

引文格式:李加时,肖泽岸,董晓强,等. 赤泥改性生物炭修复铅污染土的电化学阻抗响应及其曲线重构[J]. 太原理工大学学报, 2026, 57(4): 708-719.

LI Jiashi, XIAO Zean, DONG Xiaoqiang, et al. Electrochemical impedance response and curve reconstruction of red mud-modified biochar for remediation of lead-contaminated soil[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2026, 57(4): 708-719.

赤泥改性生物炭修复铅污染土的电化学阻抗响应及其曲线重构

李加时¹, 肖泽岸^{1,2}, 董晓强^{1,3,4}, 刘晓凤¹, 郝浩杰¹, 幸得豪¹,
冯昱翰¹, 张 硕⁵, 李 磊⁶

(1. 太原理工大学 土木工程学院, 山西 太原; 2. 中国科学院西北生态环境资源研究院 冰冻圈科学与冻土工程全国重点实验室, 甘肃 兰州; 3. 土木工程防灾与控制山西省重点实验室, 山西 太原;
4. 太原科技大学 应用科学学院, 山西 太原; 5. 中铁城建集团第一工程有限公司, 山西 太原;
6. 煤炭工业太原设计研究院集团有限公司, 山西 太原)

摘 要:【目的】生物炭及其改性材料在重金属污染土修复中具有一定潜力。赤泥改性生物炭(RMBC)修复铅污染土过程中的电化学响应特征需进一步明确。【方法】采用电化学阻抗谱(EIS)测试不同RMBC掺量和养护龄期下铅污染土的阻抗变化,并结合等效电路模型、低场核磁共振和机器学习方法分析阻抗谱演化规律。【结果】结果表明:RMBC掺入后Nyquist曲线容抗弧半径增大,并随掺量增加呈先增大后减缓趋势;随养护龄期延长,低频区扩散特征逐渐减弱,电荷转移过程逐渐占主导。等效电路参数表明, RMBC改变了孔隙溶液导电能力、界面电荷转移和扩散阻抗;低场核磁共振结果显示, RMBC使土样微孔比例降低,小孔和中孔比例增加。基于整条Nyquist曲线划分训练集和测试集的数据驱动模型可表征阻抗谱整体变化趋势,但在高阻抗低频区仍存在一定偏差。【结论】EIS可用于表征RMBC修复铅污染土的阻抗响应变化,机器学习模型可作为Nyquist曲线快速估计的辅助方法。

关键词:生物炭; 重金属污染; 电化学阻抗谱; 机器学习

中图分类号: TU528 **文献标识码:** A

DOI: 10.16355/j.tyut.1007-9432.20260038 **文章编号:** 1007-9432(2026)04-0708-12

Electrochemical Impedance Response and Curve Reconstruction of Red Mud-Modified Biochar for Remediation of Lead-Contaminated Soil

LI Jiashi¹, XIAO Zean^{1,2}, DONG Xiaoqiang^{1,3,4}, LIU Xiaofeng¹, HAO Haojie¹, XING Dehao¹,
FENG Yuhan¹, ZHANG Shuo⁵, LI Lei⁶

(1. College of Civil Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi, China; 2. State Key Laboratory of Cryospheric Science and Frozen Soil Engineering, Northwest Institute of Eco-Environment and Resources, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, Gansu, China; 3. Shanxi Key Laboratory of Civil Engineering Disaster Prevention and Control, Taiyuan, Shanxi, China; 4. School of Applied Science, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan, Shanxi, China; 5. The 1st Engineering Co., Ltd of China Railway Urban

收稿日期: 2026-01-20; 修回日期: 2026-05-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52408380, 42271137, 52378360, 51978438); 冰冻圈科学与冻土工程全国重点实验室开放基金(CSFSE-KF-2512); 山西省科技创新人才团队专项资助; 岩土力学与工程国家重点实验室开放基金(SKLGME022012); 山西省留学回国人员科研资助项目(2023-060)

第一作者: 李加时, 博士研究生, (E-mail) 2023310125@link.tyut.edu.cn

通信作者: 董晓强, 博士, 教授, 主要从事环境岩土研究, (E-mail) dongxiaoqiang@tyut.edu.cn

Construction Group, Taiyuan, Shanxi, China; 6. Taiyuan Coal Mining Design and Research Institute Group Co., Ltd, Taiyuan, Shanxi, China)

Abstract:【Purposes】 Biochar and its modified materials have shown certain application potential in the remediation of heavy metal-contaminated soils. However, the electrochemical response characteristics during the remediation of lead-contaminated soil by using red mud-modified biochar (RMBC) require further clarification. **【Methods】** Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was used to measure the impedance of soil specimens with different RMBC dosages and curing ages. The evolution of impedance spectra was analyzed by using equivalent circuit model, low-field nuclear magnetic resonance, and machine learning. **【Results】** The results show that RMBC increases the radius of the capacitive arc in the Nyquist plots, which first increases and then tends to stabilize with increasing RMBC dosage. With prolonged curing age, the diffusion feature in the low-frequency region gradually weakens, and the charge-transfer process becomes dominant. The equivalent circuit parameters indicate that RMBC affects the conductivity of the pore solution, interfacial charge transfer, and diffusion impedance. Low-field nuclear magnetic resonance results show that RMBC reduces the proportion of micropores and increases the proportions of small and mesopores. A data-driven model is developed by dividing the training and testing sets at the level of complete Nyquist curves. The model captures the overall trend of impedance spectra, although deviations remain in the high-impedance and low-frequency region. **【Conclusions】** These results indicate that EIS can characterize the impedance response of RMBC-remediated lead-contaminated soil, and machine learning can serve as an auxiliary tool for rapid estimation of Nyquist curves.

Keywords: biochar; heavy metal contamination; electrochemical impedance spectroscopy; machine learning

随着城市化和工业化的不断发展,土壤的重金属污染问题日益严重。人为活动是土壤重金属污染的主要来源,包括矿产开采与冶炼、工业“三废”排放以及农药和化肥施用等^[1]。中国环境保护部于2014年发布了中国土壤污染状况的调查报告^[2],报告显示受重金属污染的耕地面积已达20万公顷,约占总耕地面积的16.1%。其中重金属铅(Pb)污染的超标率为1.5%,远超国家环境标准上限。近些年的研究表明,虽然总体铅污染已得到控制,但在某些特定工业场地抽样检测发现铅污染浓度仍远超国家限制标准^[3,4]。土壤中的重金属铅具有难降解、易富集等特点,给人类健康构成了不容忽视的威胁^[5]。因此,亟需开展铅污染土的治理研究。

固化/稳定化技术是目前土壤重金属修复中应用较广的一种方法,具有实施过程快、适用范围大等优点^[6,7],其主要是利用外掺材料固化土中重金属离子,降低离子的迁移能力,从而实现土中重金属污染的治理^[8]。近年来,生物炭作为一种绿色低碳材料,在固化/稳定化技术中得到了大量研究^[9,10]。Uchimiya等^[11]研究发现鸡粪生物炭对铅污染场地

中的铅具有较好的固定作用。王胜利等^[12]通过氨基改性稻壳生物炭有效降低了土中铅离子的活性,起到了较好的钝化修复效果。Thurston等^[13]发现生物炭的添加影响了土中重金属离子的溶解和迁移能力,不仅有效吸附土中的铅离子而且提高了植物修复的效果。然而,固化/稳定化修复效果往往依赖大型仪器检测。

