

DOI:10.13869/j.cnki.rswc.2024.06.011.

马成凤, 白一茹, 袁成, 等. 铁改性生物炭对黄绵土  $Pb^{2+}$  运移过程影响及模型分析[J]. 水土保持研究, 2024, 31(6): 213-220, 229.

Ma Chengfeng, Bai Yiru, Yuan Cheng, et al. Effect of Iron-Modified Biochar on  $Pb^{2+}$  Transport in Loessial Soil and Model Analysis[J]. Research of Soil and Water Conservation, 2024, 31(6): 213-220, 229.

# 铁改性生物炭对黄绵土 $Pb^{2+}$ 运移过程影响及模型分析

马成凤<sup>1,2</sup>, 白一茹<sup>3</sup>, 袁成<sup>1,2</sup>, 马艳<sup>3</sup>, 王幼奇<sup>1,2</sup>

(1. 宁夏大学 生态环境学院, 银川 750021;

2. 西北土地退化与生态恢复国家重点实验室培育基地, 银川 750021; 3. 宁夏大学 地理科学与规划学院, 银川 750021)

**摘要:** [目的]明确不同铁改性生物炭施加量下土壤重金属的运移过程, 以为黄土区土壤重金属污染防治提供理论依据。[方法]以铁改性生物炭与黄绵土质量比分别为 0% (CK), 1% ( $A_1$ ), 2% ( $A_2$ ), 3% ( $A_3$ ), 4% ( $A_4$ ) 和 5% ( $A_5$ ) 6 组处理为研究对象, 以  $Pb^{2+}$  为示踪离子, 利用室内土柱进行溶质运移模拟试验, 研究了不同铁改性生物炭施加量对黄绵土中  $Pb^{2+}$  运移过程的影响并进行模型模拟。[结果](1)  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_4$  和  $A_5$  处理的饱和导水率 ( $K_s$ ) 比 CK 分别减少了 6.90%, 20.70%, 27.60%, 31.03% 和 37.93%, 即  $K_s$  随铁改性生物炭施加量增大而逐渐减小。(2) 不同处理的  $Pb^{2+}$  浓度达到平衡时的总历时比 CK 分别延长了 1.79, 13.00, 34.98, 35.34, 40.81 h, 随铁改性生物炭施加量增加, 重金属初始和完全穿透时间明显推迟。(3) 两区模型 (TRM) 和对流-弥散方程 (CDE) 的拟合曲线均能与实测曲线较好吻合, 但 TRM 的决定系数 ( $R^2$ ) 大于 CDE, 均方根误差 (RMSE) 小于 CDE, 因此 TRM 的模拟精度更高。[结论] 土壤中施加铁改性生物炭能较好地减缓重金属的运移过程, 对调控土壤中重金属运移及防止地下水污染具有重要作用。

**关键词:** 铁改性生物炭; 溶质运移;  $Pb^{2+}$ ; 两区模型; 对流-弥散方程

中图分类号: S153

文献标识码: A

文章编号: 1005-3409(2024)06-0213-08

## Effect of Iron-Modified Biochar on $Pb^{2+}$ Transport in Loessial Soil and Model Analysis

Ma Chengfeng<sup>1,2</sup>, Bai Yiru<sup>3</sup>, Yuan Cheng<sup>1,2</sup>, Ma Yan<sup>3</sup>, Wang Youqi<sup>1,2</sup>

(1. School of Ecology and Environment, Ningxia University, Yinchuan 750021, China;

2. Breeding Base for State Key Laboratory of Land Degradation and Ecological Restoration in Northwest China,

Yinchuan 750021, China; 3. School of Geographic Science and Planning, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

**Abstract:** [Objective] The aims of this study are to explicit the transport processes of heavy metals in soil under different addition amounts of iron-modified biochar, and to provide theoretical basis for soil heavy metals pollution control in loess area. [Methods] The mass ratios of iron-modified biochar to loessial soil were 0% (CK), 1% ( $A_1$ ), 2% ( $A_2$ ), 3% ( $A_3$ ), 4% ( $A_4$ ) and 5% ( $A_5$ ), respectively, and  $Pb^{2+}$  was used as the tracer ion to simulate solute transport tests in indoor soil column. The effects of different amounts of iron-modified biochar on  $Pb^{2+}$  transport in loessial soil were studied and simulated. [Results] (1) The saturated water conductivity ( $K_s$ ) of  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_4$  and  $A_5$  treatments decreased by 6.90%, 20.70%, 27.60%, 31.03% and 37.93% compared with CK, respectively, which indicated that  $K_s$  gradually decreased with the increasing amount of iron-modified biochar application. (2) Compared with CK, the total duration of  $Pb^{2+}$  concentration under different treatments was extended by 1.79, 13.00, 34.98, 35.34 and 40.81 hours, respectively. With the increasing of iron-modified biochar application, the initial and complete penetration time of heavy

收稿日期: 2023-12-29

修回日期: 2024-02-02

资助项目: 宁夏自然科学基金(2023AAC02018; 2023AAC03046); 国家自然科学基金(32360321); 宁夏重点研发项目(2021BEG02011)

第一作者: 马成凤(1997—), 女, 宁夏同心人, 硕士研究生, 研究方向为土壤改良与重金属运移。E-mail: chengfeng6782022@163.com

通信作者: 王幼奇(1980—), 男, 安徽泾县人, 博士, 教授, 主要从事水土资源与环境研究。E-mail: wyq0563@163.com

<http://stbcyj.paperonce.org>

metals were significantly delayed. (3) The fitting curves of the two-zone model (TRM) and the convection-dispersion equation (CDE) agreed well with the measured curves, but the coefficient of determination ( $R^2$ ) of TRM was greater than that of CDE, and the root mean square error (RMSE) was less than that of CDE, so the simulation accuracy of TRM was better. [Conclusion] The application of iron-modified biochar in soil can effectively slow down the transport process of heavy metals, and provide theoretical reference for prevention of heavy metal pollution in loess area.

