

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023080101

CSTR:32061.14.hjhx.2023080101

梅哈古丽·艾尼瓦尔, 张拓, 殷宪强, 等. 海泡石改性纳米零价铁对 Cd 的吸附效果及其机制[J]. 环境化学, 2025, 44(1): 322-333.

MEIHAGULI Ainiwaer, ZHANG Tuo, YIN Xianqiang, et al. Adsorption effect of Cd(II) by sepiolite-modified nanoscale zero-valent iron and mechanistic study[J]. Environmental Chemistry, 2025, 44 (1): 322-333.

海泡石改性纳米零价铁对 Cd 的吸附效果及其机制^{*}

梅哈古丽·艾尼瓦尔^{1,2,3} 张拓⁴ ** 殷宪强³ 张楠¹
彭礼枚⁵ 李洪斌⁵ 曾希柏¹ **

(1. 中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所, 北京, 100081; 2. 新疆农业大学资源与环境学院, 新疆维吾尔自治区, 乌鲁木齐, 830052; 3. 西北农林科技大学资源环境学院, 杨凌, 712100; 4. 南宁师范大学环境与生命科学学院, 南宁, 530001; 5. 广电计量检测(湖南)有限公司, 长沙, 410017)

摘 要 为明确海泡石改性纳米零价铁(S-nZVI)对Cd在水体和土壤中的吸附效果及其作用机制,本研究采用批量吸附和土培试验,结合现代光谱表征分析等方法,探究了S-nZVI对Cd的吸附及影响因素,并深入分析了S-nZVI对镉吸附的吸附作用机制.结果表明,负载nZVI提高了海泡石对Cd的吸附能力,S-nZVI对Cd的饱和吸附量达到11.37 mg·g⁻¹;S-nZVI对Cd的等温吸附更符合Freundlich模型,该过程属于多层吸附;S-nZVI对Cd(II)的吸附量随pH的增加而显著增加,磷酸根和硝酸根离子的存在能促进S-nZVI对Cd的吸附.不同S-nZVI的添加剂量均能显著降低土壤有效镉的含量,其中5% W/W的添加量表现效果最好.综合批量吸附实验和光谱分析(XPS和XRD)的结果发现S-nZVI对Cd的吸附作用机制主要包括离子交换、静电吸附、沉淀和络合作用.本研究的结果证明了S-nZVI可以作为一种对镉具有良好吸附作用的材料,并且在镉中轻度污染水体和土壤修复中具有较广泛的应用前景.

关键词 海泡石, 纳米零价铁, 镉, 吸附机制.

中图分类号 X-1; O6 **文献标识码** A

Adsorption effect of Cd(II) by sepiolite-modified nanoscale zero-valent iron and mechanistic study

MEIHAGULI Ainiwaer^{1,2,3} ZHANG Tuo⁴ ** YIN Xianqiang³ ZHANG Nan¹
PENG Limei⁵ LI Hongbin⁵ ZENG Xibai¹ **

(1. Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, Chinese Academy of Agriculture Sciences, Beijing, 100081, China; 2. College of Resources and Environment, Xinjiang Agricultural University, Urumqi, 830052, China; 3. College of Natural Resources and Environment, Northwest A & F University, Yangling, 712100, China; 4. School of Environmental and life Science, Nanning Normal University, Nanning, 530001, China; 5. Hunan GRG Metrology & Test Limited Company, Changsha, 410017, China)

Abstract In order to investigate the adsorption effect of nano zero-valent iron modified by sepiolite (S-nZVI) on Cd in water and soil and its mechanism, this work used batch adsorption experiment and

2023 年 8 月 1 日收稿(Received: August 1, 2023).

* 国家重点研发计划(2022YFD1700102, 2022YFD1700105), 国家自然科学基金(U19A2048), 四川省自然科学基金(2022NSFSC1059)和中国农业科学院科技创新工程项目(CAAS-AST2P-2021-2EDA)资助.

Supported by National Key Research and Development Program (2022YFD1700102, 2022YFD1700105), National Natural Science Foundation Project (U19A2048), Natural Science Foundation Project of Sichuan Province (2022NSFSC1059) and Agricultural Science and Technology Innovation Program (CAAS-AST2P-2021-2EDA).

** 通信联系人 **Corresponding author**, E-mail: xiaotuoduijiang@126.com; zengxibai@caas.cn

soil incubation experiment, combined with modern spectral characterization analysis methods, to explore the adsorption of S-nZVI on Cd, influencing factors and deeply analyze the adsorption mechanism of S-nZVI on cadmium. The results showed that nZVI loading improved the adsorption capacity of sepiolite for Cd(II), and the adsorption capacity of S-nZVI for Cd(II) was $11.37 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. The isotherm adsorption of Cd(II) by S-nZVI was better fitted with the Freundlich model, which belongs to multi-layer adsorption. The adsorption capacity increased with pH increment, and PO_4^{3-} and NO_3^- promoted the removal of Cd(II). Different dosage of S-nZVI can significantly reduce the content of available cadmium in soil, and the addition of 5% W/W has the best effect. The results of batch adsorption test and spectral analysis (XPS and XRD) found that ions exchange, electric attraction, precipitation and surface complexation were the main mechanisms for Cd(II) to removal Cd. In conclusion, S-nZVI can be used as a stabilizing material for Cd remediation in mild and moderately polluted water and soil.

Keywords sepiolite, nano zero-valent iron, Cd, adsorption mechanism.

镉是对人体健康影响很大且具有致癌作用的有毒重金属,其在环境中通常以 Cd^{2+} 形式存在^[1-4]. 据 2014 年发布的《全国土壤污染状况调查公报》,我国土壤镉含量的点位超标率达 7.0%,成为土壤中最主要的污染物之一^[5-7]. 由于镉的高毒性,世界卫生组织(WHO)将饮用水中允许浓度设为 $3 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. 因此,镉污染水体和土壤的修复近年来受到广泛关注.

重金属污染水体或土壤修复的方法有很多,如吸附法、离子交换法、膜法、电化学和重力沉降法等^[8-9]. 其中,吸附法因其简便、有效而被广泛应用^[10-11],常用的吸附材料包括黏土矿物、金属氧化物、生物炭和纳米材料等^[12],但目前来看,上述钝化材料仍存在制备工艺复杂、成本较高以及能否保持长效性的问题,因此寻找一种能够价格低廉、制备工艺简单的吸附钝化材料十分关键.

纳米零价铁(nZVI)具有绿色环境友好、比表面积大、吸附位点丰富等优点,近年来广泛应用于镉污染土壤修复和含镉废水的处理^[13-15]. 但 nZVI 在水溶液中会快速凝聚且易被氧化腐蚀,从而使吸附效果降低,如 Zhang 等报道 nZVI 吸附镉出现解吸现象^[15]. 海泡石(SEP)是一种土壤中广泛应用的 2:1 型多孔结构黏土矿物之一,呈碱性,具有很强的表面吸附和阳离子交换能力^[16-20],其具有较大的比表面积、结构稳定、极易获取和价格低廉等优点,其对镉也具有较好的吸附效果^[21-24],如若用其作为 nZVI 的载体,可以极大程度上解决其易凝聚和腐蚀性过强等不足,并能够显著提高 nZVI 在土壤中对镉的吸附效果并维持其长效性的吸附作用. 据报道,添加 $30 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 纳米零价铁改性沸石可使土壤中酸提取态 Cd 降低 30% 以上, Habish 等利用纳米零价铁改性的海泡石吸附 Cd,并筛选出海泡石和纳米零价铁(S-nZVI)的最佳比例^[25];亦有研究表明, S-nZVI 可以更有效地去除水溶液中的 Cr(VI) ,这是因为 nZVI 颗粒稳定性得到了改善,提供了与 Cr(VI) 相互作用的高表面积^[26-28].

