

土壤重金属浸出实验模拟与模型拟合研究进展

——从动力学机制到水文地球化学耦合模型

刘志川

桂林理工大学地球科学学院, 广西 桂林

收稿日期: 2026年5月7日; 录用日期: 2026年6月15日; 发布日期: 2026年6月24日

摘要

土壤重金属污染的环境风险管控与修复, 需精准量化重金属在土壤中的浸出迁移行为, 现有研究在实验方法标准化、多过程耦合模型构建及实验室向现场推理方面仍存在瓶颈。梳理了批次浸出、柱浸、连续流动浸出等实验方法体系, 剖析了重金属浸出的动力学机制、非饱和土壤水动力学传输方程与水地球化学耦合模型的理论框架, 对比了不同模型的适用边界与性能局限。pH、液固比是调控重金属浸出行为的核心环境参数, 伪二级动力学模型能够较好描述化学吸附主导的浸出过程, HP1、PHREEQC等耦合模型在多组分反应迁移模拟中具显著优势, 机器学习与物理模型的融合为复杂场景下的浸出预测提供了新的技术路径。研究成果可为土壤重金属浸出行为的精准模拟、污染风险评估与修复方案优化提供系统的理论支撑与方法参考。

关键词

土壤重金属, 浸出动力学, 反应迁移模型, 水地球化学耦合, 数值模拟

Advances in Experimental Simulation and Model Fitting of Soil Heavy Metal Leaching

—From Kinetic Mechanisms to Hydrogeochemical Coupling Models

Zhichuan Liu

College of Earth Sciences, Guilin University of Technology, Guilin Guangxi

Received: May 7, 2026; accepted: June 15, 2026; published: June 24, 2026

Abstract

The environmental risk management and remediation of soil heavy metal contamination require

accurate quantification of the leaching and transport behavior of heavy metals in soils. Current research still faces bottlenecks in the standardization of experimental methods, the construction of multi-process coupled models, and the extrapolation from laboratory to field conditions. This paper reviews experimental method systems including batch leaching, column leaching, and continuous-flow leaching, analyzes the kinetic mechanisms of heavy metal leaching, the theoretical framework of unsaturated soil water dynamics and transport equations and coupled hydrogeochemical models, and compares the applicability boundaries and performance limitations of different models. pH and liquid-to-solid ratio are key environmental parameters regulating the leaching behavior of heavy metals. The pseudo-second-order kinetic model can effectively describe the leaching process dominated by chemisorption. Coupled models such as HP1 and PHREEQC exhibit significant advantages in multicomponent reactive transport simulation. The integration of machine learning with physical models provides a new technical pathway for leaching prediction under complex scenarios. The findings can provide systematic theoretical support and methodological reference for the precise simulation of soil heavy metal leaching behavior, contamination risk assessment, and optimization of remediation strategies.

Keywords

Soil Heavy Metals, Leaching Kinetics, Reactive Transport Model, Hydrogeochemical Coupling, Numerical Simulation

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

其意在刻画重金属的浸出动力学特征、定量模拟其在土壤剖面中的迁移行为，是污染场地风险评估与修复技术研发的核心前提。

国内外学者围绕土壤重金属浸出实验方法、动力学模型构建、溶质运移数值模拟开展了大量研究，形成了以批次浸出、柱浸为核心的实验体系，建立了从经验动力学模型到多物理场耦合数值模型的模拟方法。现有研究多聚焦于单一实验方法的优化或特定模型的应用，缺乏对“实验体系-动力学机制-多场耦合模型”的系统性关联分析，实验设计关键参数与模型输入参数的标准化衔接不足，实验室尺度获取的参数向实际场地尺度外推的瓶颈尚未得到系统梳理[1]。现有研究对模型验证与不确定性量化的规范性不足，导致不同研究结果的可比性与可重复性较差。

本研究系统整合土壤重金属浸出的实验方法体系、动力学机制、水动力学与水地球化学耦合模拟技术，厘清不同方法与模型的适用边界与性能局限，构建模型验证与不确定性量化的完整分析框架，期为土壤重金属污染风险精准管控与修复技术优化提供理论支撑与方法参考。

2. 土壤重金属浸出实验方法体系与关键参数调控

2.1. 主流浸出实验方法的原理与适用边界

浸出实验是获取重金属浸出特征参数、揭示其迁移转化机制的基础手段，不同实验方法的原理与适用场景存在显著差异。如针对酸性矿山排水(AMD)影响下的农田土壤，初始筛查应选用 pH 静态批次浸出实验，以识别 Zn、Pb 的溶解特征；动态迁移模拟应采用柱浸实验，模拟酸雨或灌溉水持续淋溶，获取其淋溶曲线及突破曲线；连续流动浸出实验用于量化慢速释放过程。

2.1.1. 批次浸出实验

批次浸出是目前应用最广泛的标准化实验方法，实操图如图 1 左浸出实验图，核心原理是将土壤样品与浸提剂按预设液固比混合，恒温振荡后分离固液两相，测定液相重金属浓度[2]。该方法分为单批次与连续批次两类，单批次适用于重金属可浸出性的快速筛查，连续批次可通过多次更换浸提剂模拟长期淋溶过程[3]。批次浸出的标准化程度高，操作简便，但其静态反应体系无法还原场地中的动态水流条件，有限的固液接触时间难以充分反映重金属的慢速释放过程，导致实验结果与实际场地行为存在偏差。