**Keywords:** iron-modified biochar; solute transport;  $Pb^{2+}$ ; two-zone model; convection-dispersion equation

土壤作为生态系统的重要资源之一,不仅是农业生产中最基本载体也是环境污染物的汇集处<sup>[1]</sup>。近年来,随着社会经济快速发展,重金属通过工农业及交通等途径进入包括土壤在内的环境介质中,对人类正常生产生活产生显著影响<sup>[2]</sup>。《全国土壤污染调查公报》显示  $Pb^{2+}$  是我国土壤重金属污染物之一,其在土壤中的运移及积累不仅对土壤生态环境产生影响,也会通过食物链等途径严重威胁人类健康<sup>[3]</sup>。因此,重金属污染的土壤修复及其调控一直是土壤环境领域的研究重点。利用改良剂吸附、固定土壤中的重金属元素,减缓重金属在土壤中的运移过程是目前治理土壤重金属污染问题比较经济可行高效的方法<sup>[4]</sup>。

铁改性生物炭作为一种高效的环境友好型改良剂,因其环境风险小、来源广泛、价格低廉等优点,被广泛用于土壤重金属污染治理领域<sup>[5]</sup>。经过高温热解制得的铁改性生物炭具有孔隙结构发达、化学性质稳定等特点<sup>[6]</sup>,此外由于生物炭对  $Fe^{3+}$  的络合还原作用,使其表面官能团增多,对重金属的吸附能力显著提高<sup>[7]</sup>。目前,国内外学者利用改性生物炭对土壤重金属的吸附能力及机制研究越来越多。例如,陈颢明等<sup>[8]</sup>发现溶磷微生物改性能显著提高生物炭对  $Pb^{2+}$  的吸附作用;梁欣冉等<sup>[9]</sup>利用铁改性生物炭修复  $As^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  污染土壤,发现铁改性可提高生物炭铁含量和零电荷点,对  $As^{3+}$  和  $Cd^{2+}$  均有很强的吸附及去除能力;Sun 等<sup>[5]</sup>研究指出铁改性生物炭可以优化土壤团聚体结构的稳定性,显著降低土壤中  $Cd^{2+}$  含量。

溶质运移模型可以探明重金属在土壤中的运移过程并准确估算运移参数,是研究重金属元素在土壤中迁移转化规律的重要手段<sup>[10-11]</sup>。随着研究深入土壤重金属运移过程及模型研究也逐渐受到专家学者的关注<sup>[12]</sup>。Liu 等<sup>[13]</sup>通过模拟研究发现  $Pb^{2+}$  的穿透曲线(BTC)大致呈缓慢的“S”型曲线,对流-弥散方程(CDE)对  $Pb^{2+}$  的模拟值与实测值较接近;辛圆心等<sup>[14]</sup>发现相同时刻离子浓度随深度增加 BTC 呈反“S”形降低,且曲线逐渐趋于平缓;李柏良等<sup>[15]</sup>运用基于 CDE 方程的两点(TSM)模型对不同水流速度下  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  的 BTC 进行拟合,推求出了重金属离子在

土壤中的扩散系数等相关运移参数。综上可知目前针对土壤中重金属吸附及运移过程研究越来越多,但是针对铁改性生物炭对土壤中重金属运移过程影响研究较少,尤其是其运移模型及参数尤为缺乏。

黄绵土是黄土高原地区主要的土壤类型,其主要特点是质地疏松,胶结物质含量低,结构稳定性差,易遭受污染<sup>[16]</sup>。随着产业转移及工农业经济发展,黄绵土重金属污染风险逐渐增加。因此本研究以宁南山区黄绵土为研究对象通过土柱溶质运移试验,对比分析  $Pb^{2+}$  在不同铁改性生物炭施加量下的 BTC,并采用 CDE 方程和 TRM 模型对溶质运移过程进行模拟并获得相关参数。旨在明确不同铁改性生物炭施加量对黄绵土  $Pb^{2+}$  运移过程的影响,为土壤重金属污染防治及修复提供数据参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区概况和土样采集

本试验所用土样取自彭阳王洼镇(106°39'E, 36°08'N),海拔 1 698~1 903 m。年均气温 7.1 °C,属半湿润半干旱气候;年均降水量约 400 mm,时空分布不均,主要集中在 7—9 月,年均蒸发量 1 000 mm 左右。土壤砂粒、黏粒和粉粒含量分别 17.88%, 8.78%, 71.63%,属黄绵土。土壤有机质平均含量为 11.11 g/kg,全氮为 1.02 g/kg,全磷为 0.04 g/kg,全钾为 17.51 g/kg。土地利用类型主要为林地、灌木、草地和农用地。

土壤样品采用 S 形采样方法,在上述 4 种主要土壤类型利用土铲分别取 5 个土样,土壤采样深度均为 0—15 cm。并在取土点附近利用环刀法测定土壤容重,一共采集 20 个环刀样品,土壤平均容重为 1.43 g/cm<sup>3</sup>。样品采集后将土壤杂物去除,避光条件下自然风干,实验室过 2 mm 筛备用。

### 1.2 铁改性生物炭制备

试验中所用杂木生物炭由陕西亿鑫生物能源科技有限开发公司提供,其全炭量为 182.15 g/kg,全氮量为 2.16 g/kg, pH 值为 9.13,电导率为 764.36  $\mu$ S/cm。

铁改性生物炭制备:首先在装有 800 ml 去离子水的烧杯中溶解 5.0 g  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  和 4.5 g  $Fe_2(SO_4)_3$ ,接着

将洗净的杂木生物炭放入该溶液中缓慢搅拌。当溶液混合均匀后,缓慢滴加 5 mol/L NaOH 溶液直到体系 pH 值为 11。继续搅拌 24 h 后过滤,用去离子水和乙醇清洗使溶液 pH 值呈中性,然后将溶液放入离心机中离心 1 h,

倒掉上清液。最后将样品置于 60 °C 的烘箱中烘干研磨过 1 mm 筛,再置于马弗炉内于 600 °C 条件下高温裂解 1 h,最后获得铁改性生物炭。将制备好的铁改性生物炭研磨过 1 mm 筛后备用。其基本理化性质见表 1。

表 1 铁改性生物炭的理化性质统计

Table 1 Statistics of the physicochemical properties of iron-modified biochar

类别	炭化时间/h	炭化温度/°C	pH 值	灰分/%	孔径大小(>2 nm)/%	含铁量/%
铁改性生物炭	1~3	500~700	6~8	22.86	98.55	23.02

### 1.3 溶质运移试验

本试验共设有 6 个处理,分别为 0% (CK), 1% ( $A_1$ ), 2% ( $A_2$ ), 3% ( $A_3$ ), 4% ( $A_4$ ) 和 5% ( $A_5$ ), 溶质运移试验采用有机玻璃柱(其直径为 5 cm, 高度为 20 cm), 试验装置如图 1 所示。为防止土壤颗粒渗漏造成装土不均以及堵塞出流孔口, 需在有机玻璃柱底部平铺一层滤纸。将各处理土样按 5 cm 每层依次装入有机玻璃柱内, 总高度 15 cm, 层与层之间进行打毛, 以使各层土壤充分接触, 填装更加均匀(土样容重  $1.43 \text{ g/cm}^3$ )。土柱上端为供水口, 下端为多孔玻璃构成的溶液淋出口, 试验进行时于土柱最上

层土壤表面处放置一张滤纸以防供水破坏上层土壤结构。试验采用马氏瓶供水以维持水头恒定(水头控制为 3 cm), 待土柱完全饱和后, 停止向土柱内供水, 且立即吸掉土柱表层积水; 然后将瓶内溶液换成  $15 \text{ mg/L}$   $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  继续进行穿透, 水头仍保持在 3 cm, 同时用 25 ml 量筒于土柱下端接淋溶液, 每接满 25 ml 倒 1 次, 并记录所用时间, 用于计算土壤饱和和导水率, 淋溶液  $\text{Pb}^{2+}$  浓度用紫外分光光度法测定, 直至连续 3 个  $\text{Pb}^{2+}$  浓度差值小于 1%, 即认为穿透结束。根据所得试验数据进行方程拟合并计算溶质运移参数。