基于此,本研究以一种简便的工艺制备海泡石负载纳米零价铁,通过进行批量吸附实验和动力学实验,探讨 pH、吸附剂添加量、共存离子等对 S-nZVI 吸附 Cd 的影响,利用 X 射线光电子能谱(XPS)和 X 射线衍射(XRD)等方法分析深度探究 S-nZVI 对 Cd 的吸附效果及其吸附机理,并最终用土壤实验验证其在土壤中的钝化效果,相关结果为应用 S-nZVI 修复 Cd(II)污染水体和土壤提供了一种有效制剂.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 材料的制备

将 60.0 g 天然海泡石微粉浸泡在 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液中,在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 下磁搅拌 8 h . 然后用去离子水反复冲洗,直到用 AgNO_3 测试无法检测 Cl^- . 然后,将样品分散在去离子水(75 mL)和乙醇(75 mL)的混合溶液中,超声处理(200 W , 24 kHz) 2 h ,对悬浮液中的团聚体进行破碎. $5000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心,收集上清液,用去离子水洗涤几次, $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干,最终产物为酸化后的海泡石. 海泡石改性纳米零价铁(S-nZVI)的合

成制备使用液相还原法^[20,28],所有的合成操作都在常温常压条件下进行,不需要氮气保护.将预处理后的海泡石与 $0.24 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液完全混合,搅拌均匀数小时制成悬浊液,超声 30 min 后,倒入三颈烧瓶中,与 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液按照 1:1 体积比制备后匀速向烧瓶中滴加 $0.98 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaBH}_4$ 溶液.持续搅拌,滴加完毕后继续反应,反应结束后倒入烧杯中,立即用外加磁场沉降分离.用去离子水洗涤改性材料 3 次,去除残留的氯化物和硼氢化物,快速磁分离收集后冷冻干燥,保存于干燥器内备用.

1.2 吸附实验

制备 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的镉储备液并保存于 4°C 冰箱备用.稀释储备液并配制不同初始浓度的溶液以开展批量吸附实验,溶液 pH 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 或 HCl 溶液调节,背景溶液为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$.

(1) 吸附动力学实验

取 0.5 g 吸附材料加到 500 mL 的 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Cd}(\text{II})$ 溶液,初始 pH 调至 7.0,控制温度 25°C ,振荡速率为 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,每个处理设置 3 组平行对照.吸附时间为 24 h,在一定的间隔时间时取 2 mL 上清液,随即用 $0.22 \mu\text{m}$ 醋酸纤维滤膜过滤,滤液保存至 4°C 冰箱待测.

(2) 等温吸附实验

设置一系列不同 $\text{Cd}(\text{II})$ 初始浓度 ($5\text{—}500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的溶液, S-nZVI 添加量为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液初始 pH=7,温度控制为 25°C ,振荡速率为 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,吸附时间为 14 h,在一定间隔时间取 2 mL 上清液,随即用 $0.22 \mu\text{m}$ 醋酸纤维滤膜过滤,滤液保存至 4°C 冰箱待测.

(3) 环境因素对吸附效果的影响

为探究不同 pH 对吸附效果的影响,设置溶液不同初始 pH_i 梯度为 3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0,各处理中添加等量吸附剂 (0.03 g),用浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Cd}(\text{II})$ 溶液 ($10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ 为背景溶液)进行批量吸附试验,14 h 后取上清液样品,随即用 $0.22 \mu\text{m}$ 醋酸纤维滤膜过滤,取部分滤液测定反应终点 pH_f 值,剩余滤液保存测定重金属浓度.

为进一步探究溶液中赋存离子和有机质对吸附效果影响,选用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 和 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的腐殖酸 (HA) 等有机和无机离子测试其对 S-nZVI 吸附 $\text{Cd}(\text{II})$ 的影响. $\text{Cd}(\text{II})$ 初始浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH=7.0, S-nZVI 吸附剂添加量为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

1.3 土培实验

取 100 g 砷镉复合污染土壤,按照质量比添加不同质量的海泡石改性纳米零价铁(材料添加量为 0、1%、3%、5% 添加量),土壤水分条件分别设置为淹水、70% 田间持水量和干湿交替,所有处理在 25°C 下培养 36 d. 每个处理设置 3 个平行,分别在第 2、10、18、28、36 天取样,测定有效镉和铁的含量.土壤有效 Cd 采用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 提取(土:溶液=1:10).

1.4 材料表征与理化性质分析

待上述溶液体系中吸附反应进行完毕后,使用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES, Agilent 5110)测定上清液中 $\text{Cd}(\text{II})$ 的浓度.材料均通过冷冻干燥,取部分材料测定 pH. 具体测试方法如下:取已过 100 目的材料 1 g 与去 CO_2 水(煮沸 10 min,冷却)以 1:10 (W/V) 的比例混合,在 25°C 下磁力搅拌器 30 min,静置 1 h,用 pH 电极 (Seven Excellence TM, S470, Mettler Toledo, Swit) 进行测定.

吸附前后的材料利用 SEM、XRD 和 XPS 技术对制备的材料进行光谱表征分析.具体测试方法如下:使用全自动比表面积及孔隙度分析仪 (BET, Belsorp-Mini II analyzer, Japan) 在氮气吸附-解吸实验中测定材料比表面积.使用扫描电镜-能量散射仪 (SEM, HITACHI SU8100) 测定材料表面形貌和粒径;使用 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku Ultima IV) 测定材料的晶型结构,并应用 JADE6.5 软件对 XRD 图谱进行拟合分析;使用 X 射线电子能谱仪 (XPS, Thermo Scientific K-Alpha) 测定材料的价态和键合方式,并应用 Advantage5.9921 软件对 XPS 数据分析.

1.5 数据分析

吸附量 q_e 为单位质量的材料所能吸附重金属的量,单位为 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 去除率为 RE(%),分别通过下述公式(1)和(2)进行计算:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

$$RE = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\%$$

(2)

式中, q_e 是达到吸附平衡时的吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), V 是溶液体积 (mL), C_e 和 C_0 是平衡浓度和初始浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), m 是吸附剂质量 (g).

一级动力学和二级动力学模型拟合方程利用公式(3)和(4)进行计算:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t)$$

(3)

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2$$

(4)

吸附等温线试验的结果用 Langmuir 和 Freundlich 模型进行拟合分析, 拟合公式如(5)和(6)所示:

Langmuir 方程模型:

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

(5)

Freundlich 方程模型:

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}}$$

(6)

用分离因子(R_L)的无因次平衡常数研究了 Langmuir 吸附等温线的适用性, $R_L > 1$ 是不稳定吸附, $R_L < 1$ 是有效吸附, $R_L = 0$ 是不可逆吸附^[29], 并给出了其表达式(7):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \times C_0}$$

(7)

所有实验数据用 Excel 整理并用 Origin pro 2021 进行分析制图, 数据结果以平均值 $\pm$ SD(标准差)表示.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 海泡石改性前后的 pH 水合粒径的变化

如表 1 所示, 原始海泡石(SEP)材料呈弱碱性, 其表面的游离羟基可能会释放出来提升环境氢氧根离子浓度, 有利于重金属阳离子的吸附^[30-31]. 酸化后 pH 从 8.26 降低到 7.62, 但通过零价铁在其表面进一步负载后合成的 S-nZVI, pH 相比海泡石值增加到 9.10. SEP、酸化后的 SEP、零价铁负载后的 SEP 的水合粒径逐渐升高, 其主要由于酸化和改性后的海泡石表面负载了更多的 H^+ 和 $\text{Fe}(\text{II})$ 和 $\text{Fe}(\text{III})$, 这些阳离子会进一步促进体系的水解过程, 从而提高了改性材料的水合粒径.

