

ISSN 0564-3929

Acta Pedologica Sinica 土壤学报

Turang Xuebao



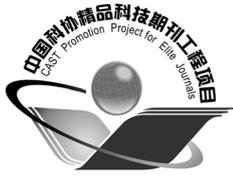
中国土壤学会
科学出版社

主办
出版

2015

第 52 卷 第 4 期

Vol.52 No.4



土壤学报

(Turang Xuebao)



第 52 卷 第 4 期 2015 年 7 月

目 次

综述与评论

亚硝酸盐型甲烷厌氧氧化微生物生态学研究进展····· 沈李东 (713)

土壤科学与现代农业

近30年江西省耕地土壤全氮含量时空变化特征····· 赵小敏 邵 华 石庆华等 (723)

北京市土壤重金属潜在风险预警管理研究····· 蒋红群 王彬武 刘晓娜等 (731)

秸秆深还对土壤团聚体中胡敏酸结构特征的影响····· 朱 姝 窦 森 陈丽珍 (747)

生物炭添加对酸化土壤中小白菜氮素利用的影响····· 俞映惊 薛利红 杨林章等 (759)

水肥对高产无性系油茶果实产量的影响····· 张文元 郭晓敏 涂淑萍等 (768)

研究论文

基于VRML的土壤电导率三维空间变异性虚拟现实建模研究····· 李洪义 顾呈剑 但承龙等 (776)

不同样点数量对土壤有机质空间变异表达的影响····· 海 南 赵永存 田 康等 (783)

基于稳定同位素的土壤水分运动特征····· 靳宇蓉 鲁克新 李 鹏等 (792)

中国玉米区域氮磷钾肥推荐用量及肥料配方研究····· 吴良泉 武 良 崔振岭等 (802)

不同施肥方式下滩涂围垦农田土壤有机碳及团聚体有机碳的分布····· 候晓静 杨劲松 王相平等 (818)

长期施肥对浙江稻田土壤团聚体及其有机碳分布的影响····· 毛霞丽 陆扣萍 何丽芝等 (828)

不同时期施用生物炭对稻田N₂O和CH₄排放的影响····· 李 露 周自强 潘晓健等 (839)

秸秆生物炭对潮土作物产量和土壤性状的影响····· 刘 园 M. Jamal Khan 靳海洋等 (849)

单一电解质体系下恒电荷土壤胶体扩散双电层中滑动层厚度的计算····· 丁武泉 朱启红 王 磊等 (859)

化工厂遗留地铬污染土壤化学淋洗修复研究····· 李世业 成杰民 (869)

离子型稀土矿尾砂地植被恢复障碍因子研究····· 刘文深 刘 畅 王志威等 (879)

辽东与山东半岛土壤中有机氯农药残留特征研究····· 朱英月 刘全永 李 贺等 (888)

长期冬种绿肥改变红壤稻田土壤微生物生物量特性····· 高嵩涓 曹卫东 白金顺等 (902)

豆科间作对番茄产量、土壤养分及酶活性的影响····· 代会会 胡雪峰 曹明阳等 (911)

研究简报

蚕豆根系分泌物中氨基酸含量与枯萎病的关系····· 董 艳 董 坤 汤 利等 (919)

小麦与蚕豆间作对根际真菌代谢功能多样性的影响····· 胡国彬 董 坤 董 艳等 (926)

不同年限毛竹林土壤固氮菌群落结构和丰度的演变····· 何冬华 沈秋兰 徐秋芳等 (934)

长期不同施肥模式下砂姜黑土的固碳效应分析····· 李 玮 孔令聪 张存岭等 (943)

果园生草对¹⁵N利用及土壤累积的影响····· 彭 玲 文 昭 安 欣等 (950)

封面图片: 离子型稀土矿废弃地全景 (由汤叶涛、刘文深提供)

