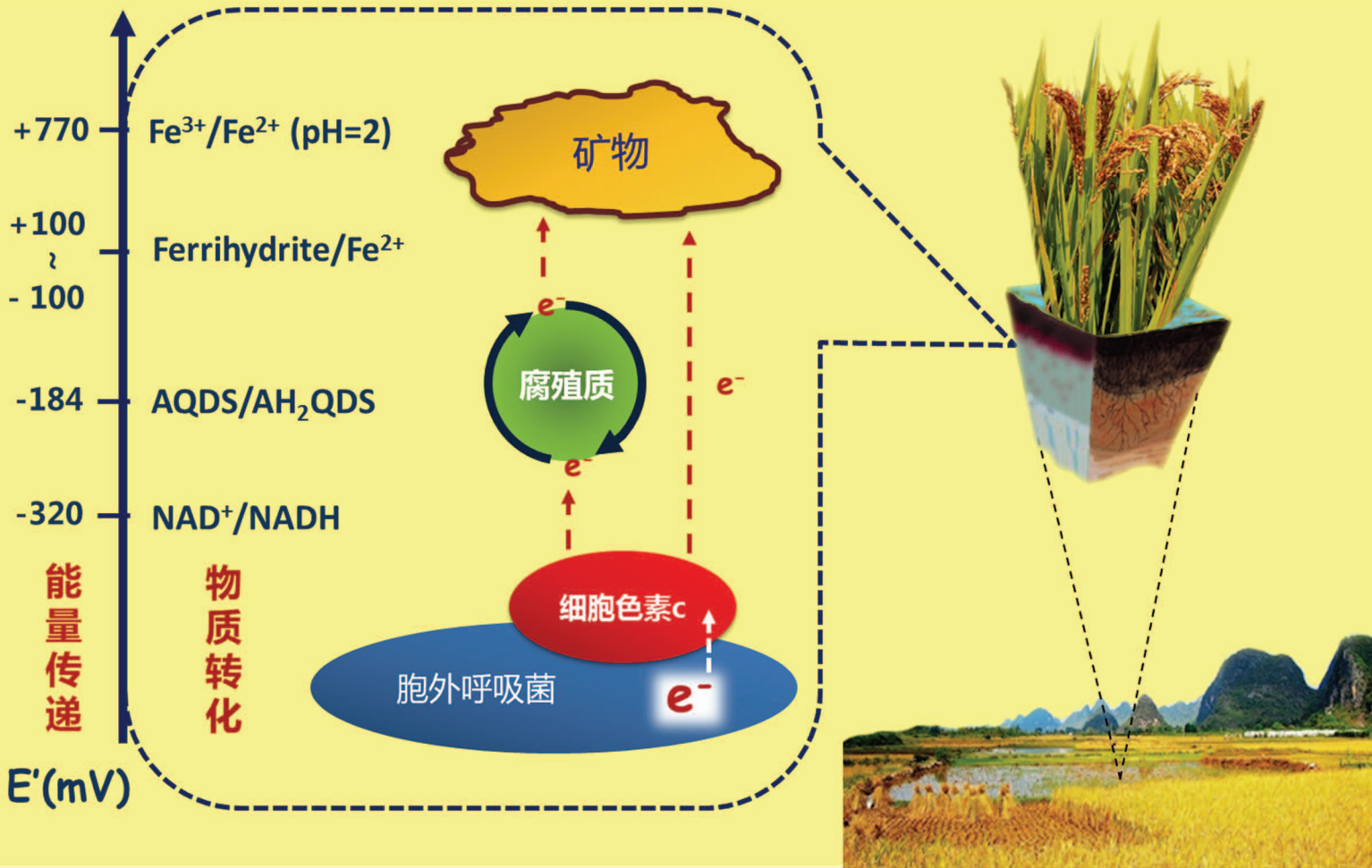


# Acta Pedologica Sinica 土壤学报

Turang Xuebao



中国土壤学会 主办  
科学出版社 出版

2016

第53卷 第2期

Vol.53 No.2



# 土壤学报

(Turang Xuebao)



第 53 卷 第 2 期 2016 年 3 月

## 目 次

### 综述与评论

- 土壤微生物—腐殖质—矿物间的胞外电子传递机制研究进展····· 吴云当 李芳柏 刘同旭 (277)  
长期施肥对农田土壤氮素关键转化过程的影响····· 王 敬 程 谊 蔡祖聪等 (292)

### 新视角与前沿

- 土壤学不应忽视对作物土传病原微生物的研究····· 蔡祖聪 黄新琦 (305)

### 研究论文

- 西安少陵塬黄土—古土壤序列 $S_3$ 剖面元素迁移及古气候意义····· 楚纯洁 赵景波 (311)  
基于盲源分离的稀疏植被区土壤含盐量反演····· 刘 娅 潘贤章 石荣杰等 (322)  
基于地类分层的土壤有机质光谱反演校正样本集的构建····· 刘艳芳 卢延年 郭 龙等 (332)  
基于多分辨率遥感数据与随机森林算法的土壤有机质预测研究····· 王茵茵 齐雁冰 陈 洋等 (342)  
鄂东南崩岗剖面土壤水分特征曲线及模拟····· 邓羽松 丁树文 蔡崇法等 (355)  
放水冲刷对红壤坡面侵蚀过程及溶质迁移特征的影响····· 马美景 王军光 郭忠录等 (365)  
汶川震区滑坡堆积体坡面土壤侵蚀率及水动力学参数研究····· 王仁新 何丙辉 李天阳等 (375)  
咸水冻融灌溉对重度盐渍土壤水盐分布的影响····· 张 越 杨劲松 姚荣江 (388)  
基于不同估算方法的贵州省土壤温度状况····· 陆晓辉 董宇博 涂成龙 (401)  
拉萨灌丛草甸区土壤温度变化特征····· 巩玉玲 王兆锋 张懿锂等 (411)  
砂土和黏土的颗粒差异对土壤斥水性的影响····· 杨 松 吴珺华 董红艳等 (421)  
AQDS加速红壤性水稻土中DDT厌氧脱氯效应研究····· 刘翠英 王 壮 徐向华等 (427)  
激发式秸秆深还对土壤养分和冬小麦产量的影响····· 赵金花 张丛志 张佳宝 (438)  
臭氧污染对麦田土壤不同活性有机碳库的影响····· 寇太记 程相涵 张东亮等 (450)  
黑土区水稻土有机氮组分及其对可矿化氮的贡献····· 丛耀辉 张玉玲 张玉龙等 (457)  
水土保持措施对红壤缓坡地土壤活性有机碳及酶活性的影响····· 黄尚书 成艳红 钟义军等 (468)  
祁连山青海云杉林叶片—枯落物—土壤的碳氮磷生态化学计量特征····· 赵维俊 刘贤德 金 铭等 (477)  
基于核酸DNA/RNA同位素示踪技术的水稻土甲烷氧化微生物研究····· 郑 燕 贾仲君 (490)  
适应玉米的溶磷细菌筛选及其对玉米生长的影响····· 梅新兰 闪安琪 蒋 益等 (502)  
旱地红壤线虫群落对不同耕作年限的响应及指示意义····· 王明伟 刘雨迪 陈小云等 (510)  
西藏“玉米田养鹅”模式下养分吸收与养分平衡特征····· 沙志鹏 张宇阳 王 超等 (523)  
加工番茄连作对土壤理化性状及微生物量的影响····· 康亚龙 景 峰 孙文庆等 (533)