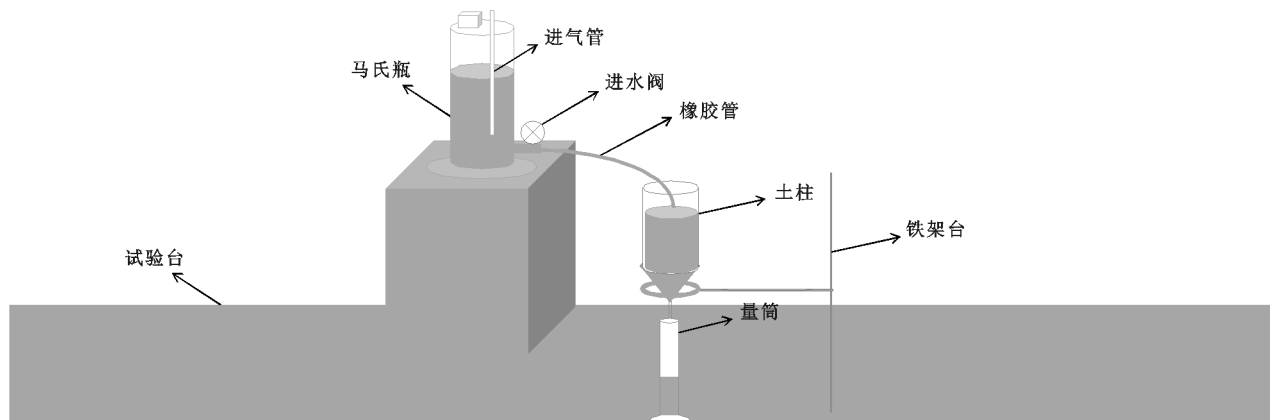


图 1 溶质运移装置

Fig. 1 Solute transport device

### 1.4 饱和和导水率计算

$K_s$  是指土壤被水饱和时, 单位水势梯度下通过单位面积的水通量<sup>[17]</sup>, 它是土壤质地、容重、孔隙分布特征及溶质运移的综合反映, 也是重要的土壤水力学参数之一<sup>[18]</sup>。定水头法测得土壤饱和和导水率的计算公式为:

$$K_s = \frac{QL}{At_s H} \quad (1)$$

式中:  $K_s$  为土壤饱和和导水率 ( $\text{cm/min}$ );  $Q$  为出流量 ( $\text{ml}$ );  $L$  为土柱高度 ( $\text{cm}$ );  $A$  为水流流经横截面积 ( $\text{cm}^2$ );  $H$  为渗流路径总水头差 ( $\text{cm}$ );  $t_s$  为渗透时间 ( $\text{min}$ )。

### 1.5 溶质运移模型

BTC 是研究溶质在土壤中运移机制的重要途径之一<sup>[19]</sup>, 可以反映溶质在土壤中混合置换运移的特

征。本试验以  $\text{Pb}^{2+}$  为示踪离子, 研究一维稳态水流下饱和土壤  $\text{Pb}^{2+}$  运移过程。

运用 CXTFIT 程序求解溶质运移参数, 一维饱和和 CDE 方程表示为:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2)$$

式中:  $c$  为溶质浓度 ( $\text{mg/L}$ );  $t$  为时间 ( $\text{h}$ );  $D$  为弥散系数 ( $\text{cm}^2/\text{h}$ ), 包括扩散和水动力学弥散;  $v$  为土壤孔隙流速 ( $\text{cm/h}$ );  $R$  为阻滞系数;  $x$  为溶质迁移的距离 ( $\text{cm}$ ),  $x \geq 0$ 。

稳定水流条件下 TRM 模型为:

$$\theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} + \theta_m \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \theta_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2} - V_m \theta_m \frac{\partial C_m}{\partial x} \quad (3)$$



$$\theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} = \omega (C_m - C_{im}) \quad (4)$$

$$\theta = \theta_m + \theta_{im} \quad (5)$$

$$\beta = \frac{\theta_m}{\theta} \quad (6)$$

式中:  $\theta$  为土壤体积含水量 ( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ );  $\theta_m$  和  $\theta_{im}$  分别为可动区和不可动区的体积含水量; ( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ );  $C_m$  和  $C_{im}$  为可动区和不可动区的溶质浓度 ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ );  $V_m$  为可动区的平均孔隙流速 ( $\text{cm}/\text{h}$ );  $\omega$  为两区之间的质量交换系数,  $1/\text{h}$ ;  $\beta$  为可动区水体含量比率。

弥散度 ( $\lambda$ ) 通过  $D, V$  计算获得:

$$\lambda = \frac{D}{V} \quad (7)$$

式中:  $D$  为水动力弥散系数 ( $\text{cm}^2/\text{h}$ );  $V$  为平均孔隙流速 ( $\text{cm}/\text{h}$ )。

## 1.6 数据处理与分析

本文应用 Office 2010 处理试验数据, 用 SPSS 22.0 软件进行差异性分析和统计检验, 用 CXTFIT

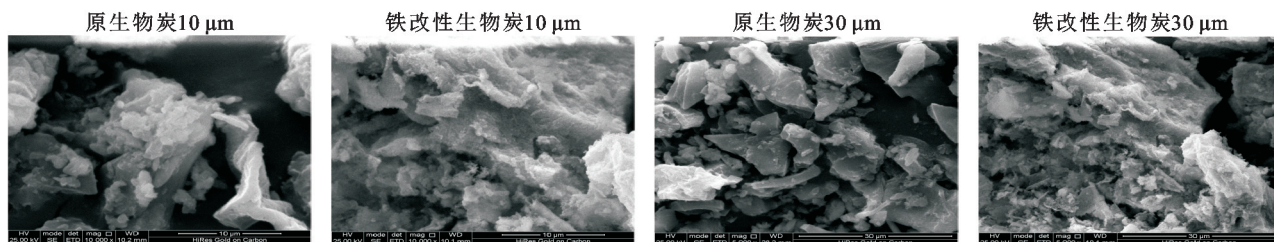


图 2 原生生物炭和铁改性生物炭的扫描电镜图

Fig. 2 SEM images of biochar and Iron-modified biochar

## 2.2 不同含量铁改性生物炭对饱和导水率的影响

不同铁改性生物炭施加量下各处理土壤  $K_s$  变化情况如图 3 所示。由图 3 可知, 在不同铁改性生物炭施加量下, 黄绵土  $K_s$  存在一定的变化规律, 当铁改性生物炭施加量从 0 g/kg 增加至 50 g/kg 时, 黄绵土  $K_s$  逐渐减小, 可能是因为黄绵土经过铁改性生物炭混合后, 由于长时间被水浸泡, 增大了水分在土壤孔隙中流动的摩擦力, 所以导致水分的入渗速率下降<sup>[23]</sup>; 对各处理  $K_s$  进行比较发现  $A_1, A_2, A_3, A_4$  和  $A_5$  处理分别较 CK 减少了 6.90%, 20.70%, 27.60%, 31.03% 和 37.93%, 同时各处理间  $K_s$  均存在显著差异 ( $p < 0.05$ )。从分析结果可知, 铁改性生物炭明显降低了黄绵土  $K_s$ , 减缓了  $\text{Pb}^{2+}$  在土壤中的迁移使土壤持水能力显著增强。

