

DOI: 10.11779/CJGE20231263

生物炭改良黄土对 Pb(II)吸附特性的宏细观试验和 内在影响机理研究

李东风¹, 郑文杰^{*1,2}, 文少杰¹, 胡文乐¹

(1. 西安建筑科技大学土木工程学院, 陕西 西安 710055; 2. 陕西省岩土与地下空间工程重点实验室, 陕西 西安 710055)

摘 要: 垃圾渗滤液中含有大量重金属离子, 在渗滤液的长期渗流作用下, 垃圾填埋场衬里材料吸附阻滞重金属的能力因其自身的劣化问题而逐渐退化。为了改善衬里材料对重金属的长期吸附阻滞能力, 在天然黄土中添加生物炭, 并以 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 作为污染源, 通过渗透试验研究生物炭改良黄土对 Pb^{2+} 的吸附阻滞能力, 通过 XRD、FTIR 等细观试验阐明黄土、生物炭改良黄土吸附 Pb^{2+} 前后矿物成分与官能团变化情况。结果表明: 黄土试样吸附 Pb^{2+} 主要通过方解石矿物的界面沉淀作用生成白铅矿和石英矿物的专性吸附。通过 SEM 可看出白铅矿的生成附着于黄土颗粒表面, 严重阻碍了黄土对 Pb^{2+} 的吸附, 导致渗透试验后期黄土试样对 Pb^{2+} 去除效率仅为 45%; FTIR 试验在生物炭改良黄土试样中检测到大量含氧官能团, 为官能团通过络合来吸附 Pb^{2+} 提供佐证; XRD 试验证实生物炭表面磷酸盐矿物吸附 Pb^{2+} 界面沉淀占有主导地位。生物炭改良黄土衬里材料通过多重作用优先吸附 Pb^{2+} , 缓解了黄土中方解石矿物的消耗, 延长了 Pb^{2+} 吸附时间, 使得渗透试验后期 Pb^{2+} 去除效率提升至 85%。

关键词: 黄土; 生物炭; 重金属; 吸附; 阻滞; 界面沉淀

中图分类号: TU443

文献标识码: A

文章编号: 1000-4548(2025)05-0977-10

作者简介: 李东风 (1994—), 硕士, 主要从事特殊土力学与环境岩土方面的研究工作。E-mail: ldf@xauat.edu.cn。

Investigating adsorption properties of Pb(II) of biochar-amended loess using macroscopic and microscopic methods

LI Dongfeng¹, CHENG Wenchieh^{1,2}, WEN Shaojie¹, HU Wenle¹

(1. Xi'an University of Architecture and Technology, School of Civil Engineering, Xi'an 710055, China; 2. Shaanxi Key Laboratory of Geotechnical and Underground Space Engineering, Xi'an 710055, China)

Abstract: Landfill leachate contains many heavy metal ions, and under the long-term seepage of leachate, the capability of landfill liners to adsorb and retain heavy metals is gradually degraded due to their deterioration problems. To improve the long-term adsorption and retention capacity of the liner materials for heavy metals, in this study, biochar is added to loess, and $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ is used as a pollution source to study the adsorption and retention capacity of the biochar-amended loess for Pb^{2+} through the seepage tests. The changes in mineral composition and functional groups before and after adsorption of Pb^{2+} on the biochar-amended loess are elucidated through the XRD and FTIR microscopic tests. The results indicate that the adsorption of Pb^{2+} of the loess is mainly through the interfacial precipitation of calcite minerals, resulting in the obligatory adsorption of cerussite and quartz minerals. The SEM test results show that the generation of cerussite attached to the surface of loess particles prevents the adsorption of Pb^{2+} on the loess, which leads to the removal efficiency of Pb^{2+} on the loess specimens at the late stage of the seepage tests is only 45%. The FTIR tests detect many oxygen-containing functional groups in the biochar-amended loess specimens, which provides evidence for the adsorption of Pb^{2+} by functional groups through complexation. The XRD tests confirm the predominance of phosphate minerals on the surface of biochar for the adsorption of Pb^{2+} through interfacial precipitation. The liner materials of the biochar-amended loess relieve the depletion of calcite minerals in the loess by preferential adsorption of Pb^{2+} through oxygen-containing functional groups and phosphate minerals, which prolongs the Pb^{2+} adsorption time, resulting in an increase of removal efficiency of Pb^{2+} to 85% at the late stage of the seepage tests.

Key words: loess; biochar; heavy metal; adsorption; retardation; interface precipitation

基金项目: 中共中组部“国家海外高层次人才引进计划”青年项目 (2019)

收稿日期: 2023-12-25

*通信作者 (E-mail: w-c.cheng@xauat.edu.cn)

0 引言

近年来中国经济发展迅猛，人们生活水平得到显著提升，但同时土壤、地下水污染也变得日益严重^[1]。目前中国城市生活垃圾已累计突破 2 亿吨^[2]，垃圾填埋场已经成为处理城市生活垃圾的重要组成部分。垃圾填埋场在长期运转的过程中会产生大量的垃圾渗滤液，这些渗滤液具有极强的毒害性，其中最危险的是渗滤液中的重金属离子^[3]。在重金属长期渗流作用下，衬里材料吸附阻滞重金属的能力因其自身的劣化问题而逐渐退化，造成渗沥液中的重金属不断向下运移，将会给附近的土壤和地下水造成严重的污染^[4]。其中铅是垃圾渗沥液中最常见的重金属，废旧的蓄电池、电路板等生活垃圾中含有大量的重金属铅^[5]，这些垃圾流入填埋场中不断富集产生大量重金属垃圾渗沥液，如若处理不当渗沥液中大量的铅离子将会流入地下水中，对人类的身体健康造成严重影响^[6-8]。

在垃圾填埋场的建设中，为了提高垫层材料对重金属的长期吸附阻滞能力，防止重金属污染物向下运移，要求垫层材料必须对重金属等污染物具有极强和持久的吸附阻滞能力。近年来生物炭作为一种环保材料对重金属离子具有强吸附性逐渐被环境岩土领域的学者关注。它是一种生物质热解产生的富碳固体产物^[9]，具有表面活性官能团丰富、孔隙丰富、比表面积大等优势。生物炭可通过物理吸附和化学吸附对土体、水体中的重金属进行固定，抑制重金属活性和生物有效性^[10]。目前已有学者研究了生物炭对水体中的有机、无机污染物的吸附特性，结果表明无论是有机物还是无机物生物炭对其都具有较好的去除效果^[11]。中国西北地区主要以黄土为主，为了进一步延长垃圾填埋场等防污屏障的使用寿命，提高对重金属的吸附阻滞能力，因此向天然黄土中加入生物炭是非常有必要的。

本研究首先通过 GDS 三轴渗透装置模拟 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 污染液分别向黄土和生物炭改性黄土试样入渗，通过监测渗出液阳离子浓度变化趋势，来探究生物炭改良黄土试样对重金属 Pb^{2+} 化学作用机理。并结合 X 射线衍射 (XRD)、X 射线荧光光谱 (XRF)、傅立叶红外 (FTIR)、扫描电镜和能谱分析 (SEM-EDS) 揭示生物炭改良黄土负载 Pb^{2+} 前后细观结构变化，明确改性生物炭增强黄土作为防污屏障的服役机理。

