安徽农业大学学报, 2026, 53(4): 757-764
Journal of Anhui Agricultural University [DOI] 10.13610/j.cnki.1672-352x.20260918.003

郭彩彩，赵 繁，陈晓凡，等. 水羟锰矿-高岭石复合物对镉的吸附行为研究[J]. 安徽农业大学学报, 2026, 53(4): 757-764.
Guo Caicai, Zhao Fan, Chen Xiaofan, et al. Study on the adsorption of cadmium by vernadite-kaolinite composites[J]. Journal of Anhui Agricultural University, 2026, 53(4): 757-764.

水羟锰矿–高岭石复合物对镉的吸附行为研究

郭彩彩，赵 繁，陈晓凡，王擎运，任文章，赵怀燕*

(安徽农业大学资源与环境学院，农田生态保育与污染防控安徽省重点实验室，自然资源部江淮耕地资源保护与生态修复重点实验室，安徽 合肥 230036)

摘 要：【目的】重金属镉（Cd）是水体环境中危害极大的有毒污染物，本研究旨在明确水羟锰矿负载量、溶液 pH 和胡敏酸（HA）浓度对 Cd(II)吸附行为的影响。【方法】采用氧化还原共沉淀法合成了 3 种水羟锰矿-高岭石复合物，并以水羟锰矿（V）和高岭石（K）为对照，通过 XRD（X-ray diffraction，X 射线衍射）、FTIR（Fourier-transform infrared spectroscopy，傅里叶变换红外光谱）、TEM（transmission electron microscopy，透射电子显微镜）、比表面积和零电荷点分析表征其结构与表面性质，开展等温吸附、pH 和 HA 影响试验，并采用 Langmuir 及 Freundlich 模型拟合吸附数据。【结果】相较于单一高岭石，复合物晶体结构保持稳定，表面官能团数量增加，比表面积显著提升，提供了更多活性吸附位点；复合物对 Cd 的吸附量较单一高岭石提高 1.5～2 倍，吸附过程符合 Langmuir 等温模型，表明属于单分子层化学吸附。溶液 pH 显著影响吸附性能，中性至碱性条件有利于复合物对 Cd 的吸附，原因在于该条件下复合物表面负电荷增加，有效减弱了与 Cd 之间的静电斥力。胡敏酸（HA）对吸附过程具有调控作用：复合物对 Cd 的吸附量约为无 HA 对照的 2 倍，且随 HA 浓度增加吸附量有所下降；添加 HA 后，低 Cd 浓度时矿物对 Cd 吸附量小幅增加，高 Cd 浓度时吸附性能显著提升，其中高岭石对 Cd 吸附量提升最多。HA 主要通过疏水作用增强吸附效果。进一步研究发现，HA 在酸性条件下对吸附起促进作用，而在中碱性条件下则表现为抑制作用。【结论】水羟锰矿-高岭石复合物能够提高对 Cd 的吸附能力，其吸附性能受水羟锰矿负载比例、溶液 pH 和 HA 浓度共同调控。本研究可为含 Cd 废水吸附处理材料的设计提供实验依据。

关键词：镉；水羟锰矿；高岭石；胡敏酸；吸附

中图分类号：TQ424；X703 **文献标志码**：A **文章编号**：1672–352X (2026)04–0757–08

Study on the adsorption of cadmium by vernadite-kaolinite composites

Guo Caicai, Zhao Fan, Chen Xiaofan, Wang Qingyun, Ren Wenzhang, Zhao Huaiyan

(School of Resources and Environment, Anhui Agricultural University, Anhui Province Key Lab of Farmland Ecological Conservation and Pulltion Prevention, Key Laboratory of JiangHuai Arable Land Resources Protection and Eco-restoration, Hefei 230036, China)

Abstract: [**Objective**] Cadmium (Cd) is a highly toxic heavy-metal pollutant that poses serious risks to aquatic environments. This study aimed to elucidate the effects of vernadite loading, solution pH, and humic acid (HA) concentration on Cd(II) adsorption behavior. [**Method**] Three vernadite–kaolinite composites with different vernadite loadings were synthesized via redox coprecipitation, using pure vernadite (V) and kaolinite (K) as controls. Their structural and surface properties were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), transmission electron microscopy (TEM), specific surface area analysis, and point-of-zero-charge determination. Adsorption isotherm experiments and experiments evaluating the effects of pH and HA were conducted, and the adsorption data were fitted using the Langmuir and Freundlich models. [**Result**] The composites maintained a stable internal structure and exhibited a substantial increase in surface functional groups and specific surface area, thereby providing abundant active adsorption sites. The adsorption capacity of the composites was 1.5–2 times higher than that of kaolinite. The Cd adsorption process conformed to the Langmuir isotherm model,

收稿日期：2026-04-14；**录用日期**：2026-05-12；**网络出版日期**：2026-09-20

基金项目：安徽省教育厅自然科学重点项目（2024AH050483）；安徽省耕地保护创新示范中心开放基金（ahgbzx202301）

作者简介：郭彩彩，硕士研究生，E-mail：guocaicai2025@stu.ahau.edu.cn

* **通信作者**：赵怀燕，博士，讲师，E-mail：huaiyanzhao@126.com

indicating monolayer chemisorption. Solution pH significantly influenced adsorption behavior, with neutral to alkaline conditions favoring Cd removal. This enhancement is attributed to increased surface negative charge under neutral and alkaline conditions, which effectively reduces electrostatic repulsion toward Cd(II). Humic acid (HA) exerted a regulatory effect on adsorption: the Cd adsorption capacity of the test composites was approximately twofold that of the HA-free control; However, adsorption decreased with increasing HA concentration. Upon HA addition, mineral adsorption of Cd exhibited a slight enhancement at low Cd concentrations, whereas at elevated Cd concentrations, adsorption performance improved markedly, with kaolinite demonstrating the most pronounced increase. This enhancement is primarily attributed to strengthened hydrophobic interactions mediated by HA. Further investigation demonstrated that HA promoted adsorption under acidic conditions but inhibited it under neutral to alkaline conditions. [**Conclusion**] Vernadite–kaolinite composites enhanced Cd adsorption, and their adsorption performance was jointly regulated by the vernadite loading ratio, solution pH, and humic acid concentration. These findings provide an experimental basis for the design of adsorption materials for the treatment of Cd-contaminated wastewater.