## 2.3 铁改性生物炭施加量对黄绵土中 $\text{Pb}^{2+}$ 运移影响

图 4 为不同铁改性生物炭施加量下黄绵土  $\text{Pb}^{2+}$  的 BTC 曲线变化情况。可以看出, 各处理 BTC 均呈现平滑曲线特征, 出液  $\text{Pb}^{2+}$  浓度随时间的变化而变化。黄绵土中施加不同含量铁改性生物炭的 BTC 曲线均表现出  $\text{Pb}^{2+}$  浓度随时间由低到高逐渐上升。不同铁改性生物炭施加量的 BTC 曲线, 与 CK 相比均

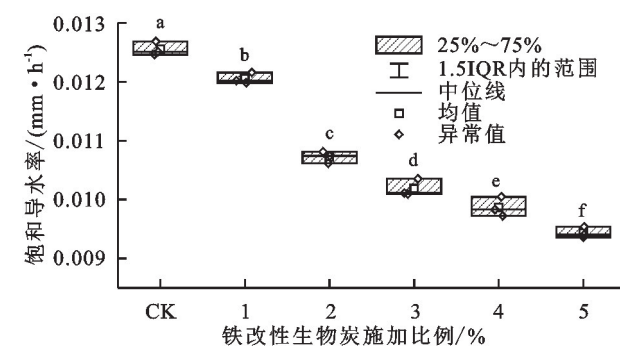
程序对  $\text{Pb}^{2+}$  穿透曲线进行模型模拟分析, 对试验数据拟合得到模型参数, 用 Origin 2022 软件绘图。

## 2 结果与分析

### 2.1 原生物炭及铁改性生物炭的 SEM 表征

SEM 对原生物炭及铁改性生物炭的形貌特征表征如图 2 所示。由图可知生物炭改性前后均呈排列均匀的管束结构, 说明原生物炭经炭化后仍保留原来的导管结构。原生物炭表面比较光滑, 结构层次较为清晰; 经  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  改性后的生物炭横截面略显粗糙, 内部孔隙仍较发达, 部分呈现出蓬松状态, 并伴有大量小颗粒物质生成, 这是因为热解条件下产生了铁氧化物并附着在原生物炭表面<sup>[20-21]</sup>。因此,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  改性后的生物炭 Fe 含量增加。且与原生物炭相比, 铁改性生物炭比表面积有所减小, 原因可能在于改性过程中铁化合物进入到生物炭孔隙内, 堵塞部分孔隙导致其比表面积减小<sup>[22]</sup>。

向右偏移, 并且随着铁改性生物炭的增加, BTC 曲线向右偏移的程度越大。表明铁改性生物炭的施加对黄绵土中  $\text{Pb}^{2+}$  运移过程具有一定的迟滞效应。



注: 不同小写字母表示不同处理之间存在显著差异 ( $p < 0.05$ )。

图 3 不同铁改性生物炭施加比例对土壤饱和导水率的影响

Fig. 3 Effect of different Iron-modified biochar application ratios on soil saturated hydraulic conductivity

### 2.4 铁改性生物炭含量对穿透时间的影响

初始穿透时间 ( $T_e$ )、完全穿透时间 ( $T_s$ ) 及穿透总历时 ( $T_l$ ) 均为溶质穿透的重要特征参数, 由土壤孔隙水流速和水动力弥散系数共同决定。表 2 为不同铁改

性生物炭施加量下 Pb<sup>2+</sup> 穿透时间,从表 2 可知, $T_e$ 、 $T_s$  和  $T_t$  均与铁改性生物炭施加量呈正相关,即铁改性生物炭施加量越大,溶质  $T_e$  和  $T_s$  越久,穿透过程历时越长。Pb<sup>2+</sup> 在不同铁改性生物炭施加量(0,10,20,30,40,50 mg/kg)黄绵土中的  $T_e$  分别为 6.54,6.70,8.03,9.86,9.92,10.00 h。可以得出,随着铁改性生物炭施加量的增加, $T_e$  在延长。Pb<sup>2+</sup> 在不同铁改性生物炭

施加量黄绵土中达到运移平衡(渗出液浓度等于初始溶液浓度)的  $T_s$  为 80.67,82.62,95.16,118.97,119.39,124.94 h,由此可知,随铁改性生物炭含量的增加,Pb<sup>2+</sup> 运移平衡的时间逐渐延长,并且延长的幅度也在增大。因此铁改性生物炭对土壤重金属离子迁移具有抑制作用,可在一定程度上防止重金属离子向深层土壤迁移或向地下水渗漏。