1 试验概况

1.1 试验材料

本研究所用黄土取自陕西省蓝田县黄土塬，取土

深度距离地表面 3.5~4 m，该地区土壤未曾受到重金属污染。根据《土工试验方法标准》(GB/T 50123—2019)^[12]测得黄土的基本参数如表 1 所示，颗粒级配曲线如图 1 所示。将取回的黄土风干后碾碎按试验要求过筛后置于 105℃烘箱中烘 24 h 备用。试验所用生物炭为高温热解植物生物炭(河南立泽环保科技有限公司)，基本物理化学参数参见表 2。硝酸铅($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)分析纯(天津市大茂化学试剂厂)，选择其作为垃圾填埋场重金属污染源。参照有关学者对土柱试验的研究，本试验配制 500 mM 的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 (pH 值为 3.49，电导率为 34.1 mS/cm) 作为渗透试验所用渗入液备用^[13-14]。

表 1 黄土初始物理化学特性			
Table 1 Initial physicochemical properties of loess			
物性参数	数值	元素	相对含量/%
砂粒/%	3.3	Si	25.45
粉粒/%	87.4	Ca	11.82
黏粒/%	9.3	Mg	1.59
孔隙比	0.898	Na	0.87
天然含水率/%	16.5	K	2.69
相对质量密度 G_s	2.69	Fe	4.99
液限 w_L /%	31.6	Al	7.00
塑性指数 PI/%	12.1		
pH 值	8.30		
比表面积/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	24.1		
土壤分类	CL		

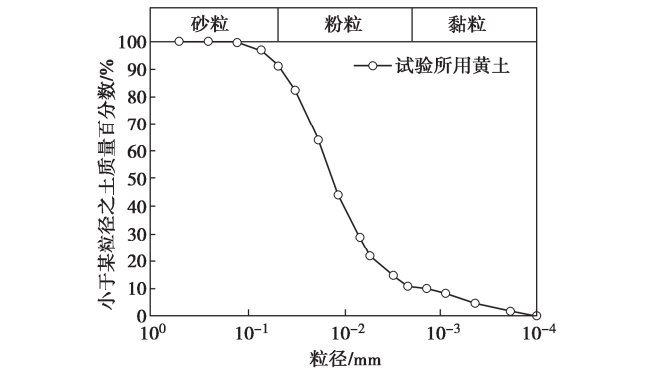


图 1 黄土颗粒级配曲线

Fig. 1 Grain-size distribution curve of loess

表 2 生物炭物理化学特性					
Table 2 Physicochemical properties of biochar					
生物炭	热解温度/%	灰分	有机质/($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	pH	比表面积/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
木质	500	9.45	680.52	9.0	63.8

1.2 渗透试验

为了更好探究生物炭改良黄土试样对 Pb^{2+} 的吸附内在机制,选择 GDS 渗透仪对生物炭改良黄土试样进行渗透试验。根据前人通过 batch 试验探究生物炭与黄土的最佳配比^[15-16],本试验按照质量掺和法将 90% 黄土和 10%生物炭混合搅拌均匀^[15-16]。为避免土样之间孔隙结构不均匀性带来的差异,采用静压法在实验

室制备重塑黄土和生物炭改良黄土试样, 控制其含水率为 16%、干密度为 1.40 g/cm³、高度为 80 mm、直径为 39.1 mm 的标准三轴试样^[12]。将试样装入 GDS 渗透仪中进行试验, 首先用去离子水对试样进行反压饱和, 检测 B 值达到 0.98 时认定饱和完成。随后在围压为 200 kPa 条件下对试样进行各向同性固结, 当检测试样的体积变化值趋于稳定时, 试样固结完成。之后更换浓度为 500 mM Pb(NO₃)₂ 污染液同时在试样上下两端施加 30 kPa 的渗透压力差进行为期 7 d 的渗透试验, 每隔半天收集一次渗滤液, 将渗滤液经过 6000 rpm 转速离心 8 min 后取上清液过滤, 利用原子吸收分光光度计 (TAS-990, 上海普析通用仪器有限责任公司) 对渗滤液中的 Pb²⁺ 进行浓度测定, 通过光度测定仪 (HI96752, HI91101, HI96750, 上海汉钠仪器有限公司) 测定 Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ 等阳离子浓度。同时测得生物炭改良黄土试样在最大干密度下的渗透系数为 5.82×10⁻⁸ cm/s (低于 1.0×10⁻⁷ cm/s), 满足垃圾填埋场垫层材料的防渗要求^[13]。其中重金属 Pb²⁺ 的去除率为

$$R = \frac{C_i - C_t}{C_i} \quad (1)$$

式中: C_i 为 Pb²⁺ 的初始浓度 (mg/L); C_t 为 t 时刻渗出液中 Pb²⁺ 浓度; R 为 t 时刻对 Pb²⁺ 去除效率。

1.3 微观试验

采用 Bruker AXS X 射线衍射仪、Therom Scientific ARL Perform'X 射线荧光光谱仪和 Therom Scientific Nicolet is20 傅里叶红外光谱仪分析渗透前后黄土、生物炭改良黄土中主要矿物成分、氧化物含量、官能团变化。将渗透前后样品烘干后充分研磨成粉末并过 0.075 mm 筛, XRD 试验设置扫描速度和步幅宽度分别为 2° /min 和 0.02° ; XRF 测试试验设置将样品烘干后充分研磨成粉末, 之后过 200 目筛, 在 23℃±2℃ 试验环境条件下进行; FTIR 测试试验将样品烘干 (排除水峰对图谱的干扰) 后碾压过 200 目以上的筛, 利用 KBr 压片进行。采用 Sigma 系列场发射扫描电镜仪分析渗透前后黄土、生物炭改良黄土微观结构特征及主要元素组成的变化, 将渗透前后样品烘干后切成约边长 1.5 cm 厚度 5 mm 的薄片, 用导电胶带将试样黏合到基底上, 然后进行喷金以增强其导电性。

2 试验结果与分析

2.1 生物炭改良黄土的吸附容量

通过静吸附试验研究生物炭改良黄土材料在恒定温度 (30℃) 对重金属 Pb²⁺ 的吸附特性。首先将烘干后的黄土过 0.25mm 筛, 然后分别选取占总质量 10% 的生物炭与黄土颗粒均匀混合^[15-16]。对母液 1000 mg/L 的 Pb(NO₃)₂ 进行稀释, 配制成 10 mg/L 到 1000

mg/L 几组浓度不等, 试验所选取固液比为 2 g/L。

Langmuir 模型通常用于平衡吸附, 可以反映土样的吸附能力为^[17]

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bQ} + \frac{C_e}{Q} \quad (2)$$

式中: C_e 为上清液中 Pb²⁺ 的浓度; q_e 为吸附容量; Q 为最大吸附容量; b 为 Langmuir 模型参数。

图 2 为黄土、生物炭和生物炭改良黄土吸附 Pb²⁺ 的 Langmuir 模型拟合曲线。由图 2 可看出, 随着 Pb²⁺ 浓度的增加, 3 组材料对 Pb²⁺ 的吸附量呈现迅速增加, 随后缓慢增加, 最后趋于稳定。表 3 为 3 组材料对 Pb²⁺ 吸附模型拟合参数。Langmuir 吸附模型拟合所得的相关系数 R^2 均大于 0.97, 试验数据与 Langmuir 吸附模型吻合度较高。生物炭改良黄土对 Pb²⁺ 的吸附容量为 299.86 mg/g, 明显高于黄土试样, 证实了生物炭改良黄土材料对 Pb²⁺ 具有较强的吸附特性。