2.1.2. 柱浸实验

柱浸实验通过垂直填充的土壤柱模拟土壤剖面中的重金属纵向迁移过程，实操图如图 1 右柱状浸出实验图，浸提剂以恒定流速通过土壤柱，通过收集不同时间的流出液获取重金属淋溶曲线与突破曲线[4]。该方法可还原土壤中的水动力条件，获取时间序列的动力学数据，其结果更接近实际场地的重金属迁移特征，是矿山污染土壤产酸潜力与金属释放动力学评估的核心方法[5]。柱浸实验的装置复杂，操作技术要求高，实验周期可达数天至数周，土壤柱填充过程易破坏土壤原生结构，边界效应也会对结果准确性产生影响。

2.1.3. 连续流动浸出实验

连续流动浸出实验通过搅拌流系统实现浸提剂的连续输入与浸出液的连续输出，维持固液界面的动态平衡，可获取高时间分辨率的浸出数据，精准捕捉重金属释放的精细动力学过程。该方法可维持恒定的溶液组成与 pH 条件，适用于吸附 - 解吸动态平衡的机制研究，基于该方法发展的 WHAM 7 多组分动力学模型，可有效刻画野外污染土壤中 Cd、Cu、Zn、Pb 的释放特征[6]。该方法对设备与流体动力学参数控制的精度要求较高，操作流程相对复杂。

2.1.4. pH 静态浸出实验

pH 静态浸出实验通过缓冲溶液或酸碱滴定维持恒定的 pH 条件，系统研究酸碱度对重金属浸出行为的影响。pH 是控制重金属溶解度、化学形态分布与吸附 - 解吸平衡的核心因素，多数重金属在酸性条件下(pH < 5)浸出浓度显著升高，中性至弱碱性条件下(pH 6~8)通过沉淀与吸附作用被固定，强碱性条件下(pH > 9) Zn、Pb 等两性金属可形成可溶性络合物而重新溶解[7]。该方法是评估土壤酸化风险、碱性改良剂固定效果的核心手段，实验过程中土壤组分的溶解可能改变溶液组成[8]，需通过精密设备维持 pH 条件的稳定。



Figure 1. Left: Laboratory batch leaching experiment; Right: Laboratory column leaching experiment

图 1. 左：实验室浸出实验图；右：实验室柱浸实验图

2.2. 浸出实验设计的关键参数影响机制

实验参数的设置直接决定浸出实验结果的可靠性与适用性，核心参数的影响机制如下：

2.2.1. 液固比

液固比直接影响重金属的浸出浓度与浸出率，不同液固比对应不同的环境稀释场景。液固比 < 5 时，浸出液浓度高，易达到局部饱和，适用于重金属最大浸出潜力的评估；液固比 5~20 为标准浸出毒性测试的常用范围，浓度适中，释放过程渐进；液固比 > 20 时，浸出浓度较低，可模拟长期持续淋溶过程，适用于重金属总释放量的评估[9]。低液固比易因饱和效应低估总浸出量，高液固比可更全面反映长期释放潜力，但实验周期与样品处理量显著增加。

2.2.2. pH 值

pH 通过多重机制调控重金属浸出行为：控制重金属氢氧化物的溶解度，多数重金属在近中性 pH 条件下溶解度最低；改变土壤胶体表面电荷，影响对重金属离子的静电吸附作用；H⁺与重金属离子竞争吸附位点，低 pH 条件下竞争作用加剧，重金属吸附量降低、浸出量升高；调控重金属的氧化还原状态与络合形态，改变其迁移能力。动态水流条件下，土壤慢速碳化动力学等过程会导致 pH 的轴向分布与批次平衡结果存在显著差异[10]，增加了 pH 影响机制的复杂性。

2.2.3. 离子强度

离子强度通过改变重金属离子活度系数、竞争吸附作用与胶体双电层结构影响浸出行为。高离子强度条件下，重金属离子活度系数降低，Na⁺、Ca²⁺等常量阳离子与重金属离子竞争吸附位点，电解质压缩胶体双电层，降低静电吸附作用，Cl⁻、SO₄²⁻等阴离子可与重金属形成可溶性络合物，最终增加重金属的浸出量与迁移性[11]。实验中常采用 CaCl₂、NaNO₃ 等电解质溶液调节离子强度，模拟不同盐度的环境。

2.2.4. 反应时间

反应时间决定浸出过程涵盖的动力学阶段，重金属释放包含多时间尺度的反应过程：<24 h 的快速释放阶段，以表面吸附态、可交换态金属的脱附为主；1~7 d 的中速释放阶段，以碳酸盐结合态、无定形铁锰氧化物结合态金属的溶解为主；>7 d 的慢速释放阶段，以晶质氧化物结合态、有机结合态金属的释放为主[12]。野外污染土壤中的重金属因长期老化效应，释放速率显著低于实验室新鲜加标土壤，实验时间尺度的设计需匹配实际环境过程的时间跨度。