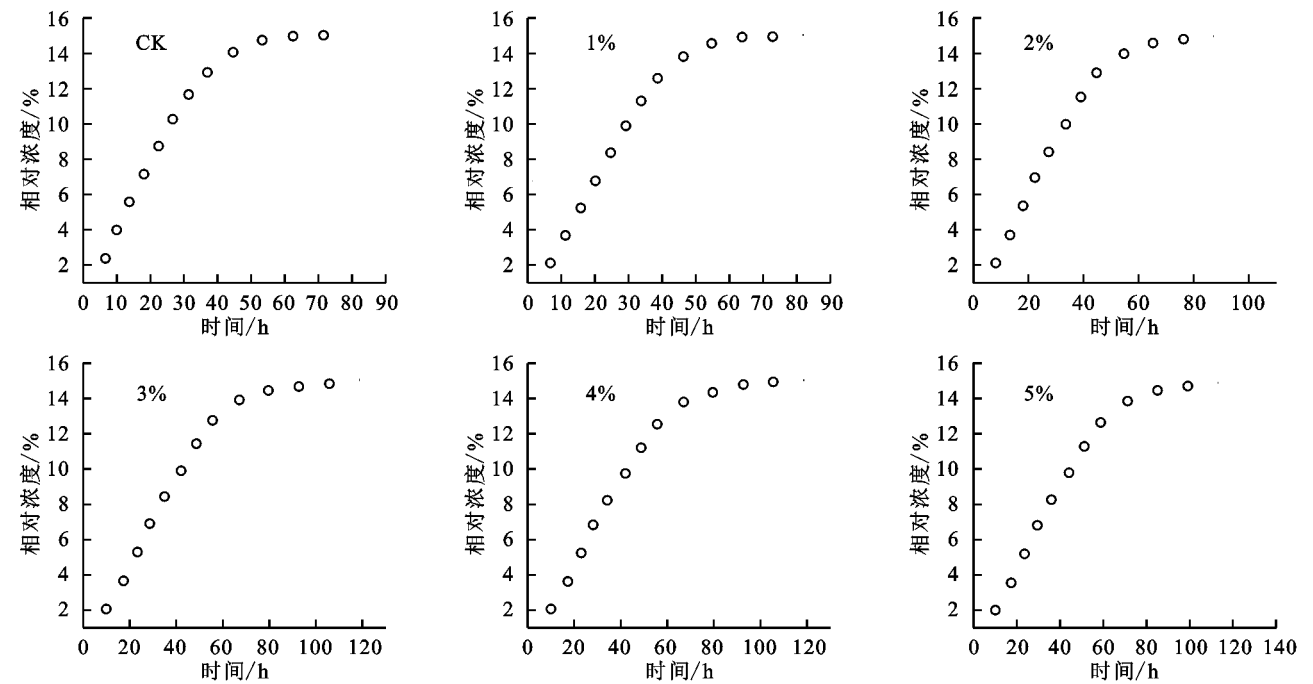


图 4 施加不同含量铁改性生物炭黄绵土 Pb<sup>2+</sup> 穿透曲线

Fig. 4 Pb<sup>2+</sup> breakthrough curves of Loessal soil with different Iron-modified biochar contents

表 2 不同铁改性生物炭施加量的 Pb<sup>2+</sup> 穿透时间

Table 2 Pb<sup>2+</sup> penetration time of different Iron-modified biochar application amounts h

处理	初始穿透	完全穿透	穿透
	时间( $T_e$ )	时间( $T_s$ )	总历时( $T_t$ )
CK	6.54	80.67	74.13
A <sub>1</sub>	6.70	82.62	75.92
A <sub>2</sub>	8.03	95.16	87.13
A <sub>3</sub>	9.86	118.97	109.11
A <sub>4</sub>	9.92	119.39	109.47
A <sub>5</sub>	10.00	124.94	114.94

2.5 不同铁改性生物炭施加量下运移模型参数对比及分析

为了进一步研究施加铁改性生物炭对黄绵土 Pb<sup>2+</sup> 运移过程的影响,本文对 CDE 方程和 TRM 模型主要参数进行拟合(表 3),对比分析不同数学模型对 Pb<sup>2+</sup> 运移的适用性。从参数拟合结果来看,决定系数  $R^2$  均接近 1。CDE 和 TRM 模型对  $v$  的拟合值变化趋势与铁改性生物炭施加量变化趋势相反,表明铁改性生物炭的施

加降低了黄绵土的土壤孔隙水流速,有效减缓了 Pb<sup>2+</sup> 在黄绵土中的迁移,并且施加量越大,孔隙水流速越小,这可能是由于铁改性生物炭施加后,黄绵土孔径减小,水流通道变窄。 $\lambda$  是指溶质在孔隙介质中的弥散能力,大小与孔隙介质的平均粒径和均匀度有关,其值越大,表明溶质在孔隙介质中的扩散能力越强<sup>[19]</sup>。CDE 模型的  $\lambda$  值均小于 CK 处理,TRM 模型的  $\lambda$  值均大于 CK。RMSE 指的是模型模拟值与实测值方差均值的平方根,其值越小,表明模拟值越接近实测值,CDE 方程和 TRM 模型两者模拟结果显示,TRM 的 RMSE 值均小于 CDE,表明 TRM 模型的模拟值与实测值较为接近,拟合的结果较好。

为了更直观地分析实测值与模拟值之间的差异和联系,利用 CDE 方程和 TRM 模型模拟了 CK,A<sub>1</sub>,A<sub>2</sub>,A<sub>3</sub>,A<sub>4</sub> 和 A<sub>5</sub> 处理下 Pb<sup>2+</sup> 穿透曲线(图 5)。从 CK 和 A<sub>2</sub> 的模拟结果可以看出,CDE 方程的拟合结果与试验数据有不同程度的疏离,而 TRM 模型的拟合结果与试验数据吻合较好,没有明显的疏离,说明与 CDE 方程相比,TRM 模型能更好地模拟 Pb<sup>2+</sup> 的运移过程。

$A_1, A_3$ 到  $A_5$ 处理的模拟结果表明,CDE 方程和 TRM CDE 方程更能拟合试验数据,但用 CDE 方程和模型都能很好地拟合。综上所述,虽然 TRM 模型比 TRM 模型都能准确地描述溶质输运过程。

表 3  $Pb^{2+}$  穿透曲线拟合得到的相关模型参数

Table 3 Relevant model parameters obtained by  $Pb^{2+}$  penetration curve fitting

参数	模型名称	CK	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$
$v/(cm \cdot h^{-1})$	CDE	0.689	0.670	0.659	0.533	0.523	0.512
	TRM	0.294	0.286	0.230	0.218	0.212	0.203
$D/(cm^2 \cdot h^{-1})$	CDE	0.468	0.212	0.296	0.215	0.225	0.224
	TRM	0.135	0.132	0.118	0.137	0.135	0.125
$\lambda$	CDE	0.679	0.316	0.449	0.403	0.430	0.438
	TRM	0.459	0.462	0.513	0.628	0.637	0.616
$\beta$	TRM	0.264	0.394	0.366	0.597	0.552	0.999
$\omega$	TRM	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
$R^2$	CDE	0.983	0.962	0.983	0.984	0.984	0.984
	TRM	0.984	0.979	0.984	0.984	0.984	0.985
RMSE	CDE	4.781	4.602	4.600	4.942	4.914	4.903
	TRM	4.263	4.570	4.531	4.801	4.862	4.851