电化学阻抗谱(EIS)作为一种无损检测方法,由于其操作简单、检测便捷常被用于土壤的性能测试分析^[14,15]。其核心思想是利用材料在不同频率的交流信号中表现出差异的响应行为来解释内在机理^[16]。Wen等^[17]借助EIS表征了硫铝酸盐水泥-赤泥-粉煤灰三元固化剂固化重金属铜污染土的固化效果。Han等^[18]发现砂土中锌离子的存在加速了X70钢的腐蚀,并借助EIS揭露锌离子促进X70钢腐蚀的内在表现。此外,EIS还被用来表征土体的孔隙结构^[19]、水分变化^[20]、盐分迁移^[21]和损伤演化^[22]等特征。

如今,在科学技术快速发展的背景下,人工智能已广泛应用于复杂条件的数据建模和预测。作

为人工智能核心之一的机器学习被广泛应用于多领域的智能预测,相较于传统预测方法,机器学习在预测准确性、成本和速度方面具有显著优势^[23-25]。研究发现,机器学习在处理复杂的现实问题中具备强大的学习能力和适应性,在土壤及环境的长期预测研究中得到了大量应用^[26,27]。

综上所述,现有研究已证明生物炭及其改性材料在重金属污染土修复中具有一定应用潜力,但赤泥改性生物炭作用下铅污染土的电化学阻抗响应特征及其与孔隙结构、导电路径变化之间的关联仍需进一步明确。基于此,本文以赤泥改性生物炭修复铅污染土为研究对象,采用电化学阻抗谱分析不同RMBC掺量和养护龄期下Nyquist图、Bode图及等效电路参数的变化规律,并结合低场核磁共振结果探讨孔隙结构演化对阻抗响应的影响。在此基础上,建立Nyquist曲线的数据驱动表征方法,用于快速估计不同工况下阻抗谱响应的整体变化趋势。研究结果可为RMBC修复铅污染土的电化学响应识别及修复过程辅助评价提供参考。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 实验用土

实验所用土壤取自太原地区的粉质黏土,图1为土的颗粒级配曲线。土的粒径范围为0~400 μm ,不均匀系数为9.08,曲率系数为1.28,根据《土工试验标准》,该土为级配良好土。表1为该粉质土样的基本物理参数测试结果。无水硝酸铅为99%分析纯,北京国药集团化学试剂生产。

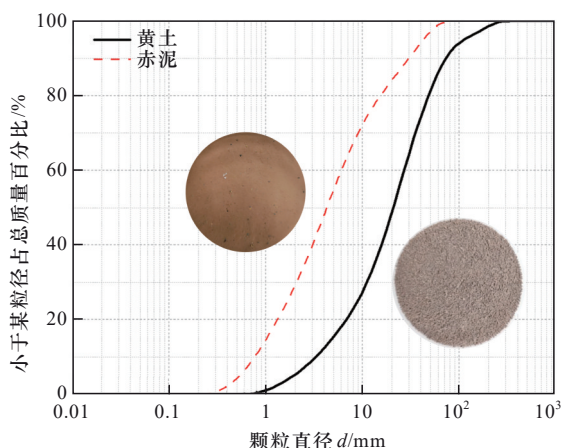


图1 实验材料粒径分布

Fig. 1 Particle size distributions of tested materials

1.1.2 其他材料

实验用赤泥来自山西省孝义市某堆场的拜耳

表1 实验用土的基本物理参数

Table 1 Basic physical parameters of tested soil

液限/%	塑限/%	塑性指数	最大干密度/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	最优 含水率/%	比重	pH
27.9	15.7	12.2	1.71	16.9	2.71	7.87

法赤泥,经风干过筛后备用,颗粒级配曲线见图1,主要化学成分及含量见表2。实验用花生壳购买自太原农贸市场,将收集到的花生壳用蒸馏水清洗表面残留的灰尘和泥土,重复清洗3次,置于80 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱烘干至恒重,后经粉碎处理过2 mm筛备用。

表2 赤泥主要化学成分及含量

Table 2 Main chemical components and contents of red mud

化学成分	Al_2O_3	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	K_2O	MgO	Na_2O	SO_3
质量分数/%	24.34	18.26	20.17	9.40	0.64	1.26	9.61	0.19

1.2 赤泥改性生物炭制备

将赤泥和花生壳粉末按1:1比例在去离子水中进行搅拌,搅拌完成后,过滤并置于80 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥12 h,待冷却至室温后放入马弗炉中。设置终温为700 $^{\circ}\text{C}$,升温速率为10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,终温停留时间为2 h,热解过程持续通入氮气。热解结束后,将烧制完成的生物炭取出装袋密封放置阴凉处保存备用。赤泥改性生物炭的基本特征如图2所示。

1.3 土样制备

取一定质量土样置于105 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥24 h,待冷却至室温后置于密封袋中备用。随后,按《土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB36600—2018)第二类建设用地管制值要求的1.2倍,即3 000 mg/kg 污染浓度称取相应质量的硝酸铅试剂,与去离子水混合配成硝酸铅溶液。具体制备过程为:将硝酸铅溶液均匀喷洒至烘干土样中,并充分搅拌,随后密封在阴凉处静置28 d,以确保铅离子与土颗粒充分接触。随后称取一定量的铅污染土,并按其质量的0%、1%、3%、5%、7%掺入赤泥改性生物炭,混合制备成 $H\times\Phi=50\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ 的圆柱土样(试样含水率为土壤最优含水率),并用保鲜膜包裹,随后置于20 $^{\circ}\text{C}$ 、95%相对湿度的标准养护条件下养护至不同龄期(1、7、14、28 d)用于实验测试。具体实验设计见表3。

1.4 电化学测试

测试使用的电化学工作站型号为CorrTest C350。电化学测试装置为参比电极(RE)、对电极(CE)和工作电极(WE)组成的三电极系统。由于铜具有良好的导电性和化学惰性,本研究选用铜片连接样品和仪器。为确保测试样品与铜片之间充

