

降雨条件下生物质灰对土壤镉迁移性的影响

向何锋, 严裕州, 许楷, 周秉玮, 叶晓春, 刘艳艳

(武汉理工大学, 武汉 430070)

摘要:为了探究林火中生物质灰在降雨条件下对土壤中镉(Cd)迁移行为的影响机制,以樟树叶为原料通过露天燃烧制备生物质灰,按 0.5%灰土比加入林地污染土壤中,并在两种雨水(pH=3.8,7.0)条件下开展系列土柱淋溶试验。结果表明:(1)生物质灰在两种淋溶条件下均会提高淋溶液 pH、电导率(EC)、土壤溶解性有机碳(DOC)和阳离子交换量(CEC),在酸雨淋溶下 pH 和 DOC 值会略低于降雨 pH 为 7.0 时。(2)施加生物质灰后土柱中 Cd 迁移量分别下降了 2.5 mg/kg(pH=7.0), 2.8 mg/kg(pH=3.8),总镉累计释放量下降了 52.6%~64.6%,总淋失率降低了 2.8%~34.8%。(3)对土壤中 Cd 元素释放过程进行拟合,结果较好的是抛物线扩散方程和 Elovich 方程,表明 Cd 在降雨条件下的释放过程是由多种因素控制且活化能变化较大的复杂反应过程。综合而言生物质灰会改善土壤物化性质,降低 Cd 向土壤深层迁移的风险,减少 Cd 的淋失量,简单易得且二次污染小,研究为评估重金属镉从林地土壤向水体迁移的环境风险提供理论支撑,生物质灰可作为一种修复材料应用于林地镉污染土壤中,有效促进地表植被生长。

关键词:环境安全; 镉迁移性; 淋溶; 生物质灰; 燃烧

中图分类号:X53

文献标识码:A

文章编号:1005-3409(2021)03-0126-07

Effects of Biomass Ash on Soil Cadmium Migration Under Rainfall Conditions

XIANG Hefeng, YAN Yuzhou, XU Kai, ZHOU Bingwei, YE Xiaochun, LIU Yanyan

(Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: This paper aims to explore the influence mechanism of biomass ash in forest fire on the migration behavior of cadmium (Cd) in soil under rainfall conditions. Biomass ash was prepared from camphor tree leaves by open combustion, and was added to the woodland soil at a ratio of 0.5%. A series of soil column leaching experiments were carried out under two rain water conditions (pH=3.8, 7.0). The results showed that: pH, electrical conductivity (EC), DOC and CEC of soil soluble organic carbon (CEC) with addition of biomass ash were increased under both two leaching conditions; furthermore, pH and DOC values of soils leaching with acid water were slightly lower than those under the rain with pH 7.0; Cd concentration in the soil column with addition of biomass ash decreased by 2.5 mg/kg(pH=3.8), 2.8 mg/kg(pH=7.0); the total cumulative cadmium release decreased by 52.6%~64.6%, and the total leaching rate decreased by 2.8%~34.8%; the release process of Cd in soil was fitted by using parabolic diffusion equation and Elovich equation, indicating that the release process of Cd under rainfall conditions was a complex reaction process controlled by multiple factors and with large changes in activation energy. Biomass ash plays significant role in enhancement of soil physiochemical properties and reduction of the Cd migration with cheap, feasible, environmental-friendly operation, which may shed light on the application of Cd-polluted soil remediation.

Keywords: environmental safety; cadmium migration; leaching; biomass ash; combustion

每年全世界的森林火灾可摧毁约 6.5 亿 hm^2 森林^[1],而在野火影响中认识微量元素的流动途径十分重要。实际上,Jakubus 等^[2]人综合研究发现在野火中,植被燃烧、有机质矿化以及灰烬与土壤的浸出作

用,可直接释放出土壤表面沉积的微量金属元素。Mandal^[3]首次在研究中表明,林火会通过加热、有机物分解以及灰烬沉积等方式改变土壤物化性质,其中受灰烬影响最大。灰烬呈高碱性(pH=9~13.5)^[4],

且其富含碳酸钾、石灰和 Mg, Ca 等营养元素,常被用于土壤改良。黄兰芬^[5]利用生物质灰对酸性红壤的改良进行了初步研究,发现灰分可明显改善土壤酸度。Sicong Lei 等^[6]在最新的研究中,用生物质灰和动物源生物炭制备的土壤改良剂,可以有效降低 Cd 污染土壤中 Cd 的迁移性和生物可利用性。Pukalchik 等^[7]研究表明当木质灰单独使用或和腐殖质混合使用时,均可降低土壤中镉和锌的迁移性。但灰分中也含有一些微量元素,如 Cd, Mn, Co, Cr 等元素,在雨水或灌溉作用下渗入土壤和地下水,现已有部分学者对此展开模拟试验。Chambers 等^[8]最早通过室内试验,研究表明火灾后的土壤水溶液中,重金属 Mn 的浓度比未燃烧时高出 279%。而 Burton 等^[9]在最近的研究中,对美国森林火灾中的生物质灰样品进行淋溶试验,淋溶液中 Cu, Pb, Se 和 Zn 浓度均超出水质环境标准值。因此评估林火过程中产生的生物质灰对环境的影响十分重要。

