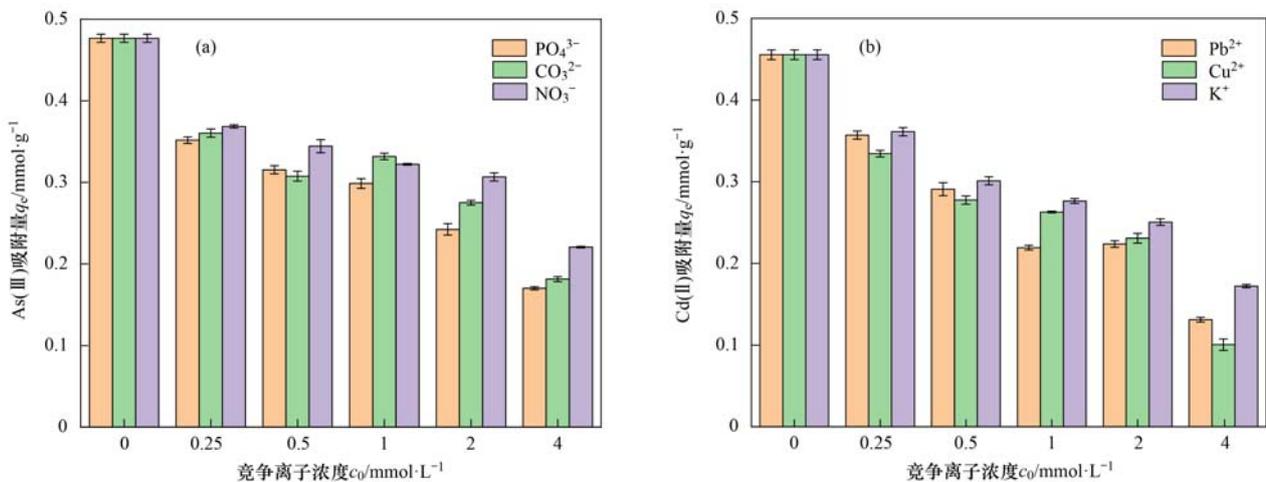
自然水体中往往存在多种共存阴阳离子, 不同离子与吸附剂亲和力不同, 不同离子之间还存在相互作用. 选取了水体中常见的 6 种离子: PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 K^+ , 来探究竞争离子对材料复合体系中 As(III) 和 Cd(II) 的吸附影响, 结果如图 7 所示.

当 PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} 和 NO_3^- 浓度从 0 增加到 4 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 0.1 g FA@FeMnNi-LDH 复合材料对体

系中 As(III) 的平衡吸附量分别从 0.48 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 降低至 0.17、0.18 和 0.22 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, 降低了 64.58%、62.5% 和 54.17%. 这可能是由于 P 和 As 属于同一族元素, PO_4^{3-} 和 AsO_4^{3-} 具有相似的正四面体结构, 可以与材料表面的—OH 结合形成络合物, 部分 PO_4^{3-} 竞争了 AsO_4^{3-} 在 0.1 g FA@FeMnNi-LDH 复合材料表面的吸附位点, PO_4^{3-} 具有更强的置换作用, 可以将 0.1 g FA@FeMnNi-LDH 复合材料表面或内层已经络合的 AsO_4^{3-} 、 HAsO_4^- 和 H_2AsO_4^- 等含氧砷根离子置换出来^[39]. CO_3^{2-} 相较于 PO_4^{3-} 的影响减弱, 这可能是由于溶液 pH = 5.5, 部分 CO_3^{2-} 发生水解, 以 HCO_3^- 的形式存在, 与溶液中的 AsO_4^{3-} 、 HAsO_4^- 和 H_2AsO_4^- 离子形成了竞争吸附, HCO_3^- 能与复合材料上的 $\text{MO}-\text{OH}$ (M 为 Fe、Mn 等金属) 形成更稳定的表面络合物, 占据材料对 As(III) 的吸附位点^[40]. 相较于 PO_4^{3-} 和 CO_3^{2-} , NO_3^- 对 As(III) 的影响较小, 这是因为 NO_3^- 与 LDH 材料的亲和力小于被氧化生成的 AsO_4^{3-} 离子与材料的亲和力, 符合无机阴离子交换性强弱规律: $\text{PO}_4^{3-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$.

当 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 K^+ 浓度从 0 增加到 $4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,对体系中 $\text{Cd}(\text{II})$ 的平衡吸附量分别从 $0.46 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 降低至 0.13、0.10 和 0.17 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$,降低了 71.74%、78.26% 和 63.04%,表明 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 K^+ 对 $\text{Cd}(\text{II})$ 的竞争影响显著,这可能是因为 Pb 与 Cd 结构相似,同样可以通过层板同构取代复合材料中的 Ni 元素,且可以与材料外表面负载的 FA 配位络合沉淀,占据了复合材料吸附 $\text{Cd}(\text{II})$ 的吸附位点^[41], Cu^{2+} 则易与 $0.1 \text{ g FA@FeMnNi-LDH}$ 复合材料释放出来的— OH 络合沉淀

在材料表面,堵塞了复合材料的吸附位点,而 K^+ 的价态与 $\text{Cd}(\text{II})$ 不同,导致竞争影响较前两者低. 一般来说,水合阳离子的大小对金属离子吸附的亲力和吸引力有很大影响,水合半径越小,电负性越高,在吸附过程中的亲和力就越大^[42]. $\text{Cd}(\text{II})$ 、 $\text{K}(\text{I})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 和 $\text{Pb}(\text{II})$ 的电负性值分别为 0.69、0.82、1.90 和 2.33,水合半径分别为 0.426、0.331、0.419 和 0.401 nm,表明 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 K^+ 相比于 $\text{Cd}(\text{II})$ 具有优先吸附,符合规律: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{K}^+$.



