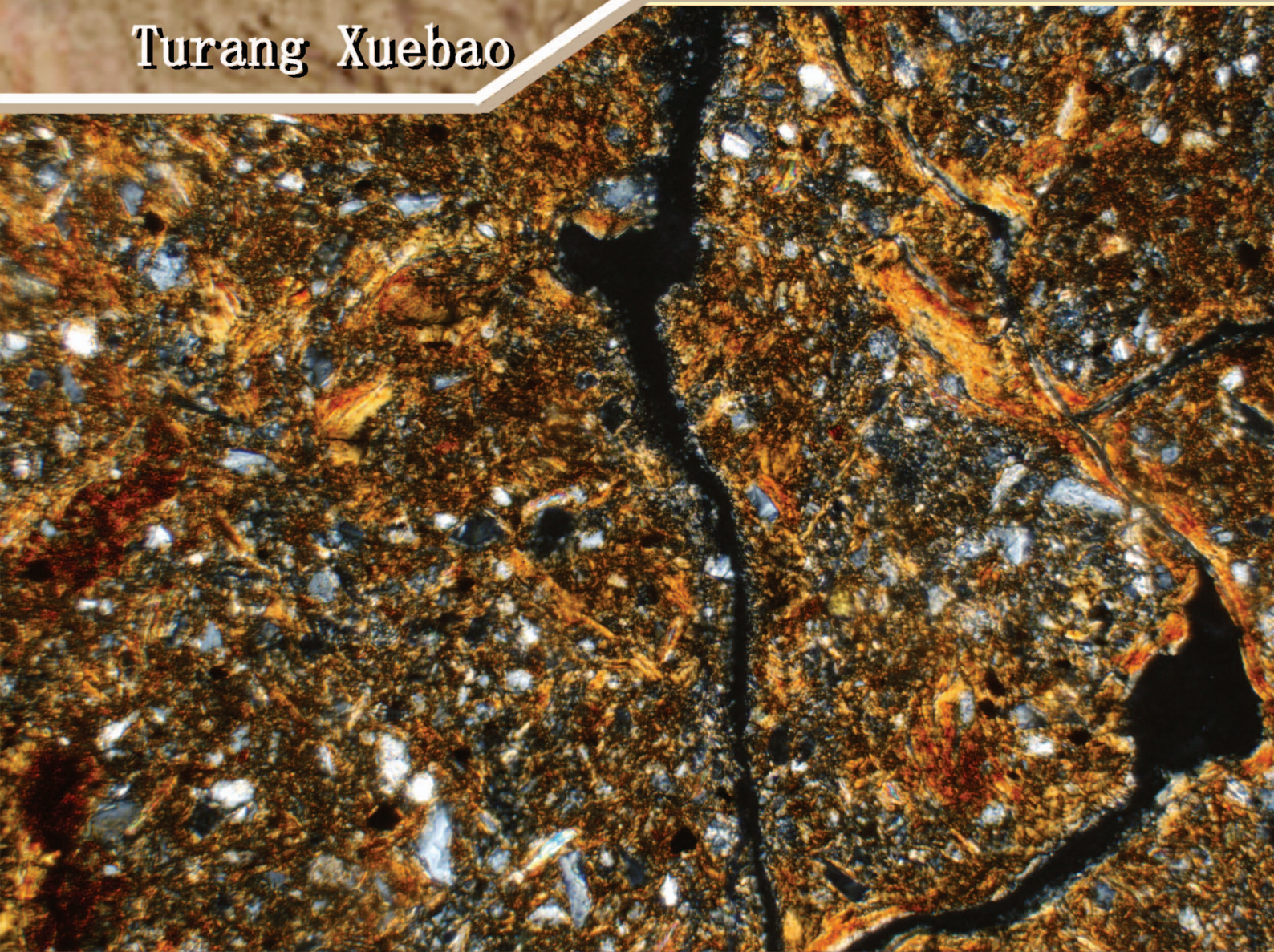


ISSN 0564-3929

# Acta Pedologica Sinica 土壤学报

Turang Xuebao



中国土壤学会 主办  
科学出版社 出版

**2015**

第52卷 第2期

Vol.52 No.2

# 《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: 汪枏生 卢 萍 檀满枝

土 壤 学 报

Turang Xuebao

(双月刊, 1948年创刊)

第52卷 第2期 2015年3月

ACTA PEDOLOGICA SINICA

(Bimonthly, Started in 1948)

Vol. 52 No. 2 Mar., 2015

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

Foreign China International Book Trading Corporation  
Add: P. O. Box 399, Beijing 100044, China

国内统一刊号: 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



9 770564 392156

DOI: 10. 11766/trxb201402080061

## 土壤专题图中采样点点位标识模型的构建\*

张怀志 张维理<sup>†</sup> 徐爱国 冀宏杰

(中国农业科学院农业资源与农业区划研究所, 北京 100081)

**摘要** 采样点图在直观展示已采集样点分布同时,也为确定补充采样点的位置提供了参考。制图时,通常以采样点编码在地图图面标识各个采样点,但由于受空间地理位置影响,采样点标识常呈无序排列,当地图中采样点密度及地图幅面较大时,读图时难以查找目标采样点。为实现制图后的采样点标识呈有序排列,构建了“土壤专题图中采样点位标识模型(Soil Sampling Point Labeling Model for Thematic Soil Maps; SAMPLA)”,该模型主要有读图视区划分模型;土壤采样点位归属读图视区判定模型;土壤采样点顺序标识模型等3个子模型组成。基于 ArcGIS 10.0,采用 C#语言进行计算机编程,实现了 SAMPLA。用 1:50 000 国家标准分幅和县级地图的土壤采样点对模型进行验证,验证结果表明,模型可适用于不同类型分幅地图、不同比例尺,有助于实现规范化、批量化制图,提高了读图效率;但是读图视区划分方案对标识结果有一定影响;其他行业专业领域,如环境科学、水科学、地质科学等在制作类似于土壤采样点的点位图层时也可采用此模型。

**关键词** 数字制图;土壤采样点;排序;模型

**中图分类号** S159.9 **文献标识码** A

土壤调查是土壤科学、农业科学与环境科学的主要研究方法之一<sup>[1-3]</sup>。土壤调查主要目的之一是为了了解调查区域内土壤类型、土壤肥力与土壤环境质量状况及分布特征,通过在调查区域内多个点位上进行地面采样和观测,分析和测定采样点土壤理化性状,采用地统计方法生成土壤图、土壤养分图、土壤污染状况分布图等专题图<sup>[4-6]</sup>。在土壤调查中,无论是进行专题图的地统计学检验还是进行土壤调查采样点设计均需要绘制土壤采样点图。通过采样点图可以直观地了解采样点点位空间分布现状,为确定补充采样点的分布位置提供参考。在土壤图制图中,各土壤类型理化性状特征可与剖面采样点图层土壤剖面点理化性状描述表相关联,含土壤调查结果的采样点图层能提供带有空间位置信息的土壤理化性状信息,是进行农业与环境主题科学研究的重要基础信息。

用土壤采样点坐标生成土壤样点分布图时,通常以采样点编码在地图图面上标识各个采样点。在土壤采样点图中,每个采样点均具有一个唯一的特定标识码,采样点标识码是查找、了解各采样点

点位特征的依据。当地图中采样点数量较少时,即使对各个采样点标识码不做特殊处理,仍易于在地图中根据采样点标识码找到某一特定采样点;但当地图中采样点数量较多而地图幅面又较大时,采样点标识码若未能呈有序排列,读图时很难找到所需的采样点。例如:在一个县域的土壤调查中,土壤采样点通常可达到上千个,当对调查结果进行汇总和生成土壤采样点图层时,若以土壤采样点原编码标识各采样点,受土壤采样点空间位置影响,采样点标识码在地图图面将呈现无规则分布,即编码相邻的采样点可能位于不同图区,要在数以千计的标识码中找到某个特定的代码则很困难。在专题制图中对空间要素注记算法研究已较多<sup>[7-8]</sup>,但对土壤样点分布图中采样点进行有序标识的方法、模型未见报道,本文研究目标是根据仿生学原理<sup>[9]</sup>和读者阅读习惯<sup>[10]</sup>,构建采样点标识模型(SAMPLA),对土壤样点分布图中的采样点进行有序标识,以解决由于土壤样点分布图中的采样点标识码无规律,读图时难以找到特定采样点所在位置的问题。

\* 科技部科技基础性工作专项(2012FY112100,2006FY120200)资助

<sup>†</sup> 通讯作者, E-mail: zhangweili@caas.cn

作者简介:张怀志(1968—),男,博士,副研究员,主要研究方向为土壤学、农业信息技术。E-mail: zhang\_njau@163.com

收稿日期:2014-02-08;收到修改稿日期:2014-08-11

### 1 SAMPLA 模型方法原理

为便于读图时能根据采样点标识码在样点分布图中找到某一特定采样点的位置,SAMPLA 模型主要采用了两个原理:

(1) 仿生学原理:对人类视觉的科学研究表明,人的双眼辨别字的视线角度为 10°~20°,辨别字母的视线角度为 5°~30°,而认读视距范围在 38~76 cm 之间,以此推算进行读图时,视野为直径约 6.4~25.8cm 的椭圆形。即人在读图时,是按 6.4~25.8 cm 的椭圆形区域在土壤样点分布图的图面上逐区阅读、查找。

(2) 阅读习惯:现代图书常见排版方式养成了读者横向从左至右、纵向从上至下顺序的阅读习惯,查询图面上点位分布时也是如此,本模型依据此阅读习惯确定读图视区的命名规则和采样点排序规则。

### 2 SAMPLA 模型的构建

SAMPLA 由三个子模型组成。一是地图的读图视区划分模型,所谓读图视区就是地图幅面中与双眼视野范围 6.4~25.8 cm 大小相当的矩形网格,是土壤专题图幅多层次网格划分完成的最低层级网格,是土壤专题图上采样点规则排序的基本单元;二是土壤采样点位归属读图视区判定模型;三是土壤采样点顺序标识模型。