DOI: 10.11766/trxb201409060453

单一电解质体系下恒电荷土壤胶体扩散双电层中滑动层厚度的计算*

丁武泉^{1, 2} 朱启红¹ 王磊¹ 罗雅雪² 李强¹ 朱华玲²
胡斐南² 朱龙辉² 李航²

(1 环境材料与修复技术重庆市重点实验室, 重庆文理学院水环境修复重点实验室, 重庆文理学院材料与化工学院, 重庆 402160)

(2 土壤多尺度界面与过程调控重庆市重点实验室, 西南大学资源环境学院, 重庆 400716)

摘要 土壤胶体颗粒表面滑动层厚度是一个重要的物理参数。利用Gouy-Chapman理论推导得到单一电解质体系中滑动层厚度计算公式, 测得三种紫色土胶体颗粒表面电位值和 ζ 电位值, 通过计算得到滑动层厚度值。结果表明: (1) 在2:1型电解质体系中三种紫色土胶体表面电位和zeta电位绝对值均远低于1:1型电解质体系, 两种单一电解质体系下三种紫色土表面电位值随电解质浓度变化差异要远大于zeta电位值; (2) 两种单一电解质体系下三种紫色土胶体滑动层均离双电层中Stern层较远, 而与Gouy层靠近, 并且在2:1电解质体系中的滑动层厚度要远低于1:1电解质体系; (3) 三种紫色土胶体颗粒随着电解质浓度升高, 其滑动厚度均变薄。不同表面电位土壤胶体颗粒, 在电解质浓度较低时, 它们的滑动层厚度差异显著; 当电解质浓度较高时, 它们的滑动层厚度之间差异不明显。

关键词 滑动层厚度; 恒电荷土壤; 胶体颗粒; 表面电位; zeta电位

中图分类号 X131.3 **文献标识码** A

胶体颗粒表面带有大量电荷, 在其固/液界面吸附大量相反电荷的离子, 从而形成扩散双电层结构。从“平板双电层模型”直至改进的“斯特恩模型”, 研究者^[1-5]对双电层结构的认识不断深入。在带电胶体固/液界面离子吸附解吸过程、胶体颗粒悬液稳定性以及蛋白质体系稳定性等方面, 扩散双电层均起着关键作用^[6]。根据扩散双电层理论, 滑动层厚度(x_s)为扩散双电层中zeta电位(ζ)所处的滑动面与颗粒表面之间的距离, 不但与电渗、电泳、流动电势和沉降电势等电化学性质密切相关^[7-8], 而且是胶体与界面化学研究中一个重要的物理参数^[9-13]。

目前, 研究者普遍采用胶体颗粒双电层模型和DLVO理论研究胶体颗粒滑动层厚度, Siffert、Charlton和Low等^[9, 13-14, 17-18]研究认为滑动层的位

置离Stern层或者外Helmholtz层很近, 只有2~3个水分子直径, 大约0.5 nm (图1), 这些研究主要将zeta电位近似为胶体颗粒表面电位。同时, 杨铁笙、Pandou和Shakila等^[7, 19-20]研究得到滑动层厚度为0.03 μm 、0.1 μm 、< 0.25 μm 以及不超过2 μm 等, 他们将颗粒表面电位值看作无穷大。也有研究从理论上分析滑动层位置离双电层的Gouy层非常近, 但具体位置并不能测定得到^[21-22]。从以上分析不难看出, 不同研究人员得到的滑动层厚度结果差异非常大, 主要原因是胶体颗粒表面电位值难以准确测定。

根据双电层理论^[2]中电位分布表达式可知, 只要获得胶体颗粒的表面电位和zeta电位, 就能够计算滑动层的厚度。目前大多数研究^[12, 17, 23-25]均将zeta电位值近似为颗粒表面电位或者认为是一

* 国家自然科学基金项目(41101223)、重庆市自然科学基金项目(cstc2014jcyjA80031, CSTC2013jcyjA20024)、中央高校基本业务费专项资金项目(XDJK2014D049)和重庆市大学生创新创业训练计划项目(201410642005)资助