我国林地面积约 3.12 亿 hm^2 , 原生森林占 66.44%, 随着工业化和城市化的加速发展,如矿山开采、交通运输、污泥林用等行为已经对林地造成严重破坏,其中交通运输和工业生产是城市林地土壤重金属污染的主要来源,高密度的人口聚集造成商业、工业、生活废弃物难以消化,引发一系列生态环境问题,而大量受污染的矿山废水(洗矿、浮选和冶炼废水)由于其流动性很强、污染物浓度高,也在不断加剧土壤污染。据《全国土壤污染状况调查公报》调查,林地土壤污染的超标率高达 10%,其中 Cd 的点位超标率最高达 7%,Cd 的土壤环境标准值在一级自然背景下不超过 0.2 mg/kg ,因此镉在林业土壤中也一直受到普遍关注。

前人研究大都集中施用生物质灰对土壤的改良作用,很少有关注林火后植被被燃烧产生的灰烬对土壤中重金属迁移的后续影响^[10]。此外,目前还没有利用樟树灰

烬对土壤中镉淋滤行为影响的报道。鉴于此,本研究目的是:(1) 通过测定淋溶液 pH, EC, CEC, DOC 以及 Cd 含量的动态变化,探讨不同降雨条件下生物质灰对土壤中重金属镉的淋滤特性、纵向迁移行为以及镉的累计释放规律的影响;(2) 利用动力学方程进行拟合,共同评估施加生物质灰的林地土壤滤除或保留镉元素的能力,也可为今后镉污染土壤修复提供依据。

1 试验材料和方法

1.1 土壤样品处理

采样地点位于湖北省武汉市珞珈山森林,地理坐标:东经 $114^{\circ}22'34''$;北纬 $30^{\circ}32'28''$,山顶海拔 118.5 m,为东湖南岸临湖最高峰,属亚热带湿润季风气候类型。武汉市年降雨量约为 1 200~1 600 mm,年平均气温 17°C 。该地区主要种植樟树、银杏树等,还有大量灌木、草本植物和岩生植物。土壤类型为棕壤,在采样区水平方向上蛇形布点,垂直方向上自上而下分两层取样,每层 10 cm,将每个点上取得的土壤样品充分混合均匀并带回实验室,土壤样品基本性质见表 1。

表 1 供试土壤的基本理化性质

pH	EC/ ($\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Cd/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	CEC/ ($\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	DOC/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)
4.65	0.8	0.15	7.6	10.8

1.2 生物质灰分制备

对森林里樟树的枯叶、枯枝进行收集,作为原料。采集后立即进行前处理,剔去杂物,自然风干后进行研磨,过 18 目筛进行保存。对收集的样品在 40°C 的烘箱中干燥 24 h,并在粉碎机中研磨至样品的均匀性达到最大。生物质灰通过露天燃烧产生^[11],将植物枝叶放在铝锅进行燃烧,并在铝锅的三面设置薄铝板,限制空气流动,提供可重复试验的燃烧条件。其基本性质见表 2。

表 2 生物质灰分的基本理化性质

pH	Mg/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Ca/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	K/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	P/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	S/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Si/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Cd/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	灰分 含量/%
10.25	159.03	1107.68	302.82	51.99	42.29	531.6	0.18	6.7

1.3 土柱淋溶试验

1.3.1 制备土壤原料 称取氯化镉放入烧杯中,加少量水溶解后移入 1 000 ml 烧杯,加水稀释摇匀,再将土壤分批次添加氯化镉溶液,不断搅拌混合均匀,使土壤中镉的含量达到 40 mg/kg ,培养两周后保存备用。

1.3.2 配置模拟酸雨 淋溶条件分为普通降雨和酸雨降雨。普通降雨使用去离子纯水,酸雨采用摩尔浓度比为 5:1 的浓硫酸和浓硝酸进行混合,并添加 CaCl_2 ,

MgSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 等试剂模拟酸雨的化学成分: SO_4^{2-} 7.6 mg/L , NO_3^- 3.4 mg/L , NH_4^+ 1.47 mg/L , Ca^{2+} 1.66 mg/L , Cl^- 11.11 mg/L ^[12]。据统计武汉市酸雨的 pH 值在 3.78~5.61,按最不利条件(pH=3.8)进行淋溶,用 H_2SO_4 和 HNO_3 来调整 pH。

1.3.3 土柱填装 淋溶装置选用高为 20 cm,内径 5 cm 的 PVC(聚氯乙烯)管,在内壁涂抹少量凡士林,避免出现流向不均匀的现象,并在底部铺 2 cm 高的经去离子水洗涤干燥后的石英砂,然后将 100 目的滤

布固定在石英砂的上下两层为防止土与沙混合。按照平均土壤容重 1.3 g/cm^3 , 填装土壤, 将土样均匀填装后压实, 并在表层覆盖滤纸确保淋溶液可以均匀渗透, 土柱装置见图 1。填装完加入去离子水再稳定培养两周。进行淋溶试验前一周, 在污染土壤顶层 3 cm 处, 添加用量为土重的 5% 生物质灰。试验共设置 4 组处理: CK_1 ($\text{pH}=7.0$ —无灰)、 F_2 -BA ($\text{pH}=7.0$ —加灰)、 CK_3 ($\text{pH}=3.8$ —无灰)、 F_4 -BA ($\text{pH}=3.8$ —加灰), 每组处理重复三次。