#### 2.1 地图读图视区划分模型

该模型功能是将整个地图划分为若干个与人的双眼读图视野大小相似的读图视区,包括两个步骤。

第一步骤以多层次网格分割完成地图图面读图视区划分。对于 1:50 000 国家标准图幅及其他比例尺标准图幅的多层级网格分割均采用四等分法;而对于行政区域类地图图面如县级图、地市级图、省级图、跨行政区划图、流域图等,第一步将地图图面分为若干个矩形(相关参数及其设置见表 1),此后的矩形再依次采用四等分法,直至接近于读图视区;其中介于地图幅面与读图视区之间的各层级矩形网格,定义为图区。读图视区划分模型如下:

$$SqN = \begin{cases} 4^{n-1} & n = 2, 3, 4 \text{ 标准图幅} \\ a \times b \times 4^{n-1} & n = 2, 3, 4 \text{ 非标准图幅} \\ & \text{(行政区域地图)} \end{cases} \quad (1)$$

$$a = \begin{cases} (TopLoc - downLoc) / LocDis & LocS < LocSD \\ (TopLoc - downLoc) / LocDis + 1 & LocS \geq LocSD \end{cases} \quad (2)$$

$$b = \begin{cases} (TopLat - downLat) / LatDis & LatS < LatSD \\ (TopLat - downLat) / LatDis + 1 & LatS \geq LatSD \end{cases} \quad (3)$$

式(1)~式(3)中  $SqN$  为最终读图视区数、 $n$  为多层次网格分割的层级数,由人工设定,最多为 4 级,1 级为图幅的包络矩形,2 级为包络矩形再分区,3 级是 2 级分区的四等分,4 级是 3 级分区的四等分。 $TopLoc$ 、 $TopLat$ 、 $DownLoc$ 、 $DownLat$  分别为图面左下角、右上角的经纬度坐标。 $LocDis$ 、 $LatDis$ 、 $LocSD$ 、 $LatSD$  分别为第二等级网格分区内经向间距、纬向间距、最右区扩距、最下区扩距,也由人工设定。 $LocS$ 、 $LatS$  分别为经向、纬向分区后的剩余经纬度边距值,以解决网格矩形划分过程中剩余区域的归属,由程序自动生成;当  $LocS < LocSD$  或  $LatS < LatSD$  时,剩余的部分分别归属于最右边区域或者最下边的网格矩形;当  $LocS \geq LocSD$  或  $LatS \geq LatSD$  时,剩余部分则单独构成新的网格矩形。 $a$ 、 $b$  分别为经向和纬向的矩形数量。 $TopLoc$ 、 $TopLat$ 、 $DownLoc$ 、 $DownLat$  的值,由海量分幅图角点坐标生成模型<sup>[11]</sup>生成。

对地图进行读图视区的分割受到地图幅面大小、分幅类型、地图比例尺等影响,在 SAMPLA 模型中引入了人机交互式的读图视区智能化分割方案设定表,便于用户根据地图幅面特点,为每一张地图幅面设定读图视区分割方案(见表 1)。

第二步骤计算各读图视区的角点坐标。国家标准分幅地图的读图视区划分均采用四等分法,其读图角点坐标计算相对简单;而行政区域地图 2 级图区是根据设定参数进行,其后各级别图区、读图视区采用四等分法,故行政区域地图图面的读图视区角点坐标计算主要是计算二级图区的角点坐标。国家标准分幅图的读图视区角点坐标  $P(X_A, Y_B)$  计算方法如下:

$$X_A = DownLoc + A \times (TopLoc - DownLoc) / 2^{n-1} \quad A = 0, 1, 2 \dots 2^{n-1} \quad n = 1, 2, 3, 4 \quad (4)$$

$$Y_B = TopLat - B \times (TopLat - DownLat) / 2^{n-1} \quad B = 0, 1, 2 \dots 2^{n-1} \quad n = 1, 2, 3, 4 \quad (5)$$

式(4)、式(5)中的  $X_A$ 、 $Y_B$  分别为读图视区角点经纬度坐标; $A$ 、 $B$  分别为左上角开始计数时的经向、纬向 2 级图区个数,其中  $A = 0$ 、 $B = 0$  的点为图幅左上角点。

表 1 地图图面的读图视区分割方案设定表

Table 1 Scheme for map reading vision zone division of maps

分幅类型 Map types	Z2 区经向间距 Meridional spacing between Z2 zones	最右区扩距 <sup>1)</sup> Enlarged distance in bottom of the map	Z2 区纬向间距 Zonal spacing between Z2 zones	最下区扩距 <sup>2)</sup> Enlarged distance on the right side of the map	Z2 区下再分区层级数 Number of levels of subdivision under Z2
行政界分幅 <sup>3)</sup>					0
标准分幅 <sup>4)</sup>					2

- 1) 最下区扩距是指经向按照经向间距进行分割后,为判定剩余的经向空间归属分区而设置的一个参数;
- 2) 右区扩距是指纬向按照纬向间距进行分割后,为判定剩余的纬向空间归属分区而设置的一个参数;
- 3) 行政界分幅“Z2 区经向间距”等 4 个参数由用户根据图幅幅面等设定,无举例;0 表示分级数为 Z0;
- 4) 标准分幅读图视区采用四等分法,仅需设置分级数,故相关区域置灰,2 表示分级数为 Z2

行政区域地图图面的读图视区角点坐标计算的重点是 2 级网格矩形(图区)角点坐标计算,方法如下:

$$X_A = \begin{cases} \text{DownLoc} + A * (\text{TopLoc} - \text{DownLoc} - \text{LocS}) / a & A = 0, 1, 2 \dots a - 1 \quad \text{LocS} < \text{LocSD} \\ \text{DownLoc} + A * (\text{TopLoc} - \text{DownLoc} - \text{LocS}) / a & A = 0, 1, 2 \dots a \quad \text{LocS} \geq \text{LocSD} \\ \text{TopLoc} & \text{其他} \end{cases} \quad (6)$$

$$Y_B = \begin{cases} \text{TopLat} - B * (\text{TopLat} - \text{DownLat} - \text{LatS}) / b & B = 0, 1, 2 \dots b - 1 \quad \text{Lat} < \text{LatSD} \\ \text{TopLat} - B * (\text{TopLat} - \text{DownLat} - \text{LatS}) / b & B = 0, 1, 2 \dots b \quad \text{LatS} \geq \text{LatSD} \\ \text{DownLat} & \text{其他} \end{cases} \quad (7)$$

式(6)、式(7)中的  $X_A$ 、 $Y_B$ 、 $A$ 、 $B$  意义同上文。式(6)中“其他”指的是最右侧图区的右边两角的经度,式(7)中“其他”指的是最下边各图区的下边两角的纬度。

根据读图视区的划分规则,可知完整的 4 级网格分割中,3 级图区的角点坐标分别为 2 级图区左下角和右上角的经纬度差的平均值;读图视区的角点坐标分别为 3 级图区左下角和右上角的经纬度差的平均值。其角点坐标计算方法可参照式(4)和式(5)进行。

### 2.2 土壤采样点位归属读图视区判定模型

该模型功能是根据采样点空间地理位置及读图视区信息,确定土壤采样点归属的读图视区以及图区,为顺序标识做准备。土壤采样点归属读图视区及图区是通过图层叠加的方式实现的,同时赋予土壤采样点所在的各级图区码、读图视区码。

### 2.3 采样点顺序标识模型

该模型功能是在上两个模型的基础上,完成采样点顺序标识。根据读图视区及图区情况,采样点顺序标识分为采样点视区码标识、采样点标识码标识两个步骤。

采样点视区码标识是第一步,该步骤以读图视区为单元,顺次完成其内的所有土壤采样点视区码标识。如果一个读图视区内仅有一个采样点,则该采样点直接获得采样点视区码,但是如果一个读图视区内有不少于 2 个采样点,则用式(8)分别计算采样点与该级别读图视区左上角的距离( $SptDisn$ ),依据距离长短依次赋予采样点视区码, $SptDisn$  最小的采样点首先获得采样点视区码, $SptDisn$  最大值的采样点最后获得采样点视区码。

$$SptDisn = \sqrt{(SptX - X_A)^2 + (SptY - Y_B)^2} \quad (8)$$

式(8)中, $SptDisn$  为采样点到读图视区左上角的距离。

第二步是进行采样点标识码标识,按照模型确定的图区码、读图视区码和采样点视区码顺序,依次进行采样点的顺序标识。

## 3 案例研究

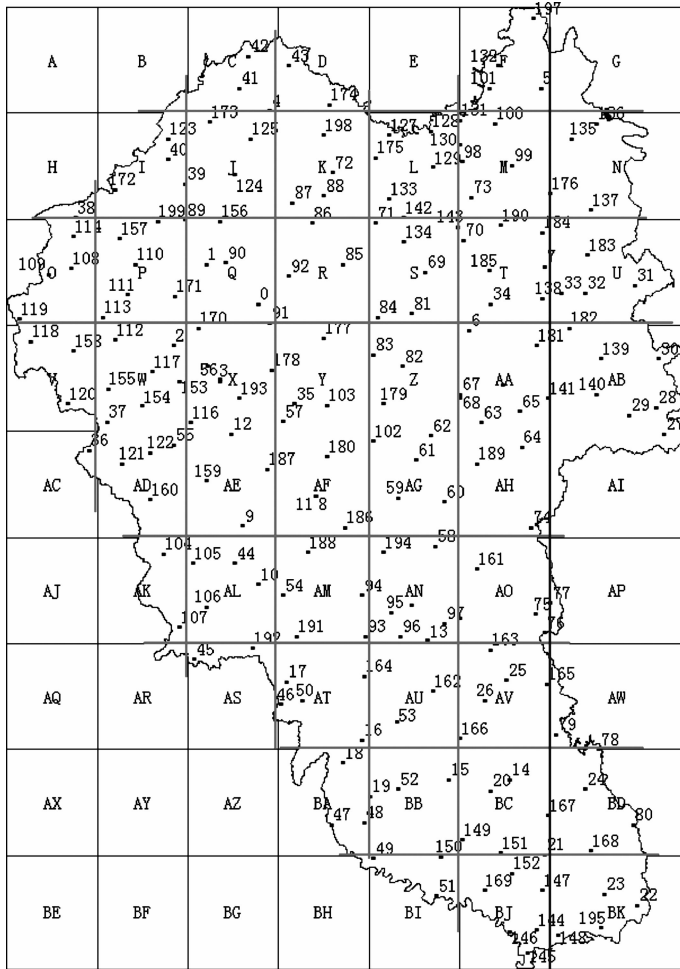
### 3.1 行政区域地图图面上的土壤采样点顺序标识

图 1 是 1:5 万比例尺四川省三台县土壤采样点图层的采样点标识结果,该图共有采样点 201 个,由于剖面点为无序排列(图 1 左,外框为模型计算用边界,内边界为实际边界),当通过采样点标识码查询到某一个采样点点位时,需要对全图所有采样点均查询一遍,花费时间较多。应用 SAMPLA 模型,全图采用二级网格划分方式,划为 63 个读图视区(约 18cm × 18cm),进行有序标识后,便于读者按上