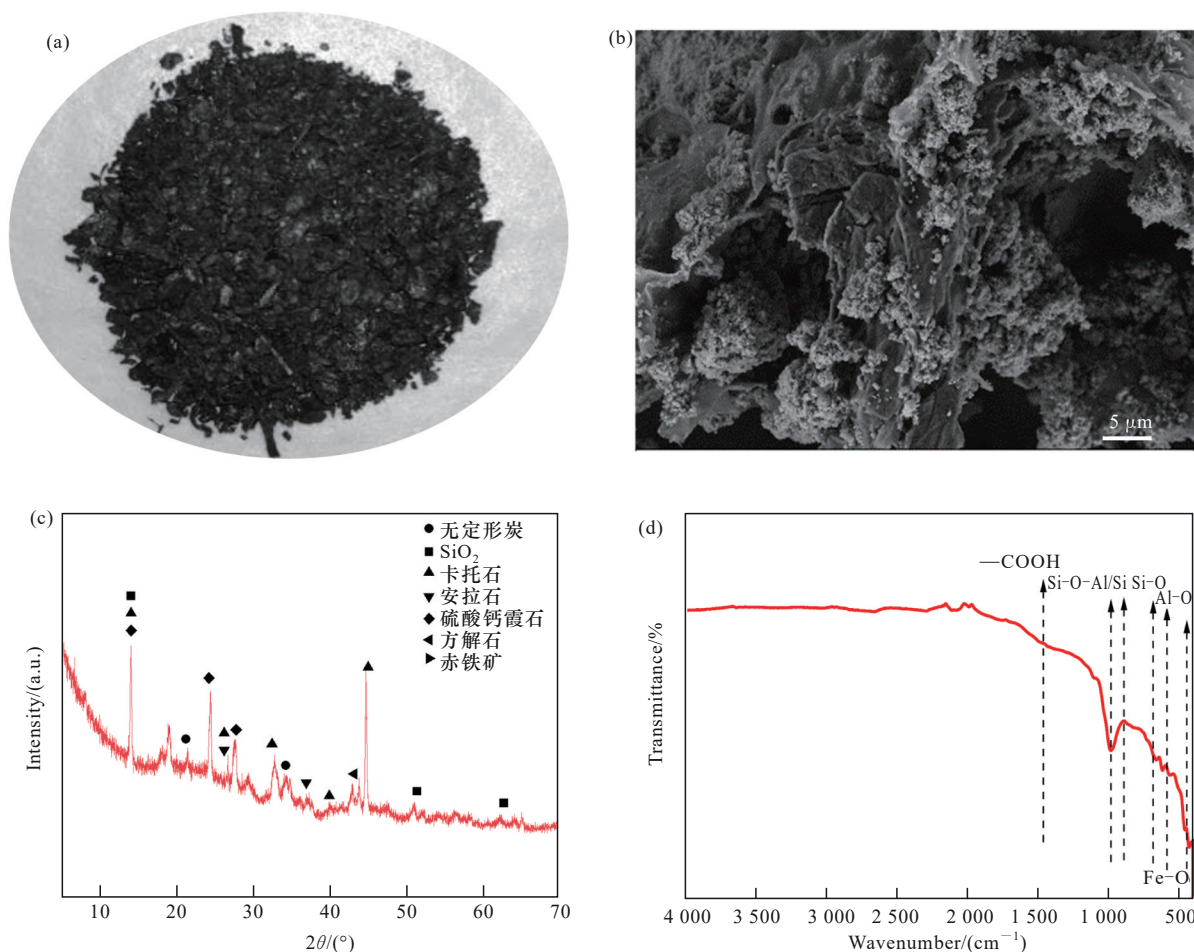


图2 赤泥改性生物炭的基本特征:(a)原貌;(b) SEM;(c) XRD;(d) FTIR

Fig. 2 Basic characteristics of red mud-modified biochar: (a) original appearance; (b) SEM; (c) XRD; (d) FTIR

分接触,需要预先对铜片进行抛光处理,并在铜片上部覆盖重物。此外,还应在铜片和重物之间放置有机玻璃薄片,以防止交流电(AC)的扩散。值得注意的是,测试电极应连接于铜片边缘处,其中参比电极和对电极与同一端铜片相连,工作电极单独与另一端铜片相连。

本文主要对样品的电化学阻抗谱进行测试,测试频率范围调整为100 kHz至0.1 Hz,采用对数扫描模式,并施加幅度为10 mV正弦电位。设置好相应参数后,通过自动扫描得到被扫样品阻抗的实部(Z')、虚部(Z'')、模量($|Z|$)和相位角(θ)随频率的变化值,即Nyquist和Bode图。通过Zview和ZSim-Demo软件对图像进行分析拟合,建立相应的等效电路模型(ECM),评估RMBC掺量和龄期对铅污染土的影响规律。

1.5 低场核磁共振

将养护至28 d的试块放置在去离子水中饱和16 h。饱和完成后使用苏州纽迈公司MacroMR12-150H-I型号仪器进行低场核磁共振实验。其中工

作频率为23 MHz,线圈直径为60 mm,测试温度为室温条件(20℃)。通过CPMG序列测定样品的横向弛豫时间 T_2 。

2 结果与讨论

2.1 电化学阻抗谱分析

图3显示了不同RMBC掺量的铅污染土在各龄期下的Nyquist图和Bode图。由Nyquist图可知,掺入RMBC土样的容抗弧直径大于CK组,且随着RMBC掺量的增加,容抗弧直径呈现先增加后减缓的趋势,其中3%和5%掺量下的容抗弧直径最大。这表明RMBC改变了土样的电阻,RMBC可能通过吸附、络合和沉淀作用降低Pb在孔隙溶液中的迁移^[9],从而影响电荷转移过程,电阻增加,而高掺量RMBC可能发生团聚,导致土样内部孔隙增多和导电路径重新分布,使RMBC对孔隙溶液中Pb离子迁移及电荷转移的限制作用减弱,电阻因而呈下降趋势。随着养护龄期的增加,同一掺量的容抗弧直径也呈现扩大的趋势,并且在低频区的上翘直线段

表 3 试验设计
Table 3 Experimental design

编号	赤泥改性生物炭掺量/%	龄期/d
1d-0%RMBC	0	1
1d-1%RMBC	1	1
1d-3%RMBC	3	1
1d-5%RMBC	5	1
1d-7%RMBC	7	1
7d-0%RMBC	0	7
7d-1%RMBC	1	7
7d-3%RMBC	3	7
7d-5%RMBC	5	7
7d-7%RMBC	7	7
14d-0%RMBC	0	14
14d-1%RMBC	1	14
14d-3%RMBC	3	14
14d-5%RMBC	5	14
14d-7%RMBC	7	14
28d-0%RMBC	0	28
28d-1%RMBC	1	28
28d-3%RMBC	3	28
28d-5%RMBC	5	28
28d-7%RMBC	7	28

(Warburg 阻抗)逐渐减弱,在 28 d 观察不到明显的 Warburg 阻抗存在。该现象可能与土中活性离子和导电路径有关,在养护初期,土中仍存在较多的连通通道,随着养护龄期的增加,孔隙水中的重金属离子被土壤颗粒和 RMBC 吸附以更稳定的价态存在,导致扩散能力降低,土样的电化学过程表现为由电荷转移和离子扩散耦合作用控制转变为单一电荷转移控制,而且生物炭材料由碳结构构成,电导率高、电阻低,是良好的导电体,能够保证电荷扩散过程保持稳定。此外,CK 在中低频区的图像斜率呈减缓趋势,直至 28 d 时出现近似平直线,该现象也与土中游离的重金属离子形态有关,随着养护龄期的增加,孔隙水中的重金属离子被土壤颗粒吸附以更稳定的价态存在,扩散能力降低,曲线趋于平衡。Bode 图结果表明,随着频率的增加,不同掺量和龄期的 $|Z|$ 均减小,图像衰减趋势相近,但曲线之间变化差异不明显。研究表明, $|Z|$ 的变化规律与土中的含水率有关^[21],由于本文控制含水率为最优含水率,且养护过程中土样被保鲜膜包裹,所以土样含水率损失有限,图像曲线表现相似。此外,在 Bode 图中还可以发现在低频段($f<100\text{ Hz}$),相位角随着频率的增加而增加,在中高频段($100\text{ Hz}<f<10\,000\text{ Hz}$),相位角随着频率的增加而降低,而在

高频段($f>10\,000\text{ Hz}$),相位角又随频率的增加而降低,且 CK 土样的截止相位角随龄期增加而降低,峰值相位角随龄期增加而出现右移,这可能是随着龄期的增加孔隙水溶液中离子浓度降低,增加了测试电容的供电时间,生物炭吸附层的存在影响了整体的时间常数。结合前期微观实验研究^[28],可以认为 RMBC 对 Pb 的固化作用主要包括以下几个方面:一是生物炭表面的含氧官能团以及赤泥中的 Fe/Al/Si 等矿物组分可为 Pb 提供吸附、络合和沉淀位点;二是 RMBC 的多孔结构和较高比表面积有利于 Pb 在颗粒表面及孔隙中的滞留;三是随着养护龄期增加,Pb 在孔隙溶液中的迁移能力降低,土体内部电荷转移和离子扩散过程随之发生变化。