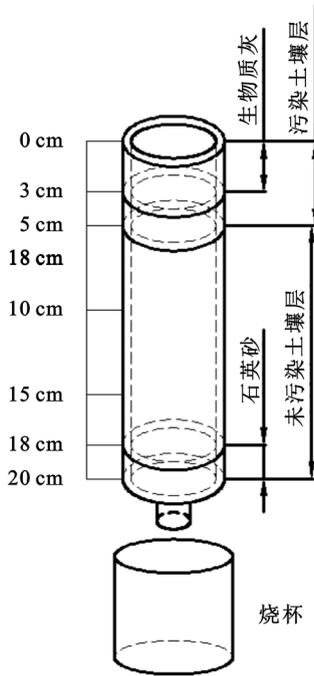


图 1 土柱装置示意图

1.3.4 淋溶试验 试验采用连续淋溶方式, 见图 2。每次往分液漏斗中加入 100 ml 雨量, 淋溶液从底部渗出, 淋溶速率必须小于淋溶液从底部渗出的速度, 避免发生淋溶液在土柱内滞留的情况。淋溶六次共 600 ml , 大约为该地区 3 个月的降雨量。每日在同一时段加淋一次, 每次淋溶完将淋溶液收集在 250 ml 的烧杯中, 并立即测量 pH 和 EC 值, 随即滴加硝酸进行保存, 再测定 Cd 含量。待淋溶全部结束后, 将土壤从土柱内推出, 并分层检测 Cd 的含量、 CEC 和 DOC 值。

1.4 表征与分析

pH 由 pH 计 (PHS-3C) 测定, 电导率由 EC 计 (PHS-3C) 测定。土壤质地采用激光粒度仪测定, 容重采用剪切环法测定。用 x 射线衍射仪分析生物质灰的矿物组成。利用 ICP-OES 测定土壤和灰分样品中 Cd , Mg , Na 等基本理化指标。采用真空干燥箱 (SG-ZKX250) 对样品进行干燥, 电子分析天平 (ME204E) 进行称量。土壤有机质含量由总有机碳含量决定, 总有机碳由 C/N 测定仪测定。

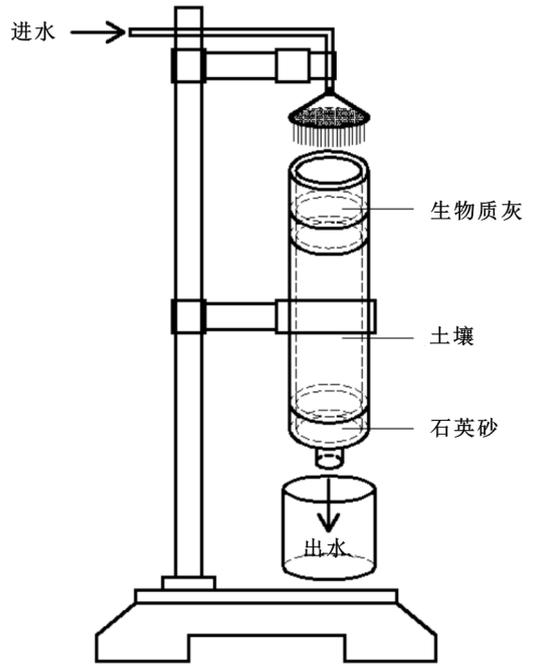


图 2 淋溶试验示意图

阳离子交换量:

$$\text{CEC} = \frac{\text{NH}_4^+ (\text{mg/L}) \times V}{\text{NH}_4^+ (\text{分子质量}) \times W} \quad (1)$$

式中: V 为提取物体积 (ml); W 为烘干生物质灰质量 (g)。

重金属累计淋失率:

$$K = \frac{\sum_{i=1}^n C_i \times V}{m} \times 100\% \quad (2)$$

式中: K 为淋溶结束后 Cd 累计淋失率 ($\%$); C_i 为第 i 次淋溶液中重金属 Cd 浓度 (mg/L); V 为第 i 次淋溶液体积 (ml); m 为土柱内 Cd 总含量 (mg)。

$$\text{一级动力学方程: } \ln y = a + bx \quad (3)$$

$$\text{修正的 Elovich 方程: } y = a + b \ln x \quad (4)$$

$$\text{双常数速率方程: } \ln y = a + b \ln x \quad (5)$$

$$\text{抛物线扩散方程: } y = a + bx^{0.5} \quad (6)$$

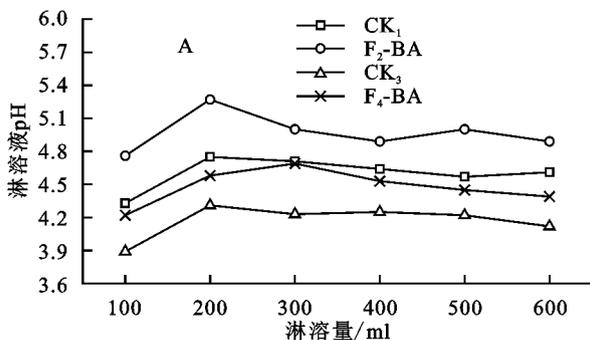
式中: x 为累计淋溶量 (ml); y 为累计淋溶量为 x 时重金属的累计释放量 (mg/L); a, b 为常数。用 Origin 8.6 数字软件进行方程拟合。