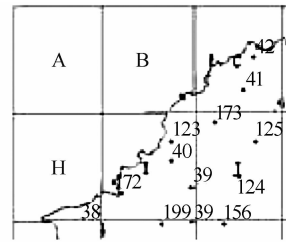
左下右两个层级排列的读图视区和视区内采样点的顺序标识码查找到采样点位置。

模型应用还表明:同样是三台县的土壤采样点,由于成图比例尺不同导致的地图大小发生变化,进而影响到读图视区划分方案的选用,因此会导致最终的土壤采样点标识码出现一定变化;此

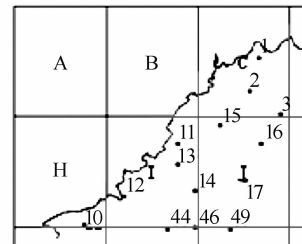
外,即使是同一张地图,虽然总读图视区个数相同,如直接采用 2 级网格矩形作为读图视区和 3 级网格矩形作为读图视区,由于读图视区码上一级的图区数量不同,导致了采样点归属的网格矩形发生了变化,最终导致采样点顺序标识结果出现微小差异。



三台县土壤采样点图(全图)  
Santai County soil sampling point distribution map (Whole map)



SAMPLA分析之前(部分图区):图区中采样点标识码为无序排列  
Soil sampling point distribution map, random in labeling arrangement prior to application of the SAMPLA model (partial map)



SAMPLA分析之后(部分图区):图区中采样点标识码按全图多层次网格划分和在读图视区内上左右位置顺序排列  
Soil sampling point distribution map with the soil sampling points labeled in order after application of the SAMPLA model (partial map)

图 1 三台县土壤采样点图采样点顺序标识之前与 SAMPLA 顺序标识后比较

Fig. 1 Comparison between the Santai County soil sampling point distribution maps before and after the application of the SAMPLA model

我国省域、县域面积差别较大,如新疆维吾尔自治区纬度差 19°10',经度差 26°,面积为 1.66 × 10<sup>6</sup> km<sup>2</sup>;而上海市纬度差 1°13',经度差 1°13',面积为 6.3 × 10<sup>3</sup> km<sup>2</sup>;县域中如新疆维吾尔自治区的若羌县纬度差 5°23',经度差 7°,面积为 2.223 × 10<sup>5</sup> km<sup>2</sup>,江苏省扬中县为 300 km<sup>2</sup>;且无论是省级、地市级还是县级行政区域,再加上实际制图时可能出现的同一张地图跨行政区域情况,区域形状千差万别;因此确定行政区域地图网格分割方案时,应根据每一张地图的具体情况,兼顾地图纵横双向,

合理设置参数进行地图网格分割。值得指出的是,读图视区的划分方案与地图大小、形状等特性有关,采样点的密疏分布并不影响地图层级网格的划分。

### 3.2 标准分幅图上的土壤采样点顺序标识

图 2 是 1:50 000 标准分幅地图(图幅号:H50E006003)的土壤剖面点顺序标识结果,该图幅共有 22 个剖面点,含 4 个读图视区(约 24cm × 18cm)。采样点理化性状以表的方式与采样点进行链接,在此比例尺下,能清晰分辨采样点图上的采

样点标识,虽然图幅不大,采样点数量较少,但由于剖面点为无序排列(图 2 左,边框为图幅实际边框),当要通过读图查询到某一个采样点点位需要对所有视区均查询一遍,而用 SAMPLA 标识后(图 2 右,外框为模型计算用区域,内框为图幅实际边框),读图视区内的剖面点实现了顺序标识,读者根据日常阅读习惯,能够比较容易地在样点分布图中查找到目标采样点的位置。

前文已经提及,读图视区是进行土壤采样点顺序标识的基本单元,是采样点顺序标识的开始,同样地,采样点视区码也是中间过程码,在最终成图

中均可以不出现,图 2(右)展示读图视区图层是为了展示模型完整的运行结果。

图 1:50 000 标准分幅大小通常为 40~50 cm×40~50 cm,根据人的双眼视野大小测算,多采用 2 级层级网格划分方案(第二级即为读图视区),个别地图采用 3 级层级网格划分方案就可有效地完成地图内的土壤采样点标识。实际制图例证还表明:1:10 000、1:250 000 等国家标准图幅,制图时的图幅尺寸与 1:50 000 标准图幅尺寸相当,故也多采用 2 级层级网格划分方案,然后进行土壤采样点顺序标识。

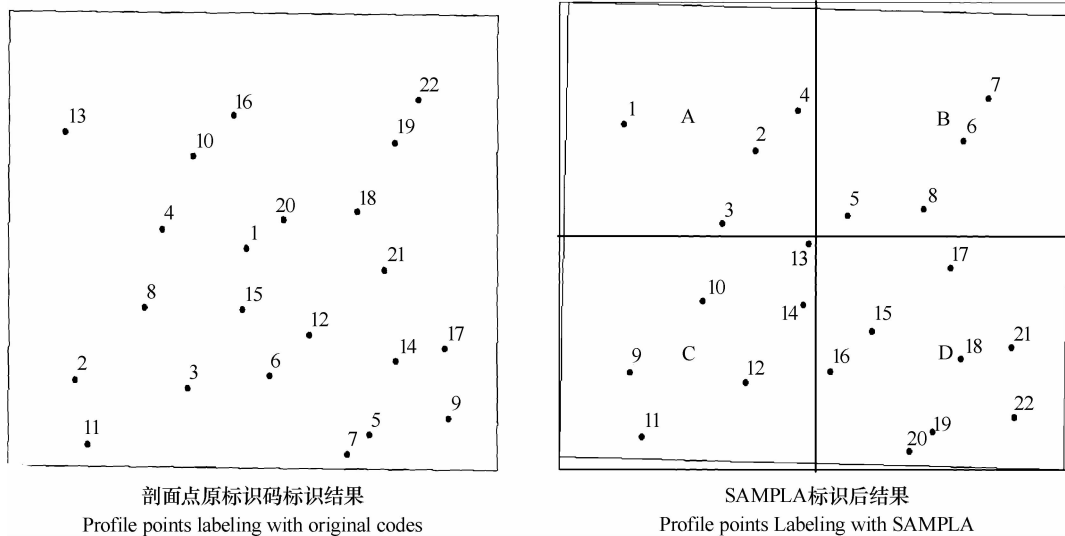


图 2 对 1 个标准分幅的 1:5 万土壤剖面点分布图的剖面点进行 SAMPLA 标识的分析结果以 H50E006003 为例  
Fig. 2 SAMPLA labeling of a 1:50 000 standard soil profile site distribution map-with H50E006003 as an example

## 4 结 论

为进行采样点图中采样点的有序标识,SAMPLA 模型采用了仿生学原理,按照人的视野对采样点地图进行读图视区划分,读图视区是进行地图采样点顺序标识的基本单元,其建立为在图面每个读图视区内相邻的土壤采样点获得顺序标识提供了基本条件。在对采样点图进行读图视区分割时,SAMPLA 模型采用了多层级网格分割方法和上左下右的网格编码,以便在进行超大幅面、非标准幅面地图的读图时,便于读者按现代阅读习惯,在全图按从上至下、从左至右的顺序迅速找到特定采样点所处的读图视区。SAMPLA 模型采用了人机交互方式进行图幅多层级网格划分参数设置,便于对不同类型幅面土壤采样点图样点进行顺序标识,采用可视化人机交互界面,用户既可采用系统默认参数由系统

自动完成采样点图中全部采样点的顺序标识;也可以根据地图幅面大小、图面采样点密度自行进行读图视区的分割。本文用县域土壤采样点图和 1:50 000 土壤剖面点图对模型进行了实测和验证,同时也对省域以及跨行政区的不同比例尺的采样点图进行了测试,表明模型适应于不同幅面类型、不同比例尺采样点图的采样点顺序标识。

## 参 考 文 献

- [1] 中国农业百科全书总编辑委员会土壤卷编辑委员会,中国农业百科全书编辑部. 中国农业百科全书—土壤卷. 北京:农业出版社,1996. China's agricultural encyclopedia editor committee soil science editorial board, China's agricultural encyclopedia newsroom. Encyclopedia of Chinese agriculture-Soil (In Chinese). Beijing: Agriculture Press,1996
- [2] 章明奎. 土壤地理学与土壤调查技术. 北京:中国农业科学技术出版社,2011:280—333. Zhang M K. Soil geography and soil investigation techniques (In Chinese). Beijing: China Agri-