2.2 等效电路模型参数分析

等效电路模型的建立与传导物质的导电路径类型紧密相关。土壤是由土颗粒、水分、空气(孔隙)构成的三相体系结构,其导电路径可以分为 3 种类型即连续颗粒导电路径、颗粒-孔隙导电路径和连续孔隙导电路径。这 3 种类型的导电路径具有连续性,可以表示为串联连接电路。一般来说,连续颗粒导电路径可以看作一个单一电阻元件串联一个电容-电阻并联电路,颗粒-孔隙导电路径可以看作一个电容与电阻并联电路,而连续孔隙导电路径可被表示为纯电阻电路^[23]。但值得注意的是,土颗粒被视为不良导电路径,实际中经常忽略连续土颗粒导电路径对 ECM 整体的电阻影响。然而,生物炭的掺入将改变原有导电路径的组成,会提供额外的三条导电路径,如图 4 所示。由于不同导电路径代表的电路组成不同,如果将所有电路串联考虑,过多的元件参数不仅会增加拟合难度与结果的不确定性,还可能引起过拟合^[29]。因此,需对模型进行简化,简化后的等效电路模型确定为 $R(Q(RW))(QR)$,模型图如图 5 所示。

随着 RMBC 掺量和养护龄期不同,简化等效电路模型中电路元件参数也会产生变化,具体参数拟合数值见表 4。从表 4 中可以看出,土样的孔隙溶液电阻 R_s 明显低于其他电阻,且随着养护龄期的增加其电阻值变化不大,其原因可能在于:1)RMBC 或土壤中存在重金属离子会扩散至土颗粒间孔隙溶液中,在较低的外部开路电压作用下,溶液中离子运动加剧,反映出的孔隙溶液电阻保持在很低的水平^[30];2) R_s 代表溶液本体电阻,由浸泡样品的测试体系产生。测试系统中额外的负载效应会造成整体测量偏差。土样表面不平整、外加负载受力不

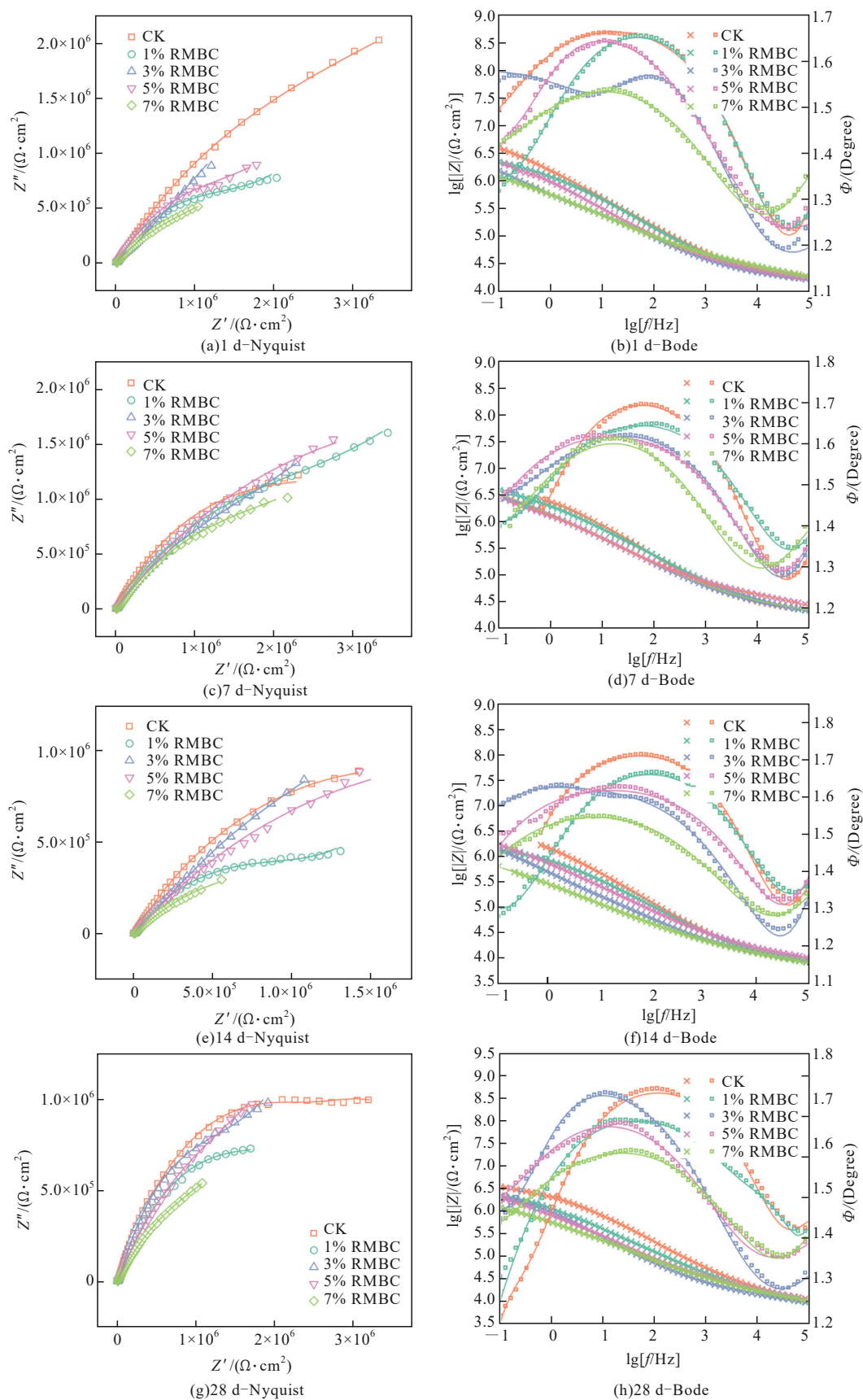


图 3 不同龄期各赤泥改性生物炭掺量下铅污染土的 EIS 图

Fig. 3 EIS plots of lead-contaminated soil with varying RMBC dosages at different curing ages

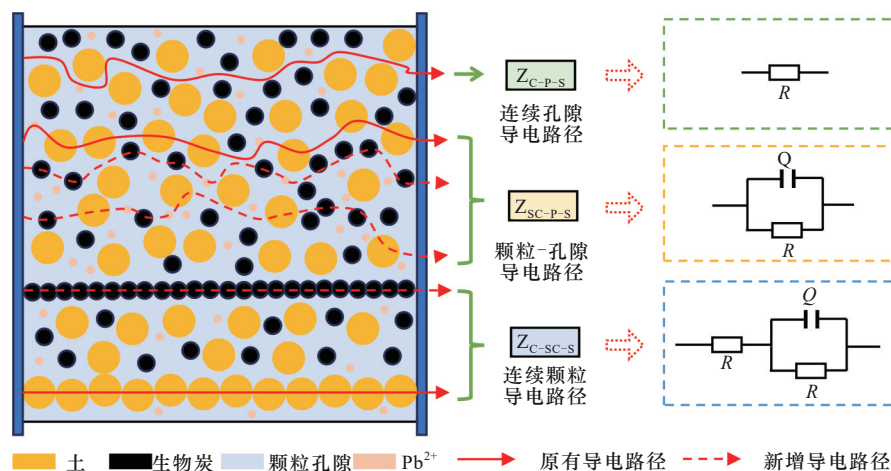


图 4 导电路径示意图

Fig. 4 Schematic diagram of conductive pathways

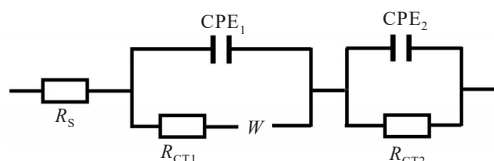


图 5 等效电路模型示意图(R_s 是土体孔隙溶液的电阻, R_{CT1} 是固液界面处的离子转移阻力, R_{CT2} 是电极/电极板界面处的离子传输电阻, CPE_1 、 CPE_2 ($CPE=Q$) 是电化学元器件, W 是土体孔隙溶液的扩散阻抗)