2 结果与分析

2.1 生物质灰对淋溶液 pH , EC 的影响

土壤是极其复杂的生态系统, 具有较强的缓冲能力, 淋溶液 pH 可以表现出土壤对酸碱度变化缓冲能力的强弱。由图 3 可以看出在两种降雨条件下, 淋溶液 pH 随降雨量的增加呈现出先不断升高后降低最后趋于平稳的现象, 其 pH 均在 $3.89 \sim 5.27$ 内波动, 差异不明显且为弱酸性, 这可能因为土壤本身具有较强的缓冲能力且自身为弱酸性。淋溶初期 pH 值迅

速上升,第一天淋溶液与第二天淋溶液相比,雨水 pH 为 3.8,7.0 的淋溶液 pH 值变化范围分别为 3.89~4.58,4.33~5.27,这是因为土壤自带的可交换盐基离子与外源输入的 H^+ 发生快速交换反应,同时外界阴离子(SO_4^{2-} 等)会与土壤表面羟基进行配位交换,羟基再经淋滤进入淋溶液中消耗掉部分 H^+ ,从而造成初期 pH 迅增。随着盐基离子不断消耗,酸雨的持续淋加,淋溶液 pH 会有所缓降。由于土壤中具有大量的缓冲性离子而使淋溶液 pH 最后趋于稳定。这与前人结论相似,罗乐等^[13]曾借助淋溶手段研究酸雨对锰渣中重金属的溶出影响,发现酸雨环境下淋溶初期 pH 快速升高,当降雨量超过 840 ml 时 pH 稳定在 6.4 左右。施加生物质灰能够明显提升淋溶液 pH,当雨水 pH 为 3.8,7.0 的土柱中添加生物质灰后,淋溶液 pH 值分别升高了 8.1% 和 9.9%。生物质灰自身呈高碱性,同时含有大量的矿质元素如 Mg, K, Ca, 且主要以碳酸盐或氧化物形式存在,生物质灰与土壤混合后,其本身的碱性物质会与酸发生中和反应。当 Mg^{2+} , K^+ 和 Ca^{2+} 等盐基离子释放到淋溶液中时,会与土壤交换性铝离子发生交换反应,促进 Al^{3+} 进入淋溶液中并伴随 pH 升高发生水解反应,进一步生成 $Al(OH)_3$ 沉淀,这也是生物质灰改善红壤



酸性的主要机理^[14]。

电导率表示水溶性离子在土壤中的溶解状态,由图 3B 所示,酸雨条件下的淋溶液 EC 值普遍高于普通降雨,可能酸雨本身的盐基离子会进入到淋溶液中。在两种降雨条件下,淋溶液 EC 值均在第一次达到峰值,并随着淋溶次数增加,呈现出先快速下降后缓慢下降的规律。其中快速下降阶段由第一次 549~990 mS/cm 下降到第二次 267~759 mS/cm,下降幅度约为 23.3%~51.4%,该期间土壤表面的可溶性氧化矿微粒及各种盐基离子会快速释放至淋溶液中,就致使第一次电导率值相对较高但随即会快速下降。当降雨量大于 400 ml 时,淋溶液电导率较小随后缓慢降至 48.5~465 mS/cm,并逐渐趋于平稳。可能因为随着反应进行,土壤可被交换的离子逐渐减少,但还在缓慢释放其内部颗粒的离子,因此持续了一段走向平稳状态的时间。值得注意的是,经过生物质灰处理后的淋溶液的 EC 值也相对较高,与前人研究一致^[15]。在 pH 值为 3.8,7.0 的降雨条件下,在雨水 pH 为 3.8,7.0 时,施加灰分组的 EC 值比对照组分别提高了 9.6%~37.2%,25.9%~45.7%,这是因为灰分中的许多矿质元素可以释放出大量水溶性离子。