2.3. 重金属形态分析与浸出行为的关联

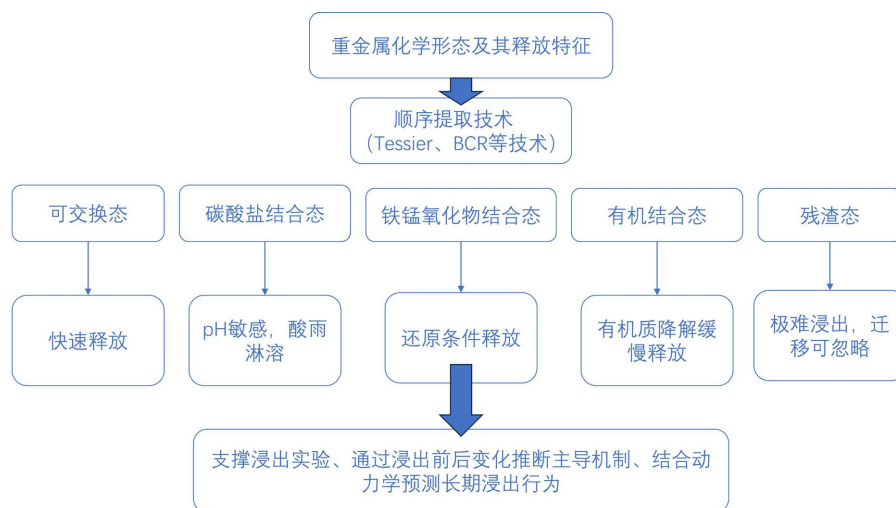


Figure 2. Schematic diagram of chemical speciation and leaching behavior of heavy metals
图 2. 重金属化学形态及浸出行为示意图

重金属的化学形态直接决定其环境活性与浸出潜力，选择性顺序提取技术是重金属形态分析的核心手段，常用方案包括 Tessier 法、BCR 三步法及其改进版本，可将重金属分为可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态与残渣态[13]。

不同形态重金属的浸出特征存在显著差异：可交换态对环境条件变化最敏感，在浸出过程中快速释放；碳酸盐结合态对 pH 变化高度敏感，是酸雨淋溶条件下重金属释放的主要来源；铁锰氧化物结合态的浸出行为受氧化还原电位控制，还原条件下易被释放；有机结合态在有机质降解过程中缓慢释放；残渣态存在于矿物晶格中，常规环境条件下浸出难度极大，迁移性可忽略[14]。

顺序提取技术可为浸出实验设计提供理论支撑，通过浸出前后重金属形态含量的变化，可推断浸出过程的主导机制，结合形态转化的动力学特征，可实现对重金属长期浸出行为的预测[15]。顺序提取结果与地球化学模型预测对 Cu 的形态分析一致性较好，对 Cd、Zn、Pb 的分析结果因吸附现象与方法局限存在差异，需结合其他表征手段对结果进行验证，其分析关系如图 2 所示。

2.4. 小结分析

上述各实验构成了从预评估到机制探究的完整方法系统。但当前研究中存在矛盾，高标准化、高通量的批次实验的采用，其静态、封闭体系忽略实际场地中可能出现的非平衡水流及优先流效应，导致对重金属浸出率的判断失误；虽柱浸实验更接近现场，但土壤柱的填装过程破坏了其原生结构，使得实验室获取的动力学参数外推至现场时，忽略了孔隙流和弥散现象。其核心问题在于：如何建立从实验室扰动土到野外原状土的尺度转换，如何量化土壤结构扰动对浸出动力学参数的影响。

3. 重金属浸出动力学机制与数学模型

3.1. 经典动力学模型的数学框架与适用条件

动力学模型是揭示重金属浸出控制机制、定量描述浸出速率变化规律的核心工具，经典动力学模型的核心特征与适用范围见表 1。

Table 1. Comparison of classical kinetic models for soil heavy metal leaching

表 1. 土壤重金属浸出经典动力学模型对比

模型名称	数学表达式	核心假设	适用范围	局限性
伪一级动力学模型	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	浸出速率与溶液重金属浓度和平衡浓度的差值成正比，基于浓度梯度驱动	外扩散控制、快速初始阶段的浸出过程	忽略化学吸附机制，对慢速反应过程拟合效果差
伪二级动力学模型	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)^2$	浸出速率与吸附剂表面活性位点的平方成正比，基于化学吸附机制	化学吸附主导的浸出过程，是目前应用最广泛的动力学模型[16]	假设单一位点类型，难以描述非均相表面的复杂反应
Elovich 方程	$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t}$	非均相表面的吸附/解吸过程，速率随表面覆盖度增加而降低	土壤有机质、铁铝氧化物等非均相表面的浸出动力学[17]	经验性较强，缺乏明确的物理化学机制
内扩散模型	$q_t = k_{id}t^{\frac{1}{2}} + C$	颗粒内扩散是浸出过程的速率控制步骤，基于 Fick 扩散定律	致密土壤、大颗粒体系的多孔介质浸出过程	忽略化学反应的影响，难以描述多机制协同控制的过程

注： q_t 为 t 时刻的浸出量， q_e 为平衡浸出量， k_1 、 k_2 分别为伪一级、伪二级速率常数， α 为初始吸附速率常数， β 为表面覆盖度相关常数， k_{id} 为内扩散速率常数， C 为边界层厚度相关常数。