### 研究简报

- CTMAB对BS-12修饰膨润土的复配修饰模式····· 余 璐 孟昭福 李文斌等 (543)  
不同机械改土方式对白浆土物理特性及酶活性的影响····· 孟庆英 张春峰 贾会彬等 (552)

### 信息

- 《土壤学报》2015年度审稿专家名录····· (560)

封面图片: 微生物胞外电子传递: 能量传递与物质转化 (由吴云当、李芳柏、刘同旭提供)

DOI: 10.11766/trxb201510090353

## CTMAB对BS-12修饰膨润土的复配修饰模式\*

余璐<sup>1</sup> 孟昭福<sup>1, 2†</sup> 李文斌<sup>1</sup> 任爽<sup>1</sup> 吴琼<sup>1</sup> 刘伟<sup>1</sup> 白丹<sup>1</sup>

(1 西北农林科技大学资源环境学院, 陕西杨凌 712100)

(2 农业部西北植物营养与农业环境重点实验室, 陕西杨凌 712100)

**摘要** 研究了十六烷基三甲基溴化铵 (CTMA) 在十二烷基二甲基甜菜碱 (BS-12) 修饰膨润土表面的复配模式, 通过BS-12膨润土表面Ca<sup>2+</sup>/2和CTMA总浓度 (S<sub>CC</sub>) 变化及20℃和40℃条件下CTMA吸附量的变化可知: 存在离子交换和疏水键合模式。CTMA在25%、50%、100% BS-12修饰 (25BS、50BS和100BS) 膨润土表面出现疏水键的临界比例 (R<sub>C</sub>) 分别为20.30%、11.56%和2.00%, 且疏水比例随CTMA复配比例 (R) 及其摩尔分数的增大而增大, 疏水键合模式占绝对优势的临界比例 (R<sub>C</sub>') 分别为200%、150%和100%。对于BS-12单一修饰及BS-12+CTMA复配修饰比例之和, 50%及200%分别是膨润土表面出现疏水键合及其占绝对优势的转折点。R < R<sub>C</sub>, 离子交换模式; R<sub>C</sub> ≤ R ≤ R<sub>C</sub>', 离子交换与疏水键合共存; R > R<sub>C</sub>', 疏水键合占绝对优势。R<sub>C</sub>、R<sub>C</sub>'及CTMA最大吸附量 (q<sub>m</sub>) 呈现25BS > 50BS > 100BS特点, 升温使q<sub>m</sub>减小。

**关键词** 两性表面活性剂; 阳离子表面活性剂; 膨润土; 修饰机制

**中图分类号** X53 **文献标识码** A

重金属和有机污染修复研究是环境治理领域的重点<sup>[1-5]</sup>, 利用有机修饰黏土矿物对有机物和重金属进行吸附已经成为当前的研究热点<sup>[6-7]</sup>, 不同修饰参数制备的黏土矿物对有机物和重金属吸附能力不同<sup>[8]</sup>, 而有机修饰剂在黏土矿物表面的修饰模式对修饰参数的选取具有指导意义。因此, 修饰模式的研究在土壤污染治理、水污染处理以及填埋场防渗材料的应用等领域具有潜在的应用价值。

阳离子型表面活性剂十六烷基三甲基铵 (HDTMA) 在黏土矿物表面修饰模式的研究表明<sup>[9-10]</sup>, 修饰过程中存在离子交换和疏水键合两种模式, 且与修饰比例有关。低修饰比例时的离子交换反应在黏土矿物表面形成疏水相, 对有机污染物的吸附效果较好; 高修饰比例时, 出现HDTMA疏水键合吸附模式, 使荷正电的亲水基团朝外, 具

备同时吸附有机物和含氧酸型重金属阴离子的可能。同时, 孟昭福等<sup>[11-12]</sup>研究表明, 十六烷基三甲基溴化铵 (CTMAB, 文中简称CTMA) 在未经修饰的壤土原土表面的修饰比例在20%~28%阳离子交换量 (CEC) 范围内开始出现疏水键合吸附, 此后呈现离子交换和疏水键合共存模式, 修饰比例大于100%CEC时, 以疏水键合为主。

基于在重金属和有机物同时吸附的基础上进一步增强对有机污染物吸附能力的考虑, 在前期两性表面活性剂修饰黏土矿物的基础上<sup>[13]</sup>, 对两性修饰黏土矿物进行复配修饰, 研究表明<sup>[14-16]</sup>, 在一定条件下, 两性复配修饰黏土矿物对有机污染物的吸附能力强于两性修饰, 对重金属的吸附能力相比未修饰原土也有所提高。具有正、负亲水基和疏水长碳链的两性表面活性剂对黏土矿物进行修饰时,

\* 国家自然科学基金项目 (41271244) 和陕西省社会发展攻关项目 (2013K13-01-05) 共同资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41271244) and the Social Development Research Project of Shaanxi Province (No. 2013K13-01-05)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: zfmeng1996@263.net

作者简介: 余璐 (1990—), 女, 河南信阳人, 硕士研究生, 主要从事土壤污染修复研究。E-mail: sophia\_lily@126.com

收稿日期: 2015-10-09; 收到修改稿日期: 2015-11-14

随着修饰比例的增加,黏土矿物表面从外层到内层依次出现疏水相—荷负电亲水相、荷正负电亲水相—疏水相—荷负电亲水相及疏水相—荷正负电亲水相—疏水相—荷负电亲水相等形态,相对于原土更为复杂。而关于修饰剂如何在两性黏土矿物表面进行复配反应的研究目前尚未见报道。

本文在前期研究工作的基础上,以十二烷基二甲基甜菜碱(BS-12)作为基础两性修饰剂制备两性膨润土,以CaCl<sub>2</sub>饱和两性膨润土制得钙饱和两性膨润土,以CTMA对钙饱和两性膨润土进行复配,研究CTMA在钙饱和两性膨润土表面的结合模式特征。通过孟昭福等<sup>[12]</sup>提出的修饰土表面 $S_{ce}$ (Sum of CTMA and Calcium ion)值随CTMA复配比例的变化,判断离子交换和疏水键合模式发生变化的转折点;同时,通过不同温度下CTMA在两性

膨润土表面吸附特征的变化,揭示CTMA在两性黏土矿物表面复配修饰机制的变化,为复配修饰黏土矿物去除有机物和重金属的应用研究提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

BS-12为分析纯(天津兴光助剂厂),CTMA为分析纯(阿拉丁),膨润土购于河南省信阳市,并预先提纯。采用25%、50%和100%CEC的BS-12对提纯后的膨润土进行修饰<sup>[15]</sup>,烘干、磨碎并过筛,制得25%、50%和100%BS-12修饰膨润土(以下简称25BS、50BS和100BS膨润土),基本理化性质见表1。

表1 BS-12修饰膨润土基本理化性质

Table 1 Basic physico-chemical properties of BS-12 modified bentonite

土样 Soil	pH	阳离子交换量 Cation exchange capacity (mmol kg <sup>-1</sup> )	有机碳 Organic carbon (g kg <sup>-1</sup> )	层间距 Interlayer spacing (nm)
CK	9.53	805.5	4.15	1.43
25BS	8.47	675.1	52.4	1.46
50BS	8.43	664.3	107.1	1.62
100BS	8.34	569.2	185.2	2.14