Keywords: cadmium; vernadite; kaolinite; humic acid; adsorption

镉（Cd）是毒性较强的重金属污染物，电镀工业和电池制造废水中 Cd 浓度较高，可达 10～100 mg·L^{-1}，Cd 可通过多种迁移机制和食物链富集作用危害动植物及人体健康，对生态环境和公共健康构成严重威胁[1-2]。目前，去除废水中 Cd 的方法主要包括化学沉淀法、离子交换法、膜分离法和吸附法等，其中吸附法因操作简便、成本低廉、可循环再生等优势备受关注[3-5]。然而，活性炭、天然黏土矿物及金属氧化物等常规吸附剂在实际应用中仍面临诸多挑战。因此，深入探究高效稳定的 Cd 污染修复治理技术具有重要的科学意义和实践价值。

高岭石是环境中常见吸附材料，价格低廉，具有离子吸附性和电绝缘性，且黏附性强、耐酸碱性好[6]。已有研究表明，高岭石可有效吸附 Cd，且吸附性能随 pH 升高而增强；经巯基有机硅烷改性后，其对 Cd 的最大吸附量可提高近 20 倍[7-9]。水羟锰矿是一种弱晶质的层状锰氧化物，电荷零点低，比表面积大，表面活性和阳离子交换量较高，对重金属离子具有较强吸附能力[10]。冯雄汉和王砚等[11-12]研究发现，氧化锰矿物对 Cd 的吸附主要以羟基化阳离子形态进行，且主要发生在表面高能位点；随着锰氧化度的增加，其对 Cd 的吸附量随之升高。当前单一材料往往在吸附容量、选择性或环境稳定性方面存在局限。将高活性水羟锰矿负载于廉价高岭石上制备复合材料，有望在提高吸附量的同时降低成本，其吸附行为和作用机制值得探讨。

胡敏酸（humic acid，HA）是腐殖质的主要组分之一，广泛存在于水体环境中，可能对复合材料的吸附效能产生影响。已有研究表明，地表水体中胡敏酸质量浓度在 0.1～20 mg·L^{-1} 之间[13]。胡敏酸（HA）是环境修复中具有代表性的天然有机质，其含有的多种活性官能团可通过表面络合、螯合、离子交换及沉淀等作用结合重金属，降低可溶态和交换态重金属离子含量，形成难溶性化合物，从而有效降低重金属在环境中的毒性、迁移性和生物有效性。已有研究发现，针铁矿-胡敏酸复合物对 Cd 的吸附容量可达纯针铁矿的 3 倍[14]。然而，胡敏酸在水羟锰矿-高岭石复合物体系中对 Cd 吸附行为的影响尚不明确。

本研究合成了一系列不同水羟锰矿负载量的水羟锰矿-高岭石复合材料，系统表征了其微观形貌、晶体结构和表面性质，并深入探究了水羟锰矿负载量、溶液 pH 及胡敏酸浓度对复合材料吸附 Cd(II) 性能的影响，为工业废水中 Cd 污染的修复治理提供理论和技术参考。

1 材料与方法

1.1 样品制备

水羟锰矿（V）的合成：分别配制 $MnSO_4·H_2O$ 溶液（160 mL，0.30 mol·L^{-1}）、$KMnO_4$ 溶液（160 mL，0.20 mol·L^{-1}）和 NaOH 溶液（180 mL，0.50 mol·L^{-1}）。将 $KMnO_4$ 溶液缓慢加入 NaOH 溶液中，同时不断搅拌，再将 $MnSO_4$ 溶液逐滴加入上述混合液中，搅拌 2 h 后静置 4 h[15]。将生成的黑褐色沉淀离心、洗涤、冷冻干燥，密封保存备用。

水羟锰矿-高岭石复合物的合成（VK）：分别将含 2.00、7.00 和 14.00 g 高岭石（K）的悬浮液与 $KMnO_4$ 溶液混合，其余步骤与水羟锰矿合成方法相同。复合物中水羟锰矿与高岭石的质量比分别为 3∶1、1∶1 和 0.5∶1，分别命名为 V_3K_1、V_1K_1 和 $V_{0.5}K_1$。

1.2 胡敏酸的纯化

胡敏酸（HA）的提取：采用 Vermeer 等[16]推荐的酸碱处理方法。首先将腐殖酸溶解于 1 mol·L^{-1} 的 NaOH 溶液中，离心后取上清液，调节滤液 pH ＜1.5 使胡敏酸沉淀析出；用超纯水洗涤沉淀物并制成悬液，装入透析袋（截留分子量 8 000～14 000，

USA）透析纯化；收集透析袋内样品即为胡敏酸，经冻干、过孔径 0.15 mm 筛后备用。

1.3　吸附试验设计

1.3.1　*复合物对 Cd 的等温吸附特征研究*　反应体系以 0.01 mol·L^{-1} $NaNO_3$ 溶液为背景电解质，配制 1.0 g·L^{-1} 矿物悬浮液（V、V_3K_1、V_1K_1、$V_{0.5}K_1$ 和 K）及 $CdCl_2$ 溶液（质量浓度分别为 0、10、20、40、60、80、110 和 150 mg·L^{-1}），用 0.1 mol·L^{-1}NaOH 或 HNO_3 溶液调节悬浮液 pH 至 5.0。取 10 mL 悬浮液与 $CdCl_2$ 溶液加入离心管中，再次调节体系 pH 至5.0。每组试验设置3个平行样。将反应液于25 ℃、200 r·min^{-1} 条件下振荡 24 h，以 4 000 r·min^{-1} 离心 10 min，取上清液经 0.45 μm 滤膜过滤后测定 Cd 含量，计算平衡吸附量。采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型拟合试验数据，绘制吸附等温线。吸附量 Q（mg·g^{-1}）按以下公式计算：