作者简介: 丁武泉(1982—), 男, 江西临川人, 博士研究生, 副教授, 主要从事土壤与环境化学研究。E-mail: wuquanding@sohu.com

收稿日期: 2014-09-06; 收到修改稿日期: 2014-11-125

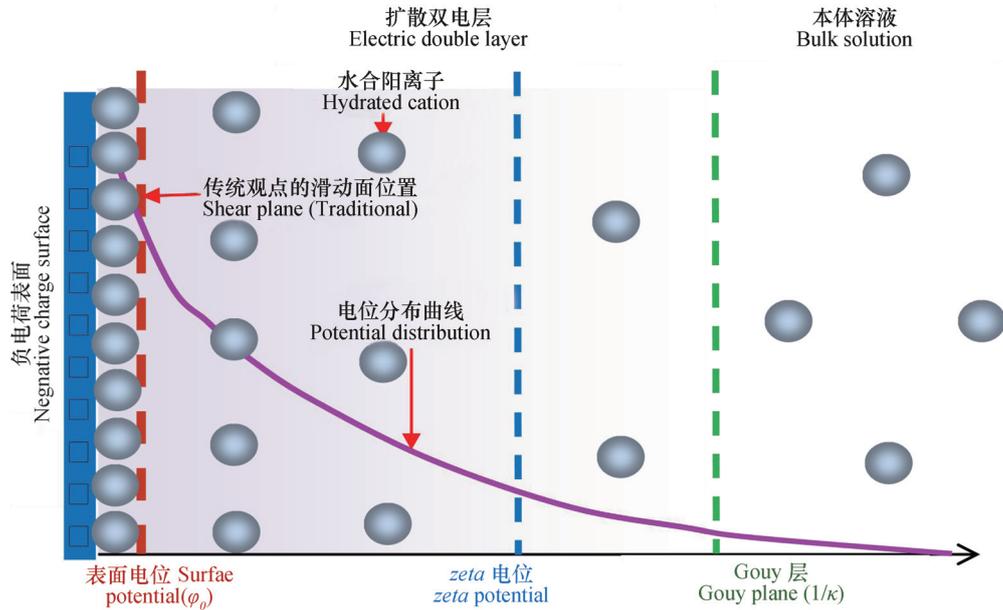


图1 滑动层在扩散双电层中位置示意图

Fig.1 A diagram of position of the shear plane in the diffusion double layer

无穷大的值, 导致所得滑动层位置要么距离表面很近, 要么又处于扩散层之外。但是, 研究发现^[21]胶体颗粒表面电位值应远大于zeta电位值, 但也不是一个无穷大的值, 所以目前测定得到的扩散双电层中滑动层厚度值的准确性是值得商榷的。本研究基于Gouy-Chapman电位分布方程, 推导得到单一电解质体系下扩散双电层中滑动层厚度(x_s)计算公式, 采用李航等^[26]建立的胶体颗粒表面电荷性质参数联合测定法计算得到紫色土胶体颗粒表面电位值, 再用zeta电位仪测定 ζ 电位值, 将胶体颗粒表面电位值和 ζ 电位值代入计算公式, 即可得到胶体颗粒滑动层厚度。本研究将为胶体颗粒滑动层厚度测定提供一个新的思路和方法, 也将为进一步丰富胶体双电层结构理论提供支撑。

1 理论基础

1.1 1:1型电解质体系中胶体颗粒扩散层中滑动层厚度(x_s)计算关系式

在胶体扩散双电层理论中, 尽管颗粒滑动层具体位置不清楚, 但肯定位于外Helmholtz层和Gouy层之间^[27]。因此, 采用Gouy-Chapman电位分布方程描述双电层中任意位置的电位值 $\varphi(x)$ 与其对应位置 x 之间的关系是可行的, 在1:1型电解质体系中它们之间的关系表达式为:

$$\varphi(x) = \frac{2RT}{F} \ln \left(\frac{1 - \lambda_{1:1} e^{-\kappa x}}{1 + \lambda_{1:1} e^{-\kappa x}} \right) \quad (1)$$