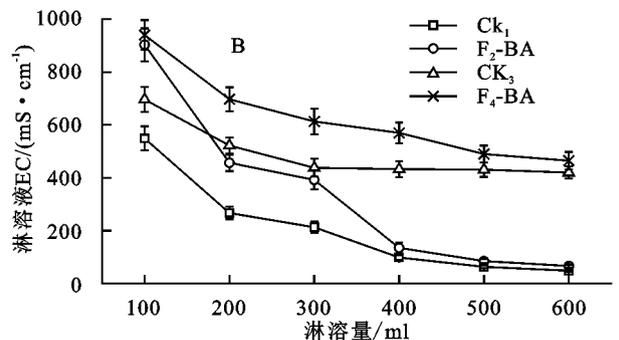


图3 淋溶液 pH 值在降雨条件下的动态变化及淋溶液 EC 值在降雨条件下的动态变化

2.2 生物质灰对土壤中 CEC 和 DOC 的影响

阳离子交换量作为土壤缓冲性能的主要来源支撑,其值大小可以评价土壤的保肥能力强弱。由表 3 看出,土壤中 CEC 值均提升,幅度约为 18.4%~98.7%。添加生物质灰后,CEC 由初始 7.6 cmol/kg 增加至 14.1 cmol/kg(pH=7.0),15.1 cmol/kg(pH=3.8)。因为生物质灰本身 CEC 就很高,当一些碱性离子(Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+})在燃烧过程中会转化成各种碱性物质(碳酸盐、氢氧化物等),进入土壤后会直接提高土壤 CEC,同时生物质灰表面负电荷数量增加使土壤胶粒阳离子吸附点位增多,也导致土壤 CEC 升高。

溶解性有机碳是土壤中一种十分活跃的化学物质,也是土壤中某些元素的运输载体,是促进金属从土壤向水迁移的重要因素。从表中可得出 DOC 的上升幅度

更大为(262%~415%)。在添加生物质灰分后,DOC 由初始 10.8 g/kg 增加至 55.6 g/kg(pH=7.0),40.4 g/kg(pH=3.8),对比 CK 组分别增加了 12.4 g/kg(pH=7.0)和 1.3 g/kg(pH=3.8)。据报道^[16]生物质灰通过提高土壤 pH,能加快微生物的活动,有可能促进腐殖质等天然有机质的降解,促使降解产物 DOC 含量增加。pH=3.8 的降雨条件下,土壤 DOC 值比 pH=7.0 要低(4.1~15.2 g/kg),说明酸雨降雨会减弱土壤中溶解性有机碳的增强趋势。

表3 模拟降雨淋溶后土壤 CEC,DOC 的变化

指标	初始土壤	降雨 pH=7.0		降雨 pH=3.8	
		CK ₁	F ₂ -BA	CK ₃	F ₄ -BA
CEC/(cmol·kg ⁻¹)	7.6	9.0	14.1	12.9	15.1
DOC/(g·kg ⁻¹)	10.8	43.2	55.6	39.1	40.4

2.3 生物质灰在不同 pH 值的降雨条件下镉的释放特征

当重金属与溶液接触时, pH 是影响重金属释放过程的主要因素。从图 4 可看出在两种 pH(3.8, 7.0) 的雨水条件下, 镉释放浓度均随淋溶次数的增加而不断降低, 但明显看出在 pH=3.8 淋溶条件下, 镉浓度从初始值(6.232~11.352 mg/L) 逐渐降到(0.229 4~1.302 0 mg/L), 各阶段镉浓度均比降雨 pH=7.0 时高。土壤中 Cd 浓度主要由离子交换反应和 pH 值决定, Cd 由于土壤酸化而从中流失。李晓艳等^[17]曾对湖南某铅锌矿进行溶浸试验时, 发现当溶液 pH<7 时尾矿溶出离子浓度随 pH 下降而快速上升, 当 pH 接近 7 时溶出离子浓度随 pH 变化发生缓慢变化, 因此土壤酸化也是增加 Cd 从土壤向水体转化的一个主要因素。另外值得注意的是在本次试验, 镉释放浓度的变化趋势主要为 3 个阶段: 初期镉含量大幅度下降, 下降速率高达(60.4%~71.2%); 随后缓慢下降; 最后逐渐平稳, 这一现象也与前人研究结果相似^[18]。开始由于大量 H⁺ 涌入土壤, 与 Cd²⁺ 产生竞争反应, 影响了土壤胶体与 Cd²⁺ 的吸附作用, 从而 Cd²⁺ 随雨水涌入水体中, 显著提高镉浓度。在第二

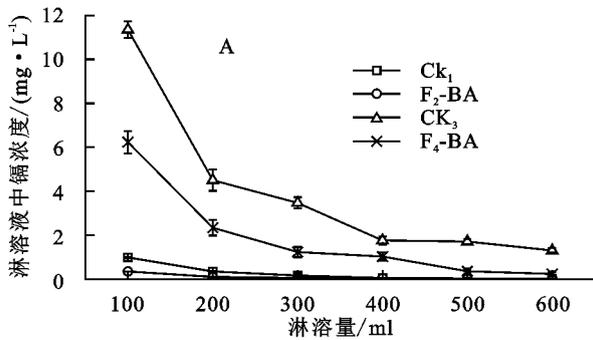


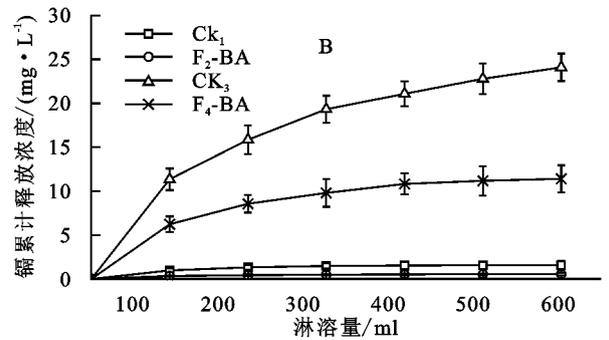
图 4 淋溶液中 Cd 浓度在降雨条件下的动态变化及降雨条件下淋溶液 Cd 的累积释放量