- cultural Science and Technology Press, 2011: 280—333
- [ 3 ] United States Department of Agriculture Natural Resource Conservation Service. Soil survey laboratory information manual. Soil Survey Investigation Report, 1995
- [ 4 ] Boettinger J L, Howell D W, Moore A C, et al. Digital soil mapping: Bridging research environmental application and operation, Springer Science + Business Media B. V, 2010
- [ 5 ] Hartemink A E, Alex M, Maria L M S. Digital soil mapping with limited data. Springer Science + Business Media B. V, 2008
- [ 6 ] 杨琳, 朱阿兴, 秦承志, 等. 一种基于样点代表性等级的土壤采样设计方法. 土壤学报, 2011, 48(5): 938—946. Yang L, Zhu A X, Qin C Z, et al. A soil sampling method based on representativeness grade of sampling points (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2011, 48(5): 938—946
- [ 7 ] 王立, 郑昊. 粒子群遗传混合算法在点状注记配置中的应用. 计算机与现代化, 2012(10): 30—33. Wang L, Zheng H. A hybrid algorithm of PSO and GA for automatic placement of point annotation (In Chinese). Computer and Modernization, 2012(10): 30—33
- [ 8 ] 樊红, 刘开军, 张祖勋. 基于遗传算法的点状要素注记的整体最优配置. 武汉大学学报: 信息科学版, 2002, 27(6): 560—565. Fan H, Liu K J, Zhang Z X. A robust genetic algorithm for automated map name placement (In Chinese). Geomatics and Information Science of Wuhan University, 2002, 27(6): 560—565
- [ 9 ] 中国科学院生物物理研究所. 生物的启示: 仿生学四十年研究纪实. 北京: 科学出版社, 2008. Institute of Biophysics, Chinese Academy of Sciences. Apocalypse of biology: Bionics research forty years (In Chinese). Beijing: Science Press, 2008
- [ 10 ] 张志强. 中国书刊文字排式的演变. 编辑学刊, 1998, 2: 68—70. Zhang Z Q. Development of word array style in Chinese book and magazine (In Chinese). Editors Monthly, 1998, 2: 68—70
- [ 11 ] 张维理. 智能化海量空间信息分析与地图制图软件包 IMAT 设计与构建. 中国农业科学, 2014, 47(16): 3250—3263. Zhang W L. Design and development of software package Intelligent Mapping Tools (IMAT) (In Chinese). Scientia Agricultura Sinica, 2014, 47(16): 3250—3263

## DEVELOPMENT OF SOIL SAMPLING POINT LABELING MODEL FOR THE MATIC SOIL MAPS

Zhang Huaizhi Zhang Weili<sup>†</sup> Xu Aiguo Ji Hongjie

(Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China)

**Abstract** Sampling site maps not only show intuitively distribution of the sampling sites where soil samples have been collected, but also provide reference for researchers to determine where supplementary soil samples should be taken. Traditionally, in soil mapping, codes were used to label each sampling point in the map for identification. However, as affected by their spatial geographic locations, it is impossible to label the sampling sites in sequence, thus making it very hard to locate a required sampling site in the map, especially when it has too many sampling sites located densely or is too large in format. To realize orderly labeling of sampling points, a “Soil Sampling Point Labeling Model for thematic soil maps (SAMPLA)” was developed, consisting of three sub-models, i. e. map reading vision zone division model, soil sampling site attribution map reading vision zone determination model and, sampling point sequential labeling model. With the aid of ArcGIS 10.0 and Human Machine Interaction (HMI) design, SAMPLA was translated into a computer program with the C# programming language, and tested with soil sampling points in the 1:50 000 national standard map sheets and county-level maps. Results show that the model is applicable to maps different in type and scale, helps realize standardized mass mapping, and improves map reading efficiency. But labeling was slightly affected by the map reading vision zone division program. However, besides in soil sciences, SAMPLA can also be used in other scientific fields, such as environmental science, water science, and geological science, for making sampling point distribution maps.

**Key words** Digital mapping; Soil sampling point; Labeling; Model

(责任编辑: 檀满枝)



DOI: 10. 11766/trxb201404220187

# 非对称混合电解质体系中恒电荷颗粒表面与 Stern 电位的测定\*

樊会敏 赵 艳 刘新敏<sup>†</sup> 李 航 李 睿 何云华

(土壤多尺度界面过程与调控重庆市重点实验室, 西南大学资源环境学院, 重庆 400715)

**摘 要** 双电层中的电位对研究土壤颗粒相互作用、土壤中营养元素的有效性等有着重要意义。本文建立了一种测定表面和 Stern 面电位的新方法, 当考虑离子在强表面电场中的极化作用时, 准确描述了 Stern 面电位; 当考虑离子空间位阻与极化作用的耦合时, 获得了颗粒的表面电位。结果发现: 只有作为点电荷的  $H^+$  (无空间位阻和极化作用) 才能作为信号传输表征带电颗粒表面性质, 测得的表面电位约为 Stern 面电位的 5 倍; 从电位分布来看, Stern 层中的电位服从线性下降, 而扩散层中服从 Boltzmann 分布, 且 Stern 层的下降速度远远大于扩散层中电位下降速度。

**关键词** 离子交换; 极化作用; 空间位阻; 表面电位

**中图分类号** S153.3; O648.12\*3 **文献标识码** A

土壤/水界面电位是一个基本的电化学性质参数, 对土壤中物理、化学以及生物过程具有重要影响。胶体颗粒的表面电位在研究离子-表面相互作用<sup>[1]</sup>、颗粒间相互作用<sup>[2]</sup>、颗粒的运动速率<sup>[3]</sup>以及电化学性质<sup>[4]</sup>等方面均具有重要意义。

离子在带电颗粒表面上的吸附力除了静电引力外, 还存在特性吸附力。由特性吸附在表面的离子与颗粒结合非常紧密, 能够与颗粒一起运动。由于离子有一定大小, 离子与表面的特殊吸附层具有一定的厚度(约为一个离子直径), 这一吸附层称为 Stern 层。吸附反离子中心构成的平面称为 Stern 面或扩散层起始面。Stern 面上的电位即为 Stern 电位或扩散层起始面的电位。目前已经存在一些 Stern 电位测定的理论和方法, 例如通过测定表面电荷密度, 利用双电层理论计算 Stern 电位<sup>[5]</sup>, 用 zeta 电位代替 Stern 电位<sup>[6]</sup>, 负吸附法<sup>[7]</sup>, pH 指示分子法<sup>[8]</sup>等等。基于测定表面电荷密度来计算 Stern 电位, 此方法不能适用于同时含有可变电荷与恒电荷的体系, 因为  $H^+$  会强烈影响电荷密度<sup>[9]</sup>。负吸附法又不容易控制测定误差<sup>[10]</sup>, 从而导致实验数据比较分散<sup>[7]</sup>。Zeta 电位远远小于 Stern 电位<sup>[7, 11]</sup>。因

此用 zeta 电位代替 Stern 电位计算蒙脱石-水体系的膨胀压完全偏离实验值<sup>[12]</sup>。二次谐波产生法<sup>[13]</sup>是测定 Stern 电位的经验方法, 而且只能适用于恒电荷体系。此外, 还有一些扩展的方法来测定 Stern 电位, 比如 pH 指示分子法<sup>[8]</sup>, 原子力显微镜法<sup>[14]</sup>, 遗憾的是这些方法会对表面产生破坏<sup>[13]</sup>。

近年来, Hou 和 Li<sup>[9]</sup>、Li 等<sup>[15-16]</sup>及 Liu 等<sup>[17]</sup>在双电层理论的基础上建立了测定 Stern 电位的方法并不断完善。此方法基于离子正吸附原理, 实验误差容易控制, 适用于包括恒电荷与可变电荷在内的土壤样品, 而且不会对表面产生破坏。虽然 Stern 层中离子吸附力很强, 但是同样能被吸附能力更强的离子所替代, 即 Stern 面的位置会随着离子组成的变化而变化, 唯一不变的是带电颗粒的表面位置。带电颗粒表面电位仍然是一个非常重要的参数, 但是目前还没有对其测定的理论和方法。

基于颗粒表面电场作用<sup>[18]</sup>下离子极化作用<sup>[1]</sup>以及它与空间位阻耦合效应<sup>[19]</sup>的离子交换平衡新模型, 本文提出了测定 Stern 电位以及真正表面电位的新方法, 并通过 Ca/Na 交换平衡进行分析, 为进一步完善双电层理论、DLVO 理论提供理论基础。

\* 国家自然科学基金项目(41371249, 41201223)、中央高校基本业务费专项资金(XDJK2015C059)和西南大学光炯创新项目(20120110)资助

<sup>†</sup> 通讯作者, E-mail: lucimir@163.com

作者简介: 樊会敏(1991—), 女, 陕西宝鸡人, 主要从事土壤化学研究。E-mail: 826466057@qq.com

收稿日期: 2014-04-22; 收到修改稿日期: 2014-09-15

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

提纯蒙脱石,购自内蒙古物华天宝矿物资源有限公司。实验样品过 10 000 目筛,比表面积约  $730 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  [16-17],表面电荷数量为  $115 \text{ cmol kg}^{-1}$  [1]。

### 1.2 实验步骤

样品的前处理:称取一定量的蒙脱石样品于三角瓶中,向其中加入  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  的 HCl 溶液(固/液 = 1/10),放入恒温振荡器中在 298 K 温度下平衡 5 h,离心,去除上清液。再向余下沉淀中加入等量 HCl 溶液,重复上述操作 4 次。然后水洗至悬液 pH 约为 4,在  $70^\circ\text{C}$  下烘干,过  $0.25 \text{ mm}$  筛,混匀备用。

Stern 电位与 zeta 电位测定步骤:参照文献 [16] 中的  $\text{H}^+$  饱和蒙脱石的交换平衡步骤。不同的是,当达到平衡时离心的上清液,需分成两部分,一部分测定  $\text{Na}^+$  和  $\text{Ca}^{2+}$  的浓度,另一部分测定在 zeta 电位仪(zetaPlus,美国 Brookhaven 公司生产)上测定 zeta 电位。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面电位、Stern 电位与选择系数关系的建立

