

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2024.0047

罗博闻, 陈扣平, 吴吉春, 等. 2024. 基于双点位模型与多表面形态络合反应模型研究 Cd^{2+} 在负载黄原酸盐多孔介质中的迁移规律[J]. 环境科学学报, 44(7): 449-461

LUO Bowen, CHEN Kouping, WU Jichun, et al. 2024. Investigating the migration of Cd^{2+} in xanthate-loaded porous media with two-site model and multisurface speciation model[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 44(7): 449-461

基于双点位模型与多表面形态络合反应模型研究 Cd^{2+} 在负载黄原酸盐多孔介质中的迁移规律

罗博闻¹, 陈扣平^{1,*}, 吴吉春¹, 李平², 郑贤武³, 陈华丽³

1. 南京大学, 地球科学与工程学院, 南京 210023

2. 中国科学院地球化学研究所, 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081

3. 浙江工商大学, 环境科学与工程学院, 杭州 310012

摘要: 选矿作业中使用的选冶有机物与矿区采选过程中遗留的重金属发生络合反应, 导致重金属迁移复杂化. 因此需要建立适用于实际多孔介质条件, 考虑重金属-选冶有机物复合污染影响的高精度迁移模型. 研究以重金属(Cd^{2+})与乙基黄原酸盐(EX)为例, 根据室内土柱实验和 FTIR 结果, 结合双点位模型和 MSM 模型分析 Cd^{2+} 在负载不同浓度 EX 的实际多孔介质中的迁移过程, 定量刻画 Cd^{2+} 在多孔介质中各组分的固相分配规律; 使用 eFAST 法进行全局敏感性分析, 识别两种模型的关键参数. 研究表明: 两种模型均展现良好拟合效果 ($R^2 \geq 0.96$), 多孔介质 EX 负载浓度的提高 ($0 \sim 2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 会增加多孔介质表面黄原酸根吸附点位的浓度 (X_a : $0 \sim 41.12 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$), 增强介质整体吸附能力 (K_d : $1.261 \sim 2.723 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), 最终抑制 Cd^{2+} 的迁移能力. 在没有 EX 负载的偏酸性水化学条件下, 土壤黏土矿物和有机质是吸附 Cd^{2+} 的最重要组分, 吸附占比分别为 53.34% 和 41.89%; 随着 EX 负载浓度的增加 ($0 \sim 2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 黄原酸盐成为最主要吸附组分 (77.84%~95.84%) 并与其余组分形成竞争吸附关系. FTIR 结果亦证明铁氧化物、有机质、黏土矿物均会与 Cd^{2+} 发生吸附反应, 且 EX 负载后黄原酸根在多孔介质上形成新的吸附点位. 敏感性分析结果表明 α_L 和铁氧化物吸附点位浓度 (SurfaOH 、 SurfbOH) 分别为两种模型最敏感的参数, 需重点关注其获取的准确性.

关键词: 黄原酸盐; 镉; 双点位模型; MSM 模型; 竞争吸附

文章编号: 0253-2468(2024)07-0449-13

中图分类号: X53

文献标识码: A

Investigating the migration of Cd^{2+} in xanthate-loaded porous media with two-site model and multisurface speciation model

LUO Bowen¹, CHEN Kouping^{1,*}, WU Jichun¹, LI ping², ZHENG Xianwu³, CHEN Huali³

1. School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023

2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081

3. School of Environmental Science and Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310012

Abstract: The organic compounds used in mineral processing can chelate with heavy metals in contaminated mining sites, resulting in the complexity of heavy metal migration. Therefore, it is necessary to establish a high-precision migration model applicable to practical porous media, considering the combined pollution of heavy metals and organic compounds. In this study, taking heavy metal Cd^{2+} and ethyl xanthate (EX) as examples, combining the two-site model and MSM model, the migration process of Cd^{2+} in practical porous media loaded with different concentrations of EX was analyzed based on soil column experiments and FTIR results, and Cd^{2+} distribution in solid-phase was quantitatively characterized. Global sensitivity analysis method (eFAST) was performed to identify key parameters of the two models. The results showed that both models exhibited good fitting effects ($R^2 \geq 0.96$). With increasement of concentration of EX loaded in porous media ($0 \sim 2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), there was a corresponding increase in the concentration of xanthate adsorption sites on porous media (X_a : $0 \sim 41.12 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$) which led to an enhancement in the overall adsorption capacity of the media (K_d : $1.261 \sim 2.723 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) and ultimately the inhibition of Cd^{2+} migration ability. Without EX loading, soil clay minerals and organic matter were the most important components for Cd^{2+} adsorption, accounting for 53.34% and 41.89% of the total adsorbed concentration, respectively. With the increasing concentration of EX ($0 \sim 2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), xanthate became the main adsorption component (77.84%~95.84%) and competed with other components for

收稿日期: 2023-12-30

修回日期: 2024-02-03

录用日期: 2024-02-05

基金项目: 国家重点研发项目 (No.2020YFC1807601)

作者简介: 罗博闻 (2000—), 男, E-mail: 502022290080@smail.nju.edu.cn; *责任作者, E-mail: kpchen@nju.edu.cn

adsorption. FTIR results also demonstrated that iron oxides, organic matter, and clay minerals participated in the adsorption reactions with Cd^{2+} , and xanthate form new adsorption sites on porous media after EX loading. Sensitivity analysis results showed that α_L and the concentrations of iron oxide adsorption sites (SurfaOH, SurfOH) were the most sensitive parameters for both models. Therefore, the accuracy in obtaining above parameters should be of utmost importance.

Keywords: xanthate; cadmium; two-site model; MSM model; competitive adsorption

1 引言(Introduction)

为提高选矿效率,选矿厂会在浮选过程中大量使用选矿药剂(魏洪斌等, 2023)。黄药是矿物泡沫浮选中常用的选冶有机物,其含有的巯基(-SH)、硫羰基(C=S)和烷基(-R)易与重金属离子反应形成络合物,从而改变重金属的迁移特性,使得矿区污染场地的重金属迁移模拟预测复杂化(Liang *et al.*, 2009, 胡志浩等, 2022)。针对不同情景下重金属的迁移问题,以室内小尺度实验数据为基础结合数学模型是国内外相关学者研究重金属迁移问题的常用技术手段。现有研究(Sardin *et al.*, 1991)表明重金属迁移过程主要受到以下3种作用影响:对流、弥散扩散作用以及多孔介质对重金属的吸附作用,其中吸附是控制重金属在地下水中迁移的主要机制。吸附作用指的是污染物与多孔介质表面发生一系列物理化学相互作用并最终阻滞污染物迁移的过程,其强弱与多孔介质自身属性、水化学条件等因素密切相关(Cao *et al.*, 2021)。因此精确描述吸附过程对于重金属迁移问题的研究至关重要。

将吸附过程归纳为经验等温吸附模型是目前最常用的描述重金属迁移过程的办法(Ye *et al.*, 2022)。等温吸附模型经过长期发展已从早期的平衡吸附模型演化到如今的非平衡吸附模型(如单点位、双点位模型)(Zhang *et al.*, 2020)。该类模型在固-液分配模拟过程中具有简单易用和拟合效果优越的特点,而且能从宏观角度反映整体吸附过程在迁移过程的强弱,但无法刻画水化学条件、多孔介质自身属性以及外源有机物对吸附程度的影响(邱文杰等, 2020)。现有等温吸附模型无法满足重金属-选冶有机物复合污染迁移的需求,需要结合反应模型共同描述复合污染条件下重金属的迁移过程。