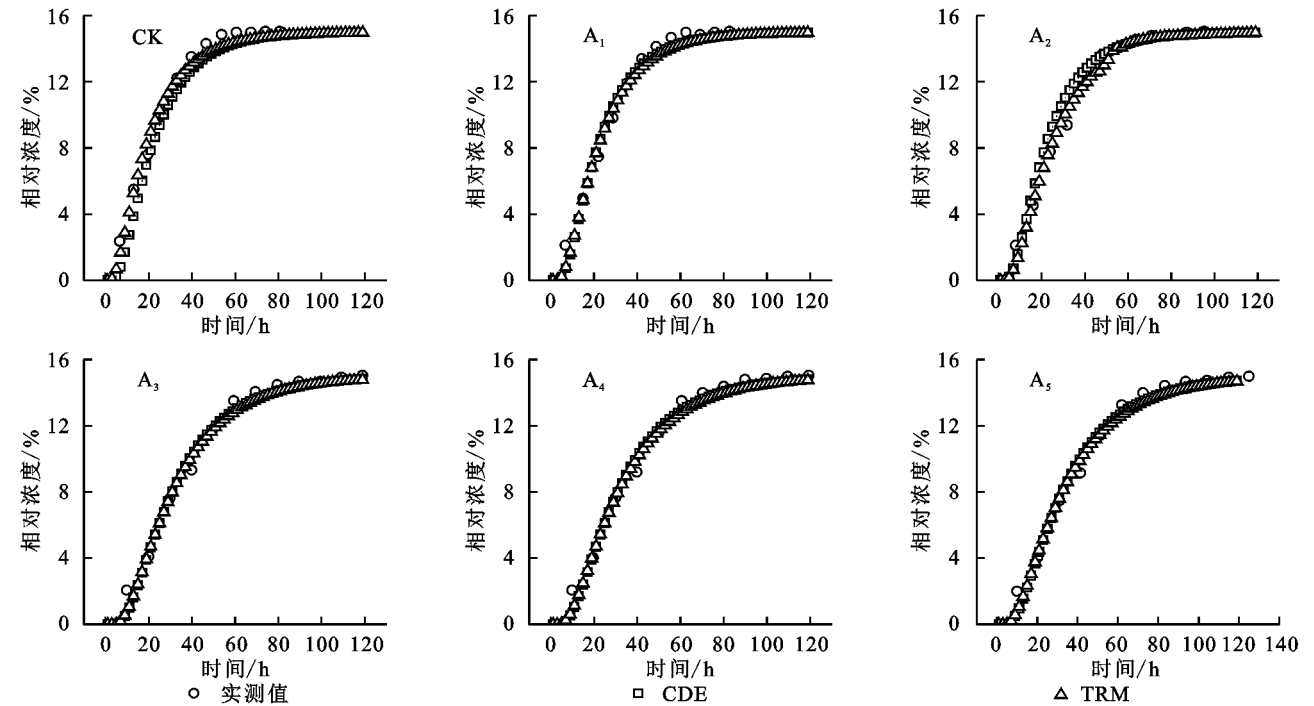


图 5 基于 CDE 和 TRM 模型拟合的穿透曲线对比

Fig. 5 Comparison of fitted breakthrough curves by convection-dispersion equation (CDE), and two-zone model (TRM)

3 讨论

$K_s$  是用来研究土壤溶质运移特征的重要水力学参数。其与土壤容重、孔隙分布等土壤物理性质联系密切<sup>[24]</sup>。本研究结果表明黄绵土  $K_s$ 随铁改性生物炭含量增加呈递减趋势。分析原因有以下几点:第一,在定容重条件下铁改性生物炭的密度小于土壤且生物炭添加粒径为 1 mm,所以施加铁改性生物炭会堵塞部分土壤大孔隙<sup>[25]</sup>,使土壤孔隙直径及分布状况发生改变,连通性减弱、有效孔隙数量减少<sup>[26]</sup>。这与刘璐等<sup>[23]</sup>对改良剂显著降低黄绵土  $K_s$ 的研究结

论一致。第二,可能因为生物炭有较大的比表面积、表面负电荷较多以及电荷密度较高,这些特性使多种无机离子及极性或非极性有机化合物被生物炭所吸附和固定,并在土壤中形成有机-无机复合物和团聚体,从而也有可能减少土壤中的大孔隙,导致土壤导水率下降<sup>[27]</sup>。第三,土壤质地也会影响水分入渗特性。在质地相对较粗的土壤中施加生物炭,会降低土壤大孔隙比例,增加细微孔隙比例;质地较细土壤中施加生物炭,会降低小孔隙比例,增加大孔隙比例,因此添加生物炭使质地较粗土壤的  $K_s$ 降低,质地较黏土壤  $K_s$ 增加。



分析不同铁改性生物炭施加量下黄绵土  $\text{Pb}^{2+}$  的 BTC 曲线变化情况可知,随着铁改性生物炭施加量增加 BTC 曲线右移, $\text{Pb}^{2+}$  在黄绵土中的穿透有明显延迟现象,相对浓度达到最高时的穿透时间显著延长。这与 Liu 等<sup>[13]</sup>模拟共存离子影响下  $\text{Pb}^{2+}$  在复杂重金属污染场地输运行行为的穿透结果一致。这可能是由于施加铁改性生物炭后,虽然黄绵土小孔隙增多,但能使水分流动和互相连通的孔隙减少<sup>[28]</sup>,导致饱和土壤的孔隙结构复杂化,大小、分布不均的土壤孔隙中水流流速不一,因此在土壤剖面形成了不平衡的溶质锋,造成穿透曲线延长。

CDE 方程和 TRM 模型模拟结果显示  $v$  均随铁改性生物炭用量增加而减小,表明施加铁改性生物炭降低了黄绵土的土壤孔隙水流速,减缓了  $\text{Pb}^{2+}$  在黄绵土中的迁移;CDE 方程和 TRM 模型模拟参数  $D$  值均无明显变化规律;CDE 方程参数  $\lambda$  随铁改性生物炭含量增大而减小,可能是随着铁改性生物炭施加量增大土壤孔隙减小,降低了黄绵土  $\text{Pb}^{2+}$  扩散能力。铁改性生物炭的施加增加了黄绵土孔隙复杂程度,对减缓  $\text{Pb}^{2+}$  在黄绵土中的迁移具有重要作用<sup>[29]</sup>。 $\beta$ (可动区含水量比率)是指均衡条件下,可动区中溶质所占土体总浓度的百分比<sup>[30]</sup>。TRM 模型的参数拟合结果显示, $\beta$  随铁改性生物炭含量的增加,由 0.264 增加至 0.999。 $\beta$  的增加表明溶质穿透物理过程更加趋于平衡。

本文虽然对铁改性生物炭施加后黄绵土  $\text{Pb}^{2+}$  运移过程进行了研究与模拟,分析了土壤  $\text{Pb}^{2+}$  运移特征与规律,但本文主要以室内模拟试验为主,集中于铁改性生物炭影响机理研究分析,与野外实际应用情况可能存在一定的差异且有局限性,后续本课题组会通过野外大田试验与长期跟踪研究对土壤重金属运移过程进行更为深入的系统研究,为铁改性生物炭的利用及黄绵土重金属污染土壤防治提供更为可靠的数据支撑。

## 4 结论

(1) 在研究选定的铁改性生物炭施加量范围内,黄绵土  $K$  随铁改性生物炭施加量增大而逐渐减小,相比 CK 组分别减少了 6.90%,20.70%,27.60%,31.03% 和 37.93%;随铁改性生物炭含量增加, $\text{Pb}^{2+}$  初始和完全穿透时间明显推迟,穿透总历时延长,较 CK 组分别延长了 1.79,13.00,34.98,35.34,40.81 h。表明铁改性生物炭有效减缓了  $\text{Pb}^{2+}$  在黄绵土中的迁移。

(2) 相较于 CDE 方程,TRM 模型的拟合精度较高( $R^2 > 0.97$ ,  $\text{RMSE} < 4.9$ ),能较好模拟添加铁改性生物炭条件下黄绵土中  $\text{Pb}^{2+}$  运移过程。