扩散层中离子的平均浓度定义为:

$$\tilde{f}_i = \frac{N_i}{V} = \frac{N_i \kappa}{S} = \kappa \int_0^{1/\kappa} f_i(x) dx \quad (1)$$

式中,  $N_i (\text{mol g}^{-1})$  为离子在扩散层中的吸附量;  $V (\text{L})$  为双电层的体积;  $\kappa (\text{dm}^{-1})$  为 Debye-Hückel 参数,  $S (\text{dm}^2 \text{ g}^{-1})$  为颗粒的比表面积。

根据考虑离子间相互作用后的 Boltzmann 方程,反离子的浓度分布函数为 [20]:

$$f_i(x) = f_i^0 e^{-[Z_i F \varphi(x) - RT \ln \gamma_i]/RT} = a_i^0 e^{-Z_i F \varphi(x)/RT} \quad (2)$$

式中,  $f_i^0 (\text{mol L}^{-1})$  为离子  $i$  在本体溶液中的浓度;  $Z_i$  为离子的化合价;  $F (\text{C mol}^{-1})$  为 Faraday 常数;  $a_i^0 (\text{mol L}^{-1})$  为本体溶液中离子的活度;  $\varphi(x) (\text{V})$  为扩散层中电位分布;  $R (\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$  为气体常数;  $T (\text{K})$  表示绝对温度。

将式(2)代入式(1),得到

$$\tilde{f}_i = a_i^0 \kappa \int_0^{1/\kappa} e^{-Z_i F \varphi(x)/RT} dx \quad (3)$$

将非线性 PB 方程的解 [21] (各体系下电位分布函数  $\varphi(x)$ ) 代入式(3),即可计算离子在扩散层起始面的电位值。对于 1:1 与 2:1 混合体系(如 NaCl

与  $\text{CaCl}_2$ ),解的结果为:

$$\varphi_{0i} = \frac{2RT}{Z_i F} \ln \left( \frac{a_i^0 S \sqrt{3 + f_i^0/f_j^0}}{N_i \kappa} \right) \quad (4)$$

$$\varphi_{0j} = \frac{2RT}{Z_j F} \ln \left( \frac{a_j^0 S \sqrt{3 + f_i^0/f_j^0}}{N_j \kappa} \right) \quad (5)$$

式中,  $f_i^0$ 、 $f_j^0$  分别为本体溶液中反离子( $i$  代表一价反离子,  $j$  代表二价反离子)的浓度,  $a_i^0$ 、 $a_j^0$  分别为本体溶液中反离子的活度,  $N_i$ 、 $N_j$  分别为反离子在扩散层中的吸附量。

离子选择系数做如下定义:

$$K_{j/i} = \frac{a_i^0 N_j}{a_j^0 N_i} \quad (6)$$

选择系数反映吸附能力的强弱,例如  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{Na}^+$  在土壤矿物颗粒表面的吸附能力是  $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$ ,那么  $K_{\text{Ca}/\text{Na}} > 1$ ;反之,  $K_{\text{Ca}/\text{Na}} < 1$ 。

由式(4)、式(5)以及式(6)可得:

$$K_{j/i} = e^{-\frac{\tilde{w}_{j(\text{C})} - \tilde{w}_{i(\text{C})}}{2RT}} = e^{-\frac{Z_j F \varphi_{0j} - Z_i F \varphi_{0i}}{2RT}} \quad (7)$$

式中,  $w_{(\text{C})} = -ZFE(1/\kappa) = ZF\kappa(\varphi_0 - \varphi_{1/\kappa})(1/\kappa) \approx ZF\varphi_0$  表示离子与表面的平均库仑能,  $\varphi_0$  为 Stern 电位。

显然,对于同一体系,所得电位应该相等,即  $\varphi_{0j} = \varphi_{0i} = \varphi_0$ ,那么式(7)变为:

$$K_{j/i} = e^{-\frac{(Z_j - Z_i) F \varphi_0}{2RT}} \quad (8)$$

式(8)只考虑离子价电子与表面之间的库仑效应。但是离子与其表面除了受到库仑力作用外,离子的色散力 [22]、体积 [23] 等因素同样影响着它们之间的相互作用能。研究发现离子色散力与体积效应在高浓度 ( $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ) 下起作用 [24],即随着离子浓度降低,这两种效应减弱。另一方面,颗粒表面带有大量电荷,在表面附近能够产生强大电场 [1],将对离子产生重大影响。首先,离子外层电子本身会发生量子涨落而极化,这种极化作用较弱。其次,吸附在颗粒表面的离子,极化作用必然受到强电场的影响,其偶极矩被电场放大 [25]。再次,被放大的离子偶极矩又会反过来降低电场,而且离子的色散力、水化作用、离子体积效应相互交织,共同影响着离子的极化 [26]。对于不同的离子,其外层电子的柔软程度不同,那么在电场中的放大作用也不相同,例如  $\text{K}^+$  较  $\text{Na}^+$  多一层电子而使  $\text{K}^+$  更容易受电场影响,其极化作用更强。

上述分析表明,多种作用力共存于离子-表面相互作用中,而且这些作用均受到表面电场的影响,

那么可在式(8)中库仑项前加入校正系数来表征这些相互作用能,其校正式为<sup>[16]</sup>:

$$K_{j/i} = e^{-\frac{\tilde{w}_j(T) - \tilde{w}_i(T)}{2RT}} = e^{-\frac{(\beta_j Z_j - \beta_i Z_i) F \varphi_0}{2RT}} \quad (9)$$

式中,  $w_{(T)}$  为离子与表面总相互作用能, 引入的相对电荷系数  $\beta_j$  和  $\beta_i$ , 表示两种离子有效电荷的相对值, 是离子在双电层中被电场放大的偶极矩的函数<sup>[1]</sup>:

$$\begin{cases} \beta_j = 1 + \frac{\Delta w}{(Z_j + Z_i) F \varphi_0} \\ \beta_i = 1 - \frac{\Delta w}{(Z_j + Z_i) F \varphi_0} \end{cases} \quad (10)$$

式中,  $\Delta w = \Delta p \cdot E \cdot \cos\theta \approx \Delta p \cdot \kappa \varphi_0 \cos\theta = \Delta p \cdot \kappa \varphi_0$  为  $j$  离子与  $i$  离子在双电层中极化能的差, 因此式(10)可改写为:

$$\begin{cases} \beta_j = 1 + \frac{\Delta p \kappa}{(Z_j + Z_i) F} \\ \beta_i = 1 - \frac{\Delta p \kappa}{(Z_j + Z_i) F} \end{cases} \quad (11)$$

式中,  $\Delta p = p_j - p_i$  是两种离子在双电层中被电场放大的偶极矩差。对于伊利石表面, Bolt 利用负吸附法测定其表面电荷密度为  $0.2895 \text{ C m}^{-2}$ <sup>[27]</sup>, 那么其表面电场强度为  $E_0 = 4.2 \times 10^8 \text{ V m}^{-1}$ 。如此强的电场必然会对离子产生强烈的影响, 对离子外层电子的排斥, 对原子核的吸引导致离子的偶极矩可能被急剧地放大, 而且外层电子云越柔软的离子, 其偶极矩被放大的程度就越强烈。

从  $\beta_j$  和  $\beta_i$  的表达式可以看出, 相对电荷系数表示  $j$  离子与  $i$  离子在电场中极化作用被放大的相对强弱。对于 NaCl 与  $\text{CaCl}_2$  混合体系, 由于  $\text{Ca}^{2+}$  较  $\text{Na}^+$  多一层电子,  $\text{Ca}^{2+}$  更容易受外电场诱导产生极化, 即  $\Delta p = p_{\text{Ca}} - p_{\text{Na}} > 0$ , 表明  $\text{Ca}^{2+}$  因为极化作用增加的吸附能较  $\text{Na}^+$  更强, 因此  $\text{Ca}^{2+}$  的相对电荷系数大于 1, 而  $\text{Na}^+$  的相对电荷系数则小于 1, 且  $\beta_{\text{Ca}} + \beta_{\text{Na}} = 2$ 。

由于氢离子不含电子, 没有极化作用 ( $p_{\text{H}} = 0$ ), 那么在颗粒表面也不会受电场的影响。氢离子和含有电子的离子 (此处指  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{Na}^+$ ) 比较, 由于含有电子的离子在强电场中发生了极化作用而使其吸附能力增强, 说明氢离子的交换能力应该最弱。

对于 H/Na、H/Ca 体系,  $\Delta p = p_{\text{H}} - p_{\text{Na}} < 0$ 、 $\Delta p = p_{\text{H}} - p_{\text{Ca}} < 0$ , 由式(11)可得,  $\beta_{\text{H}} < \beta_{\text{Na}}$ 、 $\beta_{\text{H}} < \beta_{\text{Ca}}$ 。而事实上, 离子交换能力序列为  $\text{H}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$ <sup>[19]</sup>。

这是因为只有氢离子才能看成是点电荷 (在表面强电场作用下可忽略其水化体积<sup>[28]</sup>), 而其他离子的空间位阻效应大大降低了吸附能力, 即使发生了强烈的极化作用也不能与氢离子的吸附能力相比<sup>[19]</sup>。只有作为点电荷的氢离子才能吸附在 Stern 层以内而到达表面, 这也使得只有氢离子才能真正反映表面电位, 我们可以利用氢离子的吸附平衡, 作为信号传输来计算真正表面位置的电位。同时考虑离子体积与极化作用之后, 式(8)则校正为<sup>[19]</sup>:

$$K_{i/j} = e^{-\frac{\Pi_i Z_i F \varphi_s - \Pi_j Z_j F \varphi_s}{2RT}} \quad (12)$$