(a) PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} 和 NO_3^- 对 $\text{As}(\text{III})$ 吸附量的影响; (b) Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 K^+ 对 $\text{Cd}(\text{II})$ 吸附量的影响

图 7 竞争离子对 $0.1 \text{ g FA@FeMnNi-LDH}$ 吸附复合体系中 $\text{As}(\text{III})$ 和 $\text{Cd}(\text{II})$ 的影响

Fig. 7 Effects of competing ions on $\text{As}(\text{III})$ and $\text{Cd}(\text{II})$ adsorption by $0.1 \text{ g FA@FeMnNi-LDH}$ in composite system

2.6 吸附后复合材料功能基团的变化

为进一步研究材料的吸附机制,对吸附前后的材料进行了 FT-IR 表征. $0.1 \text{ g FA@FeMnNi-LDH}$ 复合材料吸附 $\text{As}(\text{III})$ 和 $\text{Cd}(\text{II})$ 前后 FT-IR 图谱如图 8 所示. 在 3442.8 cm^{-1} 附近出现的吸收峰是— OH , 在 1631.5 cm^{-1} 附近出现的吸收峰是层间 H_2O 弯曲振动峰. 在 1468.5 cm^{-1} 附近出现的吸收峰是芳香环的 $\text{C}=\text{C}$ 骨架振动吸收峰^[43], 在 1383.5 cm^{-1} 附近出现的吸收峰为 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{OH}$ 伸缩振动峰^[44], 复合材料在 3 种体系中吸附 $\text{As}(\text{III})$ 和 $\text{Cd}(\text{II})$ 后, 这两处的伸缩振动峰强度均增大, 且有一定偏移, 可能是实验过程中没有严格控制无氧环境, 部分 CO_2 进入反应过程, 形成 1361.0 cm^{-1} 附近的 CO_3^{2-} 不对称伸缩振动峰, 进入材料层板间与— OH 和 Cl^- 进行离子交换^[45], 与 $\text{As}(\text{III})$ 形成了竞争吸附; $\text{O}-\text{H}$ 处的吸收峰减少, 表明复合材料上 FA 的— OH 对 $\text{Cd}(\text{II})$ 作用更大, 使其形成 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 沉淀^[46]. 在 1050.5 cm^{-1} 附近出现的小吸收峰为 $\text{C}-\text{O}$ 伯醇^[47]. 复合材料在单 $\text{As}(\text{III})$ 体系和复合 $\text{As}(\text{III})\text{Cd}(\text{II})$ 体系完成吸附后, 在 $772.4 \sim 805.1 \text{ cm}^{-1}$ 附近出现了一个新的特征峰, 该峰为 $\text{As}-\text{O}$ 振

动峰, 在 633.5 和 500.0 cm^{-1} 附近的吸收峰为层状双氢氧化物骨架金属 $\text{M}-\text{O}$ 的收缩振动峰^[48], 说明体系中 $\text{As}(\text{III})$ 已经吸附到了 $0.1 \text{ g FA@FeMnNi-LDH}$ 复合材料上, 且复合 $\text{As}(\text{III})\text{Cd}(\text{II})$ 体系中 $\text{As}-\text{O}$ 振动峰低于单 $\text{As}(\text{III})$ 体系的该峰, 而 $\text{M}-\text{O}$ 收缩振动峰峰高加强, 说明可能一部分 $\text{As}(\text{III})$ 与 $\text{Cd}(\text{II})$ 形成了三元化合物^[49], 以更牢固地结合方式被吸附.

2.7 吸附后复合材料各元素价态的变化

用 XPS 探究 $0.1 \text{ g FA@FeMnNi-LDH}$ 吸附 $\text{As}(\text{III})$ 和 $\text{Cd}(\text{II})$ 前后各元素价态和含量的变化, 结果如图 9 所示.

图 9(a) 中在结合能为 710.8 eV 和 712.7 eV 的峰分别表示 $\text{Fe } 2p_{3/2}$ 中的 $\text{FeO}(\text{II})$ 和 $\text{FeOOH}(\text{III})$ ^[47]. 在吸附 $\text{As}(\text{III})$ 和 $\text{Cd}(\text{II})$ 后, FeO 含量增加了, FeOOH 的含量减小了, 表明在吸附过程中 FeOOH 向 FeO 进行了转化, 这可能是材料自身的还原所导致.

图 9(b) 中在 637.9 、 642.0 和 644.5 eV 处的结合能归因于 $\text{Mn}(\text{II})$ 、 $\text{Mn}(\text{III})$ 和 $\text{Mn}(\text{IV})$. 吸附 $\text{Cd}(\text{II})$ 前后材料中的 Mn 元素几乎没有发生价态

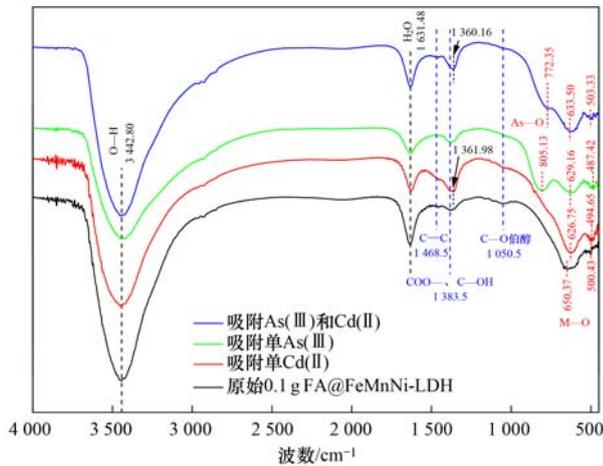


图8 0.1 g FA@FeMnNi-LDH 吸附As(III)和Cd(II)前后 FT-IR 图谱

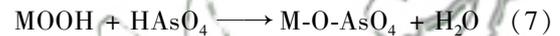
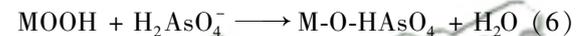
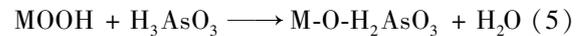
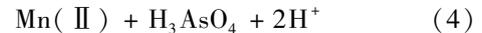
Fig. 8 FT-IR spectra of 0.1 g FA@FeMnNi-LDH before and after adsorption of As(III) and Cd(II)

变化. 单一As(III)吸附体系中, Mn(III)和Mn(II)的含量分别增加了20.62%和2.20%,表明, Mn(IV) → Mn(III) → Mn(II)的还原过程可能导致了As(III)的氧化^[50]. 而在复合As(III)Cd(II)吸附体系中, Mn(III)和Mn(II)的含量分别减少了6.32%和1.57%,这可能是由于同时吸附Cd(II)时,减小了对As(III)的氧化程度.