$$Q = V(C_0 - C)/m$$

式中 V 为反应液的体积(L)；m 为矿物质量(g)；C_0、C 为吸附前后溶液中 Cd 的质量浓度，mg·L^{-1}。

1.3.2　*不同 pH 对复合物吸附 Cd 的影响*　反应体系以 0.01 mol·L^{-1} $NaNO_3$ 溶液为背景电解质，配制 1.0 g·L^{-1} 矿物悬浮液和 75 mg·L^{-1} $CdCl_2$ 溶液，用 0.1 mol·L^{-1}NaOH 或 HNO_3 溶液调节悬浮液 pH 分别为 3.0、4.0、5.0、6.0、7.0 和 8.0。取 10 mL 悬浮液和 $CdCl_2$ 溶液加入离心管，再次调节体系 pH 为 3.0、4.0、5.0、6.0、7.0 和 8.0。每组试验均设置 3 个平行样，其余步骤同上。

1.3.3　*添加胡敏酸对复合物吸附 Cd 的影响*　反应体系以 0.01 mol·L^{-1} $NaNO_3$ 溶液为背景电解质，配制 2.0 g·L^{-1} 矿物悬浮液、$CdCl_2$ 溶液（浓度同 1.3.1 节）及 HA 溶液（质量浓度分别为 0、40、100、200、400 和 800 mg·L^{-1}）。用 0.1 mol·L^{-1} NaOH 或 HNO_3 溶液分别调节悬浮液和 HA 溶液的 pH 至 4.0、5.0、6.0、7.0 和 8.0。取 5 mL 悬浮液、10 mL $CdCl_2$ 溶液和 5 mL HA 溶液加入离心管中，再次调节体系 pH 至设定值。反应体系中 HA 初始浓度、Cd 浓度与 pH 的具体试验条件如表 1 所示。每组试验设置 3 个平行样，其余步骤同上。

表 1　胡敏酸对吸附 Cd 影响试验

Table 1　Test scheme for the effect of humic acid on Cd adsorption

试验系列	HA 初始质量浓度/(mg·L^{-1})	Cd 质量浓度/(mg·L^{-1})	pH 值
系列 1 不同 HA 浓度	0、10、25、50、100、200	150	5.0
系列 2 不同 Cd 浓度	10	0～150	5.0
系列 3 不同 pH 值	10	150	4.0、5.0、6.0、7.0、8.0

注：反应体系总体积为 20 mL（5 mL 矿物悬浮液＋10 mL $CdCl_2$ 溶液＋5 mL HA 溶液），矿物质量浓度恒为 0.50 g·L^{-1}；HA 初始浓度为混合后反应体系中的浓度，对应所配 HA 母液质量浓度分别为 0、40、100、200、400、800 mg·L^{-1}；Cd 初始浓度梯度同 1.3.1 节；每组试验设 3 个平行样。

1.4　材料结构表征

采用 X 射线衍射仪（XD-6 型，北京普析通用仪器有限责任公司）测定矿物的物相组成；红外光谱分析仪（Nicolet iS50 型，美国 Thermo Fisher Scientific 公司）测定矿物分子官能团组成，检测范围为 400～4 000 cm^{-1}；透射电镜（JEM-F200 型，日本 JEOL 公司）测定矿物的颗粒大小和形貌特征；氮吸附比表面积分析仪（ASAP 2460 型，美国 Micromeritics 公司）测定矿物的比表面积及孔径分布；原子吸收分光光度计（TAS-990AFG 型，北京普析通用仪器有限责任公司）测定反应后滤液中 Cd 含量，检出限为 0.02 mg·L^{-1}。用 pH 计（PHSJ-6L 型，上海仪电科学仪器股份有限公司）通过电位滴定法测定矿物的电荷零点[17]。

1.5　数据处理与统计分析

使用 Excel 2016 进行数据统计，使用 OriginPro 2024 软件进行 Freundlich 与 Langmuir 模型拟合作图。

2　结果与分析

2.1　高岭石复合前后形貌、结构及表面性质的变化

由图 1(a)可知，合成的 V 的 XRD 图谱中 37.40°和 66.45°处的衍射峰对应水羟锰矿的特征峰（JCPDS 15-0604）[8]。K 的 XRD 图谱中 12.43°、20.32°、24.86°和 38.47°处的衍射峰对应高岭石的特征峰（JCPDS 29-1488）[18]。水羟锰矿与高岭石复合后，高岭石的晶体结构保持完整，但结晶度显著降低。如图 1（a）所示，纯高岭石（K）在 12.43°和 24.86°处呈现尖锐的特征衍射峰；在复合物中，高岭石的特征峰位置基本保持不变，说明其层间结构和晶面间距未发生改变。然而，随着水羟锰矿比例增加，高岭石衍射峰强度逐渐降低，表明其结晶度显著下降。

如图 1(b)所示，V 的红外光谱中 3 500 和 1 624 cm^{-1} 处分别对应 H-O-H 键的伸缩振动和弯曲振动，

500 cm^{-1} 处为 Mn-O 键的晶格振动。K 的红外光谱中 3 696 和 3 653 cm^{-1} 处为高岭石 Al-O 八面体配位外部的-OH 的伸缩振动峰，3 620 和 938 cm^{-1} 处为内部-OH 的伸缩振动峰和弯曲振动峰，1 114 cm^{-1} 处为 Si-O 的伸缩振动峰，538 和 470 cm^{-1} 处为 Si-O 的弯曲振动峰[19-21]。复合物表面基团种类为高岭石和水羟锰矿二者之和，未生成新的官能团，说明水羟锰矿与高岭石在结合过程中未发生化学变化[22-24]。