取以上三种膨润土各300 g,以0.5 mol L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub>溶液300 ml饱和6次,用去离子水洗涤至无氯离子,烘干,过0.25 mm筛,备用。

### 1.2 实验设计及方法

离子交换实验中,定义 $X_s$ 为CTMA摩尔分数:

$$X_s = \frac{n_{(CTMA)}}{n_{(\frac{Ca^{2+}}{2})} + n_{(CTMA)}} \quad (1)$$

式中, $n$ 为物质的量(mol);括号内为(CaCl<sub>2</sub>/2)和CTMA的基本单元形式。

以各土样10%、20%、40%、60%、80%和100%CEC复配比例( $R$ )计算(CaCl<sub>2</sub>/2)+CTMA的初始总浓度,简称总浓度。在每一总浓度下, $X_s$ 设为0.1、0.25、0.4、0.5、0.6、0.85和0.95,根据 $X_s$ 的大小配制系列(CaCl<sub>2</sub>/2)+CTMA混合溶液。实验温度设为20℃,每处理重复两次。

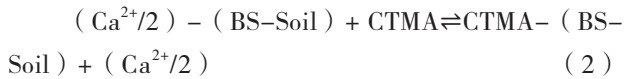
称取0.2 g钙饱和两性膨润土于50 ml离心管中,称量土样+离心管重( $M_1$ ),每一总浓度下,依次加入20 ml上述 $X_s$ 的CTMA与CaCl<sub>2</sub>系列混合液,以Batch法于20℃下振荡24 h,离心分离,取上清液经氢氧根型717阴离子交换树脂柱分离后测平衡液中CTMA与Ca<sup>2+</sup>浓度,用差减法确定土样表面吸附CTMA的量;尽量除去上清液,称量土+离心管+残余平衡液重( $M_2$ ), $M_2$ 与 $M_1$ 的差值即为残余平衡液中Ca<sup>2+</sup>的量;再向离心管中加入2 mol L<sup>-1</sup>的NaCl溶液15 ml解吸Ca<sup>2+</sup>,振荡24 h,离心分离,测上清液中Ca<sup>2+</sup>含量,解吸液中Ca<sup>2+</sup>含量与残余平衡液中Ca<sup>2+</sup>含量之差为土样表面Ca<sup>2+</sup>吸附量。

CTMA在钙饱和两性膨润土表面的平衡吸附实验中,以各土样20%、40%、60%、80%、100%、150%、200%、250%、400%和500%CEC复配比例计算CTMA复配初始浓度,除加入20 ml上述初始浓

度的CTMA溶液外, CTMA吸附量测定方法同上, 设20℃和40℃两个温度条件, 每一处理重复两次。

### 1.3 $S_{CC}$ 法判断CTMA复配修饰模式的原理及其临界点 $R_c$ 的确定

CTMA在钙饱和两性膨润土表面的离子交换模式按下列反应进行:



式中, BS-Soil表示两性修饰膨润土;  $S_{CC} = CTMA - (BS-Soil) + (Ca^{2+}/2) - (BS-Soil)$ 。

两性膨润土经 $CaCl_2$ 饱和后, 土样及BS-12表面的负电荷点位全被 $Ca^{2+}$ 占据, 当CTMA在BS-12膨润土表面发生离子交换反应时, 因其等摩尔电荷交换的特点, 2 mol CTMA交换出1 mol  $Ca^{2+}$ , 即CTMA与 $Ca^{2+}/2$ 等物质的量交换, 那么离子交换反应前后, 相同总浓度条件下, CTMA-(BS-Soil)与 $(Ca^{2+}/2) - (BS-Soil)$ 的总量( $S_{CC}$ )不随 $X_s$ 的变化而变化; 而CTMA发生疏水结合时, 没有 $Ca^{2+}$ 被交换下来,  $S_{CC}$ 会随 $X_s$ 的增加而增加。因此,  $S_{CC}$ 值可用于判断CTMA在两性膨润土表面的修饰模式类型。以线性模型( $S_{CC} = a \times X_s + b$ ,  $a$ 和 $b$ 为模型参数)拟合 $S_{CC}$ 随 $X_s$ 的变化规律, 理论条件下, 发生离子交换吸附时, 斜率 $a$ 应该等于零, 为推求疏水键出现的临界比例 $R_c$ 的大小, 以斜率 $a$ 对复配修饰比例 $R$ 进行线性回归( $a = c \times R + d$ ,  $c$ 和 $d$ 为模型参数), 令 $a = 0$ 即可求出临界比例 $R_c$ 。

### 1.4 测定方法

$Ca^{2+}$ 的测定采用HITACHI Z-5000型原子吸收分光光度计, 以火焰法测定, 塞曼效应校正背景吸收; CTMA采用两相滴定法进行测定<sup>[17]</sup>。

### 1.5 数据处理

土样表面的 $S_{CC}$ 值按下式计算:

$$q_1 = \frac{c_1 v_1 - c_2 v_2}{m} \quad (3)$$

$$q_2 = \frac{v(c_3 - c_4)}{m} \quad (4)$$

$$S_{CC} = q_1 + q_2 \quad (5)$$

式中,  $q_1$ 和 $q_2$ 分别为土样表面 $Ca^{2+}/2$ 和CTMA的平衡吸附量( $mmol kg^{-1}$ );  $c_1$ 和 $c_2$ 分别为解吸液及平衡液中 $Ca^{2+}/2$ 的浓度( $mmol L^{-1}$ );  $v_1$ 和 $v_2$ 分别为解吸液和残余平衡液体积(L);  $c_3$ 和 $c_4$ 分别CTMA的初始浓度和平衡浓度( $mmol L^{-1}$ );  $v$ 为平衡液体

积, 本研究中为0.02 l;  $m$ 为供试土样质量(kg)。

吸附等温线拟合: 根据吸附等温线的趋势选取Langmuir等温式拟合, Langmuir等温式如下所示:

$$q = \frac{q_m bc}{1 + bc} \quad (6)$$

式中,  $q$ 为平衡吸附量( $mmol kg^{-1}$ );  $c$ 为溶液中CTMA平衡浓度( $mmol L^{-1}$ );  $q_m$ 为修饰土对CTMA的最大吸附量( $mmol kg^{-1}$ );  $b$ 为修饰土对CTMA的吸附表观平衡常数。

采用CurveExpert 1.4非线性拟合软件以逐步逼近法进行非线性拟合。

## 2 结 果

### 2.1 土样表面 $S_{CC}$ 的变化

25BS、50BS和100BS膨润土的 $S_{CC}$ 值随 $X_s$ 变化趋势见图1, 以线性模型( $S_{CC} = a \times X_s + b$ )拟合三种土样在每个总浓度下的 $S_{CC}$ 值随 $X_s$ 变化的曲线, 拟合结果见表2。除25BS膨润土在10%及20%复配条件下拟合结果不显著外, 其余均为极显著相关, 证明拟合结果的可靠性。