式中, x 为扩散双电层中任意位置与颗粒表面之间的距离, $\varphi(x)$ 为扩散双电层中任意位置 x 处电位值。 R 为气体常数, T 为绝对温度, κ 为德拜尔-休克尔常数, F 为法拉第常数, $\lambda_{1:1}$ 为根据颗粒表面电位值计算得到的一个参数。

根据式(1)可以得到双电层中 $\varphi(x)$ 处的电位与表面的距离:

$$x = -\frac{1}{\kappa} \ln \left[\frac{1 - e^{\varphi(x)F/2RT}}{(1 + e^{\varphi(x)F/2RT}) \lambda_{1:1}} \right] \quad (2)$$

滑动层厚度(x_s)为剪切面与颗粒表面之间的距离, 在双电层中剪切面处的电位即为zeta电位, 可通过zeta电位仪测定。如果将测得的zeta电位代入到式(2)中, 即可计算1:1型电解质体系下滑动层厚度:

$$x_s = -\frac{1}{\kappa} \ln \left[\frac{1 - e^{\zeta F/2RT}}{(1 + e^{\zeta F/2RT}) \lambda_{1:1}} \right] \quad (3)$$

式中, ζ 表示zeta电位,

$$\lambda_{1:1} = \frac{1 - e^{F\varphi_0/2RT}}{1 + e^{F\varphi_0/2RT}} \quad (4)$$

κ 为德拜尔-休克尔常数：

$$\kappa = \sqrt{\frac{8\pi F^2 c^0}{\varepsilon RT}} \quad (5)$$

式中， φ_0 为胶体颗粒表面电位或扩散层起始面电位， ε 为水的介电常数， c^0 为本体溶液中的1:1型反离子浓度。从式(3)可以看出，只要能获得胶体颗粒表面电位和zeta电位，即可计算滑动层的厚度。而zeta电位 ζ 可以通过zeta电位仪进行测定，1:1型电解质体系中表面电位计算关系式为^[27]：

$$\varphi_0 = \frac{2RT}{F} \ln\left(\frac{2c}{\sigma_0 \kappa}\right) \quad (6)$$

式中， σ_0 为颗粒表面电荷密度。

1.2 2:1型电解质体系中胶体颗粒扩散层中滑动层厚度(x_s)计算关系式

在2:1型电解质体系中，胶体颗粒扩散双电层中任意位置的电位值 $\varphi(x)$ 与其对应位置 x 之间的关系表达式为：

$$\varphi(x) = \frac{RT}{F} \ln\left[\frac{3}{2} \left(\frac{1 - \lambda_{2:1} e^{-\kappa x}}{1 + \lambda_{2:1} e^{-\kappa x}}\right)^2 - \frac{1}{2}\right] \quad (7)$$

$\lambda_{2:1}$ 为根据颗粒表面电位值计算得到的一个参数。在2:1型电解质体系中，根据式(7)可以得到双电层中任意位置与颗粒表面之间的距离 x 的关系式为：

$$x = -\frac{1}{\kappa} \ln\left[\frac{\sqrt{3} - \sqrt{2e^{\varphi(x)F/RT} + 1}}{(\sqrt{3} + \sqrt{2e^{\varphi(x)F/RT} + 1}) \lambda_{2:1}}\right] \quad (8)$$

将 $\varphi(x) = \zeta$ 代入到式(8)中，就可以得到滑动层厚度的计算关系式为：

$$x_s = -\frac{1}{\kappa} \ln\left[\frac{\sqrt{3} - \sqrt{2e^{\zeta F/RT} + 1}}{(\sqrt{3} + \sqrt{2e^{\zeta F/RT} + 1}) \lambda_{2:1}}\right] \quad (9)$$

式中

$$\lambda_{2:1} = \frac{\sqrt{3} - \sqrt{2e^{F\varphi_0/RT} + 1}}{\sqrt{3} + \sqrt{2e^{F\varphi_0/RT} + 1}} \quad (10)$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{24\pi F^2 c^0}{\varepsilon RT}} \quad (11)$$