表 1 吸附材料 pH 和水合粒径
Table 1 The pH value and hydrate particle size of adsorbents

材料 Materials	pH	水合粒径/nm Hydration radius
天然海泡石(SEP)	8.26 $\pm$ 0.08	286.7 $\pm$ 10.7
酸化海泡石(ASEP)	7.62 $\pm$ 0.17	466.0 $\pm$ 30.6
海泡石改性纳米零价铁(S-nZVI)	9.10 $\pm$ 0.04	611.3 $\pm$ 3.1

2.2 S-nZVI 的光谱表征

如图 1a 所示, 扫描电镜结果显示, 海泡石呈“书页状”结构, nZVI 颗粒之间会团聚形成链状结构. S-nZVI 纳米零价铁负载海泡石表面之后, 球形纳米颗粒均匀地分散在海泡石表面和孔隙中^[32-33]. FTIR 的结果如图 1b 所示, 天然海泡石的 FTIR 红外特征峰分别为 3691、3435、1630、1016、465 cm^{-1} ^[34]. 酸化海泡石后在 SEP 的 FTIR 光谱中, 约 1429 cm^{-1} 处的峰对应于结构 OH_2 的羟基弯曲, 3564 cm^{-1} 处的峰对应与 Mg^{2+} 离子相连的 —OH 基团(Mg—OH)的拉伸, ASEP 的光谱中这些都减弱或消失^[35]. nZVI 在海泡石表面负载后在 624 cm^{-1} 处形成新的 Fe—O 峰. XRD 的结果如图 1c 所示, 海泡石的 XRD 峰集中在 21°—31°处. 海泡石颗粒经盐酸溶液活化后, 其晶体的特征峰强度明显降低, 但改性后的海泡石的

特征衍射峰位置没有发生变化,说明改性过程中海泡石的晶体结构没有被破坏^[32,36]. nZVI 在 $2\theta=44.7^\circ$ 处出现了 Fe^0 的特征峰,此外在 $2\theta=35.7^\circ$ 、 65.4° 和 39.05° 处也分别出现了 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 和 FeOOH 的特征峰^[16],说明纳米零价铁已成功制备,并已加载到海泡石上^[26]. 表征结果表明海泡石负载的纳米零价铁解决了纳米零价铁的团聚和快速氧化问题,提高了其活性和使用寿命.

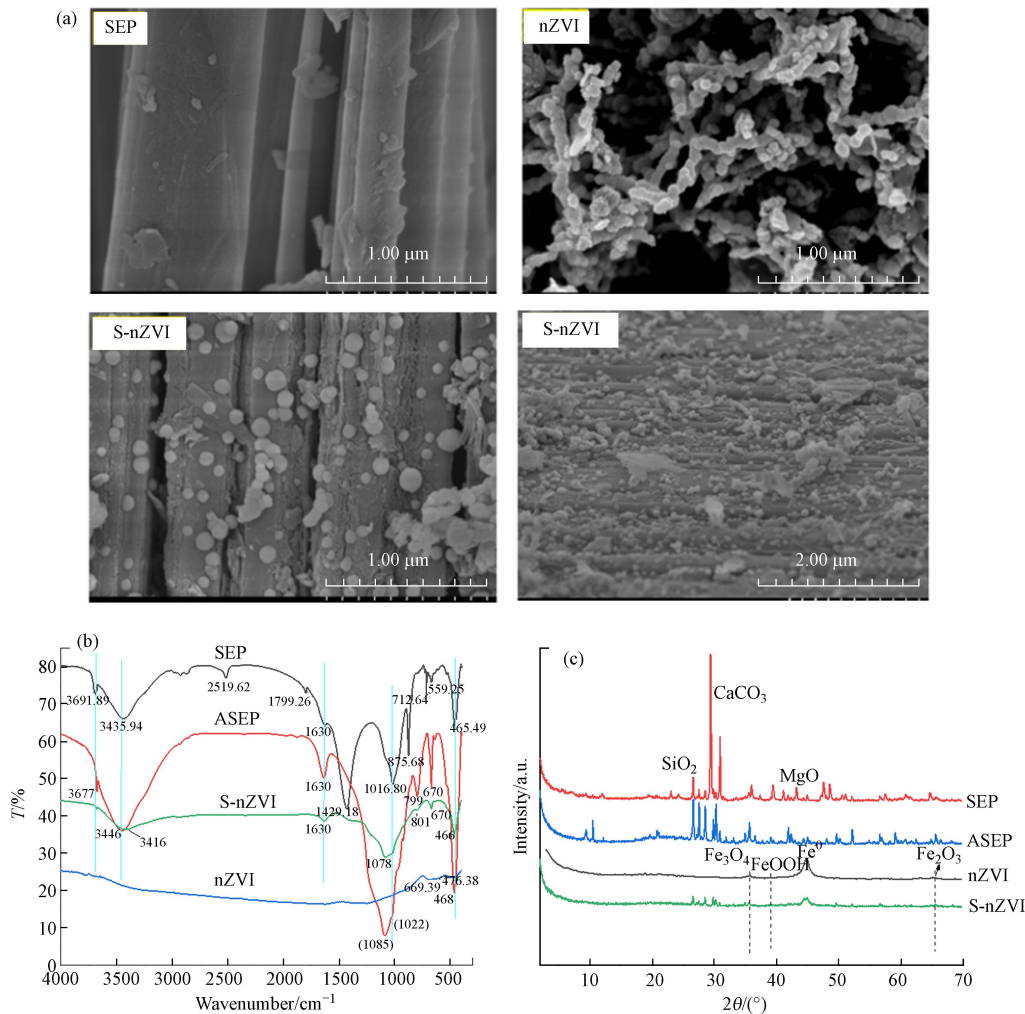


图 1 (a) SEP、nZVI 和 S-nZVI 扫描电镜表征; (b) SEP、nZVI 和 S-nZVI 傅里叶变换光谱表征图; (c) SEP、nZVI 和 S-nZVI 的 XRD 表征谱图

Fig.1 (a) SEM images of SEP, nZVI, and S-nZVI; (b) FTIR spectra images of the SEP, nZVI and S-nZVI; (c) XRD spectra images of SEP, nZVI and S-nZVI

2.3 海泡石改性纳米零价铁对 Cd(Ⅱ) 的吸附

2.3.1 吸附动力学

S-nZVI 对 Cd(Ⅱ) 的吸附动力学曲线如图 2a 所示,动力学曲线包括 3 个阶段:第一阶段为 Cd(Ⅱ) 吸附量在 5 min 就能达到最高点为 $13.96\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$;第二阶段是解吸,5 min 之后吸附量迅速降低,溶液中的 Cd(Ⅱ) 浓度增加,表明前 5 min 吸附在材料表面的 Cd(Ⅱ) 脱附,吸附量一直降到 2.5 h 的 $7.35\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$;第三阶段是缓慢降低达到平衡,从 2.5 h 到 14 h 吸附量缓慢降低,最终达到平衡时吸附量为 $7.03\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,将近 12 h 吸附量没有显著降低,说明吸附在改性材料表面的 Cd(Ⅱ) 不会再脱附.