Fig. 5 Schematic diagram of the ECM (R_s : resistance of the pore solution; R_{CT1} : ion transfer resistance at the solid-liquid interface; R_{CT2} : ion transport resistance at the electrode/electrode plate interface; CPE_1 , CPE_2 ($CPE=Q$): constant phase elements; W : diffusion impedance of the pore solution)

均等问题,会造成测试溶液与工作电极、参比电极、对电极的接触界面存在微小接触缺陷,致使高频段难以采集到有效阻抗数据,最终造成溶液电阻的测定值偏小。

从表 4 中还可以看到,掺入 RMBC 的界面电阻值 R_{CT1} 只有在 1 d 时远低于 CK 组,其余龄期都高于 CK 组。出现这种电阻值增大的情况可能与土样的孔隙分布与土样含水率变化有关。前期研究证明, RMBC 的掺入虽然在一定程度上增加了土体的密实度^[28],但改变了土样的孔隙比例及总孔隙度,使得由微孔为主孔隙变为以小孔和中孔为主,令导电路径的分布大多为不连续的土壤颗粒-孔隙或连续孔隙导电路径。此外,虽然保鲜膜包裹会限制养护过程中水分的流失,但是由于电化学测试需要暴露在外界环境中,测试次数和测试时间的增加可能导致水分损失,而且生物炭具有高比表面积的特点,会吸附土中的水分^[31]。因此,掺入 RMBC 的界面电阻值 R_{CT1} 出现明显的增加可能存在两方面原因:其一, RMBC 的掺入使得土样孔隙率上升,空气可能会在孔隙上产生更多的气膜进而增加界面阻抗,使

得电阻值上升;其二,土壤电阻率会随着土壤含水量的降低而增加,二者共同作用最终使得掺入 RM-BC 的土样的界面电阻值变大。

综上所述,在 EIS 研究中,随着养护龄期的延长和 RMBC 掺量的变化,土中 Pb 的迁移性降低,进而会影响孔隙溶液中的可移动离子浓度、固液界面极化过程和扩散阻抗特征,表现为 Nyquist 曲线容抗弧半径变化、Warburg 扩散段减弱以及等效电路参数的变化。

2.3 低场核磁共振分析

不同试样 28 d 的低场核磁共振 T_2 分布曲线如图 6 所示。结果表明,随着赤泥改性生物炭掺量的增加, T_2 曲线分布由多峰分布逐渐转变为单峰分布,初峰峰值呈现先增加后降低的趋势,而且赤泥改性生物炭的添加增加了弛豫时间,导致初峰出现滞后行为。基于 T_2 与孔径 r 之间的关系,可以得到试块不同尺寸的孔隙比例。本研究将孔径按大小分为 4 个区间:微孔 ($r \leq 0.01 \mu\text{m}$)、小孔 ($0.01 \mu\text{m} < r \leq 0.10 \mu\text{m}$)、中孔 ($0.10 \mu\text{m} < r \leq 1.00 \mu\text{m}$) 和大孔 ($r > 1.00 \mu\text{m}$),根据划分的孔径分别计算 5 种土样的孔径分布,结果如图 7 和表 5 所示。可以看出, RMBC 掺入后,土样微孔比例降低,小孔、中孔和大孔的比例增加。该现象可能归因于:一方面,赤泥改性生物炭掺入土中与土颗粒黏结,降低了土颗粒之间的黏结效应;另一方面,由于生物炭是一种主要由碳结构为主的多孔材料,结构性质稳定,实现完全均匀分布于土颗粒之间可能会发生团聚现象,因此在生物炭与生物炭接触面上会存在缝隙甚至通道,从而增加土样的孔隙率。说明 RMBC 的掺入对土样导电路径具有重要影响。

表 4 不同龄期各赤泥改性生物炭掺量下铅污染土的拟合 ECM 参数数值
Table 4 Fitted ECM parameter values for lead-contaminated soil with varying RMBC dosages at different curing ages

龄期/ d	材料	$R_s/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{CT1} ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{CT2} ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_1		CPE_2		W
					$Y_0/(\text{M}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n)$	n	$Y_0/(\text{M}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n)$	n	
1	CK	0.010 17	167.00	3 889.00	0.000 21	0.83	0.27	0.58	0.83
	1%RMBC	0.006 00	17.47	166.80	0.004 2	0.63	0.20	0.59	1.61
	3%RMBC	0.014 00	24.68	70.79	0.310 0	0.34	0.30	0.74	5.72
	5%RMBC	0.010 00	32.09	89.69	0.520 0	0.32	0.42	0.71	0.43
	7%RMBC	0.010 00	23.08	1 668.00	0.003 5	0.50	0.76	0.45	3.77
7	CK	0.000 40	21.85	2 971	0.009 1	0.73	0.088	0.65	0.92
	1%RMBC	0.110 00	19.98	2 879	0.001 8	0.80	0.16	0.80	0.80
	3%RMBC	0.010 00	21.46	2 012	0.001 0	0.72	0.31	0.53	0.86
	5%RMBC	0.030 00	21.28	2 041	0.002 2	0.68	0.28	0.51	3.16
	7%RMBC	0.010 00	41.20	2 440	0.034 0	0.49	0.27	0.54	1.45
14	CK	0.010 00	33.59	3 212.0	0.009 8	0.80	0.15	0.63	0.06
	1%RMBC	0.010 00	83.47	1 113.0	0.006 4	0.67	2.81	0.59	2.81
	3%RMBC	0.010 00	341.80	819.0	0.090 0	0.48	0.000 47	0.85	0.10
	5%RMBC	0.010 00	116.10	902.7	0.220 0	0.80	0.13	0.80	0.51
	7%RMBC	0.090 00	87.09	1 874.0	0.000 71	0.80	1.46	0.80	5.03
28	CK	0.020 00	11.33	2 765	0.008 7	0.63	0.085	0.65	1.22
	1%RMBC	0.030 00	21.10	1 553	0.110 0	0.32	0.26	0.64	0.27
	3%RMBC	0.010 00	16.34	1 143	0.002 7	0.40	0.32	0.76	0.81
	5%RMBC	0.030 00	22.85	1 410	0.320 0	0.39	0.53	0.58	0.95
	7%RMBC	0.060 00	11.36	1 495	0.280 0	0.57	0.71	0.48	3.58

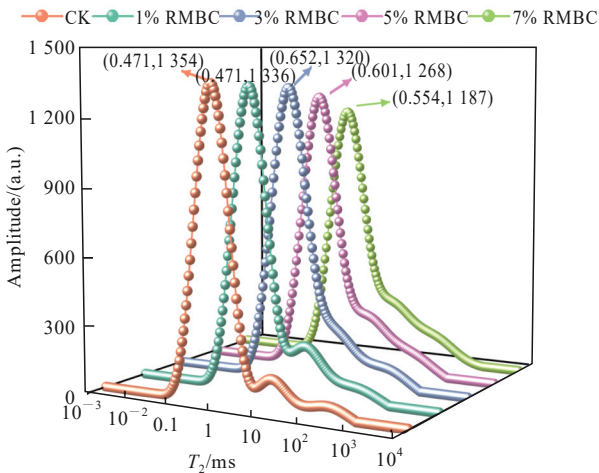


图 6 不同赤泥改性生物炭土样的 T_2 分布

Fig. 6 T_2 distributions of soil specimens with different RMBC dosages

表 5 不同改性生物炭掺量污染土样的孔隙比例
Table 5 Pore proportions of contaminated soil specimens with different modified biochar dosages