多表面形态络合反应模型(Multisurface Speciation Model, MSM)作为一种地球化学反应模型,将复杂土壤系统的吸附过程简化为若干表面活性吸附点位的共同作用(李颖, 2021)。MSM模型考虑多孔介质自身性质(活性点位类型、密度等)和水化学条件的影响,通过集成特定的表面络合模型和对应的化学反应方程式,定量刻画固-液相反应过程并预测污染物在多孔介质表面的固相分配规律(Gu *et al.*, 2014)。针对土壤中主要氧化矿物(Zhao *et al.*, 2014; Xie *et al.*, 2015; Wu *et al.*, 2020)、铝硅酸盐类黏土矿物(Gu *et al.*, 2014)、土壤溶解有机物(Milne *et al.*, 2003; Zhang *et al.*, 2009)中单一类型的表面络合模型的静态吸附研究已经较为成熟。但现阶段大多数MSM模型的设定条件较为理想,多以土壤中单一组分为研究对象且仅考虑静态吸附的实验条件(Bonten *et al.*, 2008; Hanna *et al.*, 2009; Gu *et al.*, 2014, 李颖, 2021),还无法应用于实际多孔介质多组分条件下的动态迁移研究中。此外,实际多孔介质重金属-选冶有机物复合污染条件下的模型研究鲜有开展。因此亟待建立适用于实际多孔介质条件,考虑重金属-选冶有机物复合污染影响的高精度反应迁移模型。

本次研究以重金属 Cd^{2+} 与乙基黄药为例,根据室内土柱实验数据,结合HYDRUS-1D的双点位非平衡吸附模型与HP1(HYDRUS-1D与PHREEQC-2耦合代码)的MSM模型,阐明重金属 Cd^{2+} 在负载不同浓度乙基黄药的实际多孔介质中的迁移规律及 Cd^{2+} 在多孔介质中各组分的固相分配规律。通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)表征手段研究乙基黄药与 Cd^{2+} 在实际多孔介质迁移过程中的交互作用,揭示乙基黄药对 Cd^{2+} 迁移的影响机理。最后使用eFAST法对两种模型进行全局敏感性分析,识别模型中的关键参数以提高后续调参率定效率。

2 材料与方法(Materials and methods)

2.1 供试材料与药剂

本次实验和模拟所选供试土取自广东省江门市新会区(22° 11'16" N, 113° 4'8" E)的表层土壤(0~20

cm),质地属于砂质粘壤土,样品采集后去除土壤中的砂砾、根系植物等杂物,风干过40~60目筛后备用。土壤理化性质见表1。土壤pH采用0.01 mol·L⁻¹氯化钙溶液浸提土水比1:2.5电位法测定;土壤阳离子交换量采用EDTA-铵盐快速法测定;土壤有机质采用重铬酸钾氧化-外加热法测定;土壤无定形铁采用草酸-草酸铵浸提-铁铝联合比色法(Ox-Fe法)测定;土壤结晶氧化铁含量估算为连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-重碳酸钠浸提-邻菲罗啉比色法(DCB-Fe法)与Ox-Fe法之差;使用激光粒度分析仪(LS230, Beckman Coulter)测定颗粒组成成分。

实验使用的乙基黄药的成分为乙基黄原酸钠(EX)(C₃H₅NaOS₂),纯度为90%,购于国药集团化学试剂有限公司;使用的硝酸镉(Cd(NO₃)₂)、硝酸钠(NaNO₃)、溴化钠(NaBr)、氢氧化钠(NaOH)、硝酸(HNO₃)均为分析纯度,购于南京晚晴化玻仪器有限公司。所有溶液均用去离子水配置。

2.2 迁移实验与表征分析

迁移实验在长度10 cm、内径为3 cm的玻璃圆柱中进行。采用湿法装填供试土(40~60目),每次装填1 cm轻敲玻璃柱外壁使介质均匀紧实分布,装填全过程始终保持液面高于土壤。在玻璃柱两端分别放置200目的筛网防止介质流出,每次装填土质量约为(138±2) g,容重为(1.62±0.02) g·cm⁻³,孔隙体积为(50.5±0.1) cm³,孔隙率为0.59±0.05。蠕动泵采取自下而上的流动模式,柱子上端流出的溶液通过自动收集器定时收集。实验装置见图1。迁移实验分为3个部分,分别为示踪剂穿透实验、存在EX和不存在EX的情况下Cd²⁺的穿透实验。在示踪剂穿透实验(实验1)和不考虑EX的迁移实验(实验2)中,实验开始前,为确保柱体内已经达到饱和和稳态流动条件,以0.1 mL·min⁻¹的恒定流速通入约25~30 PVs的10 mmol·L⁻¹ NaNO₃背景溶液。实验开始后,向实验一的饱和柱体以0.5 mL·min⁻¹ (0.071 cm·min⁻¹)的恒定流速通入约4 PVs的10 mmol·L⁻¹ NaBr溶液,每10 min收集流出液并用电导率仪测定NaBr穿透率。向实验二的饱和柱体以相同流速通入约16 PVs的7.5 mmol·L⁻¹ CdNO₃溶液,每40 min收集流出液并用电感耦合等离子体光学发射光谱仪(ICP-OES)(Avio500,美国PE公司)测定Cd²⁺的浓度。在考虑EX的迁移实验(实验三)中,将背景溶液替换成0.5、1、2.5 mmol·L⁻¹的EX溶液与10 mmol·L⁻¹ NaNO₃混合的新背景溶液,确保多孔介质完全负载EX。正式实验中,通入7.5 mmol·L⁻¹ CdNO₃与0.5、1、2.5 mmol·L⁻¹ EX的混合溶液,其余实验条件均不改变,实验全程避光以防止EX光解。

镉在酸性水化学条件下通常以可溶性离子形态存在(Kubier *et al.*, 2019),为了还原供试土所处地区的偏酸性环境,并防止高pH下形成Cd(OH)₂等沉淀对迁移结果造成影响,所有实验溶液pH均调整至6。每组实验至少重复3次,每次实验均使用新土填充。

为明晰Cd²⁺在实际多孔介质表面的吸附机理和探究负载EX多孔介质对Cd²⁺的吸附影响,取出实验二(0 mmol·L⁻¹ EX负载浓度条件)和实验三(1 mmol·L⁻¹与2.5 mmol·L⁻¹ EX负载浓度条件)结束后的土样以及原始土样(样品1:土+Cd+0 mmol·L⁻¹ EX、样品2:土+1 mmol·L⁻¹ EX、样品3:土+2.5 mmol·L⁻¹ EX、样品4:土),冷冻干燥,研磨至粉末状,通过FTIR(NEXUS870,美国NICOLE公司)分析各固体样品的官能团特征。

表1 土壤理化参数取值

Table 1 Values of soil physicochemical parameters

土壤理化参数	参数值	
pH	4.94	
CEC/(cmol·kg ⁻¹)	6.50	
无定形铁氧化物/(g·kg ⁻¹)	3.38	
结晶铁氧化物/(g·kg ⁻¹)	4.20	
有机质(SOM)/(g·kg ⁻¹)	23.50	
颗粒组成	2~0.02 mm	59.4%
	0.02~0.002 mm	21.5%
	< 0.002 mm	19.1%

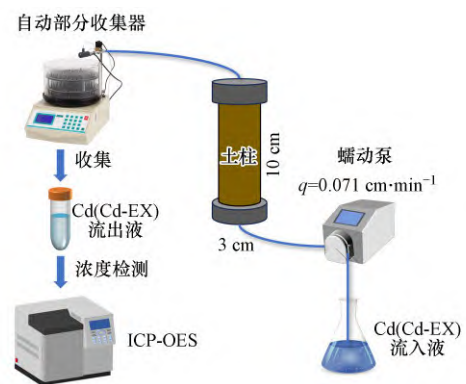


图1 实验装置以及流程示意

Fig. 1 Schematic of the experimental setup and procedure

2.3 数学模型

2.3.1 水流运动模型 使用有限元软件包 HYDRUS-1D 对 Cd^{2+} 在土柱中的运移过程进行数值求解. 土壤水流运动基本控制方程为一维理查兹方程, 假设忽略气相以及热梯度引起的水流动在水分运动中的作用, 控制方程描述见式(1).

$$\frac{\partial \theta(h)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[K(h) \left(\frac{\partial h}{\partial x} + \cos \alpha \right) \right] \quad (1)$$

式中, $\theta(h)$ 为体积含水率函数 ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$), t 为时间 (min), x 为迁移距离 (cm), $K(h)$ 为饱和-非饱和水力传导系数函数 ($\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$), h 为压头 (cm), α 为流动方向与垂直轴之间的夹角.