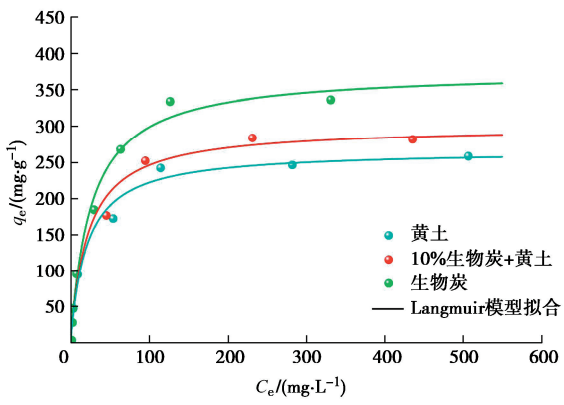


图 2 黄土、生物炭和生物炭改良黄土吸附曲线

Fig. 2 Adsorption curves of loess, biochar and biochar-amended loess

表 3 黄土和生物炭改良黄土对 Pb²⁺ 的吸附量

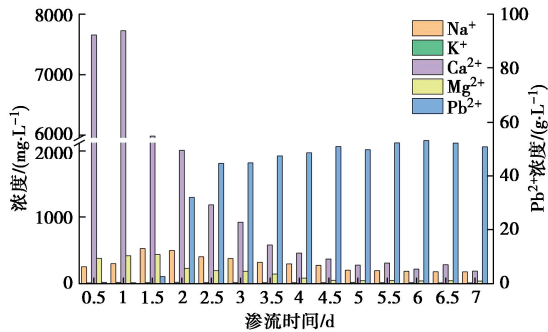
Table 3 Adsorption capacities of Pb²⁺ by loess and biochar-amended loess

材料	拟合参数		
	$Q/(mg \cdot g^{-1})$	$b/(L \cdot mg^{-1})$	R^2
黄土	254.81	0.060	0.979
生物炭	334.66	0.030	0.980
生物炭改良黄土	299.86	0.046	0.986

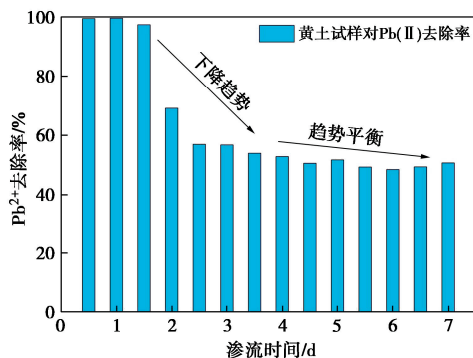
2.2 黄土试样渗透试验

图 3 (a) 为黄土试样经过 7 d 的渗透试验得到的渗出液阳离子浓度随时间变化曲线。在试验的第一天渗出液中重金属 Pb²⁺ 浓度几乎为零, 随着渗透吸附时间的不断延长, 渗出液中 Pb²⁺ 浓度逐渐升高, 在渗透试验后期渗出液中 Pb²⁺ 浓度趋于稳定; 从其他阳离子浓度可看出渗出液中 Ca²⁺ 浓度变化最明显, 在试验第一天渗出液中 Ca²⁺ 浓度达到峰值, 之后逐渐下降最后基本维持稳定; 渗出液 Na⁺ 浓度变化次之, Na⁺ 浓度随着渗透吸附时间的增加呈现出先增长后下降, 最后趋

于稳定的趋势；渗出液中 K^+ 、 Mg^{2+} 浓度较低，整体变化趋势和 Na^+ 基本相同。图 3 (b) 为黄土试样对 Pb^{2+} 去除效率随渗透吸附时间的变化。在渗流 1 d 后，黄土试样对 Pb^{2+} 的去除效率可达 99% 以上，随着 $Pb(NO_3)_2$ 溶液的不断入渗， Pb^{2+} 的去除效率明显下降，试验后期 Pb^{2+} 的去除效率基本维持在 50%。



(a) 渗出液阳离子浓度随渗透时间变化



(b) Pb^{2+} 去除率随渗透时间变化

图 3 渗出液阳离子浓度和 Pb^{2+} 去除率随渗透时间变化

Fig. 3 (a) Variation of ion contents in leachate against elapsed time and (b) variation of removal efficiency of Pb^{2+} against elapsed time against different dry densities

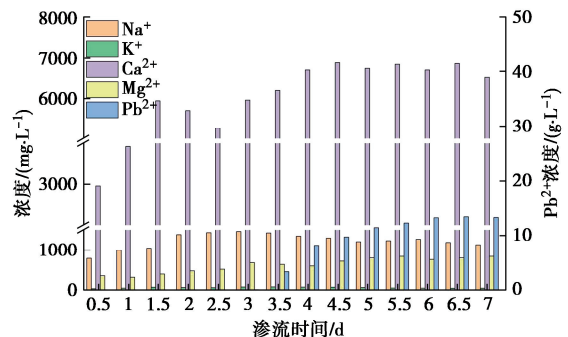
渗出液中 Ca^{2+} 主要来源于黄土中方解石等矿物的消耗^[18-19]，试验前期黄土中方解石矿物与 $Pb(NO_3)_2$ 污染液发生剧烈反应，置换出大量的 Ca^{2+} ；同时，黄土中含有的黏土矿物，如高岭石、伊利石等，在 $Pb(NO_3)_2$ 入渗过程中由于 Pb^{2+} 的入侵，破坏了黏土矿物中原有的电荷平衡， Pb^{2+} 与黏土矿物片层中的 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等发生离子交换^[20]，使得渗透试验前期渗出液中的 Na^+ 、 Mg^{2+} 等浓度较高，随着 Pb^{2+} 逐渐入渗黏土矿物表面电荷再次达到平衡， Pb^{2+} 的离子置换能力逐渐下降，渗出液 Na^+ 、 Mg^{2+} 逐渐下降后趋于平衡；此外，方解石矿物与 Pb^{2+} 发生剧烈化学反应产生大量的白铅矿沉淀，其不断积累并附着于黄土的表面及大中孔隙中^[21]，大幅度降低了黄土吸附 Pb^{2+} 位点，也减少了 Pb^{2+} 与其他阳离子的交换机会。此外 Na^+ 的主要来源也与黄土中钠长石的溶解有关，因为 Pb^{2+} 的水解是渗入液呈酸性的主要原因^[20]，在 $Pb(NO_3)_2$ 的不断入渗下，黄土中的碳酸盐等对 H^+ 的缓冲能力逐渐下降，

酸性条件下钠长石不断溶蚀，渗出液中含有大量的 Na^+ ，而渗透试验后期化学反应趋于缓慢，钠长石的溶蚀逐渐减弱，渗出液中 Na^+ 浓度逐渐下降而后趋于稳定。

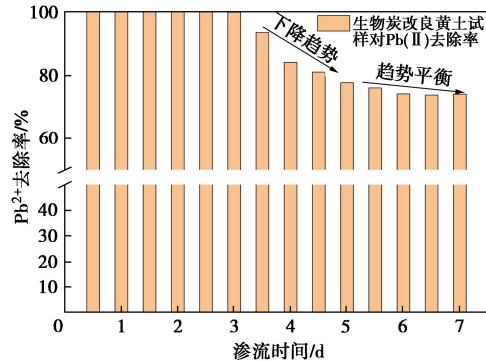
黄土中的碳酸盐矿物以及黏土矿物对 Pb^{2+} 具有较强的吸附性，渗透试验的第一天黄土试样对 Pb^{2+} 具有较强的去除效果， Pb^{2+} 的不断入渗使黄土中方解石矿物逐渐被消耗，同时 Pb^{2+} 与方解石发生反应，产生大量白铅矿沉淀，其逐渐积累并附着黄土表面及孔隙中，大幅度减少了黄土吸附 Pb^{2+} 位点，使黄土对 Pb^{2+} 的吸附性降低，试验后期 Pb^{2+} 的去除率仅为 50%。