(3) TRM 模型参数拟合结果显示,随铁改性生

物炭施加量的增加,土壤孔隙流速逐渐减小,而弥散度和可动区含水比率逐渐增大。

## 参考文献(References):

- [1] 戴志楠,杨兴,陈翰博,等.原始及铁改性生物炭对污染土壤中 As、Pb 生物有效性和微生物群落结构的影响[J].环境科学学报,2022,42(7):456-465.  
Dai Z N, Yang X, Chen H B, et al. Effect of raw and iron-modified biochars on the bioavailability of As and Pb and functional diversity of the microbial community in soils[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2022,42(7): 456-465.
- [2] 冯树娜,吕家珑,何海龙.KI 淋洗对黄绵土汞污染的去除效果及土壤理化性状的影响[J].生态环境学报,2023,32(4):776-783.  
Feng S N, Lü J L, He H L. Effect of KI leaching on the Hg(II) removal of loess soil and the physicochemical properties of the soil[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2023,32(4):776-783.
- [3] Chen M Y, Ke D, Wang W K, et al. Soil heavy metal Pb concentration quantitative inversion method based on hyperspectral remote sensing[J]. Iop Conference Series: Earth and Environmental Science, 2022,1087(1):012050.
- [4] Qiao J B, Sun H M, Luo X H, et al. EDTA-assisted leaching of Pb and Cd from contaminated soil[J]. Chemosphere, 2017,167:422-428.
- [5] Sun T, Xu Y M, Sun Y B, et al. Cd immobilization and soil quality under Fe-modified biochar in weakly alkaline soil[J]. Chemosphere, 2021,280:130606.
- [6] Wan X M, Li C Y, Parikh S J. Simultaneous removal of arsenic, cadmium, and lead from soil by iron-modified magnetic biochar[J]. Environmental Pollution, 2020, 261:114157.
- [7] Zhou Q W, Lin L N, Qiu W W, et al. Supplementation with ferromanganese oxide-impregnated biochar composite reduces cadmium uptake by indica rice (*Oryza sativa* L.) [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 184:1052-1059.
- [8] 陈颢明,胡亦舒,李真.溶磷微生物改性生物炭吸附重金属的机理研究[J].中国环境科学,2021,41(2):684-692.  
Chen H M, Hu Y S, Li Z. Adsorption mechanism of heavy metals by phosphate-solubilizing microorganism modified biochar [J]. China Environmental Science, 2021,41(2):684-692.
- [9] 梁欣冉,何丹,郑墨华,等.两种铁改性生物炭对微碱性砷镉污染土壤的修复效果[J].环境科学,2023,44(7): 4100-4108.  
Liang X R, He D, Zheng Z H, et al. Remediation effect of two iron-modified biochars on slightly alkaline arsenic and cadmium contaminated soil [J]. Environmental

- Science, 2023, 44(7): 4100-4108.
- [10] 李荣磊, 陈留美, 邵明安, 等. 黄土高原不同土质和植被类型下  $\text{Cl}^-$  运移特征及影响因素[J]. 土壤学报, 2021, 58(5): 1190-1201.
- Li R L, Chen L M, Shao M A, et al.  $\text{Cl}^-$  transport and its influencing factors in soil as affected by soil texture and vegetation cover in Loess Plateau[J]. Acta Pedologica Sinica, 2021, 58(5): 1190-1201.
- [11] Pei Y W, Huang L M, Li D F, et al. Characteristics and controls of solute transport under different conditions of soil texture and vegetation type in the water-wind erosion crisscross region of China's Loess Plateau[J]. Chemosphere, 2021, 273: 129651.
- [12] Pietrzak D. Modeling migration of organic pollutants in groundwater: Review of available software[J]. Environmental Modelling and Software, 2021, 144: 105145.
- [13] Liu X Y, Guo H, Zhang X Y, et al. Modeling the transport behavior of  $\text{Pb}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$  and  $\text{Cd}(\text{II})$  in the complex heavy metal pollution site under the influence of coexisting ions[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2022, 162: 211-218.
- [14] 辛圆心, 詹美礼. 土壤中重金属离子运移规律数值模拟分析[J]. 西北水电, 2019(6): 42-46.
- Xin Y X, Zhan M L. Numerical simulation analysis of heavy metal ion migration in soil[J]. Northwest Hydropower, 2019(6): 42-46.
- [15] 李柏良, 纪书华, 于童, 等. 不同氧化还原条件下土壤中  $\text{Cd}/\text{Zn}/\text{Cu}$  共运移特征及数值模拟[J]. 中国环境科学, 2022, 42(8): 3841-3848.
- Li B L, Ji S H, Yu T, et al. Characteristics and numerical simulation of the co-transport of  $\text{Cd}/\text{Zn}/\text{Cu}$  in soils under different redox potentials[J]. China Environmental Science, 2022, 42(8): 3841-3848.
- [16] 吕金榜, 周蓓蓓, 王全九, 等. 纳米  $\text{TiO}_2$  对土壤水分运动及离子迁移过程影响的试验研究[J]. 水土保持研究, 2015, 22(5): 58-61, 66.
- Lü J B, Zhou B B, Wang Q J, et al. Experimental study on effects of nano  $\text{TiO}_2$  on water movement, solute transport in soil columns[J]. Research of Soil and Water Conservation, 2015, 22(5): 58-61, 66.
- [17] 戴世鑫, 郭同铠, 毛伟兵, 等. 基于分形理论配沙对粘质盐土饱和导水率的影响研究[J]. 节水灌溉, 2021(3): 19-24.
- Dai S X, Guo T K, Mao W B, et al. Research on the influence of sand distribution on the saturated hydraulic conductivity of clayey saline soil based on fractal theory[J]. Water Saving Irrigation, 2021(3): 19-24.
- [18] 刘旭, 白一茹, 马嫻, 等. 生物炭对黄绵土水分吸渗特征及水力学参数的影响[J]. 干旱区资源与环境, 2023, 37(3): 77-84.
- Liu X, Bai Y R, Ma X, et al. Effects of biochar on water absorption characteristics and hydraulic parameters of loessial soil[J]. Journal of Arid Land Resources and Environment, 2023, 37(3): 77-84.
- [19] 吴军虎, 任敏. 羟丙基甲基纤维素作土壤改良剂对土壤溶质运移的影响[J]. 农业工程学报, 2019, 35(5): 141-147.
- Wu J H, Ren M. Effect of hydroxypropyl methyl cellulose as soil modifier on solute migration in soil[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2019, 35(5): 141-147.
- [20] 吕思璐, 刘天, 王旭, 等. 硫化亚铁改性生物炭对水中  $\text{Cr}(\text{VI})$  的去除机理研究[J]. 中国环境科学, 2023, 43(8): 3935-3945.
- Lyu S L, Liu T, Wang X, et al. Removal and mechanism study of  $\text{Cr}(\text{VI})$  in water by sludge biochar-supported nano-ferrous sulfide[J]. China Environmental Science, 2023, 43(8): 3935-3945.
- [21] Gao Y R, Chen H B, Fang Z, et al. Coupled sorptive and oxidative antimony(III) removal by iron-modified biochar: Mechanisms of electron-donating capacity and reactive Fe species[J]. Environmental Pollution, 2023, 337: 122637.
- [22] 戴志楠, 温尔刚, 陈翰博, 等. 施用原始及铁改性生物炭对土壤吸附砷(V)的影响[J]. 浙江农林大学学报, 2021, 38(2): 346-354.
- Dai Z N, Wen E G, Chen H B, et al. Effect of raw and iron-modified biochar on the sorption of  $\text{As}(\text{V})$  by soils[J]. Journal of Zhejiang A & F University, 2021, 38(2): 346-354.
- [23] 刘璐, 张晴雯, 潘英华, 等. 改良剂对盐化潮土饱和导水率的影响[J]. 水土保持研究, 2019, 26(3): 66-71.
- Liu L, Zhang Q W, Pan Y H, et al. Effects of soil amendments on hydraulic conductivity of salinized Chao soil[J]. Research of Soil and Water Conservation, 2019, 26(3): 66-71.
- [24] 郑纪勇, 邵明安, 张兴昌. 黄土区坡面表层土壤容重和饱和导水率空间变异特征[J]. 水土保持学报, 2004, 18(3): 53-56.
- Zheng J Y, Shao M A, Zhang X C. Spatial variation of surface soil's bulk density and saturated hydraulic conductivity on slope in loess region[J]. Journal of Soil Water Conservation, 2004, 18(3): 53-56.
- [25] 张皓钰, 刘竞, 易军, 等. 生物炭短期添加对不同类型土壤水力性质的影响[J]. 土壤, 2022, 54(2): 396-405.
- Zhang H Y, Liu J, Yi J, et al. Effects of short-termed biochar application on hydraulic properties of different types of soils[J]. Soils, 2022, 54(2): 396-405.