现有研究多直接套用多种动力学模型进行数据拟合，以拟合优度作为模型选择的唯一标准，忽略了对浸出过程控制机制的先验判断，易导致模型拟合优度与物理意义脱节。模型选择需基于浸出曲线特征

与反应体系的物理化学性质，匹配对应的控制机制，确保模型参数具备可解释性。

3.2. 多组分动力学模型的集成框架

实际污染土壤中，重金属与多种土壤组分存在非线性结合行为，单一组分动力学模型难以精准描述其复杂的浸出过程，多组分动力学模型基于组分加和性原理，将重金属总浸出速率表示为与不同土壤组分反应速率之和，核心表达式为：

$$\frac{d[M]_{total}}{dt} = \sum_{i=1}^n \frac{d[M]_i}{dt}$$

式中， $[M]_{total}$ 为重金属总浓度， $[M]_i$ 为与第 i 种土壤组分结合的重金属浓度。

WHAM 7 集成模型是多组分动力学模型的典型代表，将 Windermere Humic Aqueous Model 化学形态模型整合至动力学框架中，通过组分加和方法，同时计算重金属与土壤有机质、铁/铝(氢)氧化物、溶解有机质等所有土壤结合位点的动力学反应[18]。模型计算结果表明，土壤有机质主导控制 Cd、Cu、Zn 的释放行为，铁氧化物对 Pb 的释放具有显著调控作用，土壤有机质中的双齿位点是控制重金属释放的核心结合位点。该模型可有效刻画野外污染土壤中重金属的释放动力学特征，解决了传统模型对老化污染土壤拟合效果差的问题[19]。

如对 AMD 农田土壤，伪二级动力学模型可拟合快速浸出阶段，但长达数周的慢速释放过程存在偏差。WHAM 7 多组分模型的应用揭示，土壤有机质控制了 Zn 的长期释放。

3.3. 动力学模型参数优化与控制机制识别

吸附/解吸速率常数的准确确定是动力学模型应用的核心，批式振荡吸附法、搅拌流法、柱浸实验是参数测定的主流实验方法，非线性最小二乘法是参数优化的常用手段，可通过最小化实验数据与模型预测值的残差平方和优化参数[20]，结合 PEST 等参数估计程序与地球化学模型的耦合，可进一步提升参数优化的精度。

速率常数受多重因素调控：土壤有机质含量、铁铝氧化物组成、粘土矿物类型决定重金属的结合强度与动力学行为；pH 值通过改变吸附-解吸平衡调控反应速率；共存阴阳离子通过竞争结合位点影响动力学过程；土壤老化效应会显著降低重金属的解吸速率，野外污染土壤的重金属释放速率普遍低于实验室加标土壤。模型参数需通过不同初始条件的实验进行交叉验证，结合参数敏感性分析识别关键控制参数，确保模型的预测能力。

3.4. 小结分析

上述各模型在试验中被大量应用，其核心局限在于拟合度高，但机制判断易出现误差，多种模型可能出现同一组数据拟合，但依赖 R^2 选择模型易导致误判。向机制模型过渡是当下方向，但也面临多重挑战：参数误差，土壤有机质、铁/铝氧化物等吸附相各有相关参数，野外土壤连续提取无法实现完全分离各相；非线性耦合， H^+ 、重金属离子等的竞争/协同吸附无法应用简单方程表达；时间尺度，实验室短期动力学实验无法匹配野外数年至数十年的老化效应。其核心问题在于：如何构建一个参数、机制均拟合的动力学模型，使其能匹配短期浸出数据又能预测长期释放行为。

4. 水动力学与水地球化学耦合模拟体系

4.1. 非饱和土壤水流与溶质传输的核心方程

土壤中重金属的迁移是水流驱动下的对流-弥散-反应耦合过程，非饱和土壤水流运动的核心控制

方程为 Richards 方程，其结合达西 - 白金汉定律与质量守恒原理，一维垂直方向的标准形式[21]为：

$$\frac{\partial \theta(h)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[K(h) \left(\frac{\partial h}{\partial z} + 1 \right) \right]$$

式中， $\theta(h)$ 为体积含水量， h 为压力水头， $K(h)$ 为非饱和水力传导率， z 为垂直坐标， t 为时间。该方程描述了水分在基质势梯度与重力势梯度共同驱动下的运动过程，土壤水力特性采用 VanGenuchten-Mualem 模型进行参数化。

重金属在土壤中的传输遵循对流 - 弥散 - 反应方程，综合考虑非稳态水流、对流 - 弥散传输与吸附 - 解吸反应的控制方程为：

$$\frac{\partial(\theta C)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta D \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \frac{\partial(qC)}{\partial z} - \rho_b \frac{\partial S}{\partial t}$$

式中， C 为液相重金属浓度， D 为水动力弥散系数， q 为水流通量， ρ_b 为土壤容重， S 为固相吸附态浓度。对于线性吸附过程，可引入阻滞因子 $R = 1 + \rho_b K_d / \theta$ ，反映吸附作用导致的污染物运移延迟效应[22]。