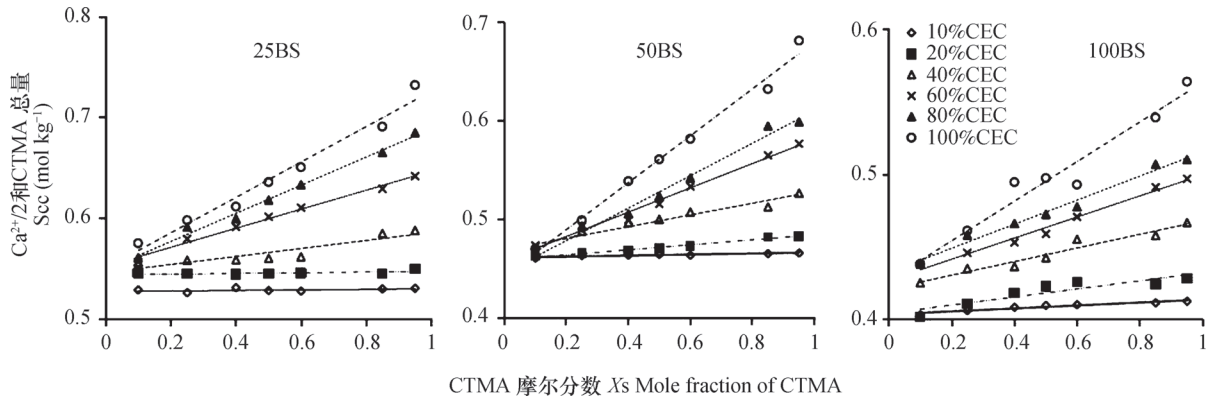
前文(1.3节)分析表明,  $a = 0$ 是CTMA出现疏水键结合模式的临界点。为推求疏水键出现的临界比例 $R_c$ , 以拟合的直线斜率 $a$ 对复配修饰比例 $R$ 进行线性回归( $a = c \times R + d$ ), 拟合结果见表2, 均呈现极显著相关。结果显示25BS、50BS和100BS膨润土的 $R_c$ 值分别为20.30%、11.56%和2.00%。

### 2.2 吸附等温线特征

两个温度条件下, 25BS、50BS和100BS膨润土对CTMA的吸附等温线结果见图2。采用Langmuir模型对吸附等温线进行拟合的结果见表3, 均呈极显著相关。

由图2和表3可见, 低复配比例时, 三种土样对CTMA的吸附量相差不大, 不同温度下, 吸附量较为接近; 高复配比例时, 平衡吸附量及 $q_m$ 呈现25BS > 50BS > 100BS的规律, 且不同温度下, 平衡吸附量及 $q_m$ 均呈现20℃高于40℃的特点, 表明随着 $R$ 的增加, 复配吸附特征发生了变化。

吸附等温线显示, 温度不同, CTMA的平衡吸附量不同。为了便于比较, 计算相同复配比例时, 各土样在两个温度下的平衡吸附量之比, 定义为吸附温度效应比( $S_{40}/S_{20}$ ), 结果见表4。



注：25BS、50BS和100BS分别为25%、50%和100%BS-12修饰膨润土，CTMA：十六烷基三甲基溴化铵（CTMAB）的缩写， $S_{cc}$ ： $Ca^{2+}/2$ 和CTMA的总量 Note: 25BS, 50BS and 100BS stands for bentonite modified with BS-12 to 25%, 50% and 100% respectively, CTMA for cetyl trimethyl ammonium bromide (CTMAB), and SCC for sum of CTMA and calcium ion

图1 不同CTMA复配比例下 $S_{cc}$ 曲线变化

Fig. 1  $S_{cc}$  curve of CTMA relative to compound ratio

表2 斜率 ( $a$ ) 对修饰比例 ( $R$ ) 线性回归

Table 2 Linear regression of slope ( $a$ ) vs modification ratio ( $R$ )

黏土矿物 Clay mineral	BS-12 修饰比例 BS-12 Modification ratio	CTMA修饰比例 $R$ (%) CTMA modification ratio	$S_{cc}=a \times X_s+b$			$a=c \times R+d$			
			$a$	$b$	$r$	$c$	$d$	$r$	$R_c$ (When $a=0$ )
膨润土 Bentonite	25%	10	0.002 5	0.527 6	0.442 2	0.002 3	-0.046 7	0.995 7**	20.30%
		20	0.003 2	0.544 2	0.562 4				
		40	0.039 6	0.546 4	0.902 9**				
		60	0.094 3	0.552 5	0.994 3**				
		80	0.140 1	0.549 0	0.995 3**				
		100	0.175 9	0.550 4	0.986 6**				
	50%	10	0.005 0	0.461 7	0.915 9**	0.002 5	-0.028 9	0.993 4**	11.56%
		20	0.025 3	0.459 3	0.994 3**				
		40	0.059 2	0.469 3	0.962 7**				
		60	0.123 3	0.458 4	0.993 4**				
		80	0.164 4	0.446 1	0.993 6**				
		100	0.237 7	0.442 5	0.994 4**				
	100%	10	0.010 2	0.403 6	0.957 6**	0.001 3	-0.002 6	0.978 8**	2.00%
		20	0.027 7	0.404 5	0.900 3**				
		40	0.046 9	0.421 3	0.972 9**				
		60	0.072 8	0.427 2	0.992 4**				
		80	0.083 1	0.432 7	0.991 3**				
		100	0.136 6	0.427 2	0.976 8**				

注： $X_s$ 为CTMA的摩尔分数， $r$ 为相关系数， $R_c$ 为临界比例， $S_{cc}$ 为 $Ca^{2+}/2$ 和CTMA的总量， $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 为模型参数，\*\*表示在 $p < 0.01$ 水平上显著相关，下同 Note:  $X_s$  stands for mole fraction of CTMA,  $r$  for correlation coefficient,  $R_c$  for critical ratio,  $S_{cc}$  for sum of CTMA and calcium ion,  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  for model parameter, \*\*for significance of correlation at  $p < 0.01$  level. The same below

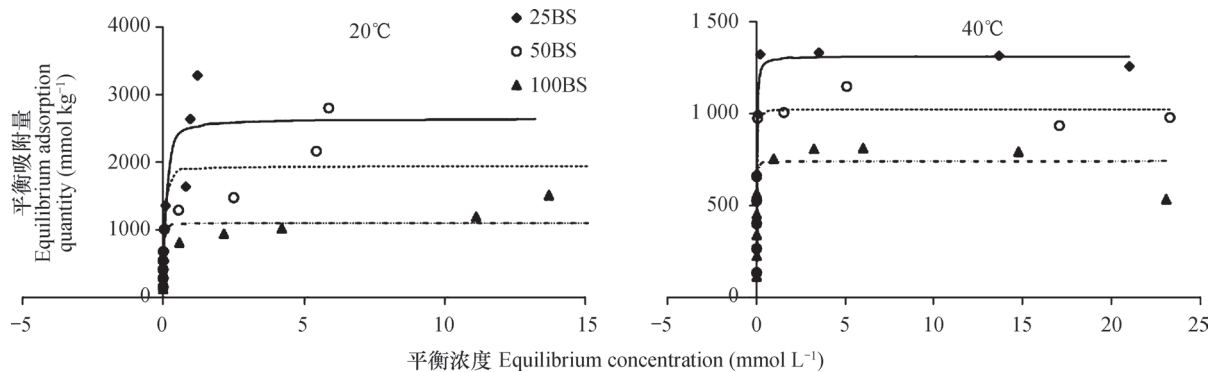


图2 CTMA在BS-12修饰膨润土表面的吸附等温线

Fig 2 Adsorption isotherm of CTMA on the surface of BS-12 modified bentonite

表3 BS-12膨润土对CTMA吸附的Langmuir拟合参数

Table 3 Langmuir fitting parameters of CTMA adsorption on BS-12 modified bentonite