其中, $\theta(h)$ 和 $K(h)$ 为压头的非线性分段函数, 本次研究采用 Van Genuchten-Mualem 水力特性分析模型 (Vangenuchten, 1980), 具体见式(2)~(3).

$$\theta(h) = \begin{cases} \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{\left[1 + |\alpha h|^n\right]^m}, & h < 0 \\ \theta_s, & h \geq 0 \end{cases} \quad (2)$$

$$K(h) = K_s S_e^l \left[1 - \left(S_e^{\frac{1}{m}} \right)^2 \right] \quad (3)$$

其中, m 、 S_e 计算方法分别见式(4)~(5).

$$S_e = \begin{cases} \frac{1}{\left[1 + |\alpha h|^n\right]^m}, & h < 0 \\ 1, & h \geq 0 \end{cases} \quad (4)$$

$$m = 1 - \frac{1}{n} \quad (5)$$

式中, θ_r 为剩余体积含水率 ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$), θ_s 为饱和体积含水率 ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$), K_s 为饱和水力传导系数 ($\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$), S_e 为有效饱和度, α 、 n 、 l 、 m 为无量纲形状系数.

2.3.2 溶质运移模型 对于在迁移过程中不与土壤发生吸附作用与反应的保守离子 (如 Cl^- 、 Br^- 等), 溶质运移模型仅考虑对流作用和水动力弥散作用时, 其控制方程为对流-弥散方程. 具体方程见式(6)~(7).

$$\frac{\partial \theta c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta D_s \frac{\partial c}{\partial x} \right) - \frac{\partial q c}{\partial x} \quad (6)$$

$$D_s = \frac{q}{\theta} \alpha_L + D_e \quad (7)$$

式中, c 为液相溶质浓度 ($\text{mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$), D_s 为弥散系数 ($\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$), α_L 为纵向弥散度 (cm), D_e 为分子有效扩散系数 ($\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$), q 为达西流速 ($\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$).

重金属迁移不仅受对流作用、水动力弥散作用影响, 同时还需要考虑吸附作用, 本次研究分别使用两种不同的模型模拟 Cd^{2+} 在不同 EX 负载浓度多孔介质中的迁移过程. 第 1 种模型是一维对流弥散方程结合双点位化学非平衡吸附模型. 双点位模型假设土壤中的吸附点位分为两种: 平衡和非平衡吸附点位, 平衡吸附点位视为平衡瞬时吸附, 由等温吸附模型表示; 非平衡吸附点位视为动态吸附, 遵循一级动力学方程 (赵颖等, 2007). 具体模型分别见式(8)~(11).

$$\frac{\partial \theta c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta D_s \frac{\partial c}{\partial x} \right) - \frac{\partial q c}{\partial x} - \frac{\partial \rho S_k}{\partial t} \quad (8)$$

$$S_k = S_k^e + S_k^k \quad (9)$$

$$S_k^e = f \frac{K_d c^\beta}{1 + \eta c^\beta} \quad (10)$$

$$\frac{\partial S_k^k}{\partial t} = \omega \left[(1 - f) \frac{K_d c^\beta}{1 + \eta c^\beta} - S_k^k \right] \quad (11)$$

式中, ρ 为多孔介质密度 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), S_k 为固相吸附量 ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$), S_k^e 为平衡瞬时吸附量 ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$), S_k^k 为非平衡动态吸附量 ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$), f 为平衡瞬时吸附比例系数, K_d 为水土分配系数 ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$), ω 为一级动力学速率系数 (min^{-1}), β, η 为等温吸附模型形状参数 ($-, \text{cm}^3\cdot\text{mmol}^{-1}$), 本次研究采用 Freundlich 吸附模型, 即 $\eta=0$ 且 $\beta\neq 0$.

第 2 种模型是一维对流-弥散-反应模型, 该模型将包括吸附作用在内所有化学反应引起的浓度变化归纳为新的源汇项 R_j . R_j 可理解为地球化学反应函数, 其值受水岩相互作用中复杂的平衡反应, 如水相络合、矿物溶解、离子交换和表面络合等的影响 (Leterme *et al.*, 2014).

某一溶质组分的溶质运移模型具体见式 (12).

$$\frac{\partial \theta \psi_j}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta D_s^j \frac{\partial \psi_j}{\partial x} \right) - \frac{\partial q \psi_j}{\partial x} + R_j \quad (12)$$

式中, ψ_j 为组分 j 的总浓度 ($\text{mmol}\cdot\text{cm}^{-3}$), D_s^j 为组分 j 的弥散系数 ($\text{cm}^2\cdot\text{min}^{-1}$), R_j 为组分 j 的地球化学反应源汇项 ($\text{mmol}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$)

根据水溶解态化学平衡体系的质量守恒方程, ψ_j 可进一步表示为式 (13).

$$\psi_j = c_j + \sum_{i=1}^{N_s} \nu_{ji} c_i \quad (13)$$

式中, c_j 为组分 j 的主要离子浓度 ($\text{mmol}\cdot\text{cm}^{-3}$), c_i 为组分 j 中的第 i 个次要络合离子浓度 ($\text{mmol}\cdot\text{cm}^{-3}$), ν_{ji} 为次要络合离子化学计量数, N_s 为次要络合离子的种类数量.

络合离子组分 i 的浓度 c_i 可根据水溶解态化学平衡体系的质量作用方程计算得到式 (14).

$$c_i = \frac{K_i}{\gamma_i} \prod_{j=1}^{N_m} (\gamma_j c_j)^{-\nu_{ij}} \quad (14)$$

式中, K_i 为反应平衡常数, γ_j 和 γ_i 分别为主要离子和次要络合离子的活度系数, N_m 为主要离子的种类数量.

基于质量作用方程和质量守恒方程组合, 已知各络合反应的平衡常数 K_i 和组分 j 的总浓度 ψ_j , 即可求解每种络合离子组分的浓度 (Jacques *et al.*, 2008). SCM 模型作为一类特殊的地球化学平衡模型, 其将表面酸碱缓冲反应可以简化为质子化-去质子化反应, 假设土壤某吸附点位表面存在 $\equiv \text{SOH}^0, \equiv \text{SOH}_2^+, \equiv \text{SO}^-$ 活性点位. 反应描述为式 (15)~(17).

$$N_s = [\equiv \text{SOH}^0] + [\equiv \text{SOH}_2^+] + [\equiv \text{SO}^-] \quad (15)$$



式中, N_s 为吸附点位浓度 ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$), $[\equiv \text{SOH}^0], [\equiv \text{SOH}_2^+], [\equiv \text{SO}^-]$ 为 3 种活性点位的浓度 ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$), $K_{\text{SCM}}^+, K_{\text{SCM}}^-$ 为络合反应平衡常数.

SCM 模型采用与处理溶液中络合反应类似的质量守恒方程和质量作用方程来处理表面过程, 但在表面络合平衡过程中需要考虑邻近基团电荷 (静电势能) 的影响, 因此表面络合反应的反应平衡常数可以表示为式 (18).

$$K_{\text{SCM}} = K_{\text{int}} \cdot e^{zF\psi_s/RT} \quad (18)$$

式中, K_{int} 为化学能固有反应平衡常数, $e^{zF\psi_s/RT}$ 为静电势能玻尔兹曼因子, ψ_s 为表面电位 (V), z 为离子电荷, F 为法拉第常数, R 为理想气体常数 ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T 为绝对温度 (K).