图9(c)中Ni 2p轨道可在结合能为855.9 eV和857.0 eV分别对应Ni(II)和Ni(III)^[51]. 吸附前,材料中存在Ni(II)和Ni(III),含量分别为30.23%和11.92%. 在单独吸附Cd(II)前后Ni(II)和Ni(III)含量变化较小,单独吸附As(III)后, Ni(II)含量减少了8.49%, Ni(III)的含量增加7.02%; 复合吸附As(III)后, Ni(II)含量减少了3.81%, Ni(III)的含量增加6.91%,表明在0.1 g FA@FeMnNi-LDH复合材料吸附过程中部分的Ni(II)被氧化为Ni(III),这可能与Fe的还原相关.

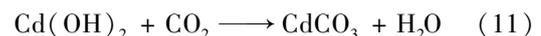
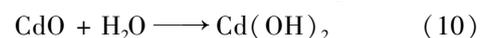
图9(d)中0.1 g FA@FeMnNi-LDH复合材料在吸附As(III)和Cd(II)前后O 1s的峰发生了较大的变化,吸附前在结合能为530.0、531.6和532.3 eV处分为3个峰,分别对应M—O(M为Fe、Mn和Ni), —OH和H₂O^[52]. 吸附As(III)后,单一和复合体系均在结合能为531.0 eV处出现一个新的峰,归因于As—O的振动键^[53]. 单As(III)、单Cd(II)和复合As(III)Cd(II)体系中,—OH的含量分别降低了45.75%、8.77%和31.84%,这些结果表明As(III)在吸附过程中逐渐取代了0.1 g FA@FeMnNi-LDH复合材料中的羟基. Cd(II)在材料表面与FA的羟基配位络合,形成了Cd(OH)₂沉积物.

图9(e)中As 3d轨道分别对应As(III)和As(V)^[54],在单一体系吸附As(III)后的结合能分别为44.7 eV和45.6 eV,在复合体系吸附As(III)后的结合能分别为44.4 eV和45.4 eV. 在单As(III)和复合As(III)Cd(II)体系中,分别有61.62%和17.60%的As(III)转化为As(V),表明在吸附过程中材料中部分的As(III)发生了氧化反应,毒性较强的As(III)转变为了毒性较弱的As(V). 由前文Mn 2p轨道拟合分析可得,层板上As(III)的氧化吸附主要与Mn(IV) → Mn(III) → Mn(II)的还原有关,可用方程式(4)~(7)表示:



式中,MOOH表示金属元素Fe、Mn、Ni和FA结构上络合沉淀Cd的羟基化合物, M-O-H₂AsO₃、M-O-HAsO₄和M-O-AsO₄分别表示亚砷酸和砷酸根离子与层板金属Fe、Mn、Ni和Cd形成的三元配合物^[55].

图9(f)中Cd 3d轨道在单一体系吸附Cd(II)后的结合能分别为405.5 eV和412.2 eV,在复合体系吸附Cd(II)后的结合能分别为405.7 eV和412.5 eV,表明Cd元素以两种物质存在于0.1 g FA@FeMnNi-LDH复合材料中,结合能405.6 eV附近的峰对应CdO以及部分CdO与CO₂反应生成的CdCO₃,结合能412.4 eV附近的峰对应Cd(OH)₂^[56],两处峰的含量分别由58.53%升高到58.86%,41.47%降低到41.14%. 可用方程式(8)~(11)表示:



2.8 吸附机制

综上所述,0.1 g FA@FeMnNi-LDH复合材料对As(III)和Cd(II)的吸附是一个较为复杂的过程,As(III)与Cd(II)之间存在协同作用. 对As(III)的吸附机制包含了:①氧化,②离子交换,③配位络合. 首先0.1 g FA@FeMnNi-LDH复合材料层板上的Mn(IV)将溶液中和被吸附到材料层板的As(III)氧化为As(V),主要形式为H₂AsO₄⁻、HAsO₄²⁻和AsO₄³⁻; 再与复合材料层间Cl⁻进行离子交换,被吸附到材料层间; 或者溶液中部分氧化后的As(V)和未被氧化的As(III)通过取代层板M—OH(M为金