土样	微孔/%	小孔/%	中孔/%	大孔/%
CK	48.24	42.43	6.40	2.93
1%RMBC	43.34	42.44	10.45	3.77
3%RMBC	32.37	51.53	11.26	4.84
5%RMBC	33.35	48.35	12.90	5.40
7%RMBC	34.42	45.63	13.64	6.31

3 基于机器学习的电化学阻抗谱曲线重构

前文研究分析表明,电化学阻抗谱及等效电路模型的建立揭示了RMBC对铅污染土的影响规律。在此基础上,为了建立不同RMBC变量(龄期与掺量)与修复过程EIS之间的映射关系,实现不同工况下阻抗谱响应的快速估计,表征RMBC对铅污染土的阻抗谱的整体行为响应,本节通过机器学习方法对Nyquist曲线进行重构研究。

3.1 数据准备和流程设置

本文数据样本库为实验测得的20条Nyquist曲线,每条曲线包含60个固定频率下的阻抗点,以整条Nyquist曲线作为最小独立样本单元划分,按80%、20%比例随机分为训练集和测试集,确保同一条曲线不会出现在不同的子集中,具体数据结构见表6。曲线重构流程分为两个阶段,流程图如图8所示。其中第一阶段输入变量设置为掺量、龄期和频率,实部阻抗 Z' 为输出变量,第二阶段输入变量为掺量、龄期、频率和实部阻抗 Z' ,输出变量为 Z'' 。输入变量的设置主要基于本文的实验设计和EIS的数据结构构成。其中,掺量和龄期用于区分不同的

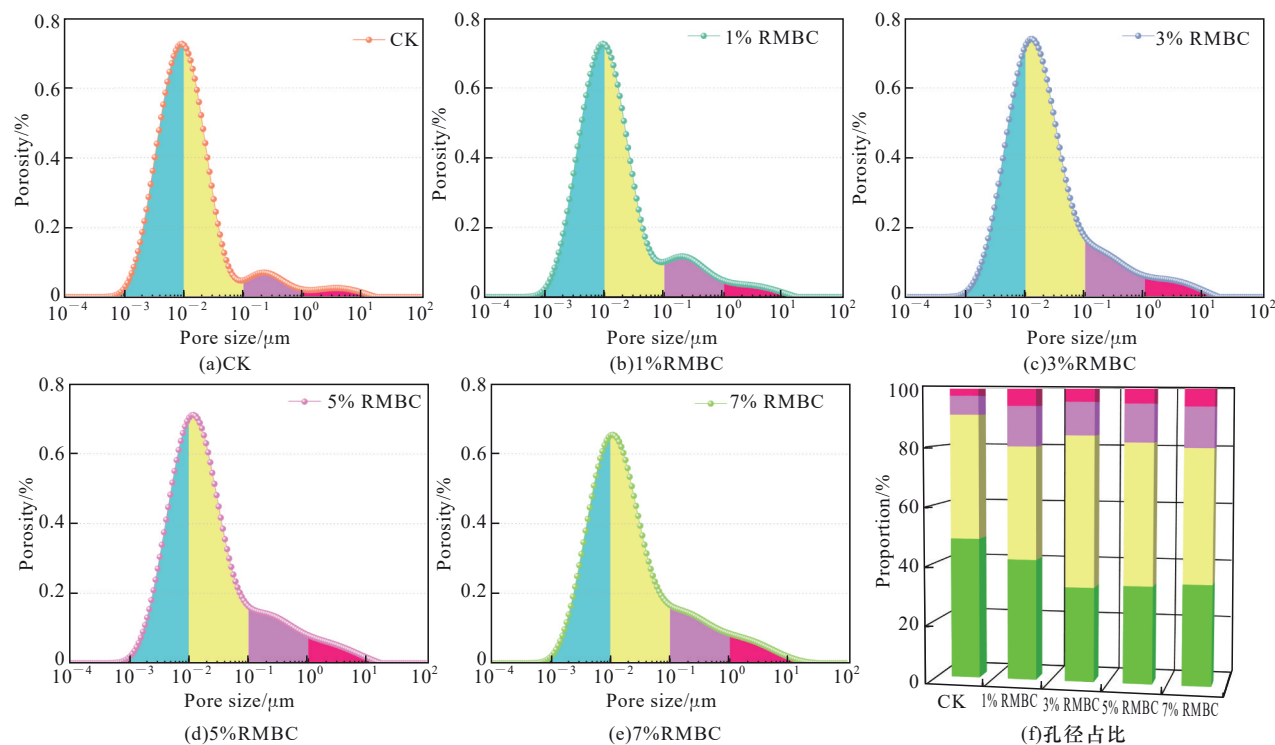


图 7 不同赤泥改性生物炭掺量下土样的孔径分布
Fig. 7 Pore size distributions of soil specimens with different RMBC dosages

修复工况,频率则用来区分不同频率点的阻抗响应。第二阶段在此基础上加入 Z' 作为输入变量,这是由于 Z' 和 Z'' 分别为Nyquist曲线的横纵坐标,且存在内在约束关系,因此 Z' 的输入有助于提升虚部阻抗 Z'' 的输出大小精度,从而获得更完整的阻抗谱响应曲线。此外,由于不同输入变量数值区间变化范围存在明显的尺度差异,为了缩小变量空间,提升模型计算精度,对已有变量数据进行对数处理^[32]。

表 6 数据结构分布情况
Table 6 Data structure distribution

名称	设置
总样本曲线单元	20
总数据点数	1 200
频率变量	60
工况变量	4 龄期;5 掺量
训练集	16
测试集	4

3.2 模型建立

3.2.1 第一阶段模型

二次多项式回归用于描述变量与输出量之间的低阶非线性关系,表达式为(1):
$$y_1 = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_1^2 + b_5x_2^2 + b_6x_3^2 + b_7x_1x_2 + b_8x_1x_3 + b_9x_2x_3. \tag{1}$$
式中, x_i 为输入变量; $b_0 \sim b_9$ 为回归系数。

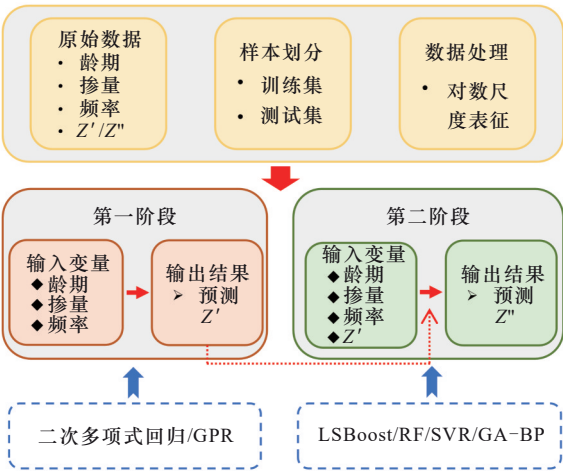


图 8 曲线重构流程图
Fig. 8 Flowchart of curve reconstruction

高斯过程回归(GPR)模型是一种基于贝叶斯框架的非参数概率预测方法。具体计算如公式(2)所示:

$$\begin{aligned} y_i &= f(x_i) + \epsilon \\ \left\{ \begin{aligned} f(x_i) &\sim \text{GP}(m(x_i), k(x_i, x'_i)). \\ \epsilon &\sim N(0, \sigma^2) \end{aligned} \right. \end{aligned} \tag{2}$$

式中, $m(x_i)$ 为对应变量的均值函数, $k(x_i, x'_i)$ 为协方差核函数。

3.2.2 第二阶段模型

第二阶段模型总共有最小二乘回归树模型

(LSBoost)、随机森林(RF)、支持向量回归模型(SVR)和GA-BP神经网络(GA-BPNN)四种。不同模型具体参数设置如表7所示。

表 7 不同模型参数设置
Table 7 Parameter settings of different models

模型名称	参数设置
LSBoost	学习器数量:300;学习率:0.05;基学习器:回归树;最大分裂次数:20;最小叶节点样本数:5
RF	回归树数量:300;最小叶节点样本数:5
SVR	惩罚系数:10;误差容忍范围:0.05
GA-BPNN	网络结构:4-10-1;种群规模:30;最大遗传代数:40;早停参数:20;训练目标误差:0.000 01