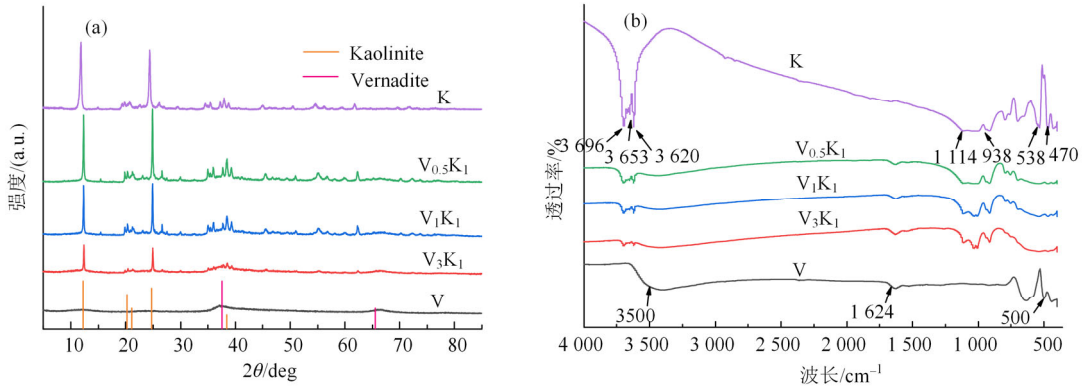


图 1 矿物的 XRD（a）和 FTIR（b）图谱

Figure 1 XRD (a) and FTIR (b) patterns of minerals

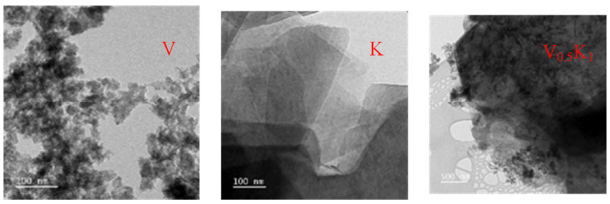


图 2 矿物的透射电镜图

Figure 2 TEM images of minerals

由图 2 可知，V 表面由细小的球状颗粒组成，直径约为 15 nm，晶粒间存在明显的团聚现象[25]。K 表面光滑，呈六方板状或片状晶体形貌，难以提供吸附位点[26]。复合物 $V_{0.5}K_1$ 表面较粗糙，小颗粒状水羟锰矿均匀包覆在片状高岭石表面，比表面积增大，吸附位点增多[27]。

如表 2 所示，V 的比表面积约为 K 的 16 倍。与 K 相比，复合物的比表面积均增大，且随 V 占比增加而逐渐增大（$V_{0.5}K_1$ ＜ V_1K_1 ＜V_3K_1）。复合物的平均孔径较 K 有所降低，表明复合物中微孔比例增加。复合物表面形貌表现为水羟锰矿包被高岭石，水羟锰矿的聚合作用使复合物比表面积增大，更有利于吸附 Cd[28]。5 种矿物的电荷零点随水羟锰矿负载比例的增加而逐渐降低。

表 2 复合矿物的比表面积、孔体积及孔径

Table 2 Specific surface area, pore volume, and pore size of the minerals

样品	比表面积/（$m^2 \cdot g^{-1}$）	孔体积/（$cm^3 \cdot g^{-1}$）	平均孔径/nm	零点电荷
V	152.35	0.006 4	15.62	1.72
V_3K_1	113.88	0.003 9	15.82	1.85
V_1K_1	89.76	0.003 4	15.84	1.99
$V_{0.5}K_1$	67.69	0.002 1	17.91	2.40
K	9.01	0.000 2	23.58	3.69

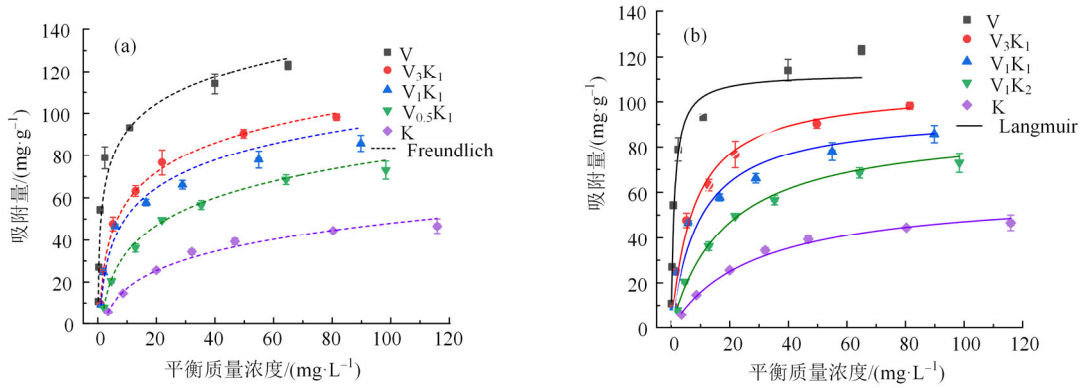


图 3 Cd 在矿物上的吸附等温线

Figure 3 Adsorption isotherm of Cd on minerals

2.2　不同水羟锰矿负载比例复合物对 Cd 吸附影响

图 3（a）与图 3（b）为不同水羟锰矿负载比例复合物对 Cd 吸附量的等温拟合曲线，其中图 3（a）为 Freundlich 方程拟合，图 3（b）为 Langmuir 方程拟合。由图可知，V、V_3K_1、V_1K_1、$V_{0.5}K_1$ 和 K 对 Cd 的等温吸附曲线趋势基本一致。

由图 3（a）可知，当 Cd 初始浓度相同时，矿物对 Cd 的吸附性能表现为：V 对 Cd 的吸附量最大，K 对 Cd 的吸附量最小，复合物对 Cd 的吸附量随 V 负载量的增加而增大。平衡时，矿物对 Cd 的吸附量随 Cd 初始浓度的增大而增加；与单一高岭石相比，复合物的吸附性能提高 1.5～2 倍。但当 Cd 初始浓度较高时，矿物对 Cd 吸附量的增长幅度减小，并逐渐趋于稳定。