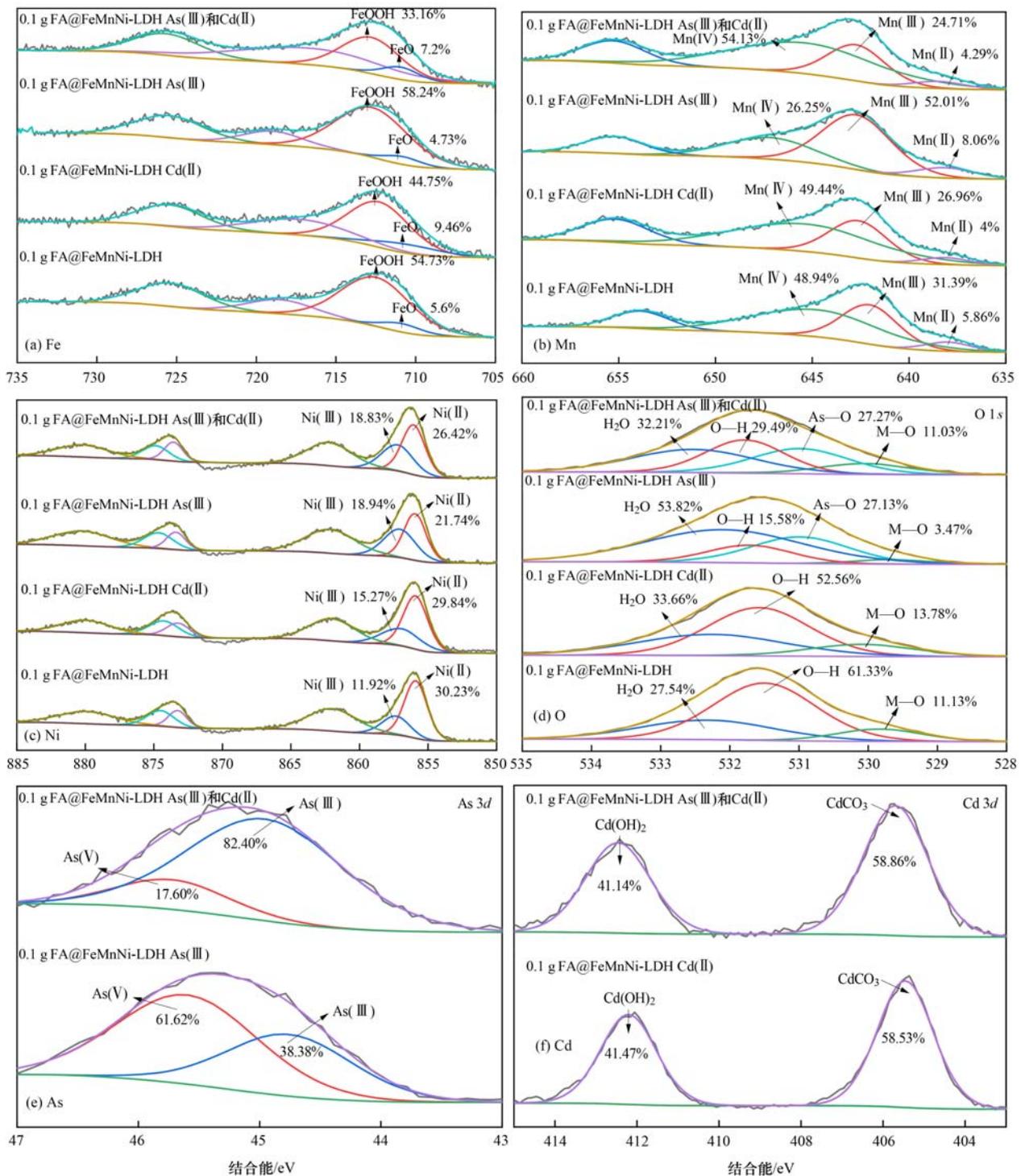


图 9 0.1 g FA@FeMnNi-LDH 吸附单As(III)、单Cd(II)和复合As(III)Cd(II)前后的XPS图谱

Fig. 9 XPS spectra of 0.1 g FA@FeMnNi-LDH before and after adsorption of single As(III), single Cd(II), and composite As(III)Cd(II)

属元素 Fe、Mn、Ni 和负载 FA 的 Cd) 形成 M-O-H₂AsO₃、M-O-HAsO₄ 和 M-O-AsO₄ 表面配合物而被吸附,形成的三元表面配合物可以分为 A 型(金属靠近表面)和 B 型(配体靠近表面)^[57]. 对Cd(II)的吸附机制包含了:①同晶取代,②静电结合,③配位络合和表面沉淀. 由于Cd(II)的原子半径与Ni(II)相近,可能少部分Cd(II)取代了材料层板上的Ni(II); 其次与复合材料 FA 质子化后吸附的

H₂AsO₄⁻ 发生静电结合,在复合材料表面形成 FA-As-Cd 复合物; 或者通过复合材料负载的 FA 结构上的羧基(-COOH)和羟基(-OH)对Cd(II)的配位络合作用,形成了 Cd(OH)₂ 和 CdCO₃ 沉淀被复合材料表面吸收^[58].

可以看出,0.1 g FA@FeMnNi-LDH 复合材料中 Mn 在吸附过程中主要起到了氧化的作用,可将溶液中的As(III)氧化成 As(V),相较于普通的层状双氢

氧化物, Mn 的存在增加了其对 As(Ⅲ) 的吸附效果. Fe 可以高效地吸附氧化生成的 As(V) 和部分未被氧化的 As(Ⅲ). Ni 的存在加强了材料稳定性, 使吸附后的材料仍能保持良好的层状结构. 负载的 FA 表面含有大量羧基和羟基, 为 As(Ⅲ) 和 Cd(Ⅱ) 提供了更多的吸附位点, 使复合材料对重金属阳离子 Cd(Ⅱ) 的吸附性能较未改性前的 CK 显著提升.

3 结论

(1) 以富里酸 FA 来修饰 FeMnNi-LDH 制备出具有层状 LDH 特性的复合材料是可行的, 具有制备过程简单、成本低和吸附效率高等优点. 根据表征及吸附实验结果, 筛选出 FA 负载率最高、吸附性能最好的 0.1 g FA @ FeMnNi-LDH 复合材料, 对 As(Ⅲ) 和 Cd(Ⅱ) 的吸附可用 Langmuir 等温吸附模型描述, 更符合准二级动力学模型, 在 298 K 时对复合体系中 As(Ⅲ) 和 Cd(Ⅱ) 最大吸附容量分别为 $249.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $156.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 相比未改性的 CK 材料对 As(Ⅲ) 和 Cd(Ⅱ) 吸附效果有所提升, 且主要弥补了对 Cd(Ⅱ) 吸附能力较低的缺陷. 水中共存的常见阴阳离子对 As(Ⅲ) 和 Cd(Ⅱ) 的竞争吸附影响大小顺序分别为: $\text{PO}_4^{3-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{NO}_3^-$ 和 $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{K}^+$, 吸附量均随着竞争离子浓度的增加而减少.

(2) 0.1 g FA @ FeMnNi-LDH 复合材料对 As(Ⅲ) 的吸附机制主要为 LDH 层间离子交换, 对 Cd(Ⅱ) 的吸附机制则主要为负载的 FA 配位络合, 在复合体系中, 可通过 FA 的负载在复合材料表面形成 FA-As-Cd 三元复合物. 本研究制备的 0.1 g FA @ FeMnNi-LDH 复合材料能够实现同时对水环境中 As(Ⅲ) 和 Cd(Ⅱ) 的去除, 较于未改性 CK 和其他层状双金属氢氧化物, 不仅对 As(Ⅲ) 有良好的吸附效果, 有效地控制了 As(Ⅲ) 的毒性, 且提高了对 Cd(Ⅱ) 的吸附去除能力, 在环境修复领域具有较大的潜力.

参考文献:

- [1] Shaji E, Santosh M, Sarath K V, *et al.* Arsenic contamination of groundwater: a global synopsis with focus on the Indian Peninsula [J]. *Geoscience Frontiers*, 2021, **12**(3), doi: 10.1016/j.gsf.2020.08.015.
- [2] Khanam R, Kumar A, Nayak A K, *et al.* Metal(loid)s (As, Hg, Se, Pb and Cd) in paddy soil: bioavailability and potential risk to human health [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **699**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.134330.
- [3] Behbahani E S, Dashtian K, Ghaedi M. Fe_3O_4 -FeMoS₄: promise magnetite LDH-based adsorbent for simultaneous removal of Pb(Ⅱ), Cd(Ⅱ), and Cu(Ⅱ) heavy metal ions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **410**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124560.
- [4] Sajid M, Jillani S M S, Baig N, *et al.* Layered double hydroxide-modified membranes for water treatment: recent advances and prospects [J]. *Chemosphere*, 2022, **287**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.132140.
- [5] Jin L, Huang Q J, Zeng H Y, *et al.* Hydrotalcite-gated hollow mesoporous silica delivery system for controlled drug release [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, **274**: 304-312.
- [6] Yao W, Wang X X, Liang Y, *et al.* Synthesis of novel flower-like layered double oxides/carbon dots nanocomposites for U(VI) and ²⁴¹Am(Ⅲ) efficient removal: batch and EXAFS studies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **332**: 775-786.
- [7] Asiabi H, Yamini Y, Shamsayei M, *et al.* Highly selective and efficient removal and extraction of heavy metals by layered double hydroxides intercalated with the diphenylamine-4-sulfonate: a comparative study [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **323**: 212-223.
- [8] Wang Q W, Lin Q H, Li Q Z, *et al.* As(Ⅲ) removal from wastewater and direct stabilization by in-situ formation of Zn-Fe layered double hydroxides [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **403**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123920.
- [9] Hai N T, Lin C C, Chao H P, *et al.* Amino acids-intercalated Mg/Al layered double hydroxides as dual-electronic adsorbent for effective removal of cationic and oxyanionic metal ions [J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, **192**: 36-45.
- [10] Yildirim E, Ekinci M, Turan M, *et al.* Humic + Fulvic acid mitigated Cd adverse effects on plant growth, physiology and biochemical properties of garden cress [J]. *Scientific Reports*, 2021, **11**(1), doi: 10.1038/s41598-021-86991-9.
- [11] Yao Y R, Mi N, He C, *et al.* Transport of arsenic loaded by ferric humate colloid in saturated porous media [J]. *Chemosphere*, 2020, **240**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.124987.
- [12] Wu M M, Mo L M, Bi E P. Effects of fulvic acid and montmorillonite colloids at different concentrations on Cd(Ⅱ) sorption onto nano-hydroxyapatite [J]. *Chemosphere*, 2020, **248**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.125992.
- [13] 张翔凌, 邓礼楚, 方晨佳, 等. 不同类型 LDHs 负载改性麦饭石对 Cr(VI) 吸附性能 [J]. *环境科学*, 2019, **40**(1): 300-309.
Zhang X L, Deng L C, Fang C J, *et al.* Adsorption of Cr(VI) in water by maifanite modified with different LDHs coatings [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(1): 300-309.
- [14] Tang Z, Zhao X L, Zhao T H, *et al.* Magnetic nanoparticles interaction with humic acid: In the presence of surfactants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(16): 8640-8648.
- [15] Li L, Qi G X, Wang B D, *et al.* Fulvic acid anchored layered double hydroxides: a multifunctional composite adsorbent for the removal of anionic dye and toxic metal [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, **343**: 19-28.
- [16] Guo J H, Yan C Z, Luo Z X, *et al.* Synthesis of a novel ternary HA/Fe-Mn oxides-loaded biochar composite and its application in cadmium(Ⅱ) and arsenic(V) adsorption [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, **85**: 168-176.
- [17] Cornelis J T, Delvaux B, Van Ranst E, *et al.* Sub-micrometer distribution of Fe oxides and organic matter in Podzol horizons [J]. *Geoderma*, 2018, **323**: 126-135.
- [18] Liu Q J, Li X, Tang J P, *et al.* Characterization of goethite-fulvic acid composites and their impact on the mobility of Pb/Cd in soil [J]. *Chemosphere*, 2019, **222**: 556-563.
- [19] Jawad A, Peng L, Liao Z W, *et al.* Selective removal of heavy