式中， c^0 为2:1型电解质体系中本体溶液阳离子浓度。从式(9)可以看出，只要能获得胶体颗粒

表面电位和zeta电位，即可计算滑动层的厚度。而zeta电位 ζ 可以通过zeta电位仪进行测定，2:1型电解质体系中表面电位计算关系式为^[27]：

$$\varphi_0 = \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{\sqrt{3}c^0}{\sigma_0 \kappa}\right) \quad (12)$$

2 材料与方 法

2.1 供试土壤

供试土壤为重庆市潼南县酸性紫色土、重庆市北碚区中性紫色土和重庆市合川区石灰性紫色土。采集耕层土壤(0~20 cm)，风干后过0.25 mm孔径筛，装瓶待用。三种紫色土pH、阳离子交换量(CEC)、有机质含量和矿物组成分别采用pH计(水土比为5:1)、中性乙酸铵法、重铬酸钾氧化—滴定法和X-射线衍射法^[28-29]测定。试验设3次重复，相关数据见表1。

2.2 分析方法

胶体颗粒表面电荷密度的测定：采用静水沉降法提取三种紫色土<1 000 nm胶体颗粒，然后再采用联合测定法^[26]测定土壤胶体表面电荷性质，首先分别称取10 g三种紫色土胶体于100 ml三角瓶中，加入0.1 mol L⁻¹ HCl反复振荡离心，制成氢饱和样。取三份氢饱和样2.0 g(3个重复)于150 ml三角瓶中，先加入0.02 mol L⁻¹ Ca(OH)₂溶液15 ml振荡12 h。然后再加入0.02 mol L⁻¹ NaOH溶液15 ml，振荡24 h，测定pH。用1 mol L⁻¹ HCl调节pH至6.0~8.0(逐滴加入)，震荡12 h后继续测定pH，若pH未达到6.0~8.0的范围，继续加酸调整后震荡，直至震荡后pH达到范围。然后离心，分别采用原子吸收分光光度法和火焰分光光度法测定上清液中Ca²⁺和Na⁺浓度，通过计算得到其吸附量。

胶体颗粒 ζ 电位值测定： ζ 电位值测定^[30]以胶体带电粒子的电泳效应为基本原理，结合光散射和激光技术，本研究采用zeta电位仪测定(美国Brookhaven Instruments Corporation公司生产)，三种紫色土胶体颗粒中加入NaNO₃和Ca(NO₃)₂作为电解质，其浓度分别为0.000 2、0.000 5、0.001、0.005和0.01 mol L⁻¹五个浓度梯度，试验设3次重复。

表1 供试土壤的基本理化性质

Table 1 Chemical and physical properties of the soil samples

类型 Soil type	采集地 Location	pH	CEC (cmol kg^{-1})	有机质 OM (g kg^{-1})	主要矿物含量 Content of mineral (%)				
					石英 Quartz	长石 Feldspar	伊利石 Illite	蒙脱石 Smectite	蛭石 Vermiculite
酸性紫色土 Acidic purplish soil	重庆潼南 Tongnan, Chongqing	4.65	13.1	17.98	68.0	2.4	9.7	4.5	6.8
中性紫色土 Neutral purplish soil	重庆北碚 Beibei, Chongqing	6.99	25.8	20.35	24.2	33.2	8.6	8.8	8.7
石灰性紫色土 Calcareous purplish soil	重庆合川 Hechuan, Chongqing	8.70	17.1	3.58	56.6	10.9	10.5	5.5	8.3