表 3 为 Langmuir 与 Freundlich 两种吸附模型的拟合数据，可知两种模型均能较好的模拟吸附过程，两种模型的拟合优度决定系数均大于 0.9，Langmuir 模型拟合效果更佳（R_L^2 ＞ R_F^2）。

2.3　pH 对复合物吸附 Cd 的影响

由 2.2 节结果可知，V_1K_1 对 Cd 的吸附量约为单体高岭石的 2 倍；$V_{0.5}K_1$ 吸附能力较弱；V_3K_1 与 V_1K_1 相比吸附效果提升不显著且成本更高。因此，选择 V_1K_1 作为重点研究对象。根据 $Cd(OH)_2$ 的溶度积与 Cd 初始浓度计算，当 pH ＞ 8.30 时会生成沉淀，故本试验 pH 范围设置为 3～8。图 4 为不同 pH 条件下 V、K 和 V_1K_1 对 Cd 的吸附量。3 种矿物对 Cd 的吸附量均随 pH 升高而增加。pH 为 3～6 时，复合物对 Cd 的吸附量明显低于水羟锰矿；但当 pH 为 7 和 8 时，复合物的吸附量接近水羟锰矿。在同一 pH 下，对 Cd 的吸附性能表现为：V 吸附量最大，V_1K_1 次之，K 吸附量最小。

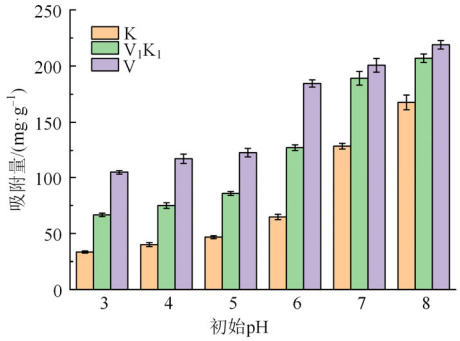


图 4　溶液初始 pH 对 Cd 吸附量的影响

Figure 4　Effect of adsorption solution pH on Cd adsorption capacity

表 3　矿物对 Cd 等温吸附模型的拟合参数

Table 3　Sorption isotherm parameters for Langmuir and Freundlich isotherm models of Cd sorption capacity on minerals

样品	Langmuir			Freundlich		
	Q_m/(mg·g^{-1})	K_L/(L·mg^{-1})	R_L^2	1/n	K_F/ (L·mg^{-1})	R_F^2
V	115.681 8	0.977 2	0.981 5	0.230 7	50.078 7	0.907 9
V_3K_1	103.043 9	0.147 6	0.992 9	0.329 9	24.661 2	0.938 8
V_1K_1	86.245 1	0.161 8	0.982 3	0.316 9	21.773 0	0.935 2
$V_{0.5}K_1$	85.323 4	0.060 2	0.998 1	0.398 6	12.644 4	0.947 8
K	57.741 8	0.041 6	0.996 6	0.418 0	7.004 3	0.927 9

注：Q_m 为 Cd 平衡吸附量；K_L、K_F、$1/n$ 为吸附常数；R^2 为决定系数。

2.4　添加胡敏酸对复合物吸附 Cd 的影响

在添加胡敏酸（HA）体系下，探究 HA 浓度、Cd 初始浓度与 pH 对矿物（V、V_1K_1 和 K）吸附 Cd 性能的影响。如图 5 所示，在 pH 为 5，Cd 初始质量浓度为 150 mg·L^{-1} 时，添加 HA 体系中 V、V_1K_1 和 K 对 Cd 的吸附量均明显高于未添加 HA 体系。尤其在 HA 质量浓度为 10 mg·L^{-1} 时，V、V_1K_1 和 K 对 Cd 的吸附量约为未添加 HA 时的 2 倍。但是体系中 HA 质量浓度大于 50 mg·L^{-1}，V、V_1K_1 和 K 对 Cd 的吸附量逐渐降低。

如图 6（a）所示，在反应 pH 为 5、HA 质量浓度为 10 mg·L^{-1} 的条件下，V、V_1K_1 和 K 对 Cd 的吸附量随 Cd 初始浓度和水羟锰矿负载比例的增加而增加，这与未添加 HA 体系的结果一致。在较高 Cd 浓度下，添加 HA 对 3 种矿物的吸附效果影响显著：高岭石的吸附效果提升最为明显，吸附量增至原来的 3 倍；复合物的吸附量增至原来的 2 倍；水羟锰矿的吸附量增至原来的 1.5 倍。

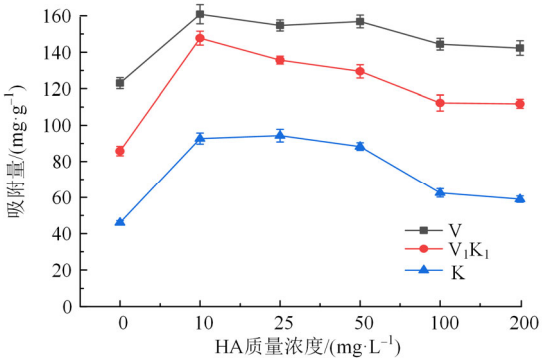


图 5　胡敏酸质量浓度对 Cd 吸附量的影响

Figure 5　Effect of humic acid concentration on Cd adsorption capacity

由图 6（b）可知，在 pH 为 4.0～6.0 时，添加 HA 体系中 V、V_1K_1 和 K 对 Cd 的吸附量明显高于未添加 HA 体系，且在 pH 为 5.0 时吸附量提升最大然而，在较高 pH（7.0 和 8.0）条件下，HA 的存在对矿物吸附性能产生抑制作用。