4.2. 主流水地球化学反应迁移模型的性能对比

水地球化学模型通过耦合流体动力学传输与复杂地球化学反应，实现对重金属迁移转化过程的定量模拟，主流模型的性能与适用场景见表 2。

Table 2. Comparison of mainstream hydrogeochemical models for soil heavy metal transport

表 2. 土壤重金属迁移主流水地球化学模型对比

模型名称	核心模块	核心优势	局限性	典型适用场景
PHREEQC	水化学平衡计算、反应迁移模拟	模块化结构，可处理溶解 - 沉淀、表面络合、氧化还原等复杂反应，可与 PEST 等参数优化工具耦合	一维反应迁移模拟能力有限，难以处理复杂几何形状的二维/三维问题	批次实验机理模拟、水化学形态计算、一维平衡反应迁移模拟[23]
HYDRUS-1D	变饱和水流模拟、溶质传输模拟	操作简便，数值求解稳定，内置多种吸附等温线模型，可模拟一维土壤剖面的重金属纵向迁移	地球化学反应处理能力有限，难以模拟复杂的多组分平衡/动力学反应	均质土壤剖面重金属迁移模拟、淋溶风险评估、修复效果预测
HP1	HYDRUS-1D 水流传输模块 + PHREEQC 地球化学模块	耦合水流、溶质传输与复杂地球化学反应，采用算子分裂法提升计算效率，可处理混合平衡/动力学反应	输入参数多且获取难度大，模型设置复杂，计算成本较高	多组分重金属反应迁移模拟、长期瞬态流条件下的迁移行为预测、场地尺度淋溶风险评估[24]
COMSOL Multiphysics	有限元求解器、多物理场耦合模块	几何适应性强，可实现流体流动、溶质传输、化学反应等多物理场的全耦合，支持二维/三维复杂模型构建	前处理与网格生成复杂，计算量大，对用户的理论基础要求高	复杂几何介质的多物理场耦合模拟、粘土衬垫防污性能评估、场地尺度三维迁移模拟[25]

模型选择需匹配研究目标与尺度：批次实验的机理探究优先选用 PHREEQC 与多表面模型；柱实验过程模拟优先选用 HP1 或耦合机制吸附模型的 HYDRUS-1D；场地尺度迁移预测与风险评估可选用 HP1 (一维剖面)或 COMSOL (二维/三维)模型。

4.3. 多表面模型的应用与参数化挑战

多表面模型是基于组分的预测性方法，将土壤视为多个独立吸附相组成的系统，总吸附量为各吸附相吸附贡献的加和，核心表达式为：

$$q_{total} = q_{SOM} + q_{Fe/AlOx} + q_{clay} + \dots$$

式中, q_{SOM} 为土壤有机质的吸附量, $q_{Fe/AlOx}$ 为铁/铝(氢)氧化物的吸附量, q_{clay} 为粘土矿物的吸附量。

多表面模型通常采用 NICA-Donnan 模型或 WHAM 描述土壤有机质的吸附行为, 采用 CD-MUSIC 模型或双电层模型描述铁/铝氧化物的吸附行为, 采用离子交换模型描述粘土矿物的吸附行为。该模型无需针对特定土壤进行参数拟合, 即可有效捕捉重金属浸出行为的 pH 依赖性, 识别控制迁移的主导吸附相, 具备较强的预测能力[26]。

多表面模型的应用受参数标准化问题的严重制约: 土壤有机质的反应性与结合位点密度存在高度空间异质性, 铁铝氧化物的结晶度与比表面积随土壤形成过程变化, 矿物-有机质复合体可掩蔽表面反应位点, 多种重金属与背景离子的竞争效应难以精准量化。采用化学提取法获取反应性指标、结合分子尺度表征技术验证模型假设、通过蒙特卡洛模拟量化参数不确定性, 是提升模型预测精度的核心策略。

4.4. 机器学习与物理模型的融合

传统物理模型在处理复杂多变的土壤环境、非线性相互作用与大规模数据时存在显著局限, 机器学习方法可有效捕捉浸出过程中的复杂非线性关系, 为重金属浸出预测提供了新路径。基于树结构的集成学习方法在浸出预测中表现出卓越性能, XGBoost 模型在重金属浸出率与浸出浓度预测中, 可靠性与准确性显著优于其他树基模型[27]。SHAP 分析等模型解释技术可量化各输入特征对预测结果的贡献, 识别影响重金属浸出行为的关键因素, 解决机器学习模型的“黑箱”问题[28]。

物理模型与机器学习的融合是该领域的前沿发展方向, 物理信息机器学习(PIML)是最具前景的融合策略, 其通过将物理定律与约束条件整合至机器学习模型的损失函数中, 增强模型的物理一致性与可解释性, 减少对训练数据的需求。融合策略包括特征级融合、模型级融合与决策级融合, 不同策略的技术特点与适用场景存在差异, 需根据研究目标与数据条件进行选择[29]。

4.5. 小结分析

其耦合模型能较好模拟均质、平衡等条件下的重金属迁移, 但在非均质、非平衡的复杂场地中的应用存在瓶颈: 参数获取与模型复杂度之间的困难, 多表面模型需要有机质官能团密度、铁氧化物比表面积等难以实测的参数, 导致高精度模型无法准确陈述; 生物地球化学过程的缺失: 现有模型多忽略微生物还原 Fe/Mn 氧化物对重金属的协同释放效应。