3 结果与讨论

3.1 三种紫色土胶体表面电荷密度

根据胶体颗粒表面性质联合测定理论^[26], Na^+ 与 Ca^{2+} 混合体系下表面电荷密度为:

$$\sigma_0 = \frac{SCN \times F \times 10^{-5}}{S} \quad (13)$$

式中, SCN 为颗粒表面电荷数量, 对于恒电荷土壤颗粒表面而言, 其值为一定值, $SCN = N_{\text{Na}} + 2N_{\text{Ca}}$, S 为恒电荷土壤颗粒比表面积:

$$S = \frac{N_{\text{Na}} k}{m c_{\text{Na}}^0} e^{-\frac{\beta_{\text{Na}} F \phi_0}{2RT}} \quad (14)$$

对于恒电荷土壤颗粒表面, 任意电解质体系和电解质浓度条件下其比表面积值也是一定的, 根据

一定条件下 ϕ_0 值计算比表面积, ϕ_0 值计算公式如下:

$$\phi_0 = \frac{2RT}{(2\beta_{\text{Ca}} - \beta_{\text{Na}})F} \ln \frac{c_{\text{Ca}}^0 N_{\text{Na}}}{c_{\text{Na}}^0 N_{\text{Ca}}} \quad (15)$$

式中, β_{Ca} 和 β_{Na} 分别为 Ca^{2+} 和 Na^+ 的相对电荷系数, 且 $\beta_{\text{Ca}} = -0.0213 \ln I^{1/2} + 1.2331$, $\beta_{\text{Na}} = 2 - \beta_{\text{Ca}}$, N 为 Na^+ 和 Ca^{2+} 的吸附量, $I^{1/2}$ 为本体溶液中离子强度的平方根。在中性(土壤悬液pH约为7)条件下, 根据原子吸收分光光度法和火焰分光光度法测定上清液中 Ca^{2+} 和 Na^+ 浓度(c_{Ca}^0 、 c_{Na}^0)以及计算可得到相应的 $1/\kappa$ 、 I 和扩散层吸附离子数量(N_{Ca} 、 N_{Na}), 将这些数据代入式(13)~式(15), 即可计算紫色土表面电荷密度值, 相关计算结果列于表2。

通过上述分析可知, 采用联合测定法得到三

表2 中性条件下3种紫色土胶体颗粒表面电荷密度值

Table 2 Surface charge density of colloidal particles of three purplish soils in neutral condition

类型 Soil type	c_{Ca}^0 — ($10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) —	c_{Na}^0	$1/I_R$ (nm)	I ($10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$)	N_{Ca} — ($10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$) —	N_{Na}	S ($10^3 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$)	ϕ_0 (mV)	σ_0 (10^{-2} C m^{-2})
酸性紫色土 Acidic purplish soil	2.37 ± 0.17	8.25 ± 0.41	2.48 ± 0.23	8.87 ± 0.42	9.15 ± 0.20	2.10 ± 0.34	73.1 ± 2.4	-82.8 ± 5.2	2.69 ± 0.33
中性紫色土 Neutral purplish soil	0.22 ± 0.06	7.73 ± 0.42	3.36 ± 0.15	4.30 ± 0.45	11.70 ± 0.24	2.73 ± 0.32	36.2 ± 3.0	-159.6 ± 10.3	6.95 ± 0.57
石灰性紫色土 Calcareous purplish soil	1.29 ± 0.08	7.92 ± 0.15	2.83 ± 0.05	6.54 ± 0.25	10.40 ± 0.10	2.50 ± 0.18	72.7 ± 1.9	-98.1 ± 0.5	3.09 ± 0.09

种紫色土恒电荷表面电荷密度值代入经典的Gouy-Chapman理论计算表面电位值是可行的。试验结果表明：三种紫色土胶体表面电荷密度表现为中性紫色土>石灰性紫色土>酸性紫色土，这与本研究测定阳离子交换量变化趋势是一致的，杨兴伦等^[31]采用动力学方法研究三种紫色土颗粒表面电荷性质也得到相同的规律。