2.3.2 等温吸附

SEP、nZVI、S-nZVI 对不同初始浓度的 Cd(Ⅱ) 吸附量如图 2b 所示. 随着初始浓度的增加不同材料对 Cd(Ⅱ) 的吸附量也逐渐升高. 海泡石对 Cd(Ⅱ) 的吸附量在初始浓度 $5\text{—}30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时高于 nZVI 的吸附量, S-nZVI 对 Cd(Ⅱ) 的吸附量高于 SEP 和 nZVI. 说明纳米零价铁改性之后的吸附剂对 Cd(Ⅱ) 的吸附量显著增加. 如图 2c 所示, Cd(Ⅱ) 不同初始浓度对 S-nZVI 吸附 Cd(Ⅱ) 吸附量有一定的

影响,从结果看主要分两个区域,低浓度吸附区,高浓度的沉淀区^[36-37].在低浓度(5—50 mg·L⁻¹)时,S-nZVI 的吸附量 q_e 从 4.36 mg·g⁻¹ 增加到 12.77 mg·g⁻¹.高浓度(50—500 mg·L⁻¹)时,吸附量曲线上升到 58.75 mg·g⁻¹.如图 2d 所示,在低浓度时,S-nZVI 对 Cd(Ⅱ) 吸附等温特征采用 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合.如表 2 所示,S-nZVI 吸附 Cd(Ⅱ) 同时符合 Langmuir 和 Freundlich 模型,其中 Langmuir 模型拟合出其对 Cd(Ⅱ) 的最大吸附量为 11.37 mg·g⁻¹, Freundlich 模型拟合结果表明该吸附过程是不均匀的多层吸附,对比 K_f 可知,Cd(Ⅱ) 吸附能力参数 $1/n$ 为 0.17,其范围在 0—1 之间,说明 S-nZVI 对 Cd(Ⅱ) 的吸附过程容易进行.

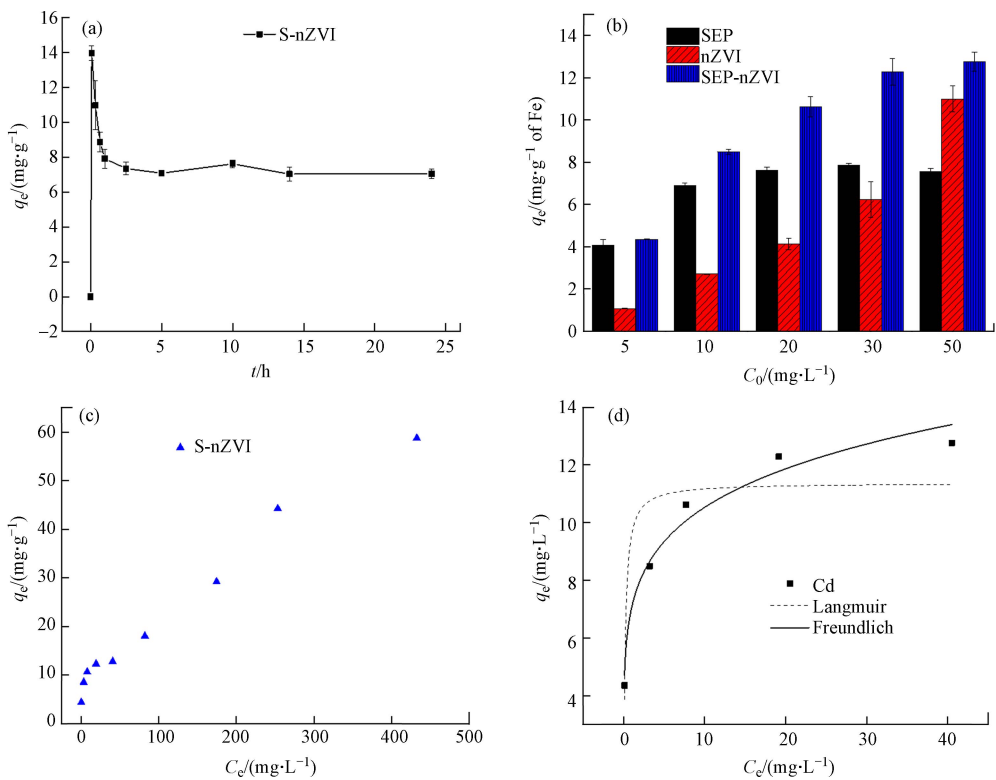


图 2 (a)吸附动力学;(b)SEP、nZVI、S-nZVI 对 Cd(Ⅱ) 吸附量对比;(c)Cd(Ⅱ) 吸附等温曲线(初始浓度 C_0 =5—500 mg·L⁻¹);(d)S-nZVI 吸附 Cd(Ⅱ) 的 Freundlich 和 Langmuir 吸附等温线模型(C_0 =5—50 mg·L⁻¹)

Fig.2 (a) adsorption kinetic and; (b) compare adsorption capacity of Cd(Ⅱ) for SEP, nZVI, S-nZVI; (c) S-nZVI adsorption isotherm of Cd(Ⅱ) (C_0 =5—500 mg·L⁻¹); (d) Freundlich and Langmuir adsorption isotherm of Cd(Ⅱ) on S-nZVI(C_0 =5—50mg·L⁻¹)

表 2 S-nZVI 对 Cd(Ⅱ) 吸附等温线的相关参数

Table 2 Adsorption isotherm of Cd(Ⅱ) adsorption on S-nZVI

模型 Models	参数 Parameters	参数值 Parameter values
Langmuir 模型	$Q_{\max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	11.37
	K_L	5.46
	R^2	0.95
	R_L	0.036—0.0037
Freundlich 模型	K_f	7.08
	$1/n$	0.17
	R^2	0.97

2.4 溶液 pH、共存离子、添加量对 Cd(Ⅱ) 吸附的影响

2.4.1 溶液 pH 对 Cd(Ⅱ) 吸附的影响

如图 3a 所示,3 种不同材料在 Cd(Ⅱ) 吸附过程中 pH 表现出不同的变化趋势. SEP 吸附 Cd(Ⅱ) 后

溶液的最终 pH(pH_f)变化呈持续下降的趋势,从 7.00 降低到 6.62. nZVI 在初始 pH(pH_i)为 3—7 时, pH_f 从 6.46 降低到 5.36, 当 pH_i 为 7.0—9.0 时, pH 反而会再缓慢升高到 5.59. 添加 S-nZVI 与前两者表现出明显不同的变化趋势,即 pH_f 从 5.15 逐渐升高到 6.29. 通过进一步探究 Cd(II)吸附量与 pH 的关系发现,不同材料对 Cd(II)的吸附量总体趋势是随着 pH_i 的增加而增加. 当溶液 pH_i 增大, SEP 对 Cd(II)吸附量 q_e 少量增加;但 nZVI 对 Cd(II)吸附量在该 pH 值范围内 q_e 变化无规律. 与前两种材料不同, S-nZVI 吸附 Cd(II)在 pH_i 3.0—4.0 时吸附量稳定不变,在 pH 4.0—8.0 时吸附量从 $0.75\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 到 $10.85\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, pH 8.0—9.0 时吸附量升高不显著. 说明镉的去除依赖于吸附溶液的 pH, 其主要原因是溶液 pH 增加可提高溶液负电荷浓度, 镉在 pH 值为 3.0—9.0 之间时以正价离子形式存在, 因此由于静电作用提高镉的吸附量. 结合上述的结果并综合考虑强酸可能加快对材料中纳米零价铁的腐蚀、实际污水的酸碱性等问题, 设定溶液体系 $pH=7.0$, 进一步探究改性材料 S-nZVI 的吸附效果和机制.