温度 Temperature (°C)	土样 Soil	最大吸附量 $q_m$ Maximum adsorption (mmol kg <sup>-1</sup> )	平衡常数 $b$ Equilibrium constant (L mmol <sup>-1</sup> )	相关系数 $r$ Correlation coefficient
40 °C	25BS	1 312	69.61	0.979 4**
	50BS	1 021	195.2	0.949 0**
	100BS	739.5	249.7	0.891 8**
20 °C	25BS	2 640	17.59	0.911 9**
	50BS	1 933	42.40	0.870 2**
	100BS	1 093	128.7	0.896 0**

表4 BS-12膨润土对CTMA的吸附温度效应比

Table 4 Temperature effect ratio of adsorption of CTMA on BS-12 modified Bentonite

修饰比例 $R$ (%) Modification ratio	土样 Soil		
	25BS	50BS	100BS
20	1.02	1.01	1.02
40	1.02	1.01	1.02
60	1.01	1.00	1.01
80	1.02	1.02	1.02
100	1.02	1.02	1.02
150	1.02	1.02	0.94
200	1.02	0.78	0.87
250	0.82	0.78	0.80
400	0.50	0.43	0.67
500	0.38	0.35	0.35

结果显示,  $R$ 较小时,  $S_{40}/S_{20}$ 略大于1, 40 °C时的平衡吸附量略大于20 °C; 随 $R$ 增加,  $S_{40}/S_{20}$ 开始小于1, 升温负效应显著。在此定义 $S_{40}/S_{20}$ 发生变化时的临界比例为 $R_c'$ , 表4显示25BS、50BS和

100BS膨润土对CTMA吸附的临界比例 $R_c'$ 分别为200%、150%和100%CEC左右。 $S_{40}/S_{20}$ 的数值发生显著改变的这一临界点显然与修饰模式的变化直接相关。

### 3 讨论

表1可见, 25BS、50BS和100BS膨润土CEC大小顺序为25BS > 50BS > 100BS, 表明25BS膨润土剩余吸附点位最多。CTMA在两性膨润土表面出现疏水键合模式的修饰比例大小与剩余吸附点位有关, 剩余吸附点位越多, 疏水键合模式出现的越晚, 即临界比例越大,  $R_c$ 的大小证实了这一点。

CTMA在25BS、50BS和100BS膨润土表面出现疏水结合的 $R_c$ 值(20.30%、11.56%和2.00%)均低于其在未经修饰的壤土表面的 $R_c$ 值(20.61~28.22%)<sup>[12]</sup>, 表明膨润土经BS-12修饰后, 表面特征发生变化, CTMA复配修饰时, 疏水键合形式出现的临界比例减小, 其中25BS膨润土的表面特征变化对 $R_c$ 的影响可忽略不计, 而50BS及100BS膨润土的 $R_c$ 值较未修饰壤土明显减小, 这与50BS和100BS膨润土表面已经形成的疏水相有关, 已经形成的疏水相促使疏水键合模式的提前出现。且CTMA复配修饰时的临界比例 $R_c$ 均小于十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)在25BS、50BS和100BS膨润土表面出现疏水吸附的临界修饰比例(31.15%、17.26%和2.40%)<sup>[18]</sup>, 这与修饰剂的碳链长度有关, CTMA分子较DTAB分子的碳链长, 疏水能力更强, 故疏水键合模式出现较早, 即 $R_c$ 较小。

当CTMA在两性膨润土表面出现疏水键合吸附后, 相同复配比例下, 50BS膨润土拟合的直线斜率 $a$ 大于25BS和100BS膨润土, 表明50BS膨润土表面以疏水键模式结合的CTMA比例较25BS和100BS膨润土多,  $S_{cc}$ 值增加较快, 这一现象与BS-12在膨润土表面形成的疏水相有关。25BS膨润土表面的BS-12分子以离子交换反应为主, 膨润土表面仍存在很强的交换能力, CTMA分子易通过离子交换反应与膨润土表面结合, 且因BS-12分子的修饰比例较低, 25BS膨润土表面BS-12分子通过疏水碳链结合CTMA分子的能力较弱; 而50BS膨润土表面的BS-12分子自身已经出现疏水键合模式, 形成了能够以疏水键吸附CTMA的疏水相, 有利于CTMA以疏水键合方式与其结合,  $S_{cc}$ 增加较快, 使得 $S_{cc}$ 随 $X_s$ 的增加速率呈现50BS > 25BS的趋势; 在100BS膨润土表面, 疏水键合模式已占主导地位, 此时, 部分BS-12分子通过 $N^+$ 端吸附在膨润土的负电荷点位上<sup>[19]</sup>, 将疏水碳链指向外部, 另一部分BS-12

分子通过疏水碳链与土样表面的BS-12结合, 使BS-12荷正、负电的亲水基朝外, 在土样表面形成亲水层<sup>[20]</sup>, 使得CTMA易于通过自身带正电荷的季胺基以离子交换形式与亲水层BS-12带负电的羧基结合<sup>[14]</sup>, 如此, 土样以疏水碳链结合CTMA的量相对减少,  $S_{cc}$ 的增加幅度降低。也可能是由于在高比例的BS-12修饰条件下, 100BS膨润土表面单个BS-12分子形成了一个吸附中心, 通过碳氢键之间的疏水作用, 形成了表面胶团, 原有的单个BS-12分子被表面胶团取代, 失去对CTMA分子的疏水结合能力, 导致CTMA的吸附量增加幅度减小<sup>[17]</sup>, 拟合直线斜率 $a$ 减小。此外, 100BS膨润土的CEC较小也是其 $a$ 值较小的一个原因。

表4可见, 25BS、50BS和100BS膨润土对CTMA的吸附在 $R_c'$ (200%、150%和100%)前后表现出不同的吸附温度效应, 表明在 $R_c'$ 前后吸附模式发生了变化。CTMA在两性膨润土表面仅发生离子交换反应时, 因其化学吸附的特点, 温度升高时, CTMA的平衡吸附量应呈较快增长趋势; 而疏水键合模式为物理吸附, 升温会使CTMA的吸附量明显下降<sup>[11]</sup>。有研究表明<sup>[21]</sup>, 温度增加使表面活性剂亲水性增强, 分子间疏水键结合能力降低, 表面活性剂分子间已经形成的疏水键易于断裂, 吸附量降低。由前述分析可知 $R \geq 20\%$ 时, 三种土样均已出现疏水模式。20% ≤  $R$  ≤  $R_c'$ 时, 温度升高, 吸附量略有增加, 表明CTMA的吸附是离子交换和疏水键合共存模式, 吸附量的变化是两者热效应共同作用的结果, 其中离子交换略占优势;  $R > R_c'$ 时, 随着温度的增加, 吸附量降低, 呈现明显的升温负效应, 表明疏水键合模式已占绝对优势, 且随 $R$ 的增大, 升温负效应显著性增强, 疏水键合比例增大。疏水键合模式占绝对优势时 $R_c'$ 的大小呈现25BS > 50BS > 100BS特点, 与两性膨润土表面疏水程度相吻合, 100BS膨润土表面疏水程度较深, 故 $R_c'$ 出现较早。