3.2 1:1型电解质体系下紫色土胶体表面电位和zeta电位值的比较

根据3.1节测得的三种紫色土在中性条件下表

面电荷密度值，即可利用式(6)计算不同浓度下1:1型电解质体系下的表面电位，结果列于表3。表面电位值在 $(-102.9 \pm 3.3) \sim (249.7 \pm 7.6)$ mV之间，这与杨兴伦等^[31]采用动力学方法研究三种紫色土颗粒表面电荷性质结果基本一致。在3.1节中，表面电荷密度值表现为中性紫色土>石灰性紫色土>酸性紫色土，中性紫色土胶体单位质量土壤颗粒电荷数量最多，因此表面电位绝对值最大。

三种紫色土胶体颗粒在1:1型电解质体系中的

表3 1:1型电解质体系下紫色土胶体表面电位与zeta电位值比较

Table 3 Zeta potential (ζ) and surface potential (ϕ_0) in 1:1 electrolyte

类型 Soil type	0.0002 mol L ⁻¹		0.0005 mol L ⁻¹		0.001 mol L ⁻¹		0.005 mol L ⁻¹		0.01 mol L ⁻¹	
	ϕ_0 (mV)	ζ (mV)	ϕ_0 (mV)	ζ (mV)	ϕ_0 (mV)	ζ (mV)	ϕ_0 (mV)	ζ (mV)	ϕ_0 (mV)	ζ (mV)
酸性紫色土 Acidic purplish soil	-202.4 ± 3.8	-45.5 ± 3.0	-178.9 ± 4.4	-39.7 ± 1.7	-161.1 ± 4.9	-37.9 ± 2.3	-120.2 ± 2.8	-34.3 ± 2.4	-102.9 ± 3.3	-30.9 ± 1.9
中性紫色土 Neutral purplish soil	-249.7 ± 7.6	-44.8 ± 2.6	-226.2 ± 8.7	-43.9 ± 3.3	-208.4 ± 8.3	-40.4 ± 2.9	-167.2 ± 5.9	-38.7 ± 1.1	-149.4 ± 6.4	-33.6 ± 2.3
石灰性紫色土 Calcareous purplish soil	-210.3 ± 2.4	-41.1 ± 2.0	-186.8 ± 1.9	-40.1 ± 2.5	-169.0 ± 1.6	-40.7 ± 1.8	-128.0 ± 1.5	-38.3 ± 1.6	-110.5 ± 1.4	-32.4 ± 1.7

zeta电位值在 $(-30.9 \pm 1.9) \sim (-45.5 \pm 3.0)$ mV之间，这与其他研究者^[17, 32-33]得到的土壤及带电胶体颗粒zeta电位在 $-15 \sim -60$ mV之间的结果是比较吻合的。从表3还可以看出在相同电解质浓度条件下，土壤胶体颗粒表面电位与zeta电位值相差非常大，这与李航等^[24]根据Low等^[17, 19]研究34种蒙脱石矿物zeta电位和表面电位差异结果是一致的。这也表明滑动层离颗粒表面Stern距离较远。因此，根据不同土壤颗粒表面电位和zeta电位值计算滑动层厚度是可行的。在1:1型电解质体系中随着电解质浓度增加，三种紫色土胶体表面电位和zeta电位绝对值均表现为减小的趋势，但zeta电位绝对值减小的幅度要远低于表面电位值的变化幅度。