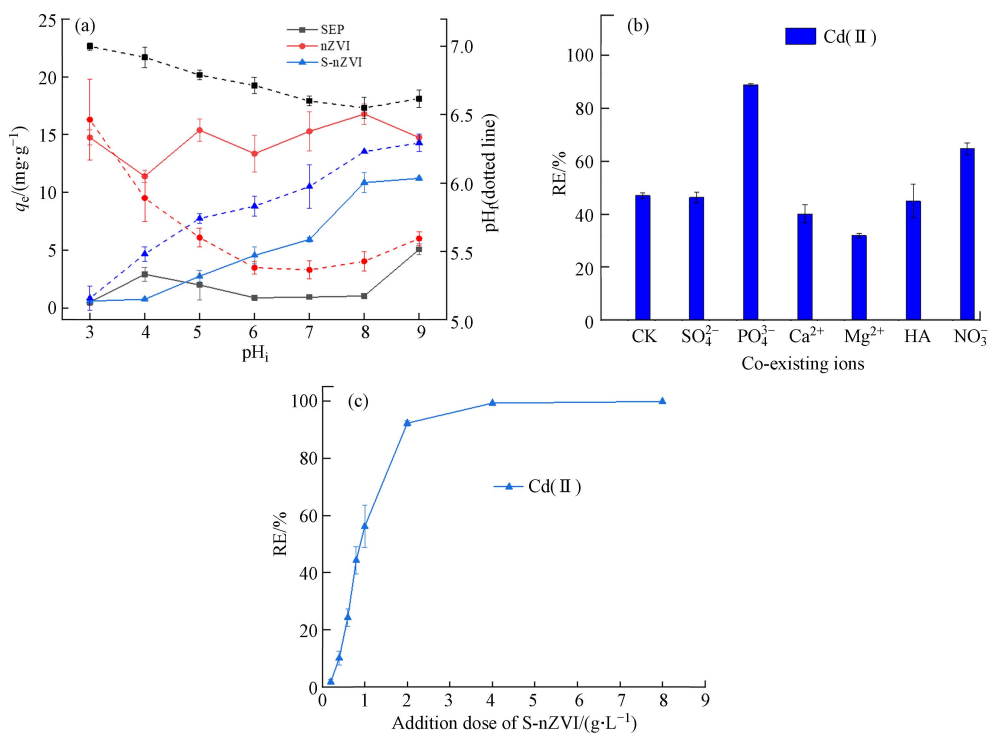


图3 (a)初始 pH 对 S-nZVI 吸附 Cd(II)的影响; (b)共存离子对 S-nZVI 吸附 Cd(II)的影响; (c)不同浓度 S-nZVI 对吸附 Cd(II)的影响

Fig.3 (a) Effect of initial pH on adsorption of Cd(II) by S-nZVI; (b) effect of different co-existing ions on Cd(II) adsorption by S-nZVI; (c) effect of dose on the Cd(II) adsorption by S-nZVI

2.4.2 共存离子和添加量对 S-nZVI 吸附 Cd(II)的影响

实际的污水和土壤环境中主要为多种阳离子和阴离子共存的情况, 共存离子会影响吸附剂对重金属的吸附效果, 因此, 共存离子对吸附效果的影响的研究尤为重要. 如图 3b 所示, PO₄³⁻和 NO₃⁻离子的加入显著提高 S-nZVI 对 Cd(II)的去除率, 去除率分别从 47.01% 增加到 88.71% 和 64.68%, 主要因为带负电荷的共存离子有利于 Cd 的静电吸附^[38]. Ca²⁺、Mg²⁺和腐殖酸离子的存在则少量降低 Cd(II)的吸附量, 主要由于阳离子间在材料表面吸附位点竞争吸附作用^[25].

如图 3c 所示, S-nZVI 添加量 $0.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 Cd(II)去除率快速增加, 分别从 1.80% 升高到 92.30%; S-nZVI 添加量 $2.0\text{—}8.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 Cd(II)吸附效果接近于 100%. 随着添加量增加, 提供的吸附位点就越多, Cd(II)的去除率就越高^[39].

2.5 S-nZVI 对溶液 Cd(II)吸附的机理

不同 pH 对 Cd(II)吸附量的影响的原因可能是溶液 pH 的变化会导致 Cd(II)在水溶液中形态的变化. 随着 pH 的变化, 溶液中 Cd(II)的存在形式也会发生变化. 在不同 pH 条件下, Cd(II)的主要存在形式及相互转化如下:



通过 Visual MINTEQ 模拟得到不同 pH 条件下以上几种存在形式的百分含量(图 4a), 当溶液 pH 较低时, Cd(Ⅱ)以二价的形式存在, 当溶液 pH 逐渐升高到 7.0 时, 也只有 Cd²⁺一种存在形式, 当溶液 pH 稍大于 7.0 呈弱碱性时溶液中即出现 Cd(OH)⁺和 Cd₂(OH)³⁺, 而 Cd²⁺的量随 pH 的升高逐渐减少, 当 pH=9.0 时溶液中 Cd²⁺占 92.86%, 其余 Cd(Ⅱ)则以 Cd²⁺与 OH⁻结合的形式 Cd(OH)⁺和 Cd₂(OH)³⁺存在. 在本实验 pH 范围内, Cd 均以正电荷存在, 因此在低 pH 条件下, 材料质子化而带正电荷, 与 Cd(Ⅱ)电荷排斥, 吸附量低. 但随着 pH 升高, 该过程则相反, 主要 Cd 的阳离子形态与材料表面的羟基以通过静电吸附的方式吸附.

已有的研究表明, 阳离子在铁氧化物上的吸附会伴随着质子的释放, 从而降低溶液的 pH^[26,40]. 但是改性材料吸附 Cd(Ⅱ)之后, 溶液 pH_f 逐渐降低趋于平稳, 说明 Cd 与改性材料表面 H⁺质子发生离子交换, pH_f 范围为 5.16—6.29(图 4b), 是因为 S-nZVI 表面上的羟基基团起到缓冲作用^[41]. 此外, 已有的研究指出海泡石改性氧化铁在 Cd 吸附过程中表面的 Mg(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)会以离子交换的形式溶液中释放^[42], 因此推测除了 H⁺质子外, S-nZVI 在对 Cd(Ⅱ)吸附过程中也可能会伴随着 Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)与 Cd(Ⅱ)发生离子交换. 因此改性材料对 Cd(Ⅱ)的吸附主要包括静电吸附和离子交换两个过程.