2.4 生物质灰对土壤中镉纵向迁移行为和累积释放量的影响

连续六次模拟降雨后, 镉在土壤中各深度的含量见表 4, 可看出在土壤浅层 0~5 cm 处, CK 组和添加 5% 生物质灰分处理后镉含量占初始浓度的百分比分别为 69.5%~81% (pH=7.0), 25.5%~39% (pH=3.8)。整个淋溶过程中大部分 Cd 停留在表层 0~5 cm 处, 一方面由于土柱内 Cd 原始分布在土壤 0~5 cm 处, 另一方面由于土壤的强吸附作用。在本研究中部分 Cd 会向土壤深层迁移, 表层 Cd 有 6.1~10.9 mg/kg 迁移到了未污染土壤层。对比降雨条件 pH 为 7.0 时, 酸雨明显增加重金属的迁移量。这可能因为在酸性土壤中, 土壤对重金属镉的吸附减弱, 致使被土壤固定的 Cd 被释放出来更容易发生淋溶迁移^[20]。在添加 5% 生物质灰分后, 对比 CK 组, Cd 迁

次淋溶后, 下降速率减慢可能一方面由于土柱内剩余的镉含量减少, 另外跟土壤的氧化还原电位(Eh) 有关, 当土壤处于浸没时, 在生物化作用下土壤为还原状态, 土壤中的 Fe³⁺, SO₄²⁻ 等均被还原, 生成硫化铁等不溶性硫化物, 与硫化镉反应生成沉淀, 降低镉活性, 溶出速率减慢。

淋溶结束后明显看出土壤添加生物质灰后, 淋溶液中镉浓度相对较低。尤其是在快速溶出阶段, 镉浓度比对照组低(0.64 mg/L (pH=7.0), 5.12 mg/L (pH=3.8)), 说明生物质灰分对土壤中 Cd 释放起到一定的缓冲作用。生物质灰是高碱性物质, 可以提升土壤 pH 值, pH 升高后, 土壤通过吸附和沉淀来固定重金属的能力会增强, Cd 更容易被吸附, 迁移性降低。一般而言^[19], 溶解性有机碳作为土壤系统中一种活跃成分, 其具有较多活性位点会与重金属竞争土壤与生物质灰的吸附位点, 同时也会与交换态重金属形成可溶性有机络合物, 并通过共溶效应使土壤重金属迁移性增加。但在本研究中发现生物质灰分施加后, 淋溶液中镉淋失量有所降低, 说明增加的溶解性有机碳对镉离子的溶出作用不大, 可能也是因为在添加生物质灰后土壤 DOC 增加幅度较小。



移速率降低, 说明生物质灰会降低 Cd 迁移风险。各淋溶条件下, 镉向下迁移量分别由对照组 8.9 mg/kg 下降到 5% 生物质灰 6.1 mg/kg (pH=7.0), 对照组 10.9 mg/kg 下降到 5% 生物质灰 8.4 mg/kg (pH=3.8)。在土壤重金属离子的迁移转化过程中, 生物质灰的作用除了能提高土壤 pH, 促使游离态重金属通过沉淀等方式向碳酸盐等形态转化; 其表面的含氧官能团在酸性条件下能和重金属形成稳定的络合物, 同时生物质灰分含有 SiO₂, Al₂O₃, P₂O₅ 等无机成分以及少量未燃烧完全的黑炭, 都对重金属离子有一定的固定能力^[21]。

模拟降雨条件下镉累积释放量随淋溶次数增加的变化见图 4, 在各处理下, Cd 的释放量呈现一种先快速溶出, 后缓慢溶出的现象。在雨水 pH 为 3.8 时, Cd 的累积释放量明显高于 pH=7.0, 总释放量为

11.409 mg/L (F₄-BA) ~ 24.086 mg/L (CK₃), 重金属淋失量高出 10.85 ~ 22.51 mg/L, 由公式可得对照组和施加灰分组 Cd 的累计淋失率分别为 66.12%, 31.32% (pH=3.8); 4.34%, 1.54% (pH=7.0)。这一结果与罗盈相似^[22], 认为在土壤培养过程中外加重金属镉主要以碳酸盐结合态和可交换态存在, 这两种形态镉对酸最为敏感。还可能因为在酸性条件下, 除了活性比较弱的弱酸溶态重金属镉, 还有活性较强(如有机物结合的镉的络合物以及铁锰氧化物结合态的镉)均会被释放出来。同时 pH 较低时, 土壤更容易溶出活性铝, 使 Al³⁺ 占领高吸附点位, 导致大量 Cd²⁺ 被淋滤。在经过生物质灰分的改良后, 镉累计释放量显著低于 CK 组, 降低了约 52.6% ~ 64.6%, 说明生物质灰分可减少 Cd 的释放量, 降低淋失率。综合而言当碱性生物质灰分进入到土壤中, 会通过改变 pH 值等方式, 进而改变重金属在土壤中的赋存形态, 降低重金属的迁移力, 最终起到改善土壤性质, 修复重金属污染土壤的作用^[23]。