3.3 1:1型电解质体系下紫色土胶体扩散双电层中滑动层厚度

将3.2节中得到的土壤胶体颗粒表面电位值和zeta电位值代入到式(3)、式(4)和式(5)，

即可计算1:1型电解质不同浓度条件下紫色土胶体颗粒滑动层厚度和双电层厚度值，具体计算结果列于表4。随着电解质浓度从 0.01 mol L^{-1} 降低至 $0.0002 \text{ mol L}^{-1}$ ，酸性紫色土胶体颗粒滑动层厚度从2.97 nm增加至18.19 nm，中性紫色土胶体颗粒滑动层厚度从3.09 nm增加至19.00 nm，石灰性紫色土胶体颗粒滑动层厚度从2.94 nm增加至20.28 nm，滑动层厚度均离双电层中Stern层(距离表面约0.5 nm)较远，均小于甚至接近于双电层厚度值，即靠近Gouy层。同时，在低电解质浓度条件下($0.0002 \text{ mol L}^{-1}$)，三种紫色土胶体颗粒滑动层厚度具有显著性差异($p < 0.05$)，在低电解质浓度条件下，由3.2节可知三种紫色土胶体颗粒表面电位值变化趋势要远大于zeta电位变化趋势，因为胶体颗粒滑动层厚度值是由胶体颗粒表面电位值和zeta电位值共同决定的，因此它们之间变化趋势差异越大，得到的滑动层厚度值差异也越大。而当电解质浓度较高时($0.001 \sim 0.01 \text{ mol L}^{-1}$)，

表4 1:1型电解质体系中土壤胶体颗粒滑动层厚度 x_s

Table 4 Thickness (x_s) of the shear plane of purplish soil colloidal particles in 1 : 1 electrolyte

类型 Soil type	0.000 2 mol L ⁻¹		0.000 5 mol L ⁻¹		0.001 mol L ⁻¹		0.005 mol L ⁻¹		0.01 mol L ⁻¹	
	1/ κ (nm)	x_s (nm)	1/ κ (nm)	x_s (nm)	1/ κ (nm)	x_s (nm)	1/ κ (nm)	x_s (nm)	1/ κ (nm)	x_s (nm)
酸性紫色土 Acidic purplish soil	21.7	18.19 ± 0.24	13.73	12.87 ± 0.21	10.65	9.27 ± 0.15	4.34	3.64 ± 0.19	3.37	2.97 ± 0.12
中性紫色土 Neutral purplish soil	21.7	19.00 ± 0.27	13.73	12.11 ± 0.13	10.65	9.21 ± 0.23	4.34	4.10 ± 0.22	3.37	3.09 ± 0.16
石灰性紫色土 Calcareous purplish soil	21.7	20.28 ± 0.19	13.73	12.76 ± 0.15	10.65	8.76 ± 0.18	4.34	4.20 ± 0.17	3.37	2.94 ± 0.11

三种紫色土胶体颗粒滑动层厚度无显著性差异 ($p>0.05$), 随着电解质浓度增加, 扩散双电层被压缩, 不同土壤胶体表面电位和zeta电位值差异变小, 因此土壤胶体颗粒滑动层厚度差异不明显。

不同土壤胶体颗粒均表现出随着电解质浓度增加, 滑动层厚度变薄, 这与其他相关研究一致^[16], 从图4还可看出随着电解质浓度增加, 土壤胶体滑动层厚度与双电层厚度更加接近。随着电解质浓度增加, 胶体颗粒双电层厚度被压缩, 表面电位值和zeta电位值变化幅度也基本一致, 所以表现出此规律。现有研究^[15-16]表明, 在土壤胶体颗粒或是黏粒凝聚/分散的结果中, 电解质浓度增加, 促进其凝聚。从本研究结果来看, 电解质浓度增加, 滑动层厚度变薄, 有利于胶体颗粒相互靠近, 颗粒间范德华引力增大, 容易发生凝聚。

3.4 2:1型电解质体系下紫色土胶体扩散双电层中滑动层厚度

将测定的表面电荷密度代入式(12)可得到不同浓度下2:1型电解质体系下的表面电位, 结果列于表5, 其值在(-40.3 ± 2.1) ~ (112.4 ± 4.7) mV之间, 也表现出中性紫色土>石灰性紫色土>酸性紫色土。它们的zeta电位值在(-12.9 ± 1.7) ~ (-19.4 ± 0.9) mV之间。三种紫色土在2:1型电解质体系中表面电位和zeta电位值随电解质浓度增加的变化规律与1:1型电解质体系基本一致。但是, 在相同电解质浓度条件下, 在2:1型电解质体系中表面电位和zeta电位绝对值均远低于1:1型电解质体系, 其他研究者^[26, 31]也得到相同规律, 因为二价阳离子在双电层中屏蔽电场的能力要远大