其中, 表面电位 ψ_s 可以通过以表面电荷密度 σ_s 为变量的表面静电引力模型 (恒电容模型、双电层模型) 计算得到. 而表面电荷密度 σ_s 可以表示为式 (19).

$$\sigma_s = \frac{([\equiv \text{SOH}_2^+] - [\equiv \text{SO}^-])F}{S_s S_d} \quad (19)$$

式中, σ_s 为表面电荷密度 ($\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$); S_s 为比表面积 ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$); S_d 为固体悬浮浓度 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

2.4 模型初始条件、边界条件和参数设置

根据迁移实验条件, 模型概化为厚度为 10 cm 的单一均质土层. 对于水流场的边界和初始条件, 上下边界均设置为定水头边界, 初始水头从上到下呈线性递减的分布情况, 确保模拟过程中达西流速恒定为 0.071

$\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$. 对于溶质场的边界和初始条件, 上边界采用定浓度通量边界条件, 下边界采用零浓度梯度边界. 由于供试土 Cd^{2+} 含量很低, 可忽略不计, 因此初始 Cd^{2+} 浓度设置为 0. 底部 10 cm 处设置为 Cd^{2+} 浓度观测点, 总结如图 2 所示.

水流模型中涉及的土壤水力参数包括 θ_r 、 θ_s 、 α 、 n 、 K_s 和 l . 除 θ_s 的其他参数均通过 HYDRUS-1D 的 Rosetta 方法使用神经网络进行预测得到, 总结见表 2.

在溶质运移模型中, 首先利用实验 1-示踪剂穿透实验中 Br 的穿透数据, 反演得到 α_L . 根据实验 2 和实验 3 中 Cd^{2+} 在不同 EX 负载浓度的穿透数据, 反演得到双点位模型和 MSM 模型需要的参数. 以往研究表明铁氧化物、黏土矿物以及有机质是实际多孔介质中最主要吸附 Cd^{2+} 的组分. 其中铁氧化物 (包括无定形铁氧化物和结晶铁氧化物) 是土壤含量最丰富的金属氧化物之一, 其表面活性点位丰富和可变电荷多, 是吸附重金属的重要组分; 有机质中的腐植酸和黄腐酸在土壤吸附重金属过程中发挥最重要作用; 而黏土矿物因其具有很大的比表面积和大量表面电荷而影响土壤环境中重金属的行为 (Gu *et al.*, 2014). 因此本次研究构建的 MSM 模型将土壤整体吸附点位简化分为 4 种: 铁氧化物表面吸附点位 (SurfaOH 和 SurfaOH)、有机质表面吸附点位 (S_1H 和 S_2H)、黏土矿物表面吸附点位 (AlOH 和 XH) 以及 EX 负载土体后形成的黄原酸盐表面吸附点位 (X_s). 每种吸附点位需要确定反应方程式及对应的表面络合平衡常数 K_{SCM} 、实际吸附点位的浓度 N_s 、比表面积 S_s 和表面静电引力模型类型. N_s 的取值与多孔介质中相关组分的理化指标有关 (表 1), 需根据实际情况进行分析. 根据前人研究, 除 N_s 外所有 MSM 模型参数信息总结如表 3 所示.

土壤理想吸附点位浓度 N_i 等于对应土壤理化指标的质量百分比、土壤的悬浮浓度与对应吸附点位基团浓度的乘积. 本次研究首先通过换算公式, 将吸附点位对应的土壤理化指标换算为理想吸附点位浓度 N_i . 但由于迁移过程中吸附的不充分性, 实际吸附点位浓度 N_a 约为理想吸附点位浓度 N_i 的 0.8%~2% (Hanna *et al.*, 2010). 本次研究首先计算得到除黄原酸盐表面吸附点位以外所有吸附理想吸附点位浓度, 并以理想吸附点位浓度 N_i 的 0.8%~2% 作为后续参数敏感性分析和反演的取值范围.

2.5 参数敏感性

参数敏感性分析可以量化模型中各个参数对输出结果的影响. 通过敏感性分析识别出关键参数, 可深化理解模型结构, 有助于提高调参率定效率和模型预测精度 (马瀚青等, 2022). 敏感性分析方法分为局部敏感性分析和全局敏感性分析. 两种方法的区别在于局部敏感性分析仅考虑单个参数对模型输出的影响, 而全局敏感性分析可反映多个参数对输出结果的影响并展示参数间的相互作用. 局部敏感性分析虽有更高的计算效率, 但通常不适用于具有复杂结构的模型. 因此本次研究采用 eFAST 法进行全局敏感性分析. 该方法结合了 Sobol 算法和 FAST 算法的优势, 可同时计算参数间的交互作用并实现高效采样, 是高效的定量全局敏感性方法 (Saltelli *et al.*, 1999). 双点位模型和 MSM 模型重要参数均服从均匀概率分布, 均抽取 1274 组样本, 取值范围如表 4 所示.

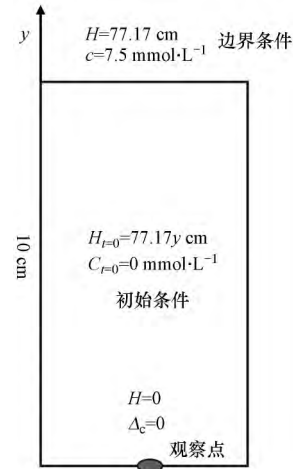


图 2 模型设置与边界条件、初始条件

Fig. 2 Model setup with boundary conditions and initial conditions

表 2 水流运动模型参数设置

Table 2 Settings of water flow model parameters

土壤水力参数	参数值
$\theta_r / (\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3})$	0.05
$\theta_s / (\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3})$	0.59
$K_s / (\text{cm} \cdot \text{min}^{-1})$	0.0092
α / cm^{-1}	0.026
n	1.33
l	0.5

表 3 MSM 模型各吸附点位反应过程及参数取值

络合反应类别	反应过程式	logK	表面静电引力模型类型	吸附点位类型	对应土壤理化参数
Cd ²⁺ 与乙基黄原酸盐表面络合反应 (Zhang <i>et al.</i> , 2018)	$Cd^{2+} + 2Xa = CdXa_2$	15.03	非静电模型	X_a	
	$SurfaOH + H^+ = SurfaOH_2^+$	7.29			
	$SurfaOH = SurfaO^- + H^+$	-8.93	单点位双电层模型	SurfaOH	土壤中无定形铁氧化物, g·kg ⁻¹
Cd ²⁺ 与无定形铁氧化物表面络合反应 (Weng <i>et al.</i> , 2001)	$SurfaOH + Cd^{2+} = SurfaOCd^+ + H^+$	0.47			
	$SurfbOH + H^+ = SurfbOH_2^+$	7.47			
	$SurfbOH = SurfbO^- + H^+$	-9.51	单点位恒电容模型	SurfbOH	土壤中结晶铁氧化物, g·kg ⁻¹
Cd ²⁺ 与结晶铁氧化物表面络合反应 (Gunneriusson, 1994)	$SurfbOH + Cd^{2+} = SurfbOCd^+ + H^+$	-2.22			
	$SurfbOH + Cd^{2+} + H_2O = SurfbOCdOH + 2H^+$	-12.01			
	$S_1H = S_1^- + H^+$	-2.75		S_1H	
Cd ²⁺ 与有机质表面络合反应 (Liu <i>et al.</i> , 2000)	$S_2H = S_2^- + H^+$	-7.5		S_1H	
	$S_2H + H^+ = S_2H_2^+$	1.8			
	$S_1H + Cd^{2+} = S_1Cd^+ + H^+$	0.37	双点位双电层模型		SOM, g·kg ⁻¹
	$S_1H + Cd^{2+} + H_2O = S_1CdOH + 2H^+$	-8.98			
	$S_2H + Cd^{2+} = S_2Cd^+ + H^+$	-2.9		S_2H	
	$S_2H + Cd^{2+} + H_2O = S_2CdOH + 2H^+$	-12.18			
Cd ²⁺ 与黏土矿物络合反应 (Cu <i>et al.</i> , 2014)	$AlOH + H^+ = AlOH_2^+$	7.1		AlOH	CEC, cmol·kg ⁻¹
	$AlOH = AlO^- + H^+$	-7.85			
	$XH + Na^+ = XNa + H^+$	2.76	双点位恒电容模型		
	$AlOH + Cd^{2+} = AlOCd^+ + H^+$	-2.24			
	$2XH + Cd^{2+} = X_2Cd + 2H^+$	5.31		XH	黏土含量, %