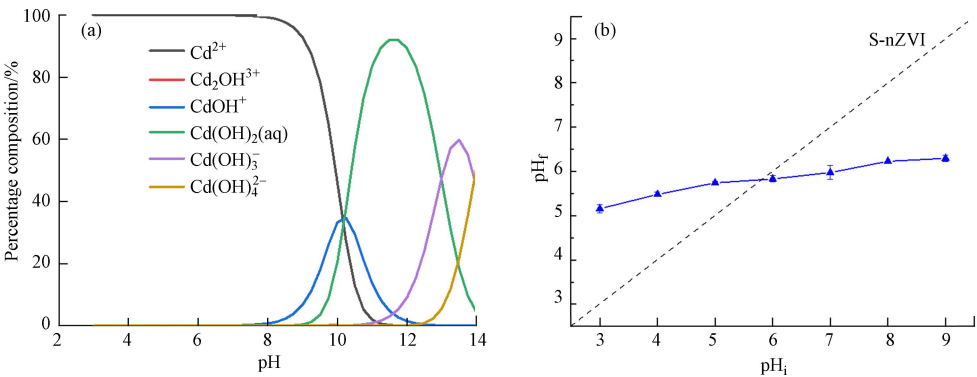


图 4 (a)Cd(Ⅱ)在水溶液中的形态分布; (b)S-nZVI 吸附镉前后 pH 变化
Fig.4 (a) Species distribution of Cd(Ⅱ) in aqueous; (b) The pH_i and pH_f of adsorption Cd

为进一步探究 S-nZVI 对 Cd(Ⅱ)吸附作用机制, 利用 SEM、XRD 和 XPS 等光谱技术分析了 S-nZVI 吸附 Cd(Ⅱ)后的表面结构组成和相关元素结合方式的变化. 图 5 为 S-nZVI 吸附 Cd 后的表面 EDS-mapping 图, 发现 Cd 均匀分布在 S-nZVI 表面, 与 Fe 与 Si 的分布一致, 说明 Cd 不仅吸附在海泡石表面, 而且还被 S-nZVI 表面的铁氧化物结合^[42]. 这表明除了离子交换吸附和静电吸附等非专性吸附, Cd(Ⅱ)可能还会与铁氧化物结合进行专性吸附. XRD 的结果如图 6a 所示, S-nZVI 吸附 Cd(Ⅱ)后 XRD 表面出现新矿物 CdO(2θ= 33.05°)和 CdFe₂O₄(2θ=60.05°)的特征峰, 说明 Cd(Ⅱ)在 S-nZVI 表面沉淀并以铁-镉络合物的形式存在^[43]. 通过 XPS Cd 3d 轨道分峰后进一步分析发现, 分出 Cd 3d_{3/2} 和 Cd 3d_{5/2} 的分别为 Cd-Fe-OH 和 Cd(OH)⁺(图 6b), 这与 XRD 谱图中发现的新物相吻合^[44], 表明吸附前后没有发生还原. 研究报道 nZVI 和 S-nZVI 改性海泡石对 Cd(Ⅱ)通过吸附或表面络合形成被隔离在 nZVI 内, Cd(Ⅱ)没有明显的还原^[33-34]. 详细分析 O1s 的精细谱可知(图 6c), S-nZVI 吸附 Cd(Ⅱ)之后羟基(—OH)百分含量从 22.64% 增加到 49.11%, 说明 Fe—OH 层可能有利于吸附 Cd(Ⅱ), 涉及到表面羟基官能团, 表面形成 Cd(OH)⁺^[25,38,45]. 因此, S-nZVI 专性吸附 Cd(Ⅱ)包含表面沉淀和铁氧化物络合. XPS 的 Fe 的精细谱可知(图 6d), 铁峰有偏移现象, 因此 S-nZVI 吸附 Cd(Ⅱ)存在内层络合物, 以前有

研究报道使用 EXAFS 证实 Cd(II)也在铁氢氧化物上形成内层表面络合物^[46].

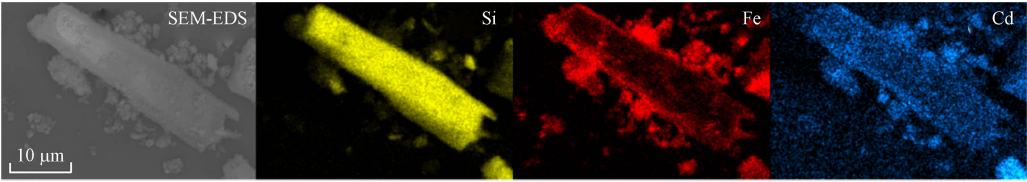


图 5 S-nZVI 吸附 Cd 后的 EDS-mapping 图
Fig.5 EDS-mapping of S-nZVI adsorption of Cd

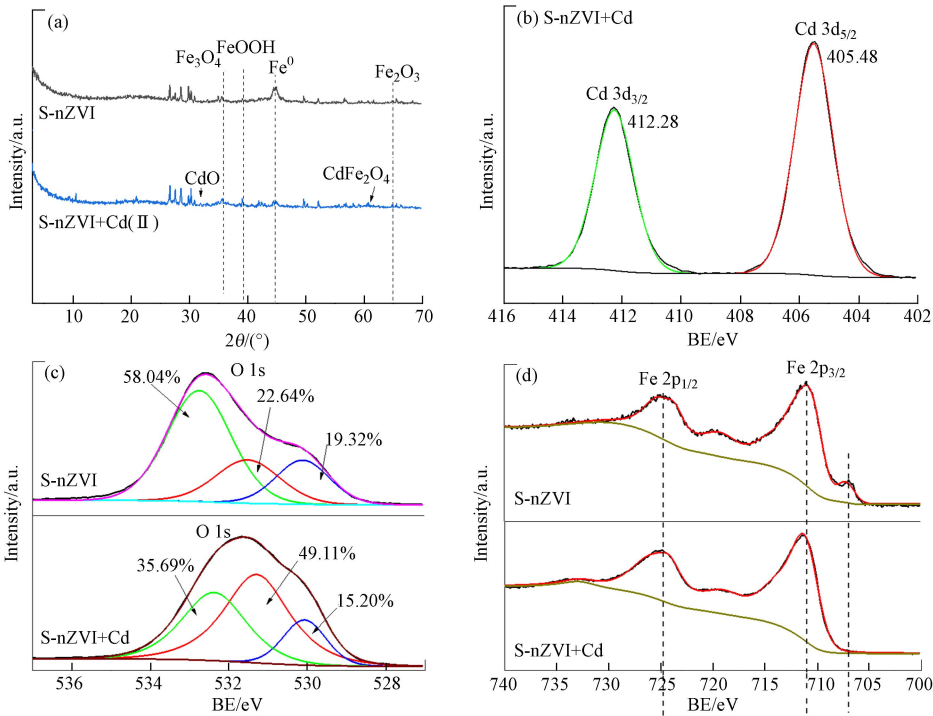


图 6 (a)S-nZVI 吸附 Cd(II)前后的 XRD 谱图; S-nZVI 吸附 Cd(II)XPS 光谱(b)Cd(II)精细谱
(c)O1s 精细谱(d)Fe2p 精细谱

Fig.6 (a) XRD of before and after sorption Cd(II); (b) XPS spectrum of Cd(II) narrow scan spectra;
(c) O1s narrow scan spectra (d) Fe2p narrow scan spectra

综上所述,一方面改性材料吸附 Cd(II)依赖于体系的 pH, 另一方面因为纳米零价铁改性材料中富含羟基离子, pH 值的增加有利于内层络合物 $Cd_xFe_{(1-x)}(OH)_2$ 沉淀的生成, 表面沉淀以 CdO 和 $CdFe_2O_4$ 方式存在. 因此对应专性吸附(离子交换和静电吸附)和非专性吸附(表面沉淀和络合)是 Cd 去除的主要方法(图 7).