表 4 模拟降雨淋溶后各土壤层镉元素含量的分布 mg/kg

土壤层/cm	初始土壤	降雨(pH=7.0)		降雨(pH=3.8)	
		CK ₁	F ₂ -BA	CK ₃	F ₄ -BA
0—5	40	27.8	32.5	10.2	15.6
5—10	0.15	6.5	4.8	7.2	5.5
10—15	0.15	2.4	1.3	3.7	2.9

2.5 降雨条件下镉的累计释放模型

目前, 主要有一级动力学方程, 修正的 Elovich 方程, 双常数速率方程以及抛物线扩散方程 4 种数学

表 5 模拟降雨条件下土壤中 Cd 元素含量释放的动力学拟合结果

降雨	土壤	一级动力学方程			修正的 Elovich 方程			双常数速率方程			抛物线扩散方程		
		a	b	R ²	a	b	R ²	a	b	R ²	a	b	R ²
pH=7.0	CK ₁	0.557	0.0022	0.6743	0.7894	0.2483	0.8907	1.2546	0.3205	0.8142	0.2051	0.0649	0.9076
	F ₂ -BA	0.183	0.0007	0.7164	0.2752	0.0794	0.9144	0.7231	0.2316	0.8329	0.0640	0.0227	0.9332
pH=3.8	CK ₃	5.602	0.0358	0.8463	12.179	1.5205	0.9821	0.1596	0.2547	0.8873	0.9478	0.9955	0.9886
	F ₄ -BA	3.318	0.0166	0.7696	5.7987	1.2247	0.9481	0.1321	0.2384	0.8256	0.9328	0.4752	0.9564

3 结论

(1) 在两种淋溶条件下, 四组处理后的淋溶液 pH 均随降雨量的增加, 呈现先不断升高后降低最后趋向平稳的现象, EC 值呈现先快速下降后缓慢下降的规律, 且添加灰分的淋溶液 pH, EC 值均高于对照组, 说明生物质灰可改善土壤酸性, 提高淋溶液的电导率。同时酸雨会降低淋滤液 pH 但会增加 EC 值。土壤中 CEC, DOC 含量均比初始土壤有所升高, 且施加灰分的土壤 CEC, DOC 值均高于对照组, 说明生物质灰可以提高土壤的 CEC 和 DOC 含量。在淋溶结束后, 淋溶液中镉浓度均随淋溶次数的增加而降

模型来对土壤中重金属的释放过程进行描述, 采用动力学拟合的方式进一步对降雨条件下重金属 Cd 的释放过程进行研究, 可对土壤和水两种环境介质中 Cd 的释放规律及潜在危害提供一定的理论依据。

本次模拟过程中的拟合结果见表 5。由相关系数显著性检验表明, 抛物线扩散方程和 Elovich 方程均能较好地对镉释放的动力学过程进行描述, 尤其是抛物线扩散方程 R² 值高达 0.907 ~ 0.989。由 Elovich 方程的 b 值所示, CK₁ (0.248 3) > F₂-BA (0.079 4)、CK₃ (1.520 5) > F₄-BA (1.224 7)。b 值表示重金属从固相到液相的扩散速率, 说明施加灰分明显提高土壤 pH, 有效降低重金属 Cd 向深层土壤迁移的风险及 Cd 淋出速率, 增加土壤系统固定重金属的稳定性, 达到较好的钝化作用, 这也与很多前人研究一致^[24]。由于不同重金属元素的最适动力学方程会存在一定差异, 其中抛物线扩散方程和 Elovich 方程比较适合 Cd 元素的释放过程。修正的 Elovich 方程用于无机物质(重金属等)在土壤和其他介质上的吸附、解吸动力学, 适合描述初始阶段反应速率快, 随后反应速率减缓并逐渐趋于平稳的过程, 这正好与图 4 淋溶液中镉释放规律吻合。抛物线扩散方程主要用于描述多个扩散机制的过程, 由此 Cd 的淋滤过程不是一个单一的反应, 因为在重金属的淋溶迁移中, 过程复杂影响因素很多, 不但有垂直和水平扩散运动, 又有水解配位反应、溶解解吸作用, 是一个多因素协同作用达到动态平衡的反应过程。

低, 整体趋势为先快速下降后缓慢下降。添加生物质灰后, 淋溶液 Cd 浓度低于对照组, 说明生物质灰可降低 Cd 的淋失率。同时在酸雨淋溶下, Cd 的淋失量明显高于雨水 pH 为 7.0 时, 说明酸雨会在一定程度上加快 Cd 的淋失。在添加灰分后的土壤中, Cd 向土壤深层迁移的速率减慢, 淋溶液中 Cd 的累计释放量也明显减少, 说明生物质灰对镉污染的土壤具有良好的修复效果。由 4 种常用的动力学方程进行拟合, 结果较好的是抛物线扩散方程和 Elovich 方程, 说明 Cd 在降雨条件下的释放过程不是单一的一级反应, 而是由多种因素控制且活化能变化较大的复杂过程。