表4 双点位模型和MSM模型参数取值范围

Table 4 Parameter value ranges for the two-site model and MSM model

模型类型	模型参数	单位	参数取值范围	范围依据
对流-弥散模型	α_L	cm	1~20	Li等(2021)的相关研究
	ρ	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.1~1.6	常见土壤容重范围
双点位模型	K_d	$\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	0~5	Li等(2021)的相关研究
	β	-	0~5	
	ω	min^{-1}	0~1	
	f	-	0~1	参数的物理意义
MSM模型	S_1H		12.93~32.32	
	S_2H		3.19~7.98	
	SurfaOH		0.10~0.24	
	SurfbOH	$\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.12~0.30	理想土壤吸附点位浓度的0.8%~2%
	AlOH		0.82~2.06	
	XH		2.68~6.70	
	X_a		0~50	

注:MSM模型参数 S_1H 、 S_2H 、SurfaOH、SurfbOH、AlOH、XH、 X_a 为各吸附点位浓度 N_s ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)。

2.6 模型的校准与评价

对于示踪剂Br⁻对流-弥散方程和Cd²⁺在双点位模型中的涉及的参数,使用HYDURS-1D反演模块进行校正.MSM模型中的参数则使用美国地质调查局(USGS)的UCODE代码进行校正.采用相关系数 R^2 对反演结果进行评估.

3 结果与讨论(Results and discussion)

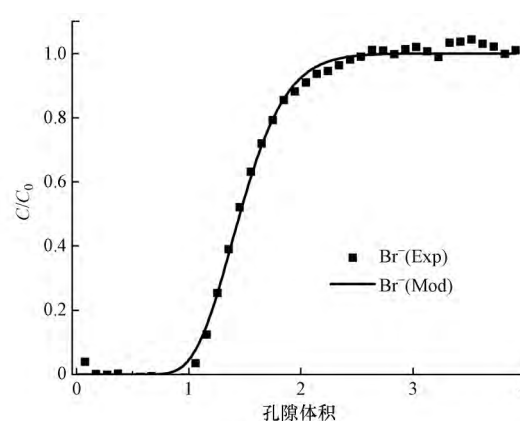
3.1 Cd²⁺在不同EX负载浓度多孔介质中的迁移规律

3.1.1 示踪剂Br⁻迁移模拟 如图3实验结果所示,示踪剂Br⁻浓度上升过程中,未见扭曲、延迟和拖尾现象,表明多孔介质均匀堆积,孔隙内未出现不可流动区.运用对流-弥散方程拟合实验结果并对 α_L 进行反演,得到拟合曲线的 R^2 值为0.998,证明对流-弥散方程可以很好的模拟Br⁻迁移过程;反演得到 α_L 值为0.308,该值作为后续模拟固定值使用.

3.1.2 不同EX负载浓度多孔介质中Cd²⁺迁移模拟

如图4实验结果所示,Cd²⁺在不同EX负载浓度多孔介质中的迁移存在显著的差异.随着介质中EX负载浓度的增加,Cd²⁺的初始突破时间推迟,穿透曲线斜率减小,迁移能力显著下降.表5展示了双点位模型和MSM模型的拟合结果,两种模型均展现出良好的拟合效果, R^2 值均大于等于0.96.当多孔介质EX负载浓度从0提高至2.5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,MSM模型中黄原酸盐在土壤上形成新的含硫基团,黄原酸盐吸附点位浓度 X_a 从0逐渐增加到41.12 $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$,双点位模型中反映宏观角度下吸附能力总体强弱的 K_d 值从1.261逐渐增加到2.723 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$,最终导致EX负载多孔介质后Cd²⁺迁移能力出现下降.

如图4实验结果所示,相较于低EX负载浓度(0、0.5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$),高EX负载浓度(1、2.5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)下Cd²⁺的后期突破出现明显的拖尾现象,并且拖尾现象随EX负载浓度增加而加剧.有研究表明拖尾效应是由于天然土壤的非均质性和多孔介质内部吸附点位分布不平衡,吸附反应受到非平衡动力学因素影响无法瞬时完成所导致(Šimůnek *et al.*, 2008).从表5双点位模型的拟合结果可看出,当EX负载浓度小于等于1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

图3 示踪剂Br⁻迁移实验和模拟结果Fig. 3 Experimental and simulated results of Br⁻ tracer migration

时,分形系数 β 值均大于0.8,而当EX负载浓度增加至 $2.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, β 值降为0.75。 β 值的降低分别表示介质的非均质性增强(孙莹莹等, 2013)。此外,在低EX负载浓度($0, 0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)条件下,平衡吸附比例系数 f 大于0.8,而在高EX负载浓度($1, 2.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)下, f 值下降为0.66, f 值代表介质的非平衡吸附作用的强弱,其值降低说明提高EX负载浓度会改变多孔介质对Cd²⁺的吸附模式,将吸附模式由平衡瞬时吸附主导转为由平衡瞬时吸附和非平衡动态吸附共同主导。因此,高EX负载浓度下拖尾现象加剧的可能原因为EX负载浓度的提高使得黄原酸盐吸附点位大量增加,造成介质非均质性增强,最终导致非平衡吸附作用的增强和拖尾现象的加剧(Behroozi *et al.*, 2020)。由于在MSM模型中,溶质运移控制方程中的含有可描述介质非均质性和吸附非平衡性参数的经验吸附模型被地球化学反应项所替代,导致在高EX负载浓度下,MSM模型的拟合效果略微减弱。

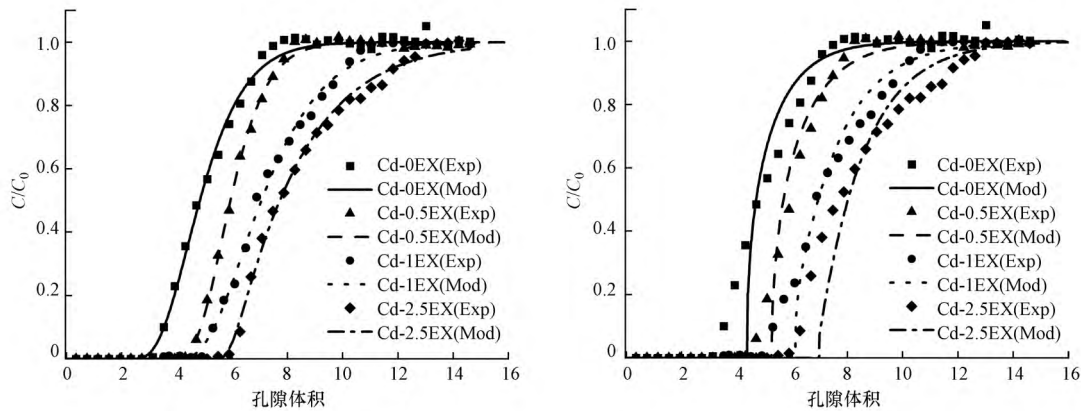


图4 不同EX负载浓度多孔介质中Cd²⁺迁移实验和模拟结果

Fig. 4 Experimental and simulated results of Cd²⁺ migration in porous media with different EX loading concentrations

表5 双点位模型和MSM模型参数拟合结果

Table 5 Fitting results of parameters for the two-site model and MSM model

模型类型	模型参数	Cd+0 mmol·L ⁻¹ EX	Cd+0.5 mmol·L ⁻¹ EX	Cd+1 mmol·L ⁻¹ EX	Cd+2.5 mmol·L ⁻¹ EX
双点位模型	K_d	1.26	1.44	1.90	2.72
	β	0.81	0.87	0.86	0.75
	ω	0.0103	0.0109	0.0099	0.0073
	f	0.85	0.83	0.66	0.66
	R^2	0.96	0.99	0.99	0.99
MSM模型	S_1H			29.09	
	S_2H			7.18	
	SurfaOH			0.23	
	SurfbOH			0.27	
	AlOH			1.85	
	XH			6.03	
	X_a	0	21.13	32.38	39.26
R^2	0.96	0.98	0.98	0.96	