3.3 评价指标

采用三种评价指标来评估模型的性能:均方根误差(E_{RMS})、平均绝对误差(E_{MA})和决定系数(R^2),计算公式如下。

$$E_{\text{RMS}} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - y_i)^2} . \tag{3}$$

$$E_{\text{MA}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |(x_i - y_i)| . \tag{4}$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - x_i)^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} . \tag{5}$$

式中, n 为测试样本数量; x 为真实值; y 为模型预测值; $\bar{x}$ 为实验值的平均值。

3.4 模型计算结果

第一、二阶段模型的计算结果见表8。从表8中可以看出,第一阶段中,高斯过程回归模型取得较

优结果,其 R^2 为0.92,而二次多项式回归模型 R^2 仅为0.82,说明第一阶段中GPR模型比二次多项式回归模型更能够准确地表征实部阻抗 Z' 随龄期、掺量和频率变化的趋势。第二阶段中LSBoost模型 R^2 最高,为0.96,并且随机森林模型的 R^2 也达到0.95,说明树集成类模型能够较好地描述实部阻抗和虚部阻抗之间的非线性映射关系。而GA-BPNN模型的 R^2 仅为0.75,预测误差相对较大,说明在当前独立曲线样本数量有限的情况下,神经网络模型对样本规模和参数初值更为敏感,泛化性能不及其他三个模型。因此,选择GPR和LSBoost模型为重构Nyquist曲线的最终两阶段模型,两种模型的样本整体的散点对比图如图9所示。可以看出两模型的训练集样本整体沿基准线分布,而测试集样本部分超出 $\pm 20\%$ 偏差范围,但LSBoost模型的点位分布比GPR分布更加集中,这表明LSBoost模型稳定性更好。

表 8 模型计算结果
Table 8 Model calculation results

阶段	模型名称	评价指标		
		E_{RMS}	E_{MA}	R^2
一	二次多项式回归模型	278 770	113 420	0.82
	GPR	189 200	88 884	0.92
	LSBoost	70 998	36 280	0.96
二	RF	72 423	27 937	0.95
	SVR	107 370	51 488	0.90
	GA-BPNN	171 180	76 537	0.75

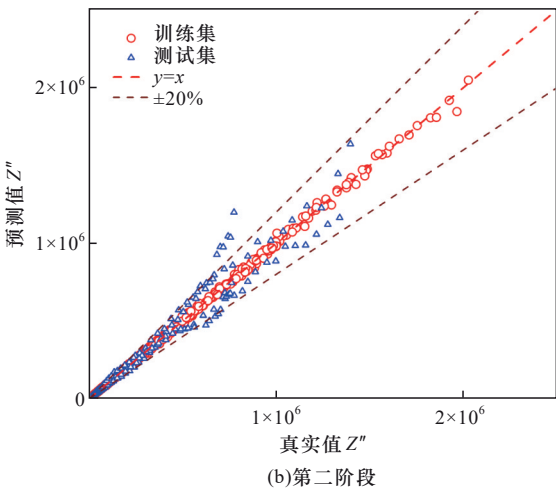
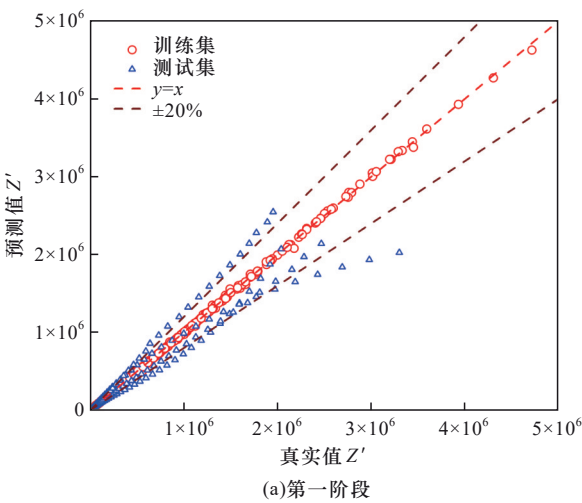


图 9 不同阶段整体样本对比图

Fig. 9 Comparison of overall samples at different stages

为了检查本研究模型的泛化能力,基于两阶段计算过程,选取测试集中的3条不同工况的曲线进行对比重构,对比结果如图10所示。总体来看,重

构曲线与实测曲线在Nyquist图中的变化趋势基本一致,其中,图10(a)的重构结果与实测结果吻合较好,表明模型对该工况下的阻抗响应具有较好的表

征能力;而图 10(b)和图 10(c)在中低频高阻抗区域存在一定偏差,该现象可能与测试曲线对应工况在训练集中覆盖不足、样本数量有限以及第一阶段预测误差向第二阶段传递有关。以上结果表明,本文模型能够作为阻抗谱响应趋势表征的补充方法,但

其在高阻抗区和未充分覆盖工况下的泛化能力仍需进一步提高。需要指出的是,本文样本量有限,模型适用性仍需通过多土样类型、多污染水平和多工况条件等数据进一步补充验证。

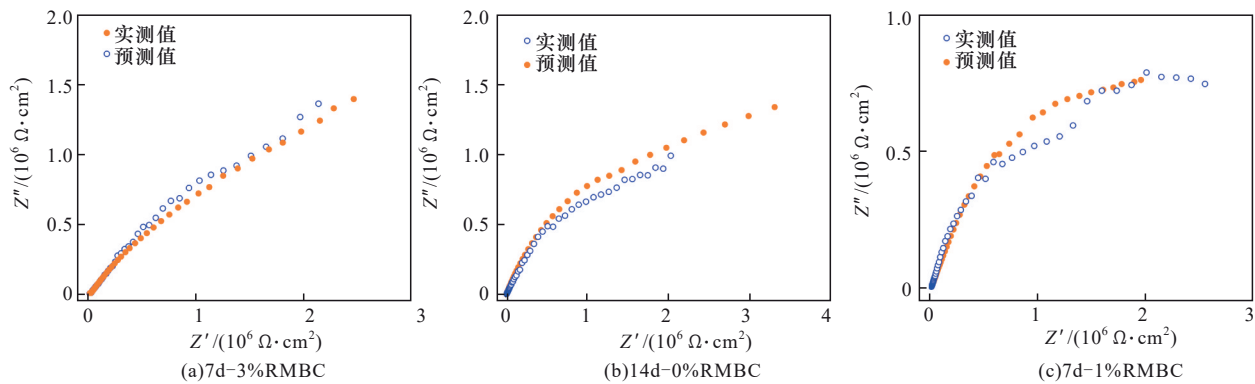


图 10 重构结果与实测结果对比图

Fig. 10 Comparison between reconstructed and measured results

4 结论

本研究采用电化学阻抗谱、等效电路模型、低场核磁共振及机器学习方法,分析了赤泥改性生物炭修复铅污染土的阻抗响应特征,主要结论如下:

1) RMBC 掺入后,铅污染土 Nyquist 曲线容抗弧半径整体增大,并随掺量增加呈先增大后减缓趋势;随养护龄期延长,低频区扩散特征逐渐减弱,表明离子扩散作用降低,电荷转移过程逐渐占主导。

2) 铅污染土的等效电路模型可简化为 $R(Q(RW))(QR)$ 。RMBC 改变了土体导电路径和孔隙结构,使界面电荷转移阻力、扩散阻抗及孔隙分布发生变化。低场核磁结果表明, RMBC 使微孔比例