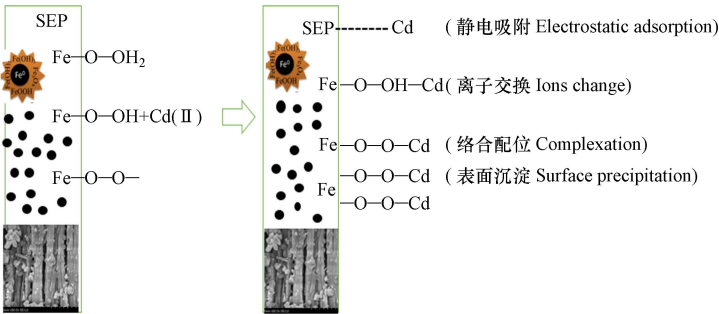


图 7 S-nZVI 对镉吸附去除机制
Fig.7 Mechanism of adsorption and removal Cd by S-nZVI

2.6 S-nZVI 对土壤中 Cd 有效性的影响

为进一步明确 S-nZVI 在镉污染农田土壤修复中的实际应用效果, 本研究进一步的将制备的材料在不同的土壤水分处理条件下室内模拟试验. 如图 8 所示, 不 S-nZVI 的添加量为 1%、3%、5% 时, 淹水(CF)条件下有效镉去除率分别为 8.23%、38.10%、35.85%; 干湿交替(AWD)时为 10.07%、22.62%、46.72%; 70% 持水量(70%WHC)时为 7.98%、36.51%、49.04%. 不同水分处理条件下的有效镉的动态变化, 空白处理中的有效镉浓度逐渐上升. 部分添加 S-nZVI 材料的处理也增加, 但是始终显著低于空白处理($P<0.05$).

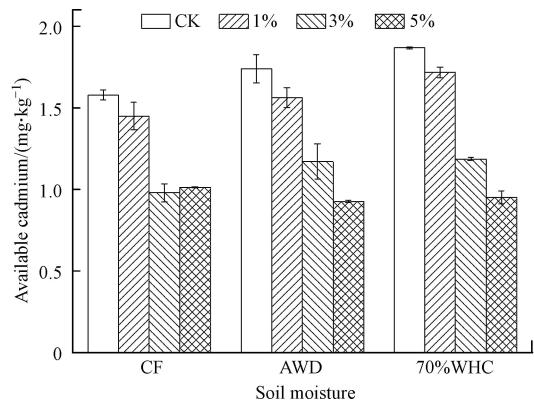


图 8 不同水处理条件下有效镉的变化
Fig.8 Variation of available Cd at different water treatment

3 结论(Conclusions)

- (1)XRD、XPS、FTIR、SEM 等光谱的结果证明海泡石负载纳米零价铁后提高了纳米零价铁的分散性, 可以作为高效的吸附材料.
- (2)S-nZVI 去除 Cd(Ⅱ) 依赖体系的 pH 值, 吸附量随着 pH 的增加而增加. Cd(Ⅱ) 动力学吸附发现由于 Fe²⁺ 进一步氧化导致 S-nZVI 表面上的 Cd 出现部分解吸; 改性材料对 Cd(Ⅱ) 最大吸附量为 11.37 mg·g⁻¹, 更符合 Freundlich 吸附模型; PO₄³⁻ 和 NO₃⁻ 离子的显著提高 S-nZVI 对 Cd(Ⅱ) 的吸附率, Ca²⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻、腐殖酸离子少量降低 S-nZVI 对 Cd(Ⅱ) 的吸附率.
- (3)Visual MINTEQ 模拟分析以及 SEM、XRD 和 XPS 的光谱分析结果表明 S-nZVI 主要通过非专性(离子交换和静电吸附)和部分专性吸附(沉淀和络合)去除.
- (4)土壤培养实验结果进一步验证了 S-nZVI 能显著降低有效镉含量, 在未来镉污染土壤的修复中具有较高的应用前景.

参考文献 (References)

[1] JOMOVA K, JENISOVA Z, FESZTEROVA M, et al. Arsenic: Toxicity, oxidative stress and human disease[J]. *Journal of Applied Toxicology*, 2011, 31(2): 95-107.

[2] SISWOYO E, MIHARA Y, TANAKA S. Determination of key components and adsorption capacity of a low cost adsorbent based on sludge of drinking water treatment plant to adsorb cadmium ion in water[J]. *Applied Clay Science*, 2014, 97/98: 146-152.

[3] TAKDASTAN A, SAMARBAF S, TAHMASEBI Y, et al. Alkali modified oak waste residues as a cost-effective adsorbent for enhanced removal of cadmium from water: Isotherm, kinetic, thermodynamic and artificial neural network modeling[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 78: 352-363.

[4] JIN Y L, WANG L W, SONG Y N, et al. Integrated life cycle assessment for sustainable remediation of contaminated agricultural soil in China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(17): 12032-12042.

[5] WANG Y, TANG X W, CHEN Y M, et al. Adsorption behavior and mechanism of Cd(Ⅱ) on loess soil from China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172(1): 30-37.

[6] 李烨, 孙约兵, 徐应明, 等. 镉污染区水稻土磷素含量特征及其形态分布规律 [J]. *环境化学*, 2017, 36(3): 542-548.

LI Y, SUN Y B, XU Y M, et al. Characteristics and speciation distribution of phosphorus in Cd contaminated paddy soil[J].