3.1.3 不同EX负载浓度多孔介质中Cd²⁺在各组分的固相分配模拟 图5展现了在MSM模型中不同EX负载浓度下Cd²⁺在多孔介质中各组分的固相分配结果。结果表明,在没有EX负载的条件下(图5a),土壤黏土矿物和有机质是控制Cd²⁺分配的重要组分,对于总吸附的贡献占比分别为53.34%和41.89%,铁氧化物仅占4.77%。有研究表明(Li *et al.*, 2023)在酸性条件中黏土矿物基底表面点位(XH)和有机质是重金属的主要吸附载体,而铁氧化物吸附能力较弱,该结果与本次研究模拟结果一致。原因可能为:在偏酸性(pH=6)条件下,黏土矿物主要成分高岭石表面去质子化作用明显,矿物表面带负电活性基团与Cd²⁺发生表面配位作用,

增强吸附能力(Huertas *et al.*, 1999).土壤表面有机质中的腐殖酸易与 Cd^{2+} 形成不溶配合物或絮凝体,且解离后的游离官能团与 Cd^{2+} 亦发生配位作用协同阻碍 Cd^{2+} 的迁移(Sauve *et al.*, 1998).相比之下,由于酸性条件下铁氧化物表面的负电荷密度较低,导致铁氧化物在酸性条件下吸附阳离子重金属的能力相对较弱.

EX负载多孔介质后(图5b~5d),黄原酸盐吸附点位在整体吸附过程中占据绝对优势地位,成为对于总吸附的贡献占比最大的吸附点位,并且吸附占比随EX负载浓度的增加逐渐增加.当EX负载浓度为 $2.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,黄原酸盐吸附占比高达95.84%.相反地,EX负载多孔介质造成土壤其余组分的吸附占比大幅下降.当EX负载浓度为从0增加至 $2.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,黏土矿物、有机质以及铁氧化物的吸附占比分别从53.34%、41.89%、4.77%下降至1.78%、0.25%、2.13%.并且,随着EX负载浓度的提高($0\sim 2.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$),虽然 Cd^{2+} 总吸附量从 $1.75\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 逐渐上升至 $3.55\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,但EX负载后的总吸附量绝大部分为黄原酸盐的吸附量所贡献.黄原酸盐与其余组分之间形成“排斥效应”,造成其余3种组分的吸附量均呈下降趋势,分别从 9.32×10^{-4} 、 7.32×10^{-4} 、 $8.34\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 下降至 4.70×10^{-5} 、 6.46×10^{-6} 、 $7.01\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.除此以外,迁移过程中 Cd^{2+} 优先被黄原酸盐吸附点位吸附,当黄原酸盐组分的吸附量接近平衡后,其余3种组分才能开始吸附作用.以上结果表明,黄原酸盐吸附点位的引入会与其他类型的吸附点位形成竞争吸附关系,抑制其余组分进行吸附.

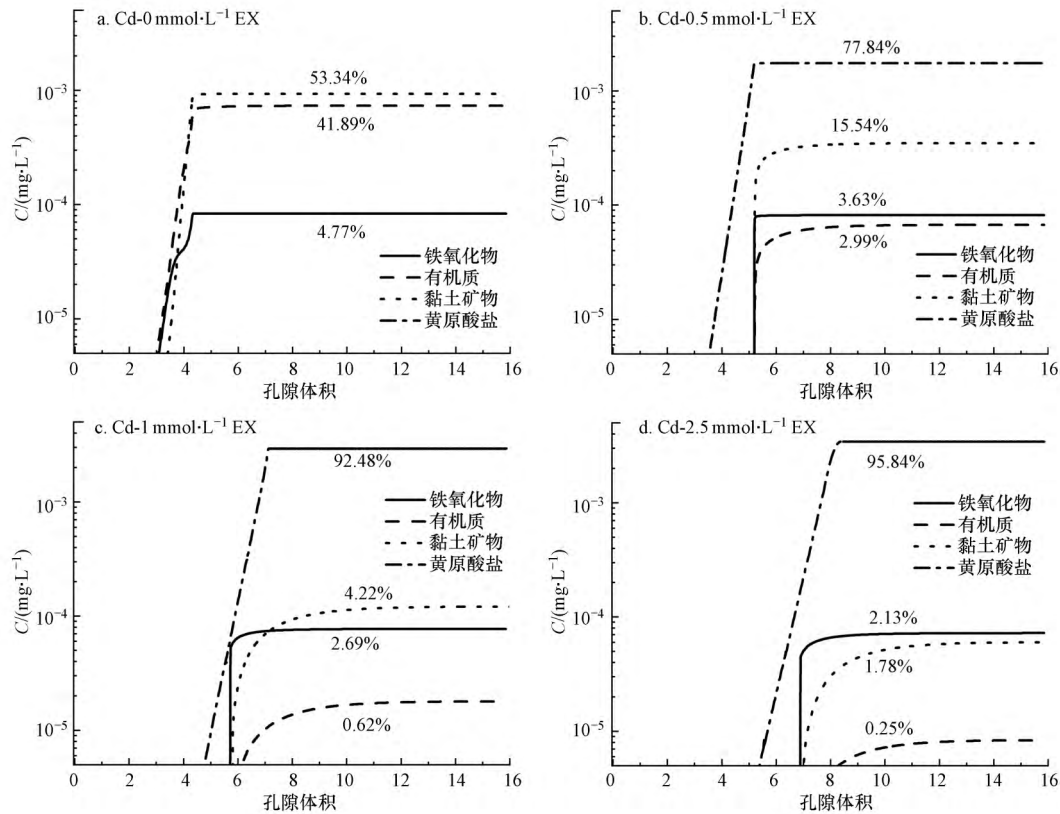


图5 不同EX负载浓度多孔介质中 Cd^{2+} 吸附形态分配模拟结果

Fig. 5 Simulated distribution of adsorptive forms of Cd^{2+} in porous media with different EX loading concentrations

3.2 负载EX多孔介质对 Cd^{2+} 的吸附机理

图6展示了4类样品(土+ $\text{Cd}+0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ EX}$ 、土+ $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ EX}$ 、土+ $2.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ EX}$ 、土)的FTIR分析结果.当特定官能团与吸附质间发生吸附反应而导致官能团的含量减少时,其吸收峰的强度会减小并导致透过率增加.因此可以通过识别某一吸附组分的标志性官能团吸收峰透过率的前后变化,判断该组分是否发生吸附反应.

对比吸附 Cd^{2+} 前的样品4与吸附 Cd^{2+} 后的样品1、2、3可以发现:吸附后多孔介质的铁氧化物、有机质、黏

土矿物对应的标志性官能团均出现偏移或者透过率增加的现象.其中,3696和3621 cm⁻¹处指示黏土矿物的 O-H 伸缩振动峰和 536 cm⁻¹ 处的 Si-O-Al 弯曲振动峰的吸收峰透过率均增加(图 6a~6b),表明黏土矿物参与了吸附反应.而 470 cm⁻¹ S-O-Fe 弯曲振动峰的吸收峰透过率轻微增加并发生偏移现象(图 6b),指示出铁氧化物在吸附反应中的作用.在 1641 cm⁻¹ 处为芳香结构的 C=C 伸缩振动以及羧基中的 -COO 非对称伸缩振动(常汉达等, 2019),吸附后该处的吸收峰基本消失(图 6c),指示部分有机质参与吸附反应.