(2) 本试验虽已得到上述结论, 仍然有许多不足

之处:对土壤的取样不够丰富,只选取了一处地点,可以多取几处土壤,使土壤多样化;土柱淋溶装置采用的分液漏斗,不能控制滴加速率,以后可以使用能控制速度的装置;对生物质灰的施加量只选取了土壤5%的比例,可能不是修复镉污染土壤的最佳含量,可以细致划分,多设置几组梯度含量。

参考文献:

- [1] Shcherbov B L. The role of forest floor in migration of metals and artificial nuclides during forest fires in Siberia[J]. *Contemp. Probl. Ecol.*, 2012, 5(2):191-199.
- [2] Jakubus M, Kaczmarek Z, Michalik J, et al. The effect of different tree plantings and soil preparation methods on contents of selected heavy metals in post-fire soils[J]. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2010, 19(2):312-317.
- [3] Mandal A, Sengupta D. An assessment of soil contamination due to heavy metals around a coal-fired thermal power plant in India[J]. *Environmental Geology*, 2006, 51(3):409-420.
- [4] Vassilev S V, Baxter D, Andersen L K, et al. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification[J]. *Fuel*, 2013, 105:40-76.
- [5] 黄兰芬,李九玉,陈中华,等.碱渣和生物质灰配施改良酸性土壤的效果初探[J].*中国南方果树*, 2014, 43(4):65-67.
- [6] Lei S, Shi Y, Xue C, et al. Hybrid ash/biochar biocomposites as soil amendments for the alleviation of cadmium accumulation by *Oryza sativa* L. in a contaminated paddy field[J]. *Chemosphere*, 2020, 239:124805.
- [7] Pukalchik M, Mercl F, Panova M, et al. The improvement of multi-contaminated sandy loam soil chemical and biological properties by the biochar, wood ash, and humic substances amendments[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 229:516-524.
- [8] Chambers D P, Attwill P M. The ash-bed effect in *Eucalyptus regnans* forest: chemical, physical and microbiological changes in soil after heating or partial sterilisation [J]. *Australian Journal of Botany*, 1994, 42(6):739-749.
- [9] Burton Carmen A, Hoefen Todd M, Plumlee Geoffrey S, et al. Trace Elements in Stormflow, Ash, and Burned Soil following the 2009 Station Fire in Southern California[J]. *Plos One*, 2016, 11(5):1-26.
- [10] Renyong Shi, Jiuyu Li, Jun Jiang, et al. Characteristics of biomass ashes from different materials and their ameliorative effects on acid soils[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 55(5):294-302.
- [11] Tsiridis V, Petala M, Samaras P, et al. Evaluation of interactions between soil and coal fly ash leachates using column percolation tests[J]. *Waste Management*, 2015, 43:255-263.
- [12] 任治忠,杨雪莲.云南酸控区土壤重金属释放特征及潜在风险[J].*环境保护科学*, 2011, 37(6):29-32.
- [13] 罗乐,王金霞,周皓.锰渣中重金属在模拟酸雨环境下的浸出规律[J].*湿法冶金*, 2019, 38(5):352-357.
- [14] Quirantes M, Calvo F, Romero E, et al. Soil-nutrient availability affected by different biomass-ash applications [J]. *Journal of Soil Science & Plant Nutrition*, 2016, 16(1):161-162.
- [15] Maresca A, Hansen M, Ingerslev M, et al. Column leaching from a Danish forest soil amended with wood ashes; fate of major and trace elements [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2018, 109:91-99.
- [16] 次仁曲西.晋西黄土区人工油松林降雨再分配及林内降雨空间异质性研究[D].北京:北京林业大学, 2014.
- [17] 李晓艳,吴超.湖南某铅锌矿土壤重金属形态分析及淋溶液 pH 值对其淋滤的影响[J].*环境工程*, 2017, 35(5):172-176.
- [18] 黄艺.酸雨条件下成都市区土壤镉的释放及固液相平衡研究[D].成都:成都理工大学, 2007.
- [19] Beesley L, Moreno-Jiménez E, Gomez-Eyles J L. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(6):2282-2287.
- [20] 房增强.铅锌矿区土壤重金属污染特征及稳定化研究[D].北京:中国矿业大学, 2016.
- [21] 石炎,薛聪,邱宇平.农林生物质直燃电厂灰渣资源化技术分析与展望[J].*农业资源与环境学报*, 2019, 36(2):127-139.
- [22] 罗盈.动态模拟酸雨对土壤中 Cr(VI)、Cu、Cd 的释放特性影响[D].武汉:武汉纺织大学, 2016.
- [23] Houben David, Evrard Laurent, Sonnet Philippe. Mobility, bioavailability and pH-dependent leaching of cadmium, zinc and lead in a contaminated soil amended with biochar[J]. *Chemosphere*, 2013, 92(11):1450-1457.
- [24] Shen X, Huang D Y, Ren X F, et al. Phytoavailability of Cd and Pb in crop straw biochar-amended soil is related to the heavy metal content of both biochar and soil[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 168:245-251.