- area in Guangxi[J]. Metal Mine, 2024(3):269-277.
- [20] Sirjani E, Sameni A, Moosavi A A, et al. Portable wind tunnel experiments to study soil erosion by wind and its link to soil properties in the Fars Province, Iran [J]. Geoderma, 2019,333:69-80.
- [21] 盛勇创.不同耕作方式及耕作深度对广西甘蔗地土壤孔隙特征的影响[D].广西桂林:桂林理工大学,2023. Sheng Y C. The Influence of Different Tillage Methods and Depths on Soil Pore Characteristics of Sugarcane Fields in Guangxi[D]. Guilin, Guangxi: Guilin University of Technology, 2023.
- [22] 张宇,蒋代华,黄金兰,等.粉垄耕作对赤红壤团聚体粒级分布和稳定性的影响[J].生态学杂志,2021,40(12):3922-3932. Zhang Y, Jiang D H, Huang J L, et al. Effect of deep vertically rotary tillage on particle size distribution and stability of latosolic red soil aggregates[J]. Chinese Journal of Ecology, 2021,40(12):3922-3932.
- [23] 王世佳,蒋代华,朱文国,等.粉垄耕作对农田赤红壤团聚体结构的影响[J].土壤学报,2020,57(2):326-335. Wang S J, Jiang D H, Zhu W G, et al. Effect of deep vertical rotary tillage on aggregate structure in farmland of lateritic red soil[J]. Acta Pedologica Sinica, 2020,57(2):326-335.
- [24] Li L T, Li J W, Wei C F, et al. Effect of mechanized ridge tillage with rice-rape rotation on paddy soil structure[J]. Agriculture, 2022,12(12):2147.
- [25] 刘均阳,周正朝,苏雪萌.植物根系对土壤团聚体形成作用机制研究回顾[J].水土保持学报,2020,34(3):267-273,298. Liu J Y, Zhou Z C, Su X M. Review of the mechanism of root system on the formation of soil aggregates[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2020,34(3):267-273,298.
- [26] 王释苇,盛勇创,王健豪,等.香蕉种植方式和环境因子对土壤热导率的影响[J].西南农业学报,2023,36(4):692-700. Wang S W, Sheng Y C, Wang J H, et al. Effects of banana cultivation patterns and environmental factors on soil thermal conductivity[J]. Southwest China Journal of Agricultural Sciences, 2023,36(4):692-700.
- [27] Wei B H. Fenlong cultivation-the fourth set of farming methods invented in China[J]. Agricultural Science & Technology, 2017,18(11):2045-2048,2052.
- [28] 王卫华,张志鹏.基于土壤导气率的燥红土孔隙结构及弯曲连通性研究[J].土壤学报,2018,55(2):360-368. Wang W H, Zhang Z P. Study on the dry red soil pore structure and pore tortuosity-connectivity based on soil air permeability[J]. Acta Pedologica Sinica, 2018,55(2):360-368.
- [29] 高爱民,张雪坤,王咏梅,等.机械压实对不同类型苜蓿地土壤结构影响的试验研究[J].林业机械与木工设备,2019,47(12):53-58. Gao A M, Zhang X K, Wang Y M, et al. Experimental study on effect of mechanical compaction on the soil structure in different types of alfalfa fields[J]. Forestry Machinery & Woodworking Equipment, 2019,47(12):53-58.

~~~~~

(上接第220页)

- [26] 屠丹,毛天旭.添加生物质炭对喀斯特地区黄壤饱和导水率的影响[J].水土保持研究,2021,28(5):108-113,120. Tu D, Mao T X. Effect of biochar addition on saturated hydraulic conductivity of yellow soil in Karst area [J]. Research of Soil and Water Conservation, 2021,28(5):108-113,120.
- [27] 王丹丹,郑纪勇,颜永毫,等.生物炭对宁南山区土壤持水性能影响的定位研究[J].水土保持学报,2013,27(2):101-104,109. Wang D D, Zheng J Y, Yan Y H, et al. Effect of biochar application on soil water holding capacity in the southern region of Ningxia [J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2013,27(2):101-104,109.
- [28] 解倩,王丽梅,齐瑞鹏,等.生物炭对黄绵土水分入渗和持水性能的影响[J].地球环境学报,2016,7(1):65-76,86. Xie Q, Wang L M, Qi R P, et al. Effects of biochar on water infiltration and water holding capacity of loessial soil[J]. Journal of Earth Environment, 2016,7(1):65-76,86.
- [29] 刘艳丽,周蓓蓓,王全九,等.纳米碳对黄绵土水分运动及溶质迁移特征的影响[J].水土保持学报,2015,29(1):21-25. Liu Y L, Zhou B B, Wang Q J, et al. Effects of nano-carbon on water movement and solute transport in loessial soil[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2015,29(1):21-25.
- [30] Stagnitti F, Li L, Barry A, et al. Modelling solute transport in structured soils: Performance evaluation of the ADR and TRM models[J]. Mathematical and Computer Modelling, 2001,34(3/4):433-440.