2.3 生物炭改良黄土试样渗透试验

图 4 (a) 为添加 10% 生物炭改良黄土试样经过 7 d 的渗透试验得到的渗出液阳离子浓度随时间变化曲线。在试验的前 3 d，渗出液中 Pb^{2+} 浓度几乎为零，随着渗透时间的不断增加， Pb^{2+} 浓度逐渐上升后最后趋于稳定，但渗出液中 Pb^{2+} 浓度明显小于黄土试样；渗出液其他阳离子中 Ca^{2+} 浓度的变化最明显，试验的第 1 天渗出液 Ca^{2+} 浓度较低，随后逐渐上升，在试验的第 4—第 7 天浓度达到最高，基本维持稳定不变；渗出液 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 变化趋势基本相同，试验前期有所增加之后逐渐下降后趋于稳定，但渗出液的整体浓度均高于黄土试样。图 4 (b) 为生物炭改良黄土试样对 Pb^{2+} 去除效率随渗透时间的变化。



(a) 渗出液阳离子浓度随渗透时间变化



(b) Pb^{2+} 去除率随渗透时间变化

图 4 渗出液阳离子浓度和 Pb^{2+} 去除率随渗透时间变化

Fig. 4 (a) Variation of ion contents in leachate against elapsed time and (b) variation of removal efficiency of Pb^{2+} against elapsed time against different dry densities

试验的前 3 d, Pb^{2+} 的去除效率可达 99.9%, 试验的第 3 天—第 5 天 Pb^{2+} 去除效率缓慢下降, 之后趋于稳定维持在 88%。对比可知生物炭改良黄土试样在试验后期对 Pb^{2+} 的去除效率高于黄土试样的 38% (图 3 (b))。这主要是由于黄土试样在渗透过程中方解石等矿物被消耗, 导致渗透后期可吸附 Pb^{2+} 的矿物含量降低; 生物炭改良黄土在渗透过程中生物炭的存在缓解了方解石等矿物的消耗, 在渗透后期仍有相对较高含量的方解石等矿物用于吸附 Pb^{2+} , 因此在渗透试验后期生物炭改良黄土仍具有较高的去除效率。

试验所用生物炭为高温热解植物生物炭, 其 pH 值呈碱性, 且生物炭中含有大量的碱性阳离子和碳酸盐、磷酸盐等矿物^[22-23]。与此同时, 生物炭颗粒细小且比表面积远大于黄土颗粒, 与黄土混合后一部分生物炭可附着于黄土表面, 另一部分可较好的填充黄土的大中孔隙中^[24]。随着 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 污染液的渗入, 附着于黄土表面的生物炭可优先与 Pb^{2+} 反应, 生物炭表面含有大量的含氧官能团, 可通过官能团的络合作用吸附大量 Pb^{2+} ^[25]; 表面带有较多负电荷的生物炭可通过静电吸附作用吸附部分 Pb^{2+} ^[26-27]; 生物炭中的大量 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 等碱性阳离子, 明显增加了 Pb^{2+} 与孔隙液中阳离子的交换量^[28], 这是渗出液 Na^+ , Mg^{2+} 等浓度整体上高于黄土试样主要原因。渗出液中 Ca^{2+} 在试验前期浓度较低主要是因为生物炭凭借其自身特征优先与 Pb^{2+} , 缓和了黄土中方解石矿物对 Pb^{2+} 的化学作用, 渗透试验前期渗出液 Ca^{2+} 较多来源生物炭中的碱金属 Ca^{2+} 与 Pb^{2+} 的离子交换, 较少来源于黄土中方解石矿物与 Pb^{2+} 的界面反应。随着渗透时间的增加, 生物炭吸附 Pb^{2+} 点位逐渐减少, 而黄土中方解石等矿物对 Pb^{2+} 的交互作用逐渐增强, 持续通过离子交换作用将 Ca^{2+} 置换出来。

3 微观试验分析

3.1 X 射线衍射 (XRD) 试验

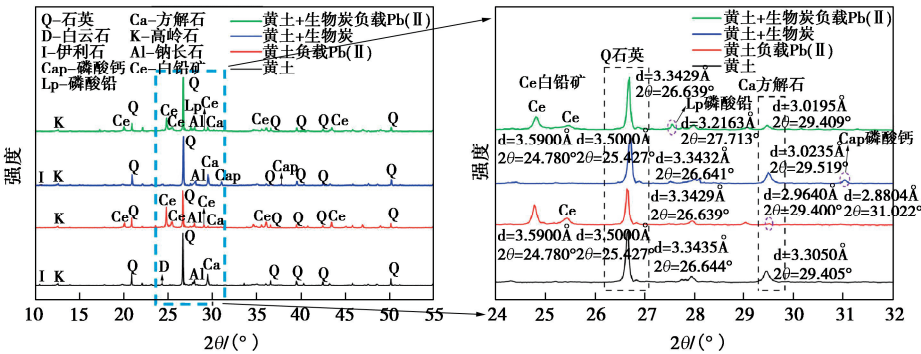
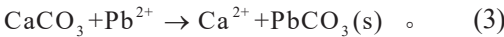


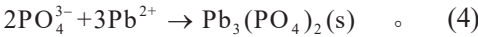
图 5 渗透试验前后 XRD 试验测试结果

Fig. 5 XRD test results before and after seepage tests

图 5 为黄土试样、生物炭改良黄土试样负载 Pb^{2+} 前后 XRD 图谱, 本试验扫描速率和步长为 $2^\circ/\text{min}$ 和 0.02° , 应用 MDI Jade 6.0 软件对图谱进行矿物检索。发现黄土试样负载 Pb^{2+} 后在 $d=3.3050\text{\AA}$ 处方解石矿物明显降低, 而在 d 为 3.5900\AA , 3.5000\AA 处出现明显的 PbCO_3 (白铅矿) 峰值, 进一步说明黄土试样吸附 Pb^{2+} 主要是通过离子交换将黄土中的方解石等碳酸盐矿物中阳离子置换出来, 后与碳酸根离子生成 PbCO_3 沉淀, 化学反应可由下式表示:



虽然石英矿物比较稳定, 但在 $d=3.3435\text{\AA}$ 附近发现黄土试样负载 Pb^{2+} 后石英所对应的峰值出现下降, 证实了黄土中的石英矿物与重金属 Pb^{2+} 相互作用发生水解, 此为石英矿物与 Pb^{2+} 发生配位吸附^[20, 29]。此外, 对于生物炭改良黄土试样在 $d=2.8804\text{\AA}$ 处检测到磷酸盐矿物^[30], 负载 Pb^{2+} 后在 $d=3.2163\text{\AA}$ 处出现磷酸铅沉淀^[31], 说明生物炭中的磷酸盐矿物同时也与 Pb^{2+} 发生反应, 生成了稳定的磷酸铅沉淀, 化学反应可由下式表示:



对比两组试样可发现黄土、生物炭改良黄土负载 Pb^{2+} 后方解石等矿物峰值均发生不同程度的降低, 相对于黄土试样, 生物炭改良黄土试样的方解石等矿物峰值降低程度较弱。进一步说明了生物炭可优先与 Pb^{2+} 反应, 分担了黄土中方解石等矿物对 Pb^{2+} 的负载作用, 使得黄土在渗透试验后期仍含有较多的方解石矿物来与 Pb^{2+} 反应, 提高了生物炭改良黄土试样对 Pb^{2+} 的吸附阻滞时长。

3.2 傅里叶红外光谱 (FTIR) 试验

图 6 为黄土试样、生物炭改良黄土试样负载 Pb^{2+} 前后的红外光谱图。应用 OMNIC 9.2 软件对光谱进行分析, 发现生物炭改良黄土试样在 $1317, 1798\text{ cm}^{-1}$ 附近检测到羧基 ($-\text{COOH}$) 官能团的伸缩振动^[32], 并且在 3616 cm^{-1} 检测到较明显的羟基 ($-\text{OH}$) 官能