5. 模型验证与不确定性量化体系

5.1. 模型验证的统计指标体系

模型验证是评估模型预测能力、确保结果可靠性的核心环节, 常用的定量验证指标包括均方根误差(RMSE)、平均绝对误差(MAE)、决定系数(R^2), 核心计算公式如下:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (Experimental_j - Predicted_j)^2}$$

$$MAE = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |Experimental_j - Predicted_j|$$

式中, $Experimental_j$ 为实验测量值, $Predicted_j$ 为模型预测值, N 为数据点总数。RMSE 与 MAE 越小, 表明模型预测值与实测值的吻合度越好; R^2 越接近 1, 表明模型对数据变异性的解释能力越强[30]。

模型验证需分为内部验证与外部验证, 内部验证对比模型输出与参数校准的实验数据, 外部验证采用独立的实验数据集检验模型的预测能力, 必要时需与经典解析解或公认模型的模拟结果进行基准比较, 确保模型的可靠性。

5.2. 参数敏感性分析与不确定性来源解析

参数敏感性分析可识别模型输出对输入参数变化的响应程度，对于重金属迁移模型，参数敏感性排序大致为：饱和水力传导率 K_s > 吸附分配系数 K_d > 弥散系数 D > 化学反应速率常数。 K_s 控制水流速度，对污染物整体迁移速度影响最为显著； K_d 决定污染物的固相滞留能力，直接影响迁移的迟滞程度与穿透时间[31]。

模型不确定性主要分为两类：认知不确定性，源于模型结构、参数估计与边界条件的误差，理论上可通过优化模型结构、提升参数测量精度降低；随机不确定性，源于土壤性质的自然变异性与测量误差，通常不可完全消除。贝叶斯方法通过马尔可夫链蒙特卡洛(MCMC)采样，可整合先验知识与观测数据，获取参数的后验分布，量化模型预测的不确定性区间[32]；高斯过程回归(GPR)作为概率机器学习模型，可同时提供预测值与置信区间，有效量化两类不确定性[33]。

5.3. 模型的适用性边界与尺度外推瓶颈

模型的适用性受土壤类型、污染历史与环境条件的显著影响。砂质土壤中重金属迁移以水动力过程主导，模型适用性较高；粘质土壤中微孔隙扩散作用显著，有机质丰富土壤中有有机络合作用难以准确定量模拟，模型适用性显著降低。新鲜污染土壤的污染物分布均匀，模型预测精度较高；老化污染土壤中重金属与土壤颗粒结合更紧密，浸出动力学过程复杂，多组分共存时的竞争吸附与协同/拮抗效应进一步增加了模型模拟的难度[34]。

现有模型的核心局限在于实验室尺度向田间场地尺度的外推存在显著不确定性，多数模型基于平衡假设，忽略了非平衡动力学过程，难以准确表征土壤性质的空间异质性，长期预测中未充分考虑气候变化与土地利用变化的累积影响。模型应用需充分评估其适用边界，避免无限制的外推预测。

6. 结论与展望

6.1. 方法适用性汇总

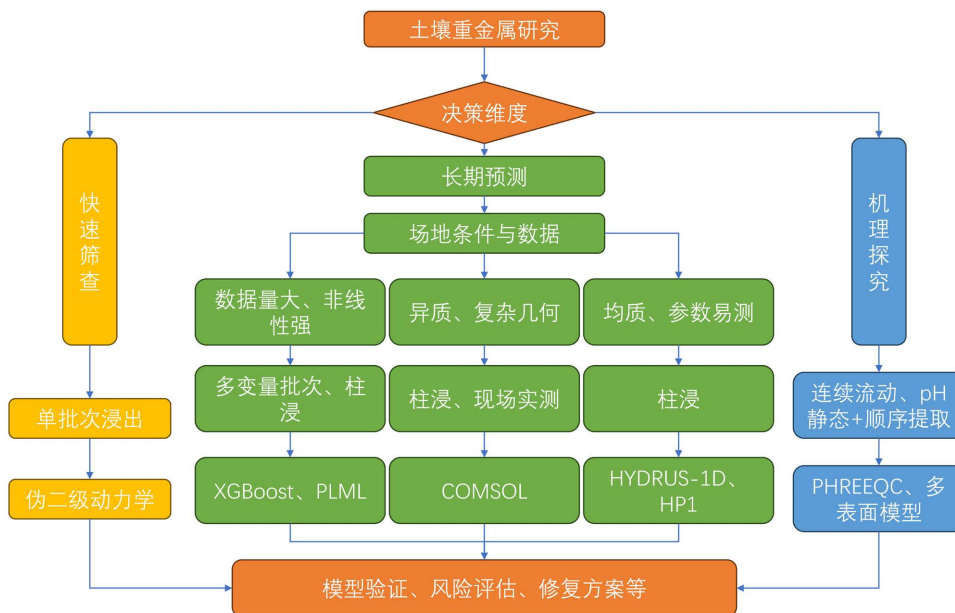


Figure 3. Schematic diagram of leaching method and model applicability selection
图 3. 浸出方法及模型适用性选择示意图