BS-12单一修饰膨润土原土时, 疏水键合出现的临界比例在50%左右, 而CTMA在25BS和50BS膨润土表面出现疏水结合时, BS-12与CTMA的修饰比例之和分别为45.3%和61.56%, 与50%非常接近, 可见无论是BS-12单一修饰, 还是BS-12+CTMA复配修饰, 修饰剂在膨润土表面出现疏水键合模式时的总修饰比例在50%左右。而100BS膨润土表面已经形成一定程度的疏水相, 故CTMA



复配时具备立即疏水结合的能力。同时, 100BS膨润土表面出现疏水结合时的 $R_c=2.00\%$ , 考虑到实验5%的误差, 可以认为CTMA在100BS膨润土表面复配修饰时, 立即出现疏水键合模式, 与膨润土在总修饰比例50%左右出现疏水模式并不矛盾。同时, BS-12修饰比例与 $R_c'$ 之和分别为225%、200%和200%, 均在200%附近, 故200%可能是修饰剂在膨润土表面疏水修饰占绝对优势的转折点。有研究表明<sup>[22]</sup>, BS-12+CTMA总修饰比例为200%时, 膨润土对苯酚及 $\text{CrO}_4^{2-}$ 都具备较强的吸附能力, 表明疏水键合占绝对优势时, 有机修饰膨润土对有机污染物和含氧酸型重金属阴离子的吸附效果较好。

可见, 无论是对于BS-12单一修饰或者BS-12+CTMA复配修饰的修饰比例之和, 50% CEC修饰比例是膨润土表面出现疏水键合模式的临界转折点, 200%CEC是表面疏水修饰占绝对优势的转折点。

## 4 结 论

CTMA在BS-12膨润土上复配修饰时, 表现为离子交换和疏水键合两种模式, 在25BS、50BS和100BS膨润土表面出现疏水吸附的修饰比例分别为20.30%、11.56%和2.00%, 疏水键合模式占绝对优势的修饰比例分别为200%、150%和100%。无论是BS-12修饰或者是BS-12+CTMA复配修饰比例之和, 50%及200%修饰比例均是膨润土表面出现疏水键合及其占绝对优势的临界比例。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Fonseca B, Pazos M, Figueiredo H, et al. Desorption kinetics of phenanthrene and lead from historically contaminated soil. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 167 ( 1 ) : 84—90
- [ 2 ] Chang S, Wei F, Yang Y, et al. Engineering tobacco to remove mercury from polluted soil. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2015, 175 ( 8 ) : 3813—3827
- [ 3 ] Jović-Jovičić N P, Milutinović-Nikolić A D, Žunić M J, et al. Synergic adsorption of  $\text{Pb}^{2+}$  and reactive dye-RB5 on two series of organomodified bentonites. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2013, 150: 1—11
- [ 4 ] 周静, 崔红标, 梁家妮, 等. 重金属污染土壤修复技术的选择和面临的问题: 以江铜贵冶九牛岗土壤修复示范工程项目为例. *土壤*, 2015, 47 ( 2 ) : 283—288
- [ 5 ] Zhou J, Cui H B, Liang J N, et al. Remediation technologies and current problems of heavy metal contaminated sites with “Demonstration Project of Soil Remediation on the periphery of Guixi Smelter” as example ( In Chinese ). *Soils*, 2015, 47 ( 2 ) : 283—288
- [ 5 ] 郭彦蓉, 曾辉, 刘阳生, 等. 生物质炭修复有机污染土壤的研究进展. *土壤*, 2015, 47 ( 1 ) : 8—13
- [ 6 ] Guo Y R, Zeng H, Liu Y S, et al. The application of biochar in organic polluted soil ( In Chinese ). *Soils*, 2015, 47 ( 1 ) : 8—13
- [ 6 ] Dutta A, Singh N. Surfactant-modified bentonite clays: Preparation, characterization, and atrazine removal. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22 ( 5 ) : 3876—3885
- [ 7 ] Sarkar B, Naidu R, Mallavarapu M. Simultaneous adsorption of tri- and hexavalent chromium by organoclay mixtures. *Water, Air and Soil Pollution*, 2013, 224 ( 12 ) : 1704
- [ 8 ] Meng Z F, Li T, Yang S Y, et al. Cd ( II ) adsorption of BS-18 modified bentonite ( In Chinese ). *Acta Pedologica Sinica*, 2013, 50 ( 6 ) : 1236—1240
- [ 8 ] 孟昭福, 李婷, 杨淑英, 等. BS-18两性修饰膨润土对Cd ( II ) 的吸附. *土壤学报*, 2013, 50 ( 6 ) : 1236—1240
- [ 9 ] Xu S H, Boyd S A. Cation exchange chemistry of hexadecyltrimethylammonium in a subsoil containing vermiculite. *Soil Science Society of America Journal*, 1994, 58 ( 5 ) : 1382—1391
- [ 9 ] Xu S H, Boyd S A. Cationic surfactant sorption to a vermiculitic subsoil via hydrophobic bonding. *Environmental Science and Technology*, 1995, 29 ( 2 ) : 312—320
- [ 10 ] Meng Z F, Yang Y T, Gong N, et al. Modification mechanism of CTMAB on surface of Lou Soil ( In Chinese ). *Chinese Journal of Soil Science*, 2008, 39 ( 5 ) : 1002—1006
- [ 11 ] Meng Z F, Gong N, Li R H, et al. Ionic exchange modification mechanism between organic modifier and lou soil ( In Chinese ). *Environmental Science*, 2008, 29 ( 5 ) : 1412—1417
- [ 12 ] 孟昭福, 杨亚提, 龚宁, 等. CTMAB对壤土表面的修饰机制. *土壤通报*, 2008, 39 ( 5 ) : 1002—1006
- [ 12 ] 孟昭福, 龚宁, 李荣华, 等. 有机修饰剂对壤土的离子交换修饰研究. *环境科学*, 2008, 29 ( 5 ) : 1412—1417
- [ 13 ] 李婷. 两性修饰膨润土对苯酚和Cd ( II ) 的平衡吸附特征. 陕西杨凌: 西北农林科技大学, 2012