- Environmental Chemistry*, 2017, 36(3): 542-548 (in Chinese).
- [7] PODGORSKI J, BERG M. Global threat of arsenic in groundwater[J]. *Science*, 2020, 368(6493): 845-850.
- [8] SINGH P, PAL P, MONDAL P, et al. Kinetics and mechanism of arsenic removal using sulfide-modified nanoscale zerovalent iron[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 412: 128667.
- [9] BASHIR A, AHMAD MALIK L, AHAD S, et al. Removal of heavy metal ions from aqueous system by ion-exchange and biosorption methods[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2019, 17(2): 729-754.
- [10] CHAI W S, CHEUN J Y, KUMAR P S, et al. A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 296: 126589.
- [11] 李钰婷, 张亚雷, 代朝猛, 等. 纳米零价铁颗粒去除水中重金属的研究进展 [J]. 环境化学, 2012, 31(9): 1349-1354.
LI Y T, ZHANG Y L, DAI C M, et al. The advance on removal of heavy metals in water by nanoscale zero-valent iron[J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(9): 1349-1354 (in Chinese).
- [12] LI X Q, ELLIOTT D W, ZHANG W X. Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: Materials and engineering aspects[J]. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2006, 31(4): 111-122.
- [13] O'CARROLL D, SLEEP B, KROL M, et al. Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation[J]. *Advances in Water Resources*, 2013, 51: 104-122.
- [14] SHEN Q, LIU S Y, OUYANG J, et al. Sepiolite supported stearic acid composites for thermal energy storage[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(113): 112493-112501.
- [15] ZHANG Y L, LI Y T, DAI C M, et al. Sequestration of Cd(II) with nanoscale zero-valent iron (nZVI): Characterization and test in a two-stage system[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 244: 218-226.
- [16] 徐应明, 梁学峰, 孙国红, 等. 海泡石表面化学特性及其对重金属 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 吸附机理研究 [J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(10): 2057-2063.
XU Y M, LIANG X F, SUN G H, et al. Surface chemical characteristics of sepiolites and their adsorption mechanisms of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(10): 2057-2063 (in Chinese).
- [17] 孙约兵, 王朋超, 徐应明, 等. 海泡石对镉-铅复合污染钝化修复效应及其土壤环境质量影响研究 [J]. 环境科学, 2014, 35(12): 4720-4726.
SUN Y B, WANG P C, XU Y M, et al. Immobilization remediation of Cd and Pb contaminated soil: Remediation potential and soil environmental quality[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(12): 4720-4726 (in Chinese).
- [18] 张韬, 贺洋. 海泡石环境吸附材料制备研究 [J]. *非金属矿*, 2016, 39(4): 46-47.
ZHANG T, HE Y. Environmental adsorbing material prepared by sepiolite[J]. *Non-Metallic Mines*, 2016, 39(4): 46-47 (in Chinese).
- [19] AINIWAER M, ZHANG T, ZHANG N, et al. Synergistic removal of As(III) and Cd(II) by sepiolite-modified nanoscale zero-valent iron and a related mechanistic study[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 319: 115658.
- [20] SUN Y B, SUN G H, XU Y M, et al. Assessment of sepiolite for immobilization of cadmium-contaminated soils[J]. *Geoderma*, 2013, 193/194: 149-155.
- [21] LIANG X F, HAN J, XU Y M, et al. in situ field-scale remediation of Cd polluted paddy soil using sepiolite and palygorskite[J]. *Geoderma*, 2014, 235/236: 9-18.
- [22] ZHOU F, YE G Y, GAO Y T, et al. Cadmium adsorption by thermal-activated sepiolite: Application to in situ remediation of artificially contaminated soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 423: 127104.
- [23] 许亚琼, 王雪佳, 李荣华, 等. 纳米零价铁改性生物炭对污染土壤中 Cd 稳定化效果及作用机制研究 [J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(11): 2478-2487.
XU Y Q, WANG X J, LI R H, et al. Effects and mechanisms of nano zero-valent iron-modified biochar on Cd stabilization in contaminated soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(11): 2478-2487 (in Chinese).
- [24] BOPARAI H K, JOSEPH M, O'CARROLL D M. Cadmium (Cd^{2+}) removal by nano zerovalent iron: Surface analysis, effects of solution chemistry and surface complexation modeling[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(9): 6210-6221.
- [25] HABISH A J, LAZAREVIĆ S, JANKOVIĆ-ČASTVAN I, et al. Nanoscale zerovalent iron (nZVI) supported by natural and acid-activated sepiolites: The effect of the nZVI/support ratio on the composite properties and Cd^{2+} adsorption[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(1): 628-643.
- [26] RAMAZANPOUR ESFAHANI A, HOJATI S, AZIMI A, et al. Enhanced hexavalent chromium removal from aqueous solution using a sepiolite-stabilized zero-valent iron nanocomposite: Impact of operational parameters and artificial neural network modeling[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015, 49: 172-182.
- [27] LI Z T, WANG L, MENG J, et al. Zeolite-supported nanoscale zero-valent iron: New findings on simultaneous adsorption of Cd(II), Pb(II), and As(III) in aqueous solution and soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 344: 1-11.
- [28] MAHL C R A, TAKETA T B, BATAGLIOLI R A, et al. Chitosan functionalization with amino acids yields to higher copper ions adsorption capacity[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2018, 26(12): 4338-4349.

- [29] ABAD-VALLE P, ÁLVAREZ-AYUSO E, MURCIEGO A, et al. Assessment of the use of sepiolite amendment to restore heavy metal polluted mine soil[J]. *Geoderma*, 2016, 280: 57-66.
- [30] SONG N, HURSTHOUSE A, McLELLAN I, et al. Treatment of environmental contamination using sepiolite: Current approaches and future potential[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2021, 43(7): 2679-2697.
- [31] FU R B, YANG Y P, XU Z, et al. The removal of chromium (VI) and lead (II) from groundwater using sepiolite-supported nanoscale zero-valent iron (S-NZVI)[J]. *Chemosphere*, 2015, 138: 726-734.
- [32] DANESHKHAH M, HOSSAINI H, MALAKOOTIAN M. Removal of metoprolol from water by sepiolite-supported nanoscale zero-valent iron[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(4): 3490-3499.
- [33] MALAKOOTIAN M, DANESHKHAH M, HOSSAINI H. Removal of phosphates from aqueous solution by sepiolite-nano zero valent iron composite optimization with response surface methodology[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2018, 15(10): 2129-2140.
- [34] ALKAN M, TEKIN G, NAMLI H. FTIR and Zeta potential measurements of sepiolite treated with some organosilanes[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, 84(1/2/3): 75-83.
- [35] LAZAREVIĆ S, JANKOVIĆ-ČASTVAN I, JOVANOVIĆ D, et al. Adsorption of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Sr^{2+} ions onto natural and acid-activated sepiolites[J]. *Applied Clay Science*, 2007, 37(1/2): 47-57.
- [36] LIU K, LI F B, CUI J H, et al. Simultaneous removal of Cd(II) and As(III) by graphene-like biochar-supported zero-valent iron from irrigation waters under aerobic conditions: Synergistic effects and mechanisms[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 395: 122623.
- [37] YANG D, WANG L, LI Z T, et al. Simultaneous adsorption of Cd(II) and As(III) by a novel biochar-supported nanoscale zero-valent iron in aqueous systems[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 708: 134823.
- [38] LUO H, WANG X Y, DAI R, et al. Simultaneous determination of arsenic and cadmium by hydride generation atomic fluorescence spectrometry using magnetic zero-valent iron nanoparticles for separation and pre-concentration[J]. *Microchemical Journal*, 2017, 133: 518-523.
- [39] 彭瑜, 王海娟, 王宏宾. 农田土壤砷、镉协同钝化修复的研究进展[J]. *土壤*, 2021, 53(4): 692-699.
PENG Y, WANG H J, WANG H B. Advances in synergistic passivation remediation of arsenic and cadmium in farmland soil[J]. *Soils*, 2021, 53(4): 692-699 (in Chinese).
- [40] LI B Y, WEI D N, ZHOU Y M, et al. Mechanisms of arsenate and cadmium co-immobilized on ferrihydrite inferred from ternary surface configuration[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 424: 130410.
- [41] XIE S, WANG L, XU Y M, et al. Performance and mechanisms of immobilization remediation for Cd contaminated water and soil by hydroxy ferric combined acid-base modified sepiolite (HyFe/ABsep)[J]. *The Science of the Total Environment*, 2020, 740: 140009.
- [42] WANG L, LI Z T, WANG Y, et al. Performance and mechanisms for remediation of Cd(II) and As(III) co-contamination by magnetic biochar-microbe biochemical composite: Competition and synergy effects[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 750: 141672.
- [43] LIU G F, MENG J, HUANG Y L, et al. Effects of carbide slag, lodestone and biochar on the immobilization, plant uptake and translocation of As and Cd in a contaminated paddy soil[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 266: 115194.
- [44] ZHANG C, YU Z G, ZENG G M, et al. Phase transformation of crystalline iron oxides and their adsorption abilities for Pb and Cd[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 284: 247-259.
- [45] TIBERG C, GUSTAFSSON J P. Phosphate effects on cadmium(II) sorption to ferrihydrite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 471: 103-111.
- [46] BOPARAI H K, JOSEPH M, O'CARROLL D M. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(1): 458-465.