快速筛查：适合样品量大、时间紧的场景，采用单批次浸出 + 伪二级动力学，快速获得浸出潜力；
机理探究：进一步分为动力学机制(连续流动/柱浸 + 动力学模型)和地球化学机制(pH 静态浸出 + PHREEQC/多表面模型)；

长期预测：根据场地复杂性和数据条件，推荐：A 方案(均质、简单)：柱浸 + HYDRUS-1D/HP1；B 方案(异质、复杂)：柱浸 + COMSOL；C 方案(数据丰富、非线性强)：多变量实验 + XGBoost/PIML；
方法综合梳理流程如图 3 所示。

6.2. 结论

土壤重金属浸出实验方法的选择需匹配研究目标与实际环境场景，批次浸出适用于快速筛查，柱浸与连续流动浸出可更真实还原场地动态过程，pH 静态浸出是揭示酸碱度调控机制的核心手段。液固比、pH 值是调控重金属浸出行为的核心参数，实验设计需基于目标场景优化参数设置，结合顺序提取技术揭示浸出过程的主导形态与控制机制。

经典动力学模型的选择需基于浸出过程的控制机制，伪二级动力学模型可较好描述化学吸附主导的浸出过程，多组分动力学模型可有效刻画复杂土壤体系中重金属的释放行为，解决了传统模型对老化污染土壤拟合效果差的问题。

水地球化学耦合模型是实现重金属迁移过程定量模拟的核心工具，PHREEQC 长于水化学平衡与反应机理模拟，HP1 耦合了水流传输与地球化学反应模块，在多组分重金属反应迁移模拟中具备显著优势，COMSOL 可实现复杂场景下的多物理场全耦合模拟。多表面模型可有效预测重金属浸出行为的 pH 依赖性，但其应用受参数标准化问题的制约。

物理模型与机器学习的融合是该领域的前沿发展方向，可有效解决传统模型在复杂非线性体系中预测能力不足的问题，模型解释技术的发展进一步提升了数据驱动模型的可解释性与可靠性。模型验证与不确定性量化是确保预测结果可靠的核心环节，现有研究在该方面的规范性仍需加强。

参考文献

- [1] 陈维孝. 晴隆锑矿区锑的释放及其在岩溶地下河中的水文地球化学行为研究[D]: [硕士学位论文]. 贵阳: 贵州大学, 2023.
- [2] 中华人民共和国环境保护部. 固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法: HJ 557-2010 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.
- [3] 王振坤, 孙鑫, 臧世阳, 等. 矿产品中污染物溶出方法及溶出特征的研究进展[J]. 理化检验(化学分册), 2013, 49(2): 247-252.
- [4] Rennert, T., Meißner, S., Rinklebe, J. and Totsche, K.U. (2009) Dissolved Inorganic Contaminants in a Floodplain Soil: Comparison of in Situ Soil Solutions and Laboratory Methods. *Water, Air, & Soil Pollution*, **209**, 489-500. <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0217-3>
- [5] 纪东如, 钱建平, 张璇, 等. 模拟降雨淋洗对土壤重金属释放规律的研究[J]. 环境污染与防治, 2024, 46(7): 927-932 + 940.
- [6] Liu, P., Wang, P., Lu, Y., Ding, Y., Lu, G., Dang, Z., et al. (2019) Modeling Kinetics of Heavy Metal Release from Field-Contaminated Soils: Roles of Soil Adsorbents and Binding Sites. *Chemical Geology*, **506**, 187-196. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.12.030>
- [7] 常春英, 曹浩轩, 陶亮, 等. 固化/稳定化修复后土壤重金属稳定性及再活化研究进展[J]. 土壤, 2021, 53(4): 682-691.
- [8] 马纪龙, 潘舒昕, 李帅蓓, 等. 基于室内土柱模拟的闽南花岗岩风化土壤中铈淋溶释放特征[J/OL]. 生态学杂志, 1-10. <https://link.cnki.net/urlid/21.1148.Q.20260129.1254.016>, 2026-05-06.
- [9] 蒋旭光, 段茵, 吕国钧, 等. 垃圾焚烧飞灰中重金属固化稳定机理及系统评价方法的研究进展[J]. 环境工程学报, 2022, 16(1): 10-19.
- [10] Barna, R., Fernandez, A. and Hlavackova, P. (2007) Assessment Methodologies for Copper and Zinc Mobility in a Neutral Synthetic Soil: The Influence of Ph. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **306**,