- Li T. Equilibrium adsorption characteristics of amphoteric modified bentonites to Cd ( II ) and phenol ( In Chinese ). Yangling, Shaanxi: Northwest A & F University, 2012
- [ 14 ] 李彬, 孟昭福, 王建涛, 等. BS-CTMAB复配修饰膨润土对苯酚的吸附. 农业环境科学学报, 2014, 33 ( 6 ): 1131—1138
- Li B, Meng Z F, Wang J T, et al. Adsorption of phenol on amphoteric-cationic modified bentonites ( In Chinese ). Journal of Agro-Environment Science, 2014, 33 ( 6 ): 1131—1138
- [ 15 ] 马麟莉, 孟昭福, 杨淑英, 等. BS-Tween20复配修饰膨润土对Cd<sup>2+</sup>吸附的研究. 土壤学报, 2014, 51 ( 6 ): 1309—1316
- Ma L L, Meng Z F, Yang S Y, et al. Cd<sup>2+</sup> adsorption of BS-Tween20 compounded modified bentonite ( In Chinese ). Acta Pedologica Sinica, 2014, 51 ( 6 ): 1309—1316
- [ 16 ] 王建涛, 孟昭福, 杨亚提, 等. SDS对两性修饰膨润土吸附Cd<sup>2+</sup>的影响. 环境科学, 2014, 35 ( 7 ): 2596—2603
- Wang J T, Meng Z F, Yang Y T, et al. Effect of SDS on the adsorption of Cd<sup>2+</sup> onto amphoteric modified bentonites ( In Chinese ). Environmental Science, 2014, 35 ( 7 ): 2596—2603
- [ 17 ] 杨亚提, 孟昭福, 赵敏. 壤土对十六烷基三甲基溴化铵的吸附研究. 西北农林科技大学学报 ( 自然科学版 ), 2007, 35 ( 2 ): 149—152, 159
- Yang Y T, Meng Z F, Zhao M. Studies on the adsorption of cetyltrimethylammonium bromide ( CTMAB ) in old manured loessal soil ( In Chinese ). Journal of Northwest A & F University ( Natural Science Edition ), 2007, 35 ( 2 ): 149—152, 159
- [ 18 ] 李文斌, 杨淑英, 孟昭福, 等. DTAB对两性膨润土的复配修饰机制和吸附菲的影响. 农业环境科学学报, 2015, 34 ( 9 ): 1722—1729
- Li W B, Yang S Y, Meng Z F, et al. Secondary modification mechanisms of BS-12 modified bentonite with DTAB and phenanthrene adsorption by combinedly modified bentonite ( In Chinese ). Journal of Agro-Environment Science, 2015, 34 ( 9 ): 1722—1729
- [ 19 ] Meng Z F, Zhang Y P, Zhang Z Q. Simultaneous adsorption of phenol and cadmium on amphoteric modified soil. Journal of Hazardous Materials, 2008, 159 ( 2/3 ): 492—498
- [ 20 ] 杨芳. 两性有机改性土表面化学特征和离子交换模式的研究. 陕西杨凌: 西北农林科技大学, 2008
- Yang F. Studies on the ion exchange model and surfacechemical characteristics on soil modified with amphoteric modifier ( In Chinese ). Yangling, Shaanxi: Northwest A & F University, 2008
- [ 21 ] 方云. 两性表面活性剂. 北京: 中国轻工业出版社, 2001: 1—526
- Fang Y. Amphoteric surfactant ( In Chinese ). Beijing: China Light Industry Press, 2001: 1—526
- [ 22 ] 李彬. BS-12和CTMAB复配修饰膨润土对苯酚、Cd<sup>2+</sup>和CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>平衡吸附的研究. 陕西杨凌: 西北农林科技大学, 2014
- Li B. Studies on the equilibrium adsorption of amphoteric-cationic modified bentonites to Cd<sup>2+</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and phenol ( In Chinese ). Yangling, Shaanxi: Northwest A & F University, 2014

## Mechanism of CTMAB Modifying BS-12 Modified Bentonite

YU Lu<sup>1</sup> MENG Zhaofu<sup>1, 2†</sup> LI Wenbin<sup>1</sup> REN Shuang<sup>1</sup> WU Qiong<sup>1</sup> LIU Wei<sup>1</sup> BAI Dan<sup>1</sup>

( 1 College of Resource and Environment, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China )

( 2 Key Laboratory of Plant Nutrition and Agri-Environment in Northwest China, Ministry of Agriculture, Yangling, Shaanxi 712100, China )

**Abstract** Mechanism of hexadecyl trimethyl ammonium bromide ( CTMA ) modifying the surface of dodecyl dimethyl betaine ( BS-12 ) modified bentonite was studied. Judging by changes in the Sum of CTMA and Calcium ion (  $S_{CC}$  ) on the surface of BS-12 modified bentonite and CTMA adsorption as affected by temperature, 20°C or 40°C, it was found that there were two modes of CTMA adsorption on BS-12 modified bentonite: ion exchanging and hydrophobic bonding. On the surface of BS-12 modified bentonites ( 25BS, 50BS and 100BS ) varying in modification degree, 25%, 50% and 100%, the adsorption of CTMA in the mode of hydrophobic bonding reached its critical level in proportion (  $R_C$  ), that is, 20.30%, 11.56%

and 2.00%, respectively, and the percentage of hydrophobic bonding increased with increasing CTMA modification ratio ( $R$ ) and mole fraction. The critical ratio ( $R_c'$ ) reached 200%, 150% and 100%, respectively, when hydrophobic bonding assumed its absolute dominancy. On the surface of bentonites modified with BS-12 only or with BS-12 and CTMA, 50% and 200% was the turning point for hydrophobic bonding to appear and to assume absolute dominancy, Separately. When  $R < R_c$ , CTMA adsorption was mainly in the ion exchanging mode; when  $R_c \leq R \leq R_c'$ , it was in both modes, ion exchanging and hydrophobic bonding; and when  $R > R_c'$ , it was overwhelmingly dominated with hydrophobic bonding mode.  $R_c$ 、 $R_c'$  and the maximum adsorption of CTMA ( $q_m$ ) displayed an order of 25BS > 50BS > 100BS. With rising temperature,  $q_m$  declined.

**Key words** Amphoteric surfactants; Cationic surfactants; Bentonite; Modification mechanism

(责任编辑: 陈荣府)

CONTENTS

**Reviews and Comments**

- Mechanism of Extracellular Electron Transfer among Microbe-Humic-Mineral in Soils: A Review ..... WU Yundang, LI Fangbai, LIU Tongxu ( 290 )  
 Effects of Long-term Fertilization on Key Processes of Soil Nitrogen Cycling in Agricultural Soil: A Review ..... WANG Jing, CHENG Yi, CAI Zucong, et al. ( 303 )

**Insights and Perspectives**

- Soil-borne Pathogens Should not Be Ignored by Soil Science ..... CAI Zucong, HUANG Xinqi ( 310 )