降低,小孔和中孔比例增加。

3) 基于整条 Nyquist 曲线划分训练集和测试集,建立了两阶段数据驱动曲线表征方法。结果表明,该方法能够反映阻抗谱整体变化趋势,可作为 EIS 数据解释和 Nyquist 曲线快速估计的辅助工具,但在高阻抗低频区仍存在一定预测偏差。

4) 本文仅设置单一 Pb 污染浓度,且试验基于室内制样条件,结果不宜直接外推至不同污染浓度、多金属复合污染或现场复杂环境。后续可结合浸出毒性、重金属形态分析和现场 EIS 长期监测数据,对 LSBoost 等数据驱动模型进行持续训练与验证,进一步提高其在实时监测和修复效果辅助评价中的适用性。

参考文献:

- [1] 王志学,王彩丽,王斌,等. $Mg(OH)_2$ @粉煤灰复合材料对重金属离子的去除研究[J]. 中国环境科学, 2022, 42(12): 5713-5724.
- [2] 史雁冰,刘冰权,李淑梅,等. 金属矿区土壤重金属污染生态风险评价及修复技术[J]. 中国地质, 2026, 53(2): 551-574.
- [3] Rehman Z, Junaid M, Ijaz N, et al. Remediation methods of heavy metal contaminated soils from environmental and geotechnical standpoints[J]. Science of The Total Environment, 2023, 867: 161468.
- [4] Long X, Yu Z, Liu S, et al. A systematic review of biochar aging and the potential eco-environmental risk in heavy metal contaminated soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 472: 134345.
- [5] 姚杰,钱建平,胡文凯. 基于生物可利用态和蒙特卡洛模拟的柳州某矿区土壤铅锌镉健康风险评估[J]. 环境科学, 2025, 46(12): 8029-8039.
- [6] Hao H, Liu X, Dong X, et al. Study on the solidification/stabilization of Cu(II) and Cd(II)-contaminated soil by fly ash-red mud based geopolymer[J]. Construction and Building Materials, 2025, 469: 140515.
- [7] Tyagi S, Annachhatre A P. A review on recent trends in solidification and stabilization techniques for heavy metal immobilization[J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2023, 25(2): 733-757.
- [8] 李丽华,方亚男,肖衡林,等. 赤泥复合物固化/稳定化镉污染土特性研究[J]. 岩土力学, 2022, 43(S1): 193-202.
- [9] Chen T, He B, Ni J J, et al. Red mud-modified biochar as an enhancer for solidification/stabilization of chromium (VI)-contami-

- nated soil: effects of pyrolysis temperature, feedstock, and dosage[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2025, 13(6): 120203.
- [10] Chen H M, Jiang H F, Nazhafati M, et al. Biochar: An effective measure to strengthen phosphorus solubilizing microorganisms for remediation of heavy metal pollution in soil[J]. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2023, 11: 1127166.
- [11] Uchimiya M, Lima I M, Klasson K T, et al. Contaminant immobilization and nutrient release by biochar soil amendment: Roles of natural organic matter[J]. *Chemosphere*, 2010, 80(8): 935-940.
- [12] 王胜利, 蔡雄飞, 王济, 等. 氨基改性生物炭对矿区铅污染土壤的修复效果[J]. *贵州师范大学学报(自然科学版)*, 2025, 43(2): 77-84.
- [13] Thurston D V, Brye K R, Miller D M, et al. Evaluation of industrial hemp cultivar and biochar rate to remediate heavy-metal-contaminated soil from the tar creek superfund site, USA[J]. *Soil Systems*, 2024, 8(4): 114.
- [14] Deng H W, Zhao B K, Xiao Y G, et al. Experimental study on macroscopic mechanical characteristics and microscopic pore structure evolution of soil-rock mixture under repeated freeze-thaw cycles[J]. *Applied Sciences*, 2023, 13(20): 11504.
- [15] Xiao Z A, Wang Q H, Cui L H, et al. Experimental study of phase transition effects on electrochemical impedance spectroscopy of sodium sulfate soil[J]. *Journal of Cold Regions Engineering*, 2025, 39(3): 04025017.
- [16] Dong H, Zhu X M, Jiang X Z, et al. Structural characteristics of soil-rock mixtures based on electrochemical impedance spectroscopy[J]. *CATENA*, 2021, 207: 105579.
- [17] Wen W, Jia L J, Xie J, et al. Electrochemical response and effect evaluation of high belite sulphotoaluminate cement combined with red mud-fly ash on solidification of Cu^{2+} -contaminated kaolin[J]. *Case Studies in Construction Materials*, 2022, 17: e01497.
- [18] Han P J, Xie R Z, Liu R, et al. Electrochemical corrosion behaviour of X70 steel in zinc (II)-Contaminated sand soil[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2017, 12(8): 7668-7692.
- [19] Han P J, Zhang Y F, Chen F Y, et al. Interpretation of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) circuit model for soils[J]. *Journal of Central South University*, 2015, 22(11): 4318-4328.
- [20] Sun F N, He B, Han P J. Assessment and modelling of soil moisture content in silty loess using electrochemical impedance spectroscopy[J]. *CATENA*, 2025, 259: 109408.
- [21] Peng S Q, Wang F, Fan L. Study on electrochemical impedance response of sulfate saline soil[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2019, 14(9): 8611-8623.
- [22] Deng J R, Wang L, Tian G L, et al. Multi-scale damage evolution of soil-rock mixtures under freeze-thaw cycles: Revealed by electrochemical impedance spectroscopy testing and fractal theory[J]. *Fractal and Fractional*, 2025, 9(10): 624.
- [23] Chen Y M, Wang Z, Peng C L, et al. Quantitative inversion of soil heavy metal pollution using a GA-BP neural network model[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2025, 197(11): 1201.
- [24] Ahmed A A, Sayed S, Abdoulhalik A, et al. Applications of machine learning to water resources management: A review of present status and future opportunities[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 441: 140715.
- [25] Araújo S O, Peres R S, Ramalho J C, et al. Machine learning applications in agriculture: Current trends, challenges, and future perspectives[J]. *Agronomy*, 2023, 13(12): 2976.
- [26] Li C, Zhang C S, Yu T, et al. Use of artificial neural network to evaluate cadmium contamination in farmland soils in a karst area with naturally high background values[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 304: 119234.
- [27] Manzoor M, Kambh U R, Gulshan S, et al. Optimizing sustainable phytoextraction of lead from contaminated soil using response surface methodology (RSM) and artificial neural network (ANN)[J]. *Sustainability*, 2023, 15(14): 11049.
- [28] 刘晓凤, 董晓强, 李加时, 等. 赤泥改性生物炭修复铅污染土性能研究[J]. *土木工程学报*, 2023, 56(S2): 104-114.
- [29] Bredar A R C, Chown A L, Burton A R, et al. Electrochemical impedance spectroscopy of metal oxide electrodes for energy applications[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(1): 66-98.
- [30] Wen W, Jia L J, Xie J, et al. Electrochemical response of solidification Cu^{2+} contaminated soil influenced by red mud/fly ash ratio[J]. *Heliyon*, 2022, 8(10): e10971.
- [31] Gupta S, Kua H W, Low C Y. Use of biochar as carbon sequestering additive in cement mortar[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2018, 87: 110-129.
- [32] Zheng S Y, Nishimura S, Shibata T, et al. Quantitative risk assessment for overtopping of earth-fill dams in Japan using machine learning algorithms[J]. *International Journal of Disaster Risk Reduction*, 2024, 113: 104892.

(编辑: 杨 鹏)