3 讨论

3.1 不同水羟锰矿负载比例复合物对 Cd 吸附影响

本研究发现，水羟锰矿负载比例与 Cd 初始浓度对复合物的吸附性能有显著影响。随着水羟锰矿 V 负载比例的增加，复合物对 Cd 的吸附量提升，这是由于复合物的吸附性能与矿物的微观结构有关；水羟锰矿 V 比表面积大、晶粒吸附位点多，因而对 Cd 的吸附量较大。Cd 初始浓度增大，单位体积溶液中矿物与 Cd 的接触概率增加，矿物表面吸附位点与 Cd 的结合速率加快，总吸附量也随之增加[29]。但矿物表面的总吸附位点数量固定，当溶液中 Cd 浓度增大至一定程度时，矿物表面阳离子交换位点趋于饱和，难以继续吸附 Cd，吸附量不再增加[19]。

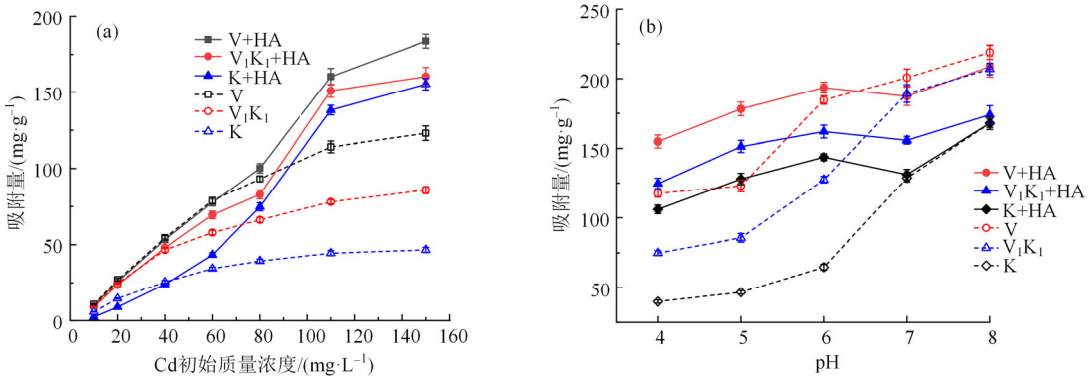


图 6 胡敏酸体系下 Cd 初始质量浓度（a）和 pH（b）对 Cd 吸附量的影响

Figure 6 Effect of initial cadmium concentration (a) and pH (b) on Cd adsorption in humic acid system

复合物对 Cd 的吸附过程更符合 Langmuir 模型，说明矿物对 Cd 的吸附为表面均匀的单分子层吸附。在 Langmuir 模型中，可用无量纲分离因子 R_L 表示吸附是否有利[30]。本试验中，R_L 均在 0～1 范围内，表明矿物对 Cd 的吸附均为有利吸附。此外，Freundlich 等温线中的吸附常数 1/n 均小于 0.5，表明 5 种矿物对 Cd 的吸附性能较好，且受化学吸附机制的显著影响[20]。

3.2 不同 pH 对复合物吸附 Cd 的影响

随着 pH 升高，矿物对 Cd 的吸附量增加，与前人研究结果一致[7]。K 表面负电荷量少，酸性条件下晶体边面-OH 解离减弱，减少了对 Cd 的吸附；V 和 V_1K_1 表面 MnO_2 中的氧原子与 H_2O 相互作用，在酸性条件下形成络合离子（-MnO + H-OH → Mn-OH_2^+），带正电荷的络合离子产生的静电斥力减弱了对 Cd 的吸附[27]。另一方面，酸性条件下 H^+浓度增加，H^+与 Cd 间的竞争作用抑制了矿物对 Cd 的选择性吸附[31]。在碱性条件下，矿物表面-OH 解离度增大，负电荷增加，促进了矿物表面-OH 与 Cd 的作用，增强了矿物对 Cd 的吸附稳定性，使 Cd 的吸附量增加[10]。这表明溶液呈中性偏碱性更有利于复合物对 Cd 的吸附。pH 相同时，随水羟锰矿负载比例增加，对 Cd 的吸附量增大，这是由于 K、V_1K_1、V 三者的比表面积逐渐增大，表面吸附位点随之增加；同时电荷零点逐渐降低，在相同 pH 下表面负电荷量增大，更利于 Cd 的吸附[22]。

3.3 添加胡敏酸对复合物吸附 Cd 的影响

添加 HA 能促进矿物对 Cd 的吸附。HA 富含羧基（-COOH）和酚羟基（-OH）等酸性官能团，在溶液中发生质子解离而带负电荷，可通过静电引力吸附带正电的 Cd[14]。本研究中的 HA 分子量较大，分子表面疏水基团-CH_3 含量较多。在疏水作用下，水分子将 HA 挤压至矿物表面，使 HA 与矿物更易结合；此时 HA 吸附的 Cd 会随 HA 间接吸附到矿物上，从而增加 Cd 的吸附量[32-33]。另一方面，HA 与矿物结合后，矿物表面酸性官能团数量增多，表面负电荷量增加，从而增强对 Cd 的吸附能力[34]。然而，添加过量 HA 反而不利于矿物对 Cd 的吸附，这可能是由于过量 HA 与矿物相互作用导致矿物表面吸附位点减少，进而降低 Cd 的吸附量[35]。

pH 为 4.0～6.0 时，添加 HA 显著提升矿物对 Cd 的吸附性能。这是由于 HA 在溶液中带负电荷，可与 Cd 结合；当 HA 吸附于矿物表面时，更多的 Cd 被间接吸附到矿物上[36]。同时，溶液 pH 由 4.0 升高至 6.0，矿物表面负电荷增多，可吸附更多的 Cd。pH 为 7.0～8.0 时，HA 的添加削弱了矿物对

Cd 的吸附性能。这是由于在碱性条件下，HA 溶解度增大，与 Cd 发生络合作用，使 Cd 保留在溶液中而难以被矿物吸附[37]。另一方面，在碱性条件下，V、V_1K_1 和 K 矿物表面的-OH 解离增强，负电荷增多；HA 所带负电荷与矿物表面负电荷之间产生静电斥力，抑制了矿物对 HA 的吸附，导致矿物对 Cd 的间接吸附作用减弱，故此时复合物对 Cd 的吸附量减少[38]。