- metals by hydroxaltes as adsorbents in diverse wastewater: different intercalated anions with different mechanisms [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, **211**: 1112-1126.
- [20] 龚沛云, 孙丽娟, 宋科, 等. 农业废弃物基生物炭对水溶液中镉的吸附效果与机制[J]. *环境科学*, 2022, **43**(6): 3211-3220.
- Gong P Y, Sun L J, Song K, *et al.* Adsorption capacity and mechanism of biochar derived from typical agricultural wastes for cadmium in aqueous solutions [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(6): 3211-3220.
- [21] 连斌, 吴骥子, 赵科理, 等. 铁锰氧化物-微生物负载生物炭材料对镉和砷的吸附机制[J]. *环境科学*, 2022, **43**(3): 1584-1595.
- Lian B, Wu J Z, Zhao K L, *et al.* Novel insight into the adsorption mechanism of Fe-Mn oxide-microbe combined biochar for Cd(II) and As(III)[J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(3): 1584-1595.
- [22] Cao Y Y, Xiao W H, Shen G H, *et al.* Carbonization and ball milling on the enhancement of Pb(II) adsorption by wheat straw: competitive effects of ion exchange and precipitation[J]. *Bioresource Technology*, 2019, **273**: 70-76.
- [23] Ma S L, Chen Q M, Li H, *et al.* Highly selective and efficient heavy metal capture with polysulfide intercalated layered double hydroxides [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**(26): 10280-10289.
- [24] Celik A, Baker D R, Arslan Z, *et al.* Highly efficient, rapid, and concurrent removal of toxic heavy metals by the novel 2D hybrid LDH-[Sn₂S₆][J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **426**, doi: 10.1016/j.cej.2021.131696.
- [25] Zhao S F, Li Z S, Wang H Y, *et al.* Effective removal and expedient recovery of As(V) and Cr(VI) from soil by layered double hydroxides coated waste textile [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, **263**, doi: 10.1016/j.seppur.2021.118419.
- [26] Wani A A, Khan A M, Manea Y K, *et al.* Selective adsorption and ultrafast fluorescent detection of Cr(VI) in wastewater using neodymium doped polyaniline supported layered double hydroxide nanocomposite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **416**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.125754.
- [27] Lyu F, Yu H Q, Hou T L, *et al.* Efficient and fast removal of Pb²⁺ and Cd²⁺ from an aqueous solution using a chitosan/Mg-Al-layered double hydroxide nanocomposite [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, **539**: 184-193.
- [28] Kulkarni H V, Mladenov N, Datta S, *et al.* Influence of monsoonal recharge on arsenic and dissolved organic matter in the Holocene and Pleistocene aquifers of the Bengal Basin [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **637-638**: 588-599.
- [29] Shehzad K. 锆/铁基金属氧化物纳米材料的制备及其深度去除水中砷的性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.
- [30] 张立志, 易平, 方丹丹, 等. 超顺磁性纳米Fe₃O₄@SiO₂功能化材料对镉的吸附机制[J]. *环境科学*, 2021, **42**(6): 2917-2927.
- Zhang L Z, Yi P, Fang D D, *et al.* Adsorption mechanism of cadmium by superparamagnetic nano-Fe₃O₄@SiO₂ functionalized materials [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(6): 2917-2927.
- [31] Wu J Z, Huang D, Liu X M, *et al.* Remediation of As(III) and Cd(II) co-contamination and its mechanism in aqueous systems by a novel calcium-based magnetic biochar [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, **348**: 10-19.
- [32] Choong C E, Wong K T, Jang S B, *et al.* Granular Mg-Fe layered double hydroxide prepared using dual polymers: insights into synergistic removal of As(III) and As(V) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **403**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123883.
- [33] Zhang L X, Tang S Y, Jiang C J, *et al.* Simultaneous and efficient capture of inorganic nitrogen and heavy metals by porous layered double hydroxide and biochar composite for agricultural nonpoint pollution control [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10**: 43013-43030.
- [34] Wang Q, Yang P, Zhu M Q, *et al.* Structural transformation of birnessite by fulvic acid under anoxic conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(4): 1844-1853.
- [35] Ehlert K, Mikutta C, Kretzschmar R, *et al.* Impact of birnessite on arsenic and iron speciation during microbial reduction of arsenic-bearing ferrihydrite [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(19): 11320-11329.
- [36] Hinkle M A G, Dye K G, Catalano J G. Impact of Mn(II)-manganese oxide reactions on Ni and Zn speciation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(6): 3187-3196.
- [37] Wang R Z, Huang D L, Liu Y G, *et al.* Investigating the adsorption behavior and the relative distribution of Cd²⁺ sorption mechanisms on biochars by different feedstock [J]. *Bioresource Technology*, 2018, **261**: 265-271.
- [38] Cui X Q, Fang S Y, Yao Y Q, *et al.* Potential mechanisms of cadmium removal from aqueous solution by *Canna indica* derived biochar [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **562**: 517-525.
- [39] 周晓馨. 铁锰氧化物/介孔氧化硅复合材料对水中砷的吸附性能及机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- [40] Zhang X L, Dou Y K, Gao C G, *et al.* Removal of Cd(II) by modified maifanite coated with Mg-layered double hydroxides in constructed rapid infiltration systems [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **685**: 951-962.
- [41] Sun Y, Yin W M, Wang Y, *et al.* Fabrication of ultra-thin MgAl layered double oxide by cellulose templating and its immobilization effect toward heavy metal ions: cation-exchange and deposition mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **427**, doi: 10.1016/j.cej.2021.132017.
- [42] Jiang X, Rui H, Chen G C, *et al.* Facile synthesis of multifunctional bone biochar composites decorated with Fe/Mn oxide micro-nanoparticles: physicochemical properties, heavy metals sorption behavior and mechanism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **399**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123067.
- [43] 马文艳, 裴鹏刚, 高歌, 等. 微纳米粒径生物炭的结构特征及其对 Cd²⁺ 吸附机制 [J]. *环境科学*, 2022, **43**(7): 3682-3691.
- Ma W Y, Pei P G, Gao G, *et al.* Structural characteristics of micro-nano particle size biochar and its adsorption mechanism for Cd²⁺ [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(7): 3682-3691.
- [44] Wang P Y, Yin L, Wang X X, *et al.* L-cysteine intercalated layered double hydroxide for highly efficient capture of U(VI) from aqueous solutions [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, **217**: 468-477.
- [45] Deng Y Y, Huang S, Laird D A, *et al.* Adsorption behaviour and mechanisms of cadmium and nickel on rice straw biochars in single-and binary-metal systems [J]. *Chemosphere*, 2019, **218**: 308-318.
- [46] dos Santos R M M, Gonçalves R G L, Constantino V R L, *et al.*

- Adsorption of Acid Yellow 42 dye on calcined layered double hydroxide: effect of time, concentration, pH and temperature [J]. *Applied Clay Science*, 2017, **140**: 132-139.
- [47] Zhang D, Wang L, Zeng H H, *et al.* A three-dimensional macroporous network structured chitosan/cellulose biocomposite sponge for rapid and selective removal of mercury(II) ions from aqueous solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **363**: 192-202.
- [48] Dai X H, Zhang S X, Waterhouse G I N, *et al.* Recyclable polyvinyl alcohol sponge containing flower-like layered double hydroxide microspheres for efficient removal of As(V) anions and anionic dyes from water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, **367**: 286-292.
- [49] Gao J M, Lu Y, Fang L, *et al.* Efficient removal of methyl orange and heavy metal ion from aqueous solution by NiFe-Cl-layered double hydroxide [J]. *Environmental Engineering Science*, 2018, **35**(4): 373-381.
- [50] Zhou Q W, Liao B H, Lin L N, *et al.* Adsorption of Cu(II) and Cd(II) from aqueous solutions by ferromanganese binary oxide-biochar composites[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **615**: 115-122.
- [51] Tian H, Bao W T, Jiang Y, *et al.* Fabrication of Ni-Al-LDH/nitramine-N-doped graphene hybrid composites via a novel self-assembly process for hybrid supercapacitors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **354**: 1132-1140.
- [52] Zeng H H, Wang L, Zhang D, *et al.* Highly efficient and selective removal of mercury ions using hyperbranched polyethylenimine functionalized carboxymethyl chitosan composite adsorbent[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **358**: 253-263.
- [53] Chen M Q, Wu P X, Huang Z Y, *et al.* Environmental application of MgMn-layered double oxide for simultaneous efficient removal of tetracycline and Cd pollution: performance and mechanism [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, **246**: 164-173.
- [54] Wu J W, Wang T, Zhang Y S, *et al.* The distribution of Pb(II)/Cd(II) adsorption mechanisms on biochars from aqueous solution: considering the increased oxygen functional groups by HCl treatment [J]. *Bioresource Technology*, 2019, **291**, doi: 10.1016/j.biortech.2019.121859.
- [55] Wu L K, Wu H, Zhang H B, *et al.* Graphene oxide/CuFe₂O₄ foam as an efficient adsorbent for arsenic removal from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **334**: 1808-1819.
- [56] Li B Y, Zhou S, Wei D N, *et al.* Mitigating arsenic accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) from typical arsenic contaminated paddy soil of southern China using nanostructured α -MnO₂: Pot experiment and field application [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **650**: 546-556.
- [57] Lin L N, Song Z G, Khan Z H, *et al.* Enhanced As(III) removal from aqueous solution by Fe-Mn-La-impregnated biochar composites[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **686**: 1185-1193.
- [58] Hu S, Yan L, Chan T S, *et al.* Molecular insights into ternary surface complexation of arsenite and cadmium on TiO₂ [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(10): 5973-5979.