**Research Articles**

- Element Migration in S<sub>3</sub> Profile of the Shaolingyuan Loess-Paleosol Sequence in Xi'an and Its Paleoclimatic Implication ..... CHU Chunjie, ZHAO Jingbo ( 320 )  
 Estimation of Soil Salt Content over Partially Vegetated Areas Based on Blind Source Separation ..... LIU Ya, PAN Xianzhang, SHI Rongjie, et al. ( 330 )  
 Construction of Calibration Set based on the Land Use Types in Visible and Near-Infrared ( VIS-NIR) Model for Soil Organic Matter Estimation ..... LIU Yanfang, LU Yannian, GUO Long, et al. ( 340 )  
 Prediction of Soil Organic Matter based on Multi-resolution Remote Sensing Data and Random Forest Algorithm ..... WANG Yinyin, QI Yanbing, CHEN Yang, et al. ( 353 )  
 Characteristic Curves and Model Analysis of Soil Moisture in Collapse Mound Profiles in Southeast Hubei ..... DENG Yusong, DING Shuwen, CAI Chongfa, et al. ( 363 )  
 Research on Sediment and Solute Transport on Red Soil Slope under Simultaneous Influence of Scouring Flow ..... MA Meijing, WANG Junguang, GUO Zhonglu, et al. ( 373 )  
 Research on Soil Erosion Rate and Hydrodynamic Parameters of Landslide Accumulation Slope in Wenchuan Earthquake Area ..... WANG Renxin, HE Binghui, LI Tianyang, et al. ( 386 )  
 Effects of Saline Ice Water Irrigation on Distribution of Moisture and Salt Content in Coastal Saline Soil ..... ZHANG Yue, YANG Jingsong, YAO Rongjiang ( 399 )  
 Soil Temperature Regime in Guizhou Province Relative to Assessment Method ..... LU Xiaohui, DONG Yubo, TU Chenglong ( 409 )  
 Characteristics of Variation of Soil Temperature in Shrub Meadow Area of Lhasa ..... GONG Yuling, WANG Zhaofeng, ZHANG Yili, et al. ( 419 )  
 Soil Water Repellency of Sands and Clay as Affected by Particle Size ..... YANG Song, WU Junhua, DONG Hongyan, et al. ( 426 )  
 Effect of AQDS Accelerating Anaerobic Dechlorination of DDT in Hydragric Acrisols ..... LIU Cuiying, WANG Zhuang, XU Xianghua, et al. ( 436 )  
 Effect of Straw Returning via Deep Burial Coupled with Application of Fertilizer as Primer on Soil Nutrients and Winter Wheat Yield ..... ZHAO Jinhua, ZHANG Congzhi, ZHANG Jiabao ( 448 )  
 Effects of Ozone Pollution on Different Active Organic Carbon Stocks in Wheat Farmland Soil ..... KOU Taiji, CHENG Xianghan, ZHANG Dongliang, et al. ( 455 )  
 Soil Organic Nitrogen Components and Their Contributions to Mineralizable Nitrogen in Paddy Soil of the Black Soil Region ..... CONG Yaohui, ZHANG Yuling, ZHANG Yulong, et al. ( 466 )  
 Effects of Soil and Water Conservation Measures on Soil Labile Organic Carbon and Soil Enzyme Activity in Gentle Slope Land of Red Soil ..... HUANG Shangshu, CHENG Yanhong, ZHONG Yijun, et al. ( 475 )  
 Ecological Stoichiometric Characteristics of Carbon, Nitrogen and Phosphorus in Leaf-Litter-Soil System of *Picea Crassifolia* Forest in the Qilian Mountains ..... ZHAO Weijun, LIU Xiande, JIN Ming, et al. ( 488 )  
 The Application of Biomarker Genes for DNA/RNA-Stable Isotope Probing of Active Methanotrophs Responsible for Aerobic Methane Oxidation in Six Paddy Soils ..... ZHENG Yan, JIA Zhongjun ( 500 )  
 Screening of Phosphate-solubilizing Bacteria Adaptable to Corn and Effects of the Bacteria on the Growth of Corn ..... MEI Xinlan, SHAN Anqi, JIANG Yi, et al. ( 508 )  
 Response of Soil Nematode Community to Cultivation in Upland Red Soil Relative to Cultivation History and Its Significance as Indicator ..... WANG Mingwei, LIU Yudi, CHEN Xiaoyun, et al. ( 521 )  
 Nutrient Absorption and Nutrient Balance in an Agro-pastoral Compound Production Pattern of "Raising Geese in Corn Fields" in Tibet ..... SHA Zhipeng, ZHANG Yuyang, WANG Chao, et al. ( 531 )  
 Effects of Continuous Cropping of Processing Tomato on Physical-chemical Properties of and Microbial Biomass in the Soil ..... KANG Yalong, JING Feng, SUN Wenqing, et al. ( 542 )

**Research Notes**

- Mechanism of CTMAB Modifying BS-12 Modified Bentonite ..... YU Lu, MENG Zhaofu, LI Wenbin, et al. ( 550 )  
 Effects of Mechanical Soil Amelioration Method on Physical Properties of and Enzyme Activity in Planosol ..... MENG Qingying, ZHANG Chunfeng, JIA Huibin, et al. ( 559 )

**Cover Picture:** Microbial Extracellular Electron Transfer: Energy Transfer and Substance Transformation ( by WU Yundang, LI Fangbai, LIU Tongxu )

# 《土壤学报》编辑委员会

主 编: 史学正

执行编委: (按姓氏笔画为序)

丁维新	巨晓棠	王敬国	王朝辉	史 舟	宇万太	朱永官
李永涛	李芳柏	李保国	李 航	吴金水	沈其荣	张玉龙
张甘霖	张福锁	陈德明	邵明安	杨劲松	杨明义	杨林章
林先贵	依艳丽	周东美	周健民	金继运	逢焕成	胡 锋
施卫明	骆永明	赵小敏	贾仲君	徐国华	徐明岗	徐建明
崔中利	常志州	黄巧云	章明奎	蒋 新	彭新华	雷 梅
窦 森	廖宗文	蔡祖聪	蔡崇法	潘根兴	魏朝富	

编辑部主任: 陈德明

责任编辑: 卢 萍 檀满枝 陈荣府

## 土 壤 学 报

### Turang Xuebao

(双月刊, 1948年创刊)

第 53 卷 第 2 期 2016 年 3 月

## ACTA PEDOLOGICA SINICA

(Bimonthly, Started in 1948)

Vol. 53 No. 2 Mar., 2016

编 辑 《土壤学报》编辑委员会  
地址: 南京市北京东路 71 号 邮政编码: 210008  
电话: 025 - 86881237  
E-mail: actapedo@issas.ac.cn

Edited by Editorial Board of Acta Pedologica Sinica  
Add: 71 East Beijing Road, Nanjing 210008, China  
Tel: 025 - 86881237  
E-mail: actapedo@issas.ac.cn

主 编 史 学 正  
主 管 中 国 科 学 院  
主 办 中 国 土 壤 学 会  
承 办 中国科学院南京土壤研究所

Editor-in-Chief Shi Xuezheng  
Superintended by Chinese Academy of Sciences  
Sponsored by Soil Science Society of China  
Undertaken by Institute of Soil Science,  
Chinese Academy of Sciences

出 版 科 学 出 版 社  
地址: 北京东黄城根北街 16 号 邮政编码: 100717

Published by Science Press  
Add: 16 Donghuangchenggen North Street,  
Beijing 100717, China

印刷装订 北京中科印刷有限公司  
总发行 科 学 出 版 社  
地址: 北京东黄城根北街 16 号 邮政编码: 100717  
电话: 010 - 64017032  
E-mail: journal@mail.sciencep.com

Printed by Beijing Zhongke Printing Limited Company  
Distributed by Science Press  
Add: 16 Donghuangchenggen North Street,  
Beijing 100717, China  
Tel: 010 - 64017032  
E-mail: journal@mail.sciencep.com

国外发行 中国国际图书贸易总公司  
地址: 北京 399 信箱 邮政编码: 100044

Oversea distributed by China International Book Trading Corporation  
Add: P. O. Box 399, Beijing 100044, China

国内统一连续出版物号: CN 32-1119/P

国内邮发代号: 2-560

国外发行代号: BM45

定价: 60.00 元

国 内 外 公 开 发 行



ISSN 0564-3929