4　结论

（1）水羟锰矿与高岭石复合后，高岭石的晶体结构保持完整，但结晶度显著降低，表面基团种类增多，复合物形貌表现为小颗粒状水羟锰矿均匀包覆于片状高岭石表面，复合物比表面积大于高岭石，可提供更多吸附位点。

（2）水羟锰矿-高岭石复合物对 Cd 的吸附性能随复合物中水羟锰矿比例的增加而增强。吸附过程符合 Langmuir 吸附等温模型，表明 Cd 在矿物表面呈均匀单分子层吸附。在 pH 3～8 范围内，复合物对 Cd 的吸附量随 pH 升高而增加。

（3）pH 为 5 时，添加 HA 能促进复合物对 Cd 的吸附，当 HA 质量浓度为 10 mg·L^{-1} 时，促进作用最强。在 Cd 浓度较高时，添加 HA 对 3 种矿物的吸附效果影响较大：高岭石吸附量增至原来的 3 倍，复合物和水羟锰矿分别增至原来的 2 倍和 1.5 倍。当 HA 添加量为 10 mg·L^{-1} 时，pH 为 4～6 时，HA 促进了 V、V_1K_1 和 K 对 Cd 的吸附；pH 为 7 和 8 时，HA 减弱了矿物对 Cd 的吸附。

参考文献：

[1] 万灿, 王强, 孙圆鹏, 等. 磁性-EDTA 插层-Mg、Mn 层状双金属氢氧化物功能化材料的制备及其对废水中镉的去除[J]. 环境化学, 2025, 44(11): 4435-4451.

[2] El-Gendy M M A A, El-Bondkly A A M, Mohamed S I A, et al. Enhancement of heavy metals removal from real electroplating effluent by protoplast fusion technology between different indigenous fungi[J]. Int J Environ Sci Technol, 2025, 22(14): 14185-14211.

[3] Liu H J, Xie J, Cheng Z F, et al. Characteristics, chemical speciation and health risk assessment of heavy metals in paddy soil and rice around an abandoned high-arsenic coal mine area, southwest China[J]. Minerals, 2023, 13(5): 629.

[4] Al Mamun S, Saha S, Ferdush J, et al. Cadmium contamination in agricultural soils of Bangladesh and management by application of organic amendments: evaluation of field assessment and pot experiments[J]. Environ Geochem Health, 2021, 43(9): 3557-3582.

[5] Ren J L, Zheng C L, Yong Y Y, et al. Effect and mechanism of kaolinite loading amorphous zero-valent iron to stabilize cadmium in soil[J]. Sci Total Environ, 2023, 904: 166319.

[6] 朱睿, 李春全, 丁天乐, 等. 高岭石的特性及其复合催化材料研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(6): 57-65.

[7] Song X, Jin J P, Li H Y, et al. Kaolinite reduced Cd accumulation in peanut and remediate soil contaminated with both microplastics and cadmium[J]. Ecotoxicol Environ Saf, 2023, 266: 115580.

[8] 李丽, 刘中, 宁阳, 等. 不同类型粘土矿物对镉吸附与解吸行为的研究[J]. 山西农业大学学报(自然科学版), 2017, 37(1): 60-66.

[9] 李骁, 吴宏海, 宋振豪, 等. 巯基有机硅烷嫁接高岭石对 Cd(II)的吸附性能研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2017, 36(6): 865-872.

[10] 毕莉艳, 李祖然, 王磊, 等. δ-MnO_2 在环境中的演化及其与金属离子的相互作用研究进展[J]. 土壤, 2023, 55(5): 935-942.

[11] 冯雄汉, 翟丽梅, 谭文峰, 等. 几种氧化锰矿物的合成及其对重金属的吸附和氧化特性[J]. 岩石矿物学杂志, 2005, 24(6): 531-538.

[12] 王砚, 谭文峰, 冯雄汉, 等. 水钠锰矿对几种重金属离子的吸附及其与锰氧化度和吸附位点的关系[J]. 环境科学, 2011, 32(10): 3128-3136.

[13] Barloková D, Ilavský J, Sedláková J, et al. Removal of humic substances from water with granular activated carbons[J]. Eng Proc, 2023, 57(1): 22.

[14] 万娟. 铝同晶替代对针铁矿—胡敏酸复合物吸附镉的影响机理研究[D]. 成都: 四川大学, 2021.

[15] Villalobos M, Toner B, Bargar J, et al. Characterization of the manganese oxide produced by *Pseudomonas putida* strain MnB1[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2003, 67(14): 2649-2662.

[16] Vermeer A W P, Van Riemsdijk W H, Koopal L K. Adsorption of humic acid to mineral particles. 1. Specific and electrostatic interactions[J]. Langmuir, 1998, 14(10): 2810-2819.

[17] 陆泗进, 谭文峰, 刘凡, 等. 一种改进的盐滴定法测定氧化锰矿物的电荷零点[J]. 土壤学报, 2006, 43(5): 756-763.

[18] Cheng H F, Liu Q F, Yang J, et al. Thermogravimetric analysis of selected coal-bearing strata kaolinite[J]. Thermochim Acta, 2010, 507: 84-90.

[19] Khan T A, Khan E A, Shahjahan. Removal of basic dyes from aqueous solution by adsorption onto binary iron-manganese oxide coated kaolinite: non-linear isotherm and kinetics modeling[J]. Appl Clay Sci, 2015, 107: 70-77.

[20] Zong P F, Wang S F, He C H. Synthesis of kaolinite/iron oxide magnetic composites and their use in the removal of Cd(II) from aqueous solutions[J]. Water Sci Technol, 2013, 67(7): 1642-1649.

[21] 纪阳, 刘钦甫, 杜妍娜, 等. 高岭石-氨基硅烷插层复合物的制备与表征[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(4): 511-518.

[22] Zhang S, Chen S F, Liu F, et al. Effects of Mn average oxidation state on the oxidation behaviors of As(III) and Cr(III) by vernadite[J]. Appl Geochem, 2018, 94: 35-45.