CONTENTS

Pollution Characteristics and Factors Influencing the Reduction in Ambient PM _{2.5} in Beijing from 2018 to 2020	LIU Bao-xian, LI Qian, SUN Rui-wen, <i>et al.</i>	(2409)
Spatio-temporal Distribution Characteristics of Secondary Aerosol in Beijing-Tianjin-Hebei Urban Agglomeration in Winter	YAO Qing, YANG Xu, TANG Ying-xiao, <i>et al.</i>	(2421)
Changes in Secondary Inorganic Ions in PM _{2.5} at Different Pollution Stages Before and After COVID-19 Control	JIANG Nan, HAO Xue-xin, HAO Qi, <i>et al.</i>	(2430)
On-line Measurement of Trace Elements in PM _{2.5} in Winter in Urban Taiyuan, China; Levels and Source Apportionment	CUI Yang, GUO Li-li, LI Hong-yan, <i>et al.</i>	(2441)
Characteristics and Source Apportionment of Black Carbon Over the Eastern Tibetan Plateau	WANG Hong-lei, LIU Si-han, ZHAO Tian-liang, <i>et al.</i>	(2450)
Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds in Zhanjiang in Summer	PANG Xiao-die, GAO Bo, CHEN Lai-guo, <i>et al.</i>	(2461)
Ozone Pollution Characteristics and Sensitivity During the Ozone Pollution Days in Summer 2021 of Xinxiang City	HOU Mo, JIANG Xiao-mei, ZHAO Wen-peng, <i>et al.</i>	(2472)
Influence of Typhoon Nangka Process on Ozone Pollution in Hainan Island	FU Chuan-bo, DAN Li, TONG Jin-he, <i>et al.</i>	(2481)
Health Impacts of Air Pollution in Tianjin	HUA Kun, LUO Zhong-wei, JIA Bin, <i>et al.</i>	(2492)
Analysis of Change and Driving Factors of River Environmental Quality in China from 2002 to 2020	YANG Chuan-xi, XUE Yan, GAO Chang, <i>et al.</i>	(2502)
Spatiotemporal Pattern and Driving Force Analysis of Ecological Environmental Quality in Typical Ecological Areas of the Yellow River Basin from 1990 to 2020	WANG Fang, LI Wen-hui, LIN Yan-min, <i>et al.</i>	(2518)
Response of Water Quality in Small Reservoirs to Landscape Composition, Landscape Configuration, and Reservoir Characteristics in the Upper Reaches of the Yangtze River During Dry Season	ZHONG Yong-lin, RAN Jiao-jiao, WEN Wen, <i>et al.</i>	(2528)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Typical Endocrine Disrupting Chemicals in Drains Flowing into the Yellow River of Ningxia	LI Ling-yun, GAO Li, ZHENG Lan-xiang, <i>et al.</i>	(2539)
Occurrence Characteristics of Microplastics and Metal Elements in the Surface Water of Huangpu River and Their Associations with Metal Resistance Genes	LU Jia-wei, XU Chen-ye, HU Chun, <i>et al.</i>	(2551)
Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Heavy Metals in Urban River Surface Sediments from the Lanzhou Reach of the Yellow River	LI Jun, LI Xu, LI Kai-ming, <i>et al.</i>	(2562)
Distribution and Release Potential of Soil Phosphorus Fractions in Water-level Fluctuation Zone of the Tributary Bay, Three Gorges Reservoir	ZHANG Xue, ZHU Bo, <i>et al.</i>	(2574)
Distribution and Pollution Assessment of Nutrients in the Surface Sediments of Lake in Huoqiu County	LIU Hai, ZHAO Guo-hong, <i>et al.</i>	(2583)
Analysis of Influencing Factors of Chlorophyll-a in Lake Taihu Based on Bayesian Network	LIU Jie, HE Yun-chuan, DENG Jian-ming, <i>et al.</i>	(2592)
Hydrochemical Characteristics and Control Factors of Groundwater in Shunping County, Hebei Province	LIU Yuan-qing, ZHOU Le, LÜ Lin, <i>et al.</i>	(2601)
Distribution, Transformation, and Fate of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Drinking Water Treatment	ZHONG Ting-ting, LIN Tao, LIU Wei, <i>et al.</i>	(2613)
Removal of Cr(VI) via a Nickel Ferrite@Activated Carbon Composite Under Batch Experiments; Study of Characterization, Performance, and Mechanism	ZHANG Hua, LI Rong-hua, CHEN Jin-xiong, <i>et al.</i>	(2622)
Degradation of SMX with Peracetic Acid Activated by Nano Core-shell Co@NC Catalyst	ZHENG Ting-lu, ZHANG Long-long, CHEN Jia-bin, <i>et al.</i>	(2635)
Adsorption Characteristics of Arsenic and Cadmium by FeMnNi-LDH Composite Modified by Fulvic Acid and Its Mechanisms	HE Ya-xin, KE Xin-yi, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i>	(2646)
Adsorption Mechanism for Phosphate in Aqueous Solutions of Calcium/Aluminum-rich Sludge Biochar Composite	OUYANG Zhu, CAO Lu, WANG Bing-qian, <i>et al.</i>	(2661)
Sludge Biochar Modified by B-doped and Its Adsorption Behavior and Mechanism of 1,2-DCA in Water	ZHOU Jia-wei, SHI Wei-lin, XU Wei, <i>et al.</i>	(2671)
Response of Forest Ecosystems to Decreasing Atmospheric Nitrogen Deposition	XIE Dan-ni, YANG Dong-xing, DUAN Lei, <i>et al.</i>	(2681)
Impacts of Climate Change and Human Activities on Vegetation Restoration in Typical Grasslands of China	ZHANG Liang-xia, YUE Xiao, ZHOU De-cheng, <i>et al.</i>	(2694)
Spatial-temporal Variation in Net Primary Productivity in Terrestrial Vegetation Ecosystems and Its Driving Forces in Southwest China	XU Yong, HUANG Hai-yan, DAI Qiang-yu, <i>et al.</i>	(2704)
Effects of Different Carbon Inputs on Soil Stoichiometry in Tianshan Mountains	MA Xin-yu, GONG Lu, ZHU Hai-qiang, <i>et al.</i>	(2715)