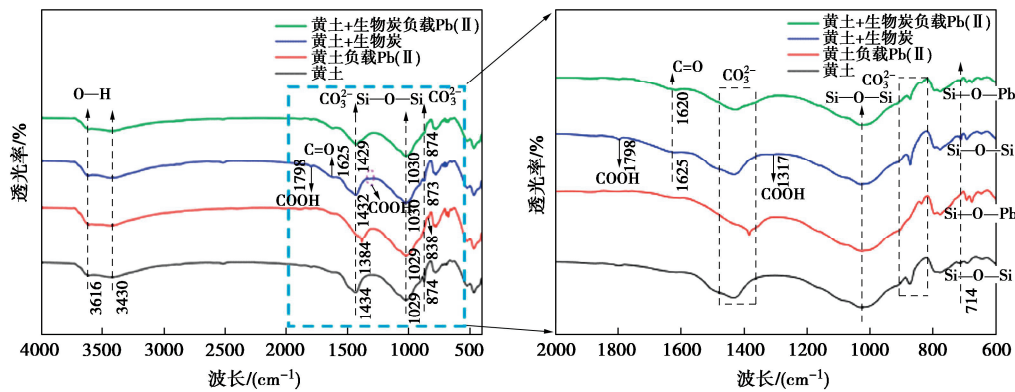
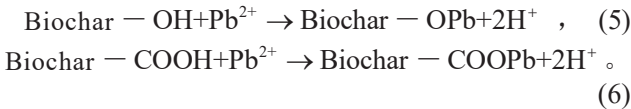


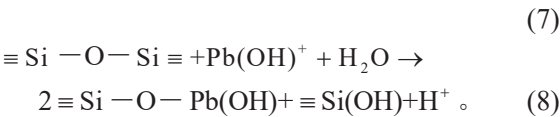
图 6 渗透试验前后 FTIR 试验测试结果

Fig. 6 FTIR test results before and after seepage tests

团的伸缩振动^[33], 生物炭改良黄土负载 Pb^{2+} 后峰值均发生明显削弱。说明了生物炭中的丰富含氧官能团对吸附 Pb^{2+} 起到主要作用, 其反应可由下式表示^[11]:



在 714 cm^{-1} 附近检测到硅氧晶体 (Si-O-Si) 的伸缩振动^[20]。两组试样负载 Pb^{2+} 后均在 714 cm^{-1} 附近检测到峰值发生明显波动, 主要原因是 Pb^{2+} 取代了通过二氧化硅水解产生的硅醇基团的质子^[34], 硅氧基团的氧原子通过共享自由电子对的途径与 Pb^{2+} 的未占据轨道直接反应形成 Si-O-Pb 键, 即硅氧晶体与 Pb^{2+} 发生配位吸附; 此外, 水合 Pb^{2+} 的氢与硅氧基团表面氧原子之间也可形成氢键^[34], 该反应可由下式表示^[34-35]:



在 $874, 1430 \text{ cm}^{-1}$ 附近检测到了由 CO_3^{2-} 基团的非对称伸缩振动和面外弯曲振动^[36], 负载 Pb^{2+} 后峰值发生明显偏移, 说明方解石等碳酸盐矿物与 Pb^{2+} 反应生成 PbCO_3 沉淀, 这与 XRD 分析结果基本保持一致。

3.3 X 射线荧光光谱 (XRF) 试验

XRF 试验用于分析在 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 污染液作用下试样中氧化物含量的变化情况, 与渗出液离子浓度变化数据相结合可更好的解释黄土、生物炭改良黄土试样与 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 污染液相互作用的内在机理。

图 7 为两组试样负载 Pb^{2+} 前后 XRF 的变化情况, 添加 10% 生物炭于黄土中检测到 CaO 的占比明显升高, 主要原因是高温热解植物生物炭中含有大量碱性阳离子^[22], 同时检测到了磷氧化物的存在, 主要因为生物炭中含有部分碳酸盐、磷酸盐矿物, 这一结果与 XRD 试验中检测到磷酸盐矿物峰值的存在的结果相互对应。

对于黄土试样负载 Pb^{2+} 前后 CaO , SiO_2 含量明显降低, 揭示了黄土吸附 Pb^{2+} 主要是黄土中的方解石、石英矿物对 Pb^{2+} 的化学作用; 对于生物炭改良黄土试样负载 Pb^{2+} 前、后磷的氧化物消失, 进一步证了生物炭中的磷酸盐矿物对 Pb^{2+} 起主要作用; 对比两组试样负载 Pb^{2+} 后氧化物的占比情况, 生物炭改良黄土试样中 PbO 的占比达到 20% 之多, 远高于黄土试样, 说明生物炭改良黄土试样对 Pb^{2+} 的吸附阻滞表现整体上高于黄土试样, 与宏观渗流试验生物炭改良黄土试样渗出液 Pb^{2+} 浓度明显低于黄土试样这一结果相一致。

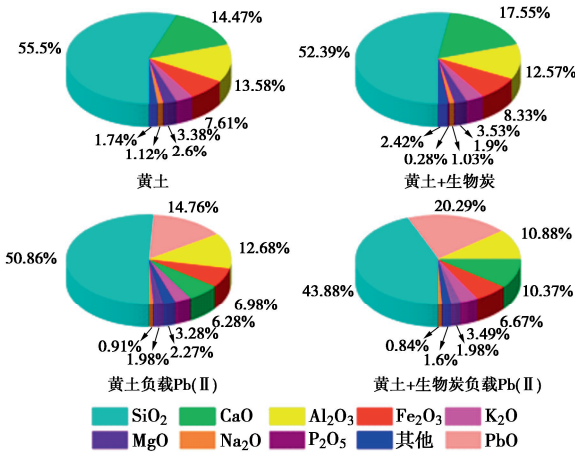


图 7 渗透试验前后 XRF 试验测试结果

Fig. 7 XRF test results before and after seepage tests

3.4 扫描电镜和能谱分析

图 8 (a) 为黄土吸附 Pb^{2+} 前扫描电镜, 黄土表面相对光滑、密实, 可看到较大的颗粒主要由方解石、长石、石英等矿物组成。

图 8 (b) 可看出吸附 Pb^{2+} 后黄土表面粗糙, 主要是 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 水解产生酸性环境对黄土表面产生腐蚀, 且石英矿物与 Pb^{2+} 的相互作用发生水解, 表面结构也会遭受破坏^[20-21]; 同时可观察到大量的网状聚集体沉积并附着于黄土表面, 大部分黄土颗粒被所包裹, 这些网状、柱状结构主要是黄土中方解石矿物与 Pb^{2+} 的

界面沉淀产生大量白铅矿^[19,21]。

图 8 (e), (f) 为黄土吸附 Pb^{2+} 前后典型元素分布, 负载 Pb^{2+} 后在黄土颗粒表面检测到大量的 Pb 元素且 Ca 元素明显降低, 因为是方解石矿物与 Pb^{2+} 发生界面沉淀作用产生 $PbCO_3$ 同时置换出大量的 Ca^{2+} 随渗出水流出。图 8 (c) 为生物炭改良黄土电镜图片, 颗粒细小的多孔生物炭附着于黄土颗粒表面, 部分生物炭嵌入黄土大中孔隙中。与黄土试样对比生物炭改良黄土试样吸附 Pb^{2+} 后白铅矿主要分布在黄土颗粒表面如图 8 (d) 所示, 且含量明显少于黄土试样。主要原因是生物炭添加黄土对吸附 Pb^{2+} 起主要作用, 生物炭表面孔隙丰富, Pb^{2+} 可通过扩散到生物炭孔隙中被吸附; 生物炭也可通过官能团络合作用吸附大量的 Pb^{2+} , 此外表面带有大量负电荷的生物炭也可通过静电作用吸附大量 Pb^{2+} ; 生物炭的添加缓解了黄土中方解石等矿物对 Pb^{2+} 的界面沉淀作用, 使得生物炭改良黄土试样中黄土颗粒表面附着相对较少的白铅矿, 黄土颗粒和污染液 $Pb(NO_3)_2$ 还有充分的接触面积, 进而延长方解石等碳酸盐矿物对 Pb^{2+} 的吸附阻滞时长。