[23] Wang B B, Ouyang N Q, Zhang Q, et al. Study on the removal performance of phenol and lead by vernadite syn-

thesized *via* a new method[J]. Adsorpt Sci Technol, 2021, 2021: 5902364.
[24] 董子萱, 廉新颖, 姜永海, 等. 水羟锰矿去除地下水中苯酚的影响因素及机理[J]. 环境工程学报, 2017, 11(8): 4481-4488.
[25] Li Z K, Sun X M, Li D F, et al. A model explaining the anomalous enrichment of Pt in phosphatized crusts: The influence of phosphates and organic acids[J]. Chem Geol, 2025, 678: 122673.
[26] Makó É, Dódony I, Pekker P, et al. Nanoscale structural and morphological features of kaolinite nanoscrolls[J]. Appl Clay Sci, 2020, 198: 105800.
[27] 马迪, 高熙韧, 孟真, 等. 苹果酸改性生物炭对水体中莠去津的吸附性能[J]. 农业环境科学学报, 2025, 44(11): 2981-2993.
[28] Arai Y. Aqueous interfacial chemistry of kaolinite for the removal of Cu(II) in the presence of birnessite: Kinetic and spectroscopic studies[J]. Appl Clay Sci, 2011, 53(4): 572-580.
[29] Sari A, Tuzen M. Cd(II) adsorption from aqueous solution by raw and modified kaolinite[J]. Appl Clay Sci, 2014, 88: 63-72.
[30] 袁姗姗, 黎振源, 潘志东, 等. 纳米伊/蒙黏土吸附脱除水中Cu^{2+}和Cd^{2+}离子[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(1): 43-49.
[31] 刘国, 徐丽莎, 李知可, 等. 羟基磷灰石/膨润土复合材料对水中 Cd^{2+}吸附研究[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(10): 1414-1425.
[32] 牟海燕, 黄武, 万娟, 等. 不同分子量胡敏酸对蒙脱石吸附镉的影响及作用机制[J]. 工程科学与技术, 2021, 53(5): 207-213.
[33] Zheng Y H, Zhang Z G, Chen Y C, et al. Adsorption and desorption of Cd in reclaimed soil under the influence of humic acid: characteristics and mechanisms[J]. Int J Coal Sci Technol, 2022, 9(1): 7.
[34] 吴平霄, 徐玉芬, 朱能武, 等. 高岭土/胡敏酸复合体对重金属离子吸附解吸实验研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2008, 27(4): 356-362.
[35] 吴宏海, 张秋云, 方建章, 等. 高岭石和硅/铝-氧化物对腐殖酸的吸附实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2003, 22(2): 173-176.
[36] Chen Y L, Ma J, LI Y T, et al. Enhanced cadmium immobilization in saturated media by gradual stabilization of goethite in the presence of humic acid with increasing pH[J]. Sci Total Environ, 2019, 648: 358-366.
[37] Yu S M, Chen C L, Chang P P, et al. Adsorption of Th(IV) onto Al-pillared rectorite: Effect of pH, ionic strength, temperature, soil humic acid and fulvic acid[J]. Appl Clay Sci, 2008, 38(3/4): 219-226.
[38] Xu H, Hu X J, Chen Y H, et al. Cd(II) and Pb(II) absorbed on humic acid-iron-pillared bentonite: Kinetics, thermodynamics and mechanism of adsorption[J]. Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects, 2021, 612: 126005.

本刊青年编委夏志超教授在 *Plant and Soil* 刊发关于胡杨林抗旱领域的研究成果

安徽农业大学林学与园林学院夏志超教授团队在国际期刊 *Plant and Soil*（IF=4.1）上发表了题为“Phyllosphere-specific fungal phylotypes enhance drought resistance to maintain functional stability in *Populus euphratica*”的研究论文。

全球气候变化加剧了干旱的频率和强度，对依赖水分的沙漠植物——雌雄异株的胡杨（*Populus euphratica*）构成了严重威胁。胡杨叶际真菌群落对干旱高度敏感，且雌雄植株气候敏感性差异对叶际真菌抗逆性、功能稳定性的影响，以及叶际真菌介导胡杨性别特异性抗旱的机制均尚不明确，据此该研究提出性别特异性真菌群落可提升叶际真菌抗旱性且增强胡杨叶片功能稳定性的假说。该研究以塔里木盆地 19 年生胡杨为研究对象，设置植株性别和土壤水分为双因素开展田间试验，结合高通量测序、理化测定、LC-MS 代谢组检测分析叶际真菌群落结构、叶片功能及代谢物特征，并通过多维度统计方法解析真菌群落、代谢物与叶片功能稳定性的关联及调控路径。

研究发现，雄性胡杨叶际真菌抗旱性显著优于雌性，其在维持真菌多样性、群落结构稳定性和系统发育保守性等方面均表现更优；特殊真菌是抗旱性的核心影响因子，其丰度与抗旱性呈显著正相关。代谢组分析表明，干旱富集的代谢物会通过性别特异性代谢通路调控特有系统型富集，雌性以硫胺素代谢为主、雄性以谷胱甘肽代谢为主。此外，叶际真菌抗逆性与叶片功能稳定性呈正相关，雄性叶片多功能稳定性指数更高，且调控存在明显性别分化。该研究首次建立起叶际特有真菌系统型与雌雄异株植物抗旱性、叶片功能稳定性的关联，填补了性别特异性微生物互作介导植物干旱胁迫的研究空白，为气候变化下优化胡杨性别比例、开展叶际微生物定向调控以提升荒漠生态系统恢复能力和稳定性提供了科学依据，同时也指出研究仅聚焦塔里木盆地单一区域胡杨，结论普适性仍需进一步验证。

安徽农业大学林学与园林学院陈贝贝特任副教授为该论文第一作者，夏志超教授为通讯作者。该研究得到安徽省自然科学基金（25237010）、安徽农业大学高层次人才启动基金（rc372502）等项目资助。