式中,  $\varphi_s$  为表面电位, 有效电荷系数  $\Pi \approx \frac{\varphi_0}{\varphi_s} + \frac{p\kappa}{ZF}$ 。特别地, 因为氢离子的偶极矩  $p_{\text{H}} = 0$ , 那么氢离子与表面的相互作用只有库仑作用 (因为蒙脱石和伊利石表面为恒电荷, 忽略氢键作用), 此时  $\varphi_0 = \varphi_s$ , 由此得出  $\Pi_{\text{H}} = 1$ 。系数  $\Pi$  实际上反映的是离子空间位阻与极化的耦合效应。

因此, 从式(9)和式(12)可以看出, 只要通过离子交换平衡实验测得混合电解质体系中反离子在颗粒表面的选择吸附系数  $K_{i/j}$ , 同时标定系数  $\beta$  和  $\Pi$ , 即可计算出 Stern 电位和表面电位。

## 2.2 $\text{CaCl}_2/\text{NaCl}$ 混合溶液中表面电位与 Stern 电位的测定

根据我们已有的研究, 获得了  $\text{Na}^+$  和  $\text{Ca}^{2+}$  之间的相对电荷系数的值<sup>[1]</sup>:  $\beta_{\text{Ca}} = 1.259$ ,  $\beta_{\text{Na}} = 0.741$ 。因此式(9)具体变为,

$$K_{\text{Ca}/\text{Na}} = e^{-\frac{(2 \times 1.259 - 1 \times 0.741) F \varphi_0}{2RT}} = e^{-\frac{1.777 F \varphi_0}{2RT}} \quad (13)$$

由式(13)可以看出, 只要获得了 Ca/Na 交换的选择系数, 那么就可计算体系的 Stern 电位  $\varphi_0$ 。

当考虑  $\text{H}^+$  的空间位阻效应后, 我们已经测得  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Na}^+$  的  $\Pi$  值为  $\Pi_{\text{Ca}} = 0.27$ 、 $\Pi_{\text{Na}} = 0.19$ <sup>[19]</sup>。因此, Ca/Na 体系的选择系数表达为

$$K_{\text{Ca}/\text{Na}} = e^{-\frac{0.35 F \varphi_s}{2RT}} \quad (14)$$

比较式(13)和式(14)可以看出, 在伊利石表面的 Ca/Na 体系下, 表面电位  $\varphi_s$  与 Stern 电位  $\varphi_0$  的比值为大于 1 的常数, 即  $\varphi_s/\varphi_0 = 1.777/0.35 = 5.1$ 。

实验数据引用 Bolt 在恒电荷伊利石表面的 Ca/Na 交换平衡结果<sup>[27]</sup>, 列于表 1。由表 1 可知, 以伊利石为表面的 Ca/Na 交换体系中, 伊利石表面的离子吸附量为  $22 \text{ mmol}(\text{--}) \text{ g}^{-1}$ , 比表面积为  $74.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $K_{\text{Ca}/\text{Na}} > 1$ , 表明  $\text{Ca}^{2+}$  的吸附能力远远强于  $\text{Na}^+$ 。

图 1 表明选择系数随着离子强度的降低而增

大,即  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{Na}^+$  吸附能力的差异随着离子强度的降低而增大。该结果不能由离子体积效应,色散力等进行解释,因为这些效应只在高浓度下才变得重要<sup>[29]</sup>,其变化趋势与实验结果相反。

基于式(4)和式(5),分别利用  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{Na}^+$  的交换平衡结果(表 1)计算  $\varphi_{0\text{Ca}}$  和  $\varphi_{0\text{Na}}$ ,结果列于图 2。从图 2 可以看出,由于  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{Na}^+$  的交换能力不同,根据交换平衡结果计算的 Stern 电位值也不相

等。但是同一体系下,Stern 的电位只能是唯一值,即  $\varphi_{0\text{Ca}}$  和  $\varphi_{0\text{Na}}$  应该相等。可能原因是:在强表面电场中 ( $>10^8 \text{V m}^{-1}$ ) 离子外层电子云的构象不一样,导致离子被强电场诱导而产生极化,而  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{Na}^+$  的极化程度差异导致了它们的交换吸附能力不同。因此,必须考虑这一因素,才能正确描述双电层中的电位,即图 2 中的  $\varphi_0$ (式(12))。

表 1 伊利石表面 Ca-Na 交换平衡结果

Table 1 Equilibrium of Ca - Na exchange on the surface of illite

$f_{\text{Na}}^0$	$f_{\text{Ca}}^0$	$a_{\text{Na}}^0$	$a_{\text{Ca}}^0$	$N_{\text{Na}}$	$N_{\text{Ca}}$	SCN 1)	$K_{\text{Ca}/\text{Na}}$
(mmol L <sup>-1</sup> )				(mmol g <sup>-1</sup> )		(mmol g <sup>-1</sup> )	
65	138	40.2	20.3	0.018	0.103	0.224	11
34	29.4	25.1	8.73	0.018	0.101	0.220	16
19	9.00	15.4	3.93	0.019	0.099	0.217	20
0.7	0.2	0.672	0.170	0.005	0.111	0.227	88
9	2.3	7.89	1.36	0.019	0.100	0.219	31
6	1.3	5.40	0.851	0.015	0.104	0.223	44
1	0.2	0.96	0.167	0.010	0.105	0.220	60
3.2	0.56	2.96	0.412	0.012	0.101	0.214	60
95	6.8	70.6	2.07	0.084	0.064	0.212	26
56	2.9	44.2	1.12	0.082	0.066	0.214	32
3.2	0.15	2.99	0.115	0.029	0.099	0.227	89
5.1	0.2	4.70	0.144	0.034	0.091	0.216	87

1) 为表面电荷数量,  $SCN = N_{\text{Na}} + 2N_{\text{Ca}}$  1) surface charge number,  $SCN = N_{\text{Na}} + 2N_{\text{Ca}}$

分别考虑了离子在双电层中强电场作用下的极化差异以及化合价、空间位阻与极化耦合作用后,根据选择系数,利用式(12)和式(14)即可获得表面电位及 Stern 电位。同时将图 1 中的拟合趋势

线代入式(12)和式(14)即为拟合的电位与离子强度的关系(实线),结果列于图 3 中。从图 3 可以看出,电位的绝对值随着离子强度的降低而增加。Stern 电位值小于表面电位,获得了 Ca/Na 体系表面

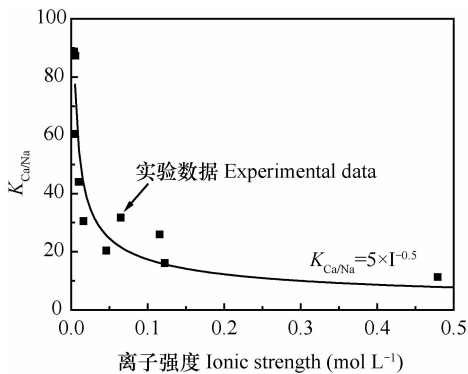


图 1 Ca-Na 交换选择系数与离子强度的关系(实线为趋势线)  
Fig. 1 Relationship between selectivity coefficient in Ca-Na exchange and ionic strength (The solid line stands for trend)

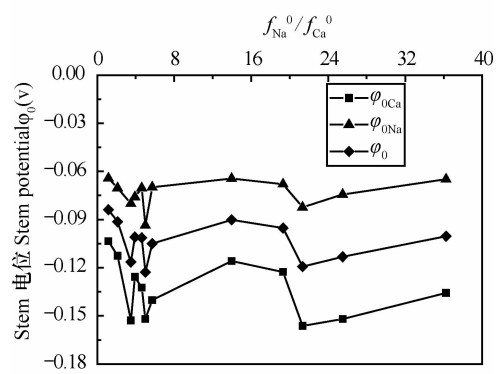


图 2  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{Na}^+$  交换平衡计算电位值的比较  
Fig. 2 Comparison between  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Na}^+$  in potential values calculated in exchange equilibrium

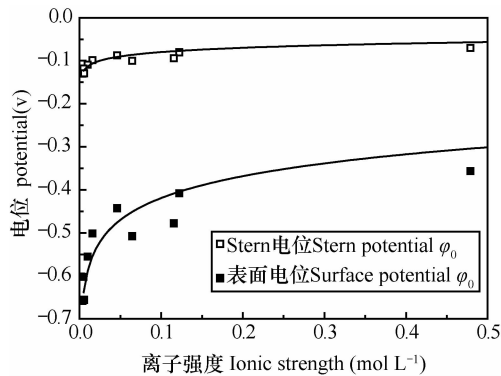


图3 双电层中表面电位、Stern 电位与离子强度的关系

Fig. 3 Relationships of surface potential and Stern potential with ionic strength in electric double layer

电位与扩散层起始面电位之间的定量关系,即 Stern 电位值约是表面电位值的 5 倍,有利于对双电层结构的理解以及对离子界面反应提供更加深入的认识。

将这两个电位值代入到 NaCl/CaCl<sub>2</sub> 混合体系的 Poisson-Boltzmann 方程的解析解<sup>[21]</sup>中,就可对双电层中的电位分布进行正确描述。以表 1 中  $f_{\text{Na}}^0 = 0.7 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $f_{\text{Ca}}^0 = 0.2 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $f_{\text{Na}}^0 = 95 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $f_{\text{Ca}}^0 = 6.8 \text{ mmol L}^{-1}$  为例,其电位分布如图 4 所示。结果表明,低浓度条件下双电层中两个位置的电位值均高于高浓度条件下的值。在 Ca/Na 体系下, Stern 层中的电位不服从 Boltzmann 分布,只有 Stern 层以外的扩散层中离子分布才服从 Boltzmann 分布定律。而在 Stern 层以内,电位从表面到 Stern 呈直线下降,这是因为在该体系下, Stern 层中 Ca<sup>2+</sup> 与 Na<sup>+</sup> 的电荷中心无法到达这一区域,扩散层中离子不服从 Boltzmann 分布。虽然氢离子能够到达这一区域,但是由于 Na<sup>+</sup> 与 Ca<sup>2+</sup> 的浓度远远大于 H<sup>+</sup> 的浓度,因此氢离子的量基本上可以忽略。而且, Stern 层的厚度约为一个非点电荷离子半径大小,远远小于扩散层的厚度,因此从图 4 还可以看出, Stern 层中的电位下降速度远远大于扩散层中的电位下降速度。