图 8 (g), (h) 为生物炭改良黄土吸附 Pb^{2+} 前后典型元素分布, 负载 Pb^{2+} 后多孔生物炭表面检测到大量的 Pb 元素, 黄土颗粒表面分布 Pb 元素分布较少, 这也证实了生物炭可优先于黄土吸附 Pb^{2+} ; 与黄土试样对比发现生物炭改良黄土试样吸附 Pb^{2+} 后能谱图中 Pb 元素的峰值明显升高, 进一步证实了生物炭改良黄土试样对 Pb^{2+} 的吸附总量明显高于黄土试样, 这一结果与 XRF 试验中生物炭改良黄土试样检测到较高铅的氧化物保持一致。

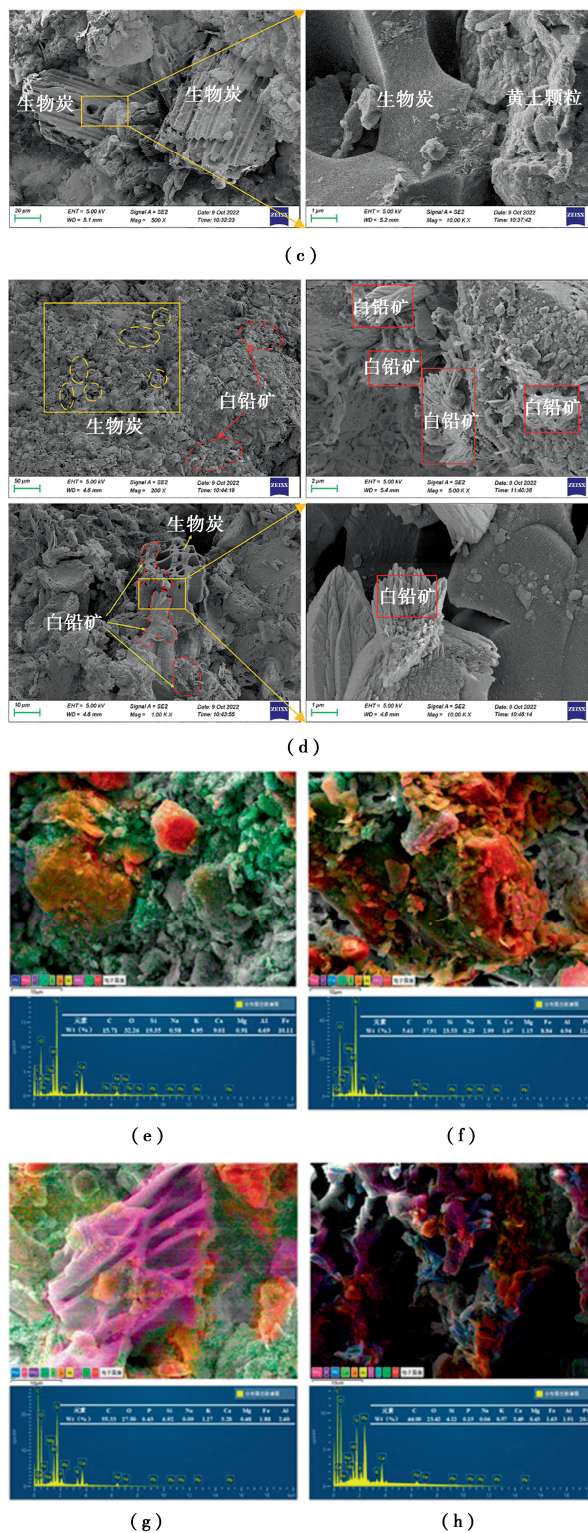
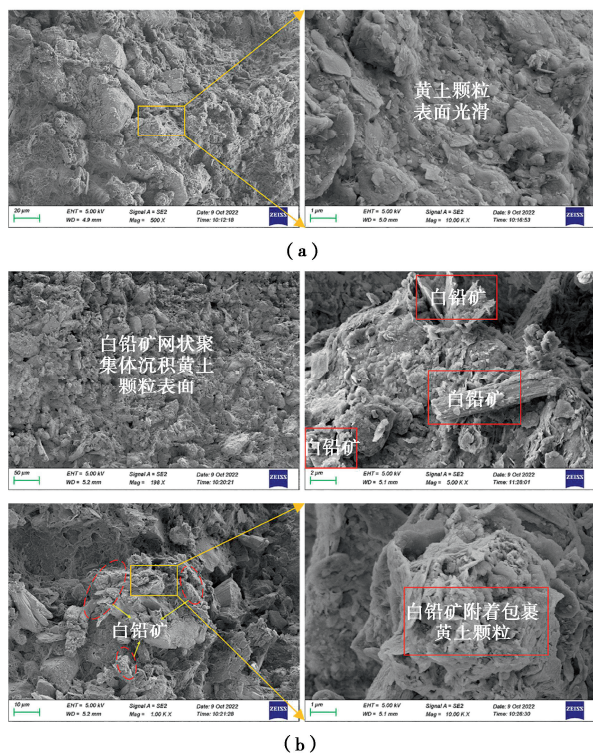


图 8 黄土和生物炭改良黄土吸附前后电镜能谱图

Fig. 8 Electron microscopic energy spectra of loess and biochar-amended loess before and after adsorption

4 改良黄土与重金属 Pb^{2+} 相互作用

生物炭、黄土、重金属 Pb^{2+} 三者相互作用较为复杂, 生物炭添加黄土中可直接和间接影响黄土对 Pb^{2+} 化学作用^[37]。

生物炭颗粒细小、孔隙丰富、比表面积大, 一部

分可附着于黄土颗粒表面，另一部分可填充黄土大中空隙里，生物炭稳定依附在黄土颗粒表面，减少在溶液中的团聚效应，显著增加吸附 Pb^{2+} 的点位；本试验所用生物炭为碱性可充分调节黄土孔隙液 pH，在碱性环境下 Pb^{2+} 更容易生成沉淀^[38]；生物炭中含有大量的碱性阳离子，很大程度提高了改良黄土试样孔隙液中阳离子交换量^[39]。当重金属 Pb^{2+} 进入土体时，黄土表面附着的生物炭可优先与 Pb^{2+} 发生反应，生物炭比表面积大带有更多的负电荷，可通过静电吸附与 Pb^{2+} 结合；表面含有富含氧官能团的生物炭可通过络合作用吸附大量的 Pb^{2+} ；生物炭中还含有碳酸盐和磷酸盐等矿物，可与 Pb^{2+} 发生反应生成铅的碳酸盐、磷酸盐沉淀；生物炭吸附重金属 Pb^{2+} 的机理可由图 9 表示。