Effects of Nitrogen and Phosphorus Addition on Soil Nutrient Content and Stoichiometry in Desert Grassland	LIU Shu-xuan, AN Hui, ZHANG Xin-wen, <i>et al.</i>	(2724)
Effect of <i>Spartina alterniflora</i> Invasion on Soil C:N:P Stoichiometry in Coastal Wetland of Hangzhou Bay	LI Wen-qi, XIANG Qi, XIE Xue-feng, <i>et al.</i>	(2735)
Effects of 24 Years Different Straw Return on Soil Carbon, Nitrogen, Phosphorus, and Extracellular Enzymatic Stoichiometry in Dryland of the Loess Plateau, China	YAO Zhi-xia, ZHOU Huai-ping, XIE Wen-yan, <i>et al.</i>	(2746)
Carbon Sequestration Characteristics Under Natural Vegetation Restoration in Ziwuling Area of the Loess Plateau	XU Xiao-ming, ZHANG Xiao-ping, WANG Hao-jia, <i>et al.</i>	(2756)
Effects of Short-term Nitrogen Addition on Soil Organic Carbon Components in <i>Robinia pseudoacacia</i> L. Plantation	JIAN Jun-nan, LIU Wei-chao, ZHU Yu-fan, <i>et al.</i>	(2767)
Response of Soil Organic Carbon Accumulation in Paddy Fields in Fujian Province to Future Temperature Increases	CHE Yan, QIU Long-xia, WU Ling-yun, <i>et al.</i>	(2775)
Species, Habitat Characteristics, and Screening Suggestions of Cadmium Hyperaccumulators in China	ZHAO Xiao-feng, LEI Mei, CHEN Tong-bin, <i>et al.</i>	(2786)
Research Progress on Spatial Differentiation and Influencing Factors of Soil Heavy Metals Based on Geographical Detector	GONG Cang, WANG Shun-xiang, LU Hai-qiang, <i>et al.</i>	(2799)
Geochemical Background and Baseline Value of Soil Chemical Elements in Hebei Province	ZHANG Li-ting, CHENG Hang-xin, XIE Wei-ming, <i>et al.</i>	(2817)
Distribution Characteristics, Ecological Risks, and Source Identification of Heavy Metals in Cultivated Land Under Non-grain Production	QIU Le-feng, ZHU Jin-xia, PAN Yi, <i>et al.</i>	(2829)
Source Analysis and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Arable Soil at the Geological High Background, Based on the Township Scale	YU Fei, WANG Jia-bin, WANG Rui, <i>et al.</i>	(2838)
Solid-solution Partitioning Coefficients and Environmental Risk of Cd and Pb in Soil in Chang-Zhu-Tan Area	LI Yu-ying, PENG Chi, LIU Le-le, <i>et al.</i>	(2849)
Ecological Risk and Migration Patterns of Heavy Metals in Soil and Crops in the Lead-Zinc Mining Area in Guizhou, China	MA Hong-hong, ZHANG Li, GUO Fei, <i>et al.</i>	(2856)
Mercury Pollution in Dryland Soil and Evaluation of Maize Safety Production in Guizhou Province	MA Li-jun, ZHOU Lang, SONG Bo, <i>et al.</i>	(2868)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of PAHs in the Soil of Wild <i>Forsythia Suspensa</i> in Shanxi	GUO Jia-jia, WANG Qi, KANG Min-jie, <i>et al.</i>	(2879)
Effects of P on the Uptake and Transport of Cd and As in Wheat Seedlings	WANG Yun, ZHAO Peng, LI Guang-xin, <i>et al.</i>	(2889)
Effects of Silicon Application on Arsenic Sequestration in Iron Plaque and Arsenic Translocation in Rice	LI Lin-feng, WEN Wei-fa, XU Zi-sheng, <i>et al.</i>	(2899)
Characteristics of Soil Microbial Community in Different Habitats in the Process of Ecological Restoration of Haifeng Wetland in Guangdong	MA Jiao-jiao, GAO Chang-jun, YI Xiao-qing, <i>et al.</i>	(2908)
Taxonomic and Functional Diversity of Soil Microbial Communities in Subalpine Meadow with Different Degradation Degrees in Mount Wutai	LUO Zheng-ming, LIU Jin-xian, HU Yan-qiu, <i>et al.</i>	(2918)
Effects of the Transformation from Natural Alpine Grassland to Mixed Artificial Grassland on the Characteristics of Soil Microbial Community	YU Hao, LIU Yue, DENG Ye, <i>et al.</i>	(2928)
Effects of Chinese Milk Vetch Returning Incorporated with Chemical Fertilizer Reduction on the Composition and Function of Soil Bacterial Communities in Paddy Fields	ZHANG Ji-shi, LIU Chun-zeng, ZHENG Chun-feng, <i>et al.</i>	(2936)
Effects of Long-term Sod Cultivation on Chinese Hickory Plantation Soil Fungal Community and Enzyme Activities	HU Ying-bing, LIANG Chen-fei, JIN Jin, <i>et al.</i>	(2945)
Effects of Microplastic High-density Polyethylene on Cotton Growth, Occurrence of <i>Fusarium</i> wilt, and Rhizosphere Soil Bacterial Community	ZHANG Hao, SUN Jie, YANG Hui-ying, <i>et al.</i>	(2955)
Nitrogen Metabolism and Flora Characteristics of Bacteria Algae Complex System	ZHAO Zhi-ru, WU Hai-miao, MA Chao, <i>et al.</i>	(2965)
Analysis of Carbon Emissions and Influencing Factors in China Based on City Scale	WU Jian-sheng, JIN Xue-ru, WANG Han, <i>et al.</i>	(2974)
How Do Carbon Trading Policies Affect Industrial Carbon Productivity; Quasi-natural Experiments from Chinese Provincial Data	FANG Qi, LI Shao-ping, <i>et al.</i>	(2983)
Influence of the Classification of Municipal Solid Wastes on the Reduction of Greenhouse Gas Emissions; A Case Study of Qingdao City, China	CHEN Ji-hong, BIAN Rong-xing, ZHANG Ting-xue, <i>et al.</i>	(2995)
Quantitative Analysis of Spatio-temporal Evolution Characteristics of Seasonal Average Maximum Temperature and Its Influence by Atmospheric Circulation in China from 1950 to 2019	SU Yue, LU Chun-yan, HUANG Yu-fei, <i>et al.</i>	(3003)