本研究提出的利用离子交换平衡测定水体系中颗粒表面与 Stern 电位的原理是基于我们已经建立的离子交换平衡新模型,而这些模型也是通过实验验证的<sup>[1,19]</sup>。因此,根据本原理测定的颗粒表面电位与 Stern 电位是有效的。

Zeta 电位在胶体与界面科学中应用较为广泛,

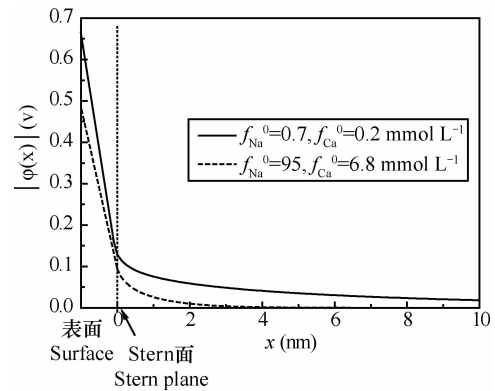


图4 不同离子浓度下双电层中电位分布(以 Stern 面作为扩散层的起始面)

Fig. 4 Potential distribution in electric double layer as affected by ion concentration with Stern plane as original plane of the diffusion layer

此处简单比较一下 zeta 电位与 Stern 电位。根据实验步骤测定了 Na-Ca 体系交换平衡时的选择系数,利用上述原理计算出蒙脱石的 Stern 电位,结合相同条件下测定的 zeta 电位,结果如图 5 所示。

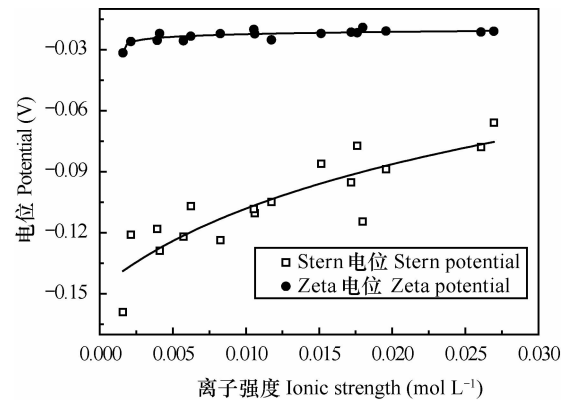


图5 Ca-Na 体系下蒙脱石 Stern 电位与 zeta 电位的比较

Fig. 5 Comparison between Stern potential and zeta potential of montmorillonite in the Ca-Na system

由图 5 可以看出,zeta 电位远远低于 Stern 电位,随着离子强度的降低,其差异越大。在不同的离子强度条件下,zeta 电位的变化微弱,说明剪切面的位置距离 Stern 面较远,而靠近 Gouy 面,因为 Gouy 面的电位变化也很微弱<sup>[30]</sup>。从图 5 中的变化趋势看,只有在离子强度较高的时候,压缩双电层,更多的屏蔽电荷,才能使 Stern 电位慢慢接近 zeta 电位。

### 3 结论

根据考虑了离子在强电场中的极化作用以及它与离子空间位阻耦合作用的离子交换平衡新模

型,提出了测定 Stern 电位和表面电位的新方法。根据该新方法,对 Bolt 在恒电荷的伊利石表面的 Ca/Na 交换平衡结果进行分析,发现只考虑离子与表面间库仑作用不能正确描述固/液界面的电位。当分别考虑离子在强电场中的极化作用以及考虑离子空间位阻与极化的耦合作用时,获得了 Stern 电位与表面电位,发现表面电位约为 Stern 电位的 5 倍。从电位分布来看,Stern 层中的电位降服从线性下降,而扩散层中服从 Boltzmann 分布,且 Stern 层的下降速度远远大于扩散层中电位下降速度。比较发现, zeta 电位 < Stern 电位 < 表面电位,剪切面的位置距离表面和 Stern 面较远而接近 Gouy 面。

虽然离子组合仅仅选取了 CaCl<sub>2</sub> 与 NaCl 的混合体系,但是其原理具有普适性并对于进一步了解双电层的结构、离子固/液界面反应等均有着重要的指导意义。

## 参考文献

- [ 1 ] Liu X, Li H, Du W, et al. Hofmeister effects on cation exchange equilibrium: Quantification of ion exchange selectivity. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(12): 6245—6251
- [ 2 ] Liang Y, Hilal N, Langston P, et al. Interaction forces between colloidal particles in liquid: Theory and experiment. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2007, 134/135(20): 151—166
- [ 3 ] Dunphy Guzman K A, Finnegan M P, Banfield J F. Influence of surface potential on aggregation and transport of titania nanoparticles. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(24): 7688—7693
- [ 4 ] Chen G. A new model for surface potential decay of corona-charged polymers. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010, 43(5): 055405
- [ 5 ] Sposito G. *The surface chemistry of soils*. Oxford: Oxford University Press/New York: Clarendon Press, 1984
- [ 6 ] Ghosal S. Band broadening in a microcapillary with a stepwise change in the  $\zeta$ -potential. *Analytical Chemistry*, 2002, 74(16): 4198—4203
- [ 7 ] Zhang Z Z, Sparks D L, Scrivner N C. Characterization and modeling of the al-oxide/aqueous solution interface: i. measurement of electrostatic potential at the origin of the diffuse layer using negative adsorption of Na<sup>+</sup> ions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1994, 162(2): 244—251
- [ 8 ] Kallay N, Preočanin T, Ivšić T. Determination of surface potentials from the electrode potentials of a single-crystal electrode. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 309(1): 21—27
- [ 9 ] Hou J, Li H. Determination of clay surface potential: A more reliable approach. *Soil Science Society of America Journal*, 2009, 73(5): 1658—1663
- [ 10 ] Swartzen-Allen S L, Matijevic E. *Surface and colloid chemistry of clays*. *Chemical Reviews*, 1974, 74(3): 385—400
- [ 11 ] Li H, Wei S, Qing C, et al. Discussion on the position of the shear plane. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 258(1): 40—44
- [ 12 ] Low P F. The swelling of clay: III. Dissociation of exchangeable cations. *Soil Science Society of America Journal*, 1981, 45(6): 1074—1078
- [ 13 ] Yan E C Y, Liu Y, Eiseenthal K B. New method for determination of surface potential of microscopic particles by second harmonic generation. *Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(33): 6331—6335
- [ 14 ] Kazoe Y, Sato Y. Effect of ion motion on zeta-potential distribution at microchannel wall obtained from nanoscale laser-induced fluorescence. *Analytical Chemistry*, 2007, 79(17): 6727—6733
- [ 15 ] Li H, Qing C L, Wei S Q, et al. An approach to the method for determination of surface potential on solid/liquid interface: theory. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 275(1): 172—176
- [ 16 ] Li H, Hou J, Liu X, et al. Combined determination of specific surface area and surface charge properties of charged particles from a single experiment. *Soil Science Society of America Journal*, 2011, 75(6): 2128—2135
- [ 17 ] Liu X, Li H, Li R, et al. Combined determination of surface properties of nanocolloidal particles through ion selective electrodes with potentiometer. *Analyst*, 2013, 138(4): 1122—1129
- [ 18 ] Li H, Wu L S. A New Approach to estimate ion distribution between the exchanger and solution phases. *Soil Science Society of America Journal*, 2007, 71(6): 1694—1698
- [ 19 ] Liu X, Yang G, Li H, et al. Observation of significant steric, valence and polarization effects and their interplay: a modified theory for electric double layers. *RSC Advances*, 2014, 4(3): 1189—1192
- [ 20 ] Liu X, Li H, Li R, et al. Generalized Poisson-Boltzmann equation taking into account ionic interaction and steric effects. *Communications in Theoretical Physics*, 2012, 58(3): 437—440
- [ 21 ] Liu X, Li H, Li R, et al. Analytical solutions of the nonlinear Poisson-Boltzmann equation in mixture of electrolytes. *Surface Science*, 2013, 607(1): 197—202
- [ 22 ] Parsons D F, Ninham B W. Importance of accurate dynamic polarizabilities for the ionic dispersion interactions of alkali halides. *Langmuir*, 2010, 26(3): 1816—1823
- [ 23 ] Borukhov I, Andelman D, Orland H. Adsorption of large ions from an electrolyte solution: a modified Poisson-Boltzmann equation. *Electrochimica Acta*, 2000, 46(2/3): 221—229
- [ 24 ] Moreira L A, Boström M, Ninham B W, et al. Hofmeister effects: Why protein charge, pH titration and protein precipitation depend on the choice of background salt solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, 282/283(7): 457—463
- [ 25 ] Stellwagen E, Stellwagen N C. Probing the electrostatic shielding of DNA with capillary electrophoresis. *Biophysical Journal*, 2003, 84(3): 1855—1866
- [ 26 ] Das M R, Borah J M, Kunz W, et al. Ion specificity of the zeta

- potential of  $\alpha$ -alumina, and of the adsorption of p-hydroxybenzoate at the  $\alpha$ -alumina-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 344(2): 482—491
- [27] Bolt G H. Ion adsorption by clays. *Soil Science*, 1955, 79(4): 267—276
- [28] Parsons D F, Boström M, Nostro P L, et al. Hofmeister effects: interplay of hydration, nonelectrostatic potentials, and ion size. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(27): 12352—12367
- [29] Borukhov I, Andelman D, Orland H. Steric effects in electrolytes: A modified Poisson-Boltzmann equation. *Physical Review Letters*, 1997, 79(3): 435—438
- [30] Liu X, Li H, Li R, et al. Strong non-classical induction forces in ion-surface interactions: General origin of Hofmeister effects. *Scientific Reports*, 2014, 4: 5047