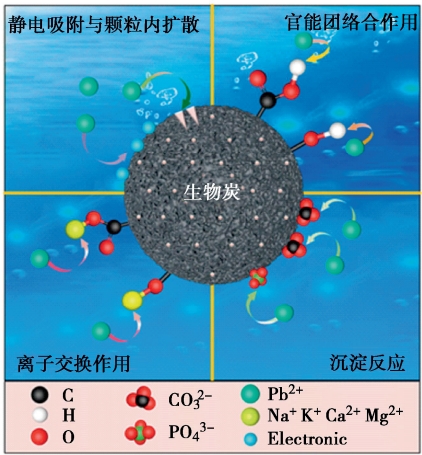


图 9 生物炭吸附 Pb^{2+} 有关交互作用

Fig. 9 Schematic illustration of interaction between biochar and Pb^{2+}

随着 Pb^{2+} 的不断渗入试样，生物炭对 Pb^{2+} 化学作用逐渐减弱，黄土中的方解石、石英矿物对 Pb^{2+} 的化学作用逐渐增强，方解石可与 Pb^{2+} 发生反应生成 PbCO_3 沉淀，石英可通过表面配位反应吸附 Pb^{2+} 。生物炭改良黄土与 Pb^{2+} 相互作用机理图可由图 10 表示。

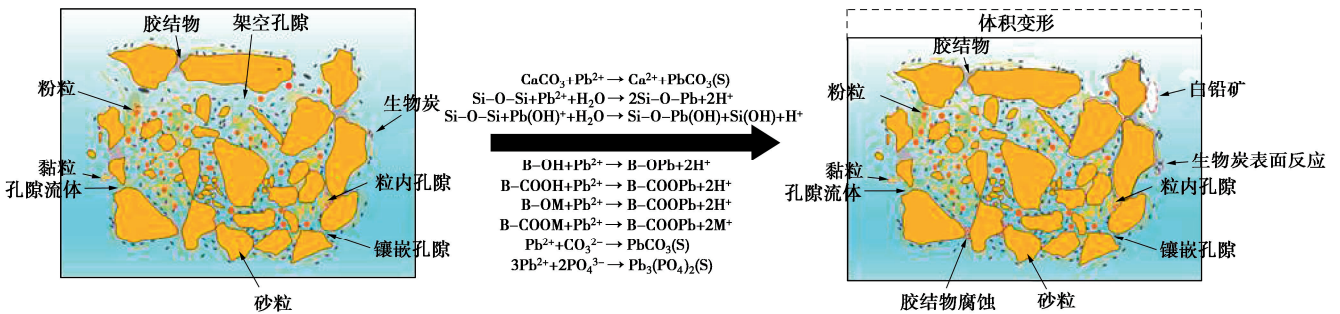


图 10 生物炭改良黄土对 Pb^{2+} 化学作用机理

Fig. 10 Chemical mechanism in adsorption of Pb^{2+} by biochar-amended loess

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液在渗透过程中提供了 H^+ ，由于 H^+ 的腐蚀，颗粒间的胶结作用受到破坏引起试样的体积变形。由于生物炭对 Pb^{2+} 具有优越的吸附特性，可大幅度延长了改良黄土试样对重金属 Pb^{2+} 的吸附阻滞时长，整体上提高了对 Pb^{2+} 的吸附性能。生物炭改良黄土不仅提高了吸附容量还延长了阻滞时长，后续作为垃圾填埋场的防污屏障，可有效阻滞填埋场内渗滤液中重金属的外泄以降低污染环境的风险，同时还可以增加填埋场防污屏障的服役时长^[40]。

5 结 论

对于黄土、生物炭改良黄土试样，通过渗透试验并结合 XRD，FTIR 等试验揭示生物炭改良黄土试样吸附阻滞 Pb^{2+} 机理，得出 3 点结论。

(1) 黄土试样对 Pb^{2+} 的吸附作用主要是其中的方解石矿物与 Pb^{2+} 的反应生成白铅矿沉淀，和石英矿物可通过表面配位反应吸附部分 Pb^{2+} ，同时黄土中的黏土矿物也可通过离子交换吸附部分 Pb^{2+} 。黄土试样在渗透试验前期对 Pb^{2+} 的具有较强的吸附性，但由于在渗透吸附过程中白铅矿的不断产生，大幅度降低了黄土对 Pb^{2+} 的吸附阻滞性能，使得其在试验后期对 Pb^{2+} 的去除效率仅为 50%。

(2) 生物炭颗粒细小、孔隙丰富、比表面积大，可附着于黄土颗粒表面，明显增加了吸附 Pb^{2+} 点位；同时生物炭表面含有大量的官能团、碱性阳离子、表面带有较多负电荷。表面官能团可通过络合作用吸附 Pb^{2+} ，生物炭中的碱性阳离子可与 Pb^{2+} 发生交换，表面负电荷与 Pb^{2+} 会发生静电吸附。

(3) 颗粒细小的生物炭可通过多种作用优先吸附 Pb^{2+} ，在渗透试验前期较大幅度缓和了黄土对 Pb^{2+} 的化学作用，延长了黄土中方解石等矿物对 Pb^{2+} 的吸附阻滞时长。生物炭改良黄土材料在渗透试验后期对 Pb^{2+} 仍表现出良好的吸附性能，该试验结果对中国黄土地区长期阻隔重金属防污屏障的选取有指导意义。

参考文献:

- [1] 张金利, 张林林. 重金属 Pb(II)在黏土上吸附特性研究[J]. 岩土工程学报, 2012, **34**(9): 1584-1589. (ZHANG Jinli, ZHANG Linlin. Adsorption behaviors of heavy metal Pb(II) on clay[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2012, **34**(9): 1584-1589. (in Chinese))
- [2] 国家统计局, 生态环境部. 中国环境统计年鉴-2021[M]. 北京: 中国统计出版社, 2021. (National Bureau of Statistics, Ministry of Ecology and Environment. China Statistical Yearbook on Environment[M]. Beijing: China Statistics Press, 2021. (in Chinese))
- [3] 韩智勇, 许模, 刘国, 等. 生活垃圾填埋场地下水污染物识别与质量评价[J]. 中国环境科学, 2015, **35**(9): 2843-2852. (HAN Zhiyong, XU Mo, LIU Guo, et al. Pollutant identification and quality assessment of groundwater near municipal solid waste landfills in China[J]. China Environmental Science, 2015, **35**(9): 2843-2852. (in Chinese))
- [4] 胡馨然, 杨斌, 韩智勇, 等. 中国正规、非正规生活垃圾填埋场地下水中典型污染指标特性比较分析[J]. 环境科学学报, 2019, **39**(9): 3025-3038. (HU Xinran, YANG Bin, HAN Zhiyong, et al. Comparison of the characteristics of typical pollutants in the groundwater between sanitary and non-sanitary landfills in China[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, **39**(9): 3025-3038. (in Chinese))
- [5] TRABELSI I, SELLAMI I, DHIFALLAH T, et al. Coupling of anoxic and aerobic biological treatment of landfill leachate[J]. Desalination, 2009, **246**(1/2/3): 506-513.
- [6] 徐颖, 马艺铭, 张溪, 等. 某生活垃圾填埋场周边地下水饮水途径健康风险评价[J]. 生态环境学报, 2021, **30**(3): 558-568. (XU Ying, MA Yiming, ZHANG Xi, et al. Health risk assessment of groundwater drinking pathway around A municipal solid waste landfill[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2021, **30**(3): 558-568. (in Chinese))
- [7] SRIVASTAVA V C, MALL I D, MISHRA I M. Equilibrium modelling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash[J]. Chemical Engineering Journal, 2006, **117**(1): 79-91.
- [8] GHASSABZADEH H, TORAB-MOSTAEDI M, MOHADDESPOUR A, et al. Characterizations of Co(II) and Pb(II) removal process from aqueous solutions using expanded perlite[J]. Desalination, 2010, **261**(1/2): 73-79.
- [9] ZHANG C T, ZHANG Z M, ZHANG L J, et al. Evolution of the functionalities and structures of biochar in pyrolysis of poplar in a wide temperature range[J]. Bioresource Technology, 2020, **304**: 123002.
- [10] KOMKIENE J, BALTRENAITE E. Biochar as adsorbent for removal of heavy metal ions[Cadmium(II), Copper(II), Lead(II), Zinc(II)] from aqueous phase[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2016, **13**(2): 471-482.
- [11] GHOLIZADEH M, HU X. Removal of heavy metals from soil with biochar composite: a critical review of the mechanism[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, **9**(5): 105830.
- [12] 土的工程分类标准: GB/T 50123—2019[S]. 北京: 中国计划出版社, 2019. (Standard for Engineering Classification of Soil: GB/T 50123—2019[S]. Beijing: China Planning Press, (in Chinese))
- [13] 沈胜强. 土-聚合物改良膨润土竖向屏障对重金属污染物阻隔性能的研究[D]. 南京: 东南大学, 2019. (SHEN Shengqiang. Study on the Barrier Performance of Soil-Polymer Modified Bentonite Vertical Barrier to Heavy Metal Pollutants[D]. Nanjing: Southeast University, 2019. (in Chinese))
- [14] DU Y J, FAN R D, REDDY K R, et al. Impacts of presence of lead contamination in clayey soil-calcium bentonite cutoff wall backfills[J]. Applied Clay Science, 2015, **108**: 111-122.
- [15] ZHAO B W, XU R Z, MA F F, et al. Effects of biochars derived from chicken manure and rape straw on speciation and phytoavailability of Cd to maize in artificially contaminated loess soil[J]. Journal of Environmental Management, 2016, **184**: 569-574.
- [16] 王璐. 生物炭的制备、表征及其对黄土吸附 Cd(II) Zn(II) 的影响及机制[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2016. (WANG Lu. Preparation and Characterization of Biochar and its Effect on Adsorption of Cd(II) and Zn(II) on Loess and its Mechanism[D]. Lanzhou: Lanzhou Jiatong University, 2016. (in Chinese))
- [17] GILES C H, SMITH D, HUITSON A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1974, **47**(3): 755-765.
- [18] XU P P, ZHANG Q Y, QIAN H, et al. Exploring the geochemical mechanism for the saturated permeability change of remolded loess[J]. Engineering Geology, 2021, **284**: 105927.
- [19] WANG Y Z, CHEN Y M, XIE H J, et al. Lead adsorption and transport in loess-amended soil-bentonite cut-off wall[J]. Engineering Geology, 2016, **215**: 69-80.
- [20] LI Z Z, TANG X W, CHEN Y M, et al. Sorption behavior and mechanism of Pb(II) on Chinese loess[J]. Journal of Environmental Engineering, 2009, **135**(1): 58-67.
- [21] 陈云敏, 王誉泽, 谢海建, 等. 黄土-粉土混合土对 Pb(II)