相较于还未负载 EX 的样品 1,已负载不同浓度 EX 的样品 2、3 在 1113 和 1053 cm⁻¹ 处出现了两个新的吸收峰.新吸收峰分别为 S-C-S 和 C=S 不对称伸缩振动吸收峰(图 6d),均为黄原酸盐的特征吸收峰(张郭阳等, 2023).显然,黄原酸盐特征吸收峰的出现说明 EX 已被多孔介质吸附并于其表面形成新的含硫吸附点位.进一步对比负载 1 mmol·L⁻¹ EX 的样品 2 与负载 2.5 mmol·L⁻¹ EX 的样品 3 黄原酸盐特征吸收峰的强度,发现样品 3 吸收峰出现强度减弱(透过率增加)和峰值偏移的现象.吸收峰的偏移和变化表明多孔介质表面吸附态 EX 的含硫基团在络合吸附 Cd²⁺ 中起到了重要作用,并且在较高 EX 负载浓度下,更多介质表面的含硫吸附点位与 Cd²⁺ 发生络合反应,最终导致样品 3 吸收峰强度的减弱.

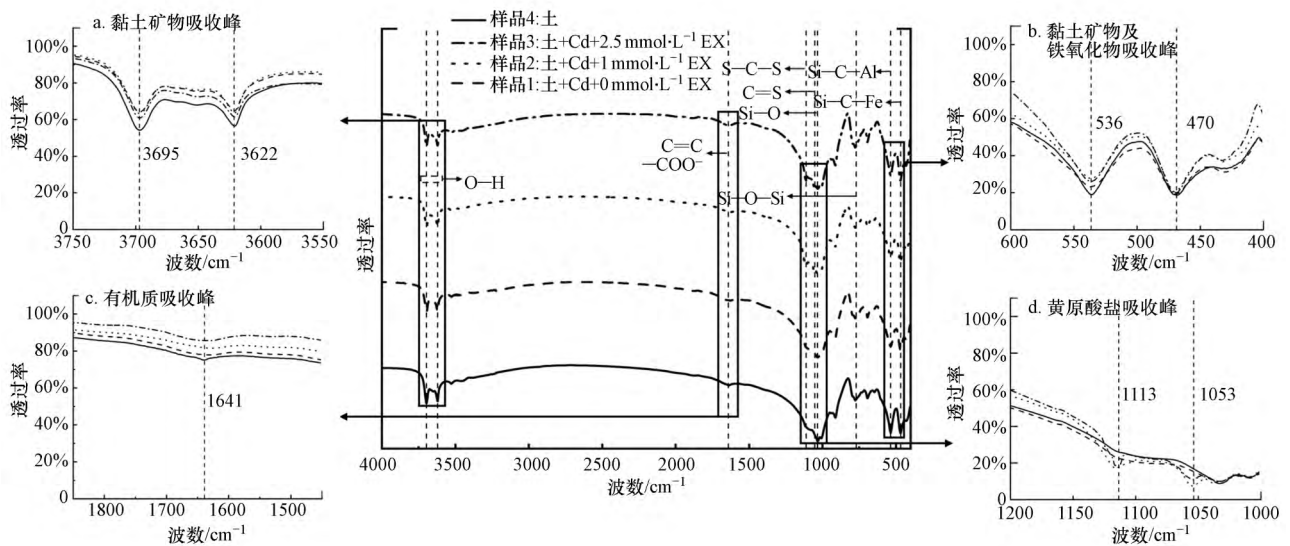


图 6 吸附前后 FTIR 表征结果及指示性官能团对比结果

Fig. 6 FTIR characterization results before and after adsorption and comparative results of indicative functional groups

3.3 参数敏感性分析

一阶和总敏感性指数均可衡量输入变量对输出变量方差的贡献比例(宋晓猛等, 2015).一阶敏感性指数反映单个变量对输出结果的直接影响程度.而总敏感性指数为一阶敏感性指数与参数间相互效应的集合,反映多变量条件下单一变量对输出结果的影响程度(宋晓猛等, 2015).

根据图 7 结果,双点位模型和 MSM 模型各参数的一阶敏感性指数明显小于总敏感性指数,指示参数间相互效应是参数敏感性的主导影响因素.相比于双点位模型,MSM 模型各参数的一阶敏感性指数和总敏感性指数差异更大,参数间相互效应更加明显.可能原因在于 MSM 模型基于的地球化学反应模型是复杂且相互关联的系统,各吸附点位参数之间存在复杂的耦合关系.因此当某一吸附点位浓度发生变化时,反应环境变化带来的影响会传递到其余参数上,最终展现出各参数间的强相互效应.MSM 模型各吸附点位浓度参数间的强相互效应也从模型结构上解释 X_a 增加所引起的其余组分固相吸附量的下降.

在双点位模型中, α_1 为最敏感的参数,总敏感性指数为 0.62,此外 ρ 、 K_d 敏感性相对较高. α_1 指示实际多孔介质的垂向空间分布,其值取决于示踪剂迁移实验的拟合结果,因此需要关注示踪剂迁移实验精度,减小 α_1 获取的不确定性.MSM 模型中最敏感的参数为铁氧化物吸附点位浓度相关参数:SurfaOH 和 SurfboH,总敏感性指数为 0.83 和 0.59,其次是有机质吸附点位浓度相关参数:S₁H 和 S₂H,而黄原酸盐吸附点位浓度 X_a 敏感性

最低.本次研究中供试土样的铁氧化物含量较低,其对吸附作用的贡献占比低,但不可忽视铁氧化物含量在 Cd^{2+} 迁移过程中发挥的作用.除 X_a 外的其余吸附点位浓度获取取决于对应的理化参数指标,因此需要重点关注理化参数指标获取的准确性,从而提高模型精度.

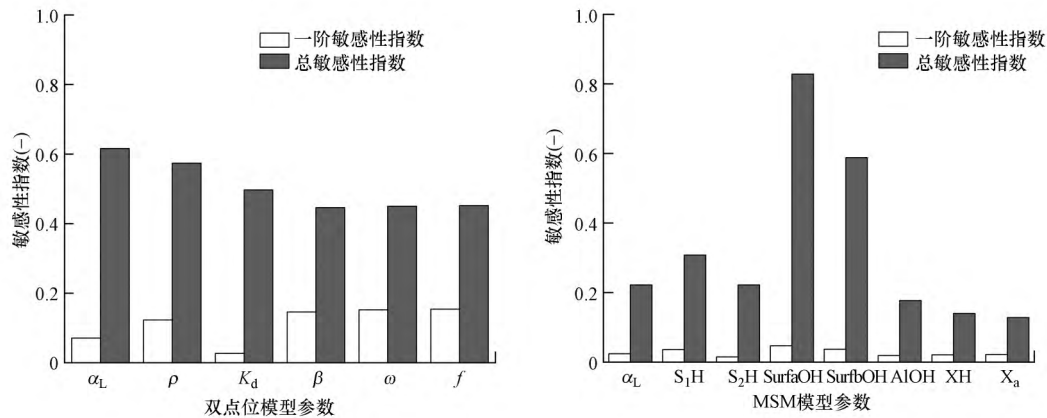


图7 双点位模型和MSM模型各参数的一阶、总敏感性指数

Fig. 7 First-order and total sensitivity indices of parameters for the two-site model and MSM model

4 结论(Conclusions)

EX负载多孔介质会影响 Cd^{2+} 的迁移过程.随着多孔介质EX负载浓度的提高, Cd^{2+} 初始突破时间推迟,拖尾现象加剧,迁移能力显著下降.双点位模型和MSM模型均展现出良好的拟合效果.基于MSM模型,发现随着EX负载浓度的提高,黄原酸盐吸附点位浓度逐渐增加;而基于双点位模型,介质的整体吸附能力以及吸附点位分布的不均匀性逐渐增强.

Cd^{2+} 在多孔介质中各组分的固相浓度分配结果表明:在没有EX负载的偏酸性水化学条件下,土壤黏土矿物和土壤有机质是吸附 Cd^{2+} 的重要组分,铁氧化物的吸附能力相对较弱.随着EX负载浓度的提高,黄原酸盐成为最主要吸附组分并与其他组分形成竞争吸附关系,其吸附点位优先于其余组分吸附 Cd^{2+} ,并造成土壤其余组分吸附量和吸附占比逐渐下降.