- 56-67. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.06.027>
- [11] 林心怡. 硅酸根与重金属阴离子在针铁矿表面的竞争吸附研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 中南民族大学, 2024.
- [12] 方华祥. 溶液性质对金属纳米颗粒在多孔介质中迁移滞留行为的影响机制研究[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2017.
- [13] 张桓荣. 矿区土壤重金属污染研究现状及赋存特性综述[J]. 地球科学前沿, 2024, 14(9): 1192-1199.
- [14] Yong, R.N., Galvez-Cloutier, R. and Phadungchewit, Y. (1993) Selective Sequential Extraction Analysis of Heavy-Metal Retention in Soil. *Canadian Geotechnical Journal*, **30**, 834-847. <https://doi.org/10.1139/t93-074>
- [15] Cui, Y. and Weng, L. (2015) Interpretation of Heavy Metal Speciation in Sequential Extraction Using Geochemical Modelling. *Environmental Chemistry*, **12**, 163-173. <https://doi.org/10.1071/en13216>
- [16] Qiao, H.T., Zhao, B.W. and Yu, X.S. (2022) Effects of Chelating Surfactants on Competitive Adsorption of Lead and Zinc on Loess Soil. *Nature Environment and Pollution Technology*, **21**, 703-710. <https://doi.org/10.46488/nept.2022.v21i02.031>
- [17] Du, S., Wang, X., Zhang, T. and Ding, C. (2019) Kinetic Characteristics and Predictive Models of Methylmercury Production in Paddy Soils. *Environmental Pollution*, **253**, 424-428. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.07.050>
- [18] Tipping, E. and Filella, M. (2019) Estimation of WHAM7 Constants for GaIII, InIII, SbIII and BiIII from Linear Free Energy Relationships, and Speciation Calculations for Natural Waters. *Environmental Chemistry*, **17**, 140-147. <https://doi.org/10.1071/en19194>
- [19] Wang, P., Ding, Y., Liu, M., Liang, Y. and Shi, Z. (2019) Modeling Kinetics of Ni Dissociation from Humic Substances Based on WHAM 7. *Chemosphere*, **221**, 254-262. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.012>
- [20] Michel, K. and Ludwig, B. (2005) Modelling of Seepage Water Composition from Experiments with an Acid Soil and a Calcareous Sediment. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, **33**, 595-604. <https://doi.org/10.1002/ahch.200400603>
- [21] Yi, G., Zou, D., Chen, K., Deng, Y. and Tian, S. (2026) A Novel Solution for Richards' Equation Based on Scaled Boundary Finite Element Method. *Computers and Geotechnics*, **196**, Article 108167. <https://doi.org/10.1016/j.compgeo.2026.108167>
- [22] 罗杰, 刘本华, 徐晶, 等. Hydrus-1D 软件模拟污染土壤重金属溶质运移[J]. 济南大学学报(自然科学版), 2023, 37(4): 444-448.
- [23] Gao, H., Koopmans, G.F., Song, J., Groenbergen, J.E., Liu, X., Comans, R.N.J., *et al.* (2022) Evaluation of Heavy Metal Availability in Soils near Former Zinc Smelters by Chemical Extractions and Geochemical Modelling. *Geoderma*, **423**, Article 115970. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2022.115970>
- [24] Fangfang, M., Yimei, Z., Yu, L., *et al.* (2022) A Synthetic Health Risk Assessment Based on Geochemical Equilibrium Simulation and Grid Spatial Interpolation for Zinc (II) Species. *Journal of Environmental Management*, **304**, Article 114207.
- [25] Michel, K., Roose, M. and Ludwig, B. (2007) Comparison of Different Approaches for Modelling Heavy Metal Transport in Acidic Soils. *Geoderma*, **140**, 207-214. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2007.04.005>
- [26] Dijkstra, J.J., Meeussen, J.C.L. and Comans, R.N.J. (2004) Leaching of Heavy Metals from Contaminated Soils: An Experimental and Modeling Study. *Environmental Science & Technology*, **38**, 4390-4395. <https://doi.org/10.1021/es049885v>
- [27] 胡佳雪, 李佩, 宋世虹, 等. 基于 PMF 和 XGBoost-SHAP 模型的矿区周边稻田土壤重金属污染源与驱动因素分析[J/OL]. 环境工程学报: 1-12. <https://link.cnki.net/urlid/11.5591.X.20260409.1408.006>, 2026-05-05.
- [28] 任晓松, 邢邦彦, 高彩虹, 等. 基于 XGBoost-SHAP 的中国城市减污降碳协同增效时空特征及影响因素[J/OL]. 环境工程技术学报: 1-14. <https://link.cnki.net/urlid/11.5972.x.20260429.0909.002>, 2026-05-05.
- [29] 张彤, 刘仁宇, 王培晓, 等. 感知物理先验的机器学习及其在地理空间智能中的研究前景[J]. 地球信息科学学报, 2023, 25(7): 1297-1311.
- [30] Usoh, G.A., Ahaneku, I.E., Ugwu, E.C., Sam, E.O., Itam, D.H., Alaneme, G.U., *et al.* (2023) Mathematical Modeling and Numerical Simulation Technique for Selected Heavy Metal Transport in MSW Dumpsite. *Scientific Reports*, **13**, Article No. 5674. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-32984-9>
- [31] 李策. 基于地质熵的裂隙网络非均匀渗流规律数值分析研究[D]: [博士学位论文]. 武汉: 武汉科技大学, 2025.
- [32] 龙云利, 徐晖, 安玮. 马尔可夫链蒙特卡洛重要度采样与多目标跟踪[J]. 控制与决策, 2011, 26(9): 1402-1406.
- [33] Yaseen, Z.M., Hameed, M.M. and Doost, Z.H. (2025) Validation of Machine Learning Models for Heavy Metals Bioavailability Prediction: A Comparative Study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **13**, Article 116749. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.116749>
- [34] 汪先国. 多场耦合视角下深基坑降水数值模拟研究进展及模型适用性分析[J]. 水利与建筑工程学报, 2025, 23(2): 89-97.