- 的静平衡和动态吸附特性[J]. 岩土工程学报, 2014, **36**(7): 1185-1194. (CHEN Yunmin, WANG Yuze, XIE Haijian, et al. Adsorption characteristics of loess-modified natural silt towards Pb(II): equilibrium and kinetic tests[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2014, **36**(7): 1185-1194. (in Chinese))
- [22] MENG J, TAO M M, WANG L L, et al. Changes in heavy metal bioavailability and speciation from a Pb-Zn mining soil amended with biochars from co-pyrolysis of rice straw and swine manure[J]. Science of the Total Environment, 2018, **633**: 300-307.
- [23] GHOLIZADEH M, HU X. Removal of heavy metals from soil with biochar composite: a critical review of the mechanism[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, **9**(5): 105830.
- [24] 王翔, 顾凯, 张玉萍, 等. 生物炭对不同土体干缩开裂特性的影响及其机理研究[J]. 岩土工程学报, 2023, **45**(4): 876-882. (WANG Xiang, GU Kai, ZHANG Yuping, et al. Effects of biochar on desiccation cracking characteristics of different soils and their mechanism[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2023, **45**(4): 876-882. (in Chinese))
- [25] WANG L, WANG Y J, MA F, et al. Mechanisms and reutilization of modified biochar used for removal of heavy metals from wastewater: a review[J]. Science of the Total Environment, 2019, **668**: 1298-1309.
- [26] LI Y L, YU H, LIU L N, et al. Application of co-pyrolysis biochar for the adsorption and immobilization of heavy metals in contaminated environmental substrates[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, **420**: 126655.
- [27] AHMAD Z, GAO B, MOSA A, et al. Removal of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by biochars derived from potassium-rich biomass[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, **180**: 437-449.
- [28] HE L Z, ZHONG H, LIU G X, et al. Remediation of heavy metal contaminated soils by biochar: mechanisms, potential risks and applications in China[J]. Environmental Pollution, 2019, **252**: 846-855.
- [29] 吴宏海, 吴大清, 彭金莲. 重金属离子与石英表面反应的实验研究[J]. 地球化学, 1998, **27**(6): 523-531. (WU Honghai, WU Daqing, PENG Jinlian. Experimental study on surface reactions of heavy metal ions with quartz[J]. Geochimica, 1998, **27**(6): 523-531. (in Chinese))
- [30] 姚倩婷. 磷酸钙材料的电子结构、生物活性及荧光特性研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2020. (YAO Qianting. Study on Electronic Structure, Biological Activity and Fluorescence Characteristics of Calcium Phosphate Materials[D]. Suzhou: Soochow University, 2020. (in Chinese))
- [31] 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 Haoming, HU Yishu, LI Zhen. Mechanism of heavy metal adsorption by phosphorus solubilising microorganism-modified biochar[J]. China Environmental Science, 2021, **41**(2): 684-692. (in Chinese))
- [32] LI R H, LIANG W, WANG J J, et al. Facilitative capture of As(V), Pb(II) and methylene blue from aqueous solutions with MgO hybrid sponge-like carbonaceous composite derived from sugarcane leafy trash[J]. Journal of Environmental Management, 2018, **212**: 77-87.
- [33] 马锋锋, 赵保卫, 刁静茹. 小麦秸秆生物炭对水中 Cd~(2+) 的吸附特性研究[J]. 中国环境科学, 2017, **37**(2): 551-559. (MA Fengfeng, ZHAO Baowei, DIAO Jingru. Studies on the adsorption characteristics of wheat straw biochar on Cd~(2+) in water[J]. China Environmental Science, 2017, **37**(2): 551-559. (in Chinese)).
- [34] LIU Z G, ZHANG F S. Removal of copper (II) and phenol from aqueous solution using porous carbons derived from hydrothermal chars[J]. Desalination, 2011, **267**(1): 101-106.
- [35] YIN W Q, DAI D, HOU J H, et al. Hierarchical porous biochar-based functional materials derived from biowaste for Pb(II) removal[J]. Applied Surface Science, 2019, **465**: 297-302.
- [36] THEO KLOPROGGE J. Infrared and Raman spectroscopy of minerals and inorganic materials[M]// Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry. Amsterdam: Elsevier, 2017: 267-281.
- [37] HE L Z, ZHONG H, LIU G X, et al. Remediation of heavy metal contaminated soils by biochar: mechanisms, potential risks and applications in China[J]. Environmental Pollution, 2019, **252**: 846-855.
- [38] DAI Z M, ZHANG X J, TANG C, et al. Potential role of biochars in decreasing soil acidification: A critical review[J]. Science of the Total Environment, 2017, **581**: 601-611.
- [39] MA L, XU R K, JIANG J. Adsorption and desorption of Cu(II) and Pb(II) in paddy soils cultivated for various years in the subtropical China[J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, **22**(5): 689-695.
- [40] WEN S J, CHENG W C, LI D F, et al. Immobilizing lead using loess and nanoscale zerovalent iron (nZVI)-amended loess: insights from macroscopic and microscopic tests[J]. Environmental Technology & Innovation, 2023, **31**: 103228.