FTIR结果表明 Cd^{2+} 迁移过程中铁氧化物、有机质、黏土矿物均会与 Cd^{2+} 发生吸附反应.EX负载后,黄原酸根在多孔介质上形成新的吸附点位,与其余3种吸附点位共同抑制 Cd^{2+} 的迁移.

在双点位模型中, α_L 为最敏感的参数;而在MSM模型中,铁氧化物吸附点位浓度相关参数为最敏感的参数.在 Cd^{2+} -黄原酸盐复合污染迁移研究中,需重点关注实际多孔介质本身空间分布和土壤理化指标参数(尤其是铁氧化物含量)获取的准确性.

参考文献(References):

- Behroozi A, Arora M, Fletcher T D, *et al.* 2020. Sorption and transport behavior of zinc in the soil; Implications for stormwater management[J]. *Geoderma*, 367(15):114243
- Bonten L T C, Groenenberg J E, Weng L, *et al.* 2008. Use of speciation and complexation models to estimate heavy metal sorption in soils[J]. *Geoderma*, 146(1/2): 303-310
- Cao Y, Dong S N, Dai Z X, *et al.* 2021. Adsorption model identification for chromium (VI) transport in unconsolidated sediments[J]. *Journal of Hydrology*, 598:126228
- 常汉达, 王晶, 张风华. 2019. 基于傅里叶红外光谱弃耕地开垦前后土壤有机质结构变化分析[J]. *土壤通报*, 50: 333-340
- Gu X, Sun J, Evans L J. 2014. The development of a multi-surface soil speciation model for Cd (II) and Pb (II): Comparison of two approaches for metal adsorption to clay fractions[J]. *Applied Geochemistry*, 47: 99-108
- Gunneriusson L. 1994. Composition and stability of Cd(II)-Chloro and Cd(II)-Hydroxo complexes at the goethite (alpha-FeOH) water interface[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 163: 484-492
- Hanna K, Lassabatere L, Bechet B. 2009. Zinc and lead transfer in a contaminated roadside soil: Experimental study and modeling[J]. *Journal of*

- Hazardous Materials, 161(2/3): 1499-1505
- Hanna K, Rusch B, Lassabatere L, *et al.* 2010. Reactive transport of gentisic acid in a hematite-coated sand column: Experimental study and modeling [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(12): 3351-3366
- Huertas F J, Chou L, Wollast R. 1999. Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure Part II: Kinetic study[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19/20): 3261-3275
- 胡志浩, 郭朝晖, 冉洪珍, 等. 2022. 丁基黄药对选矿区土壤吸附铅镉的影响[J]. *环境科学*, 43(9): 4878-4887
- Jacques D, Simunek J, Mallants D, *et al.* 2008. Modelling coupled water flow, solute transport and geochemical reactions affecting heavy metal migration in a podzol soil[J]. *Geoderma*, 145(3/4): 449-461
- Kubier A, Wilkin R T, Pichler T. 2019. Cadmium in soils and groundwater: A review[J]. *Applied Geochemistry*, 108: 104-388
- Leterme B, Blanc P, Jacques D. 2014. A reactive transport model for mercury fate in soil-application to different anthropogenic pollution sources[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 21: 12279-12293
- Li J, Liu Z, Jiang C, *et al.* 2021. Optimization design of key parameters for bioretention cells with mixed filter media via HYDRUS-1D model and regression analysis[J]. *Ecological Engineering*, 164(1):106206
- Li Y, Liu J, Wang Y, *et al.* 2023. Contribution of components in natural soil to Cd and Pb competitive adsorption: Semi-quantitative to quantitative analysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 441(5):129883
- 李颖. 2021. 典型重金属在水钠锰矿的表面络合模型构建及其应用研究[M]. 南京:南京大学
- Liang S, Guo X, Feng N, *et al.* 2009. Application of orange peel xanthate for the adsorption of Pb²⁺ from aqueous solutions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 170(15): 425-429
- Liu A G, Gonzalez R D. 2000. Modeling adsorption of copper(II), cadmium(II) and lead(II) on purified humic acid[J]. *Langmuir*, 16: 3902-3909
- Milne C J, Kinniburgh D G, Van Riemsdijk W H, *et al.* 2003. Generic NICA-Donnan model parameters for metal-ion binding by humic substances[J]. *Environmental Science & Technology*, 37(5): 958-971
- 马瀚青, 张琨, 马春锋, 等. 2022. 参数敏感性分析在遥感及生态水文模型中的研究进展[J]. *遥感学报*, 26(2): 286-298
- 邱文杰, 宋健, 吴剑锋, 等. 2020. 污染场地地下水中汞污染反应运移模拟[J]. *环境科学学报*, 40(7): 2502-2510
- Saltelli A, Tarantola S, Chan K P S. 1999. A quantitative model-independent method for global sensitivity analysis of model output[J]. *Technometrics*, 41(1): 39-56
- Sardin M, Schweich D, Leij F J, *et al.* 1991. Modeling the nonequilibrium transport of linearly interacting solutes in porous-media - A review[J]. *Water Resources Research*, 27(9): 2287-2307
- Sauve S, McBride M, Hendershot W. 1998. Soil solution speciation of lead(II): Effects of organic matter and pH[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 62(3): 618-621
- Šimůnek J, van Genuchten M T. 2008. Modeling nonequilibrium flow and transport processes using HYDRUS[J]. *Vadose Zone Journal*, 7(2): 782-797
- 宋晓猛, 张建业, 占车生, 等. 2015. 水文模型参数敏感性分析方法评述[J]. *水利水电科技进展*, 35(6): 105-112
- 孙莹莹, 徐绍辉. 2013. 不同pH值和离子强度下土壤Zn²⁺/Cd²⁺/NH₄⁺的运移特征[J]. *农业工程学报*, 29(12): 218-227
- Vangenuchten M T. 1980. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 44(5): 892-898
- Weng L P, Temminghoff E J M, van Riemsdijk W H. 2001. Contribution of individual sorbents to the control of heavy metal activity in sandy soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 35(22): 4436-4443
- Wu J, Zhao X, Li Z, *et al.* 2020. Thermodynamic and kinetic coupling model of Cd(II) and Pb(II) adsorption and desorption on goethite[J]. *Science of the Total Environment*, 727(20):138730
- 魏洪斌, 罗明, 向垒, 等. 2023. 矿业废弃地重金属形态分布特征与迁移转化影响机制分析[J]. *环境科学*, 44(6): 3573-3584
- Xie J, Gu X, Tong F, *et al.* 2015. Surface complexation modeling of Cr(VI) adsorption at the goethite-water interface[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 455(1): 55-62
- Ye Y, Li Y, Cao Z, *et al.* 2022. Experimental and numerical study on Cu and Cd migration in different functional-area soils under simulated rainfall conditions[J]. *Environmental Research*, 208(15):112239
- Zhang H, Lu T, Shang Z, *et al.* 2020. Transport of Cd²⁺ through saturated porous media: Insight into the effects of low-molecular-weight organic acids [J]. *Water Research*, 168: 115182
- Zhang J, Li Z, Ge G, *et al.* 2009. Impacts of soil organic matter, pH and exogenous copper on sorption behavior of norfloxacin in three soils[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 21(5): 632-640
- Zhang Y H, Wu L M, Huang P P, *et al.* 2018. Determination and application of the solubility product of metal xanthate in mineral flotation and heavy metal removal in wastewater treatment[J]. *Minerals Engineering*, 127: 67-73
- 张郭阳, 杨志超, 滕青, 等. 2023. 黄原胶-丁基黄药协同去除模拟选矿废水中Cu(II)的试验研究[J]. *金属矿山*, 52(3): 259-265
- Zhao Y, Tong F, Gu X, *et al.* 2014. Insights into tetracycline adsorption onto goethite: Experiments and modeling[J]. *Science of the Total Environment*, 470-471: 19-25
- 赵颖, 梁冰, 薛强, 等. 2007. 土壤水环境中污染物运移双点吸附解吸动力学模型[J]. *岩土力学*, 28(12): 2574-2578