## PRINCIPLE FOR DETERMINATION OF SURFACE POTENTIAL AND STERN PLANE POTENTIAL OF CONSTANT CHARGED PARTICLES IN ASYMMETRIC MIXED ELECTROLYTE SOLUTIONS

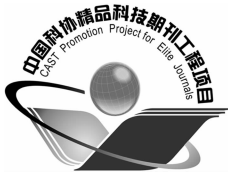
Fan Huimin Zhao Yan Liu Xinmin<sup>†</sup> Li Hang Li Rui He Yunhua

(Chongqing Key Laboratory of Soil Multi-scale Interfacial Process, College of Resources and Environment, Southwest University,  
Chongqing 400715, China)

**Abstract** Potential in electric double layer is a principal parameter of significant importance in researches on particle-particle interactions and availability of nutrient elements in soil. In this study, a new method was designed to determine surface potential and Stern potential. This method can be used to describe Stern potential by taking into account polarization of the strong surface electric field and to obtain surface potential of soil particles by taking into account the effect of coupling of ion steric hindrance and polarization. Tests of the method reveal that only point charge  $H^+$  (no steric hindrance and polarization) can be used as signal transmission to characterize charged particle surface. The surface potential determined is 5 times as high as Stern potential. In the light of distribution of the potential, the potential declines linearly in the Stern layer, and follows the Boltzmann pattern in distribution in the diffuse layer, and the descent is much faster in the Stern layer than in the diffuse layer.

**Key words** Ion exchange; Polarization; Steric effect; Surface potential

(责任编辑:汪叔生)



# 土壤学报

(Turang Xuebao)



第 52 卷 第 2 期 2015 年 3 月

## 目 次

### 综述与评论

- 理论施氮量的改进及验证——兼论确定作物氮肥推荐量的方法 ..... 巨晓棠(249)
- 森林土壤氧化亚氮排放对大气氮沉降增加的响应研究进展 ..... 方华军 程淑兰 于贵瑞等(262)

### 研究论文

- 商丹盆地黄土母质发育土壤的微形态特征及其诊断意义 ..... 庞奖励 黄春长 查小春等(272)
- 基于土壤氮素平衡的氮肥推荐方法——以水稻为例 ..... 宁运旺 张永春(281)
- 三峡库区紫色土的碎石分布特征 ..... 王小燕 王天魏 蔡崇法等(293)
- 黄土区坡耕地土壤结皮对入渗的影响 ..... 吴秋菊 吴 佳 王林华等(303)
- 基于局部加权回归的土壤全氮含量可见-近红外光谱反演 ..... 陈颂超 冯来磊 李 硕等(312)
- 五价砷在中国南方两类典型土壤中的迁移特征 ..... 李璐璐 张 华 周世伟等(321)
- 柠檬酸盐对黑云母表面溶解及微结构变化的影响 ..... 李继福 张文君 鲁剑巍等(329)
- 活化过硫酸钠氧化土壤对挥发性有机污染物吸附特性的影响 ..... 丁浩然 王 磊 龙 涛等(336)
- 退化喀斯特森林植被自然恢复中土壤有机碳  $\delta^{13}C$  值特征 ..... 黄宗胜 喻理飞 符裕红等(345)
- 缓释复合肥对茄子产量和不同采果期品质的影响 ..... 王 菲 李银科 王正银等(355)
- 氮肥和秸秆施用对稻麦轮作体系下土壤剖面  $N_2O$  时空分布的影响 ..... 潘晓健 刘平丽 李 露等(364)
- 应用  $^{15}N$  示踪法研究咸水滴灌棉田氮肥去向 ..... 张 文 周广威 闵 伟等(372)
- 中国南方基础工程建设中土壤生态修复技术体系与实践 ..... 徐国钢 程 睿 赖庆旺等(381)
- 黑土农田施加 AM 菌剂对大豆根际菌群结构的影响 ..... 宋福强 程 蛟 常 伟等(390)
- 自生固氮菌对土壤钾的活化作用 ..... 张 亮 袁 玲 黄建国(399)
- 长期保护性耕作对纤维素降解基因 *cbh 1* 多样性的影响 ..... 陈 坤 李传海 朱安宁等(406)
- 模拟条件下土壤硝化作用及硝化微生物对不同水分梯度的响应 ..... 刘若萱 张丽梅 白 刃等(415)
- 水力侵蚀影响下土壤有机碳和微生物数量动态变化特征 ..... 喻 为 李忠武 黄金权等(423)

### 研究简报

- 土壤制图中土壤类型配色模型构建与应用 ..... 徐爱国 张维理 张怀志等(431)
- 土壤专题图中采样点点位标识模型的构建 ..... 张怀志 张维理 徐爱国等(440)
- 非对称混合电解质体系中恒电荷颗粒表面与 Stern 电位的测定 ..... 樊会敏 赵 艳 刘新敏等(446)
- 植被重建下露天煤矿排土场边坡土壤碳储量变化 ..... 李俊超 党廷辉 薛 江等(453)
- 滨海盐渍化土壤理化性质与小麦生产间的关系 ..... 谢文军 张衍鹏 张 森等(461)

### 信息

- 第 20 届国际土壤与耕作研究组织大会 ..... (414)
- 《土壤学报》2014 年度审稿专家名录 ..... (467)

封面图片: 陕西丹凤盆地土壤黏化层典型微形态(由庞奖励提供)



CONTENTS

Reviews and Comments

- Improvement and validation of theoretical N rate (TNR)—Discussing the methods for N fertilizer recommendation ..... Ju Xiaotang(261)
- Study on the responses of nitrous oxide emission to increased nitrogen deposition in forest soils; A review ..... Fang Huajun, Cheng Shulan, Yu Guirui, et al. (270)

Research Articles

- Micromorphological features of soils derived from loess in Shangdan Basin and their significance in soil diagnosis ..... Pang Jiangli, Huang Chunchang, Zha Xiaochun, et al. (279)
- Soil nitrogen balance based recommendation of nitrogen fertilization; A case study of rice ... Ning Yunwang, Zhang Yongchun(292)
- Spatial distribution of rock fragments in purple soil in Three Gorges Reservoir Area ..... Wang Xiaoyan, Wang Tianwei, Cai Chongfa, et al. (301)
- Effects of soil crusts on infiltration in slope land in the Loess Area ..... Wu Qiuju, Wu Jia, Wang Linhua, et al. (311)
- Vis-NIR spectral inversion for prediction of soil total nitrogen content in laboratory based on locally weighted regression ..... Chen Songchao, Feng Lailei, Li Shuo, et al. (319)
- Migration of pentavalent antimony in two types of soils typical to South China ..... Li Lulu, Zhang Hua, Zhou Shiwei, et al. (327)
- Effects of citrate dissolving surface and altering microstructure of biotite ..... Li Jifu, Zhang Wenjun, Lu Jianwei, et al. (335)
- Effect of soil oxidation with reactivated sodium persulfate on sorption of volatile organic contaminants ..... Ding Haoran, Wang Lei, Long Tao, et al. (343)
- Characteristics of  $\delta^{13}\text{C}$  value of soil organic carbon under naturally restoring degenerative karst forest ..... Huang Zongsheng, Yu Lifei, Fu Yuhong, et al. (353)
- Effects of slow-release compound fertilizer on yield and quality of eggplant relative to timing of harvest ..... Wang Fei, Li Yinke, Wang Zhengyin, et al. (362)
- Spatial and temporal distributions of soil profile  $\text{N}_2\text{O}$  as affected by N fertilization and straw incorporation in the rice-wheat rotation system ..... Pan Xiaojian, Liu Pingli, Li Lu, et al. (371)
- Fate of fertilizer N in saline water drip-irrigated cotton field using  $^{15}\text{N}$  tracing method ..... Zhang Wen, Zhou Guangwei, Min Wei, et al. (379)
- Soil ecology remediation technical system and its practice in infrastructure construction in South China ..... Xu Guogang, Cheng Rui, Lai Qingwang, et al. (389)
- Impact of inoculation with AM fungi on microbial community structure in soybean rhizosphere in farmland of black soil ..... Song Fuqiang, Cheng Jiao, Chang Wei, et al. (397)
- Mobilization of potassium in soils by *Azotobacter* ..... Zhang Liang, Yuan Ling, Huang Jianguo(404)
- Effects of long-term conservation tillage on diversity of cellulose degradating gene *cbh I* in Fluvo-aquic soil ..... Chen Kun, Li Chuanhai, Zhu Anning, et al. (413)
- Response of nitrification and nitrifier to change in soil moisture content under simulated conditions ..... Liu Ruoxuan, Zhang Limei, Bai Ren, et al. (421)
- Dynamics of soil microbial population and organic carbon under water erosion ..... Yu Wei, Li Zhongwu, Huang Jinquan, et al. (430)

Research Notes

- Construction of a color matching model for soil types and its application to soil mapping ..... Xu Aiguo, Zhang Weili, Zhang Huaizhi, et al. (439)
- Development of soil sampling point labeling model for the matic soil maps ..... Zhang Huaizhi, Zhang Weili, Xu Aiguo, et al. (445)
- Principle for determination of surface potential and Stern plane potential of constant charged particles in asymmetric mixed electrolyte solutions ..... Fan Huimin, Zhao Yan, Liu Xinmin, et al. (452)
- Variability of soil organic carbon storage in dump slope of opencast coal mine under revegetation ..... Li Junchao, Dang Tinghui, Xue Jiang, et al. (460)
- Relationships between soil physicochemical properties and wheat production in coastal saline soil ..... Xie Wenjun, Zhang Yanpeng, Zhang Miao, et al. (466)

Cover Picture: Typical micromorphological photos in Horizon Bt of the soil profile in Danfeng Basin, Shaanxi Province, China (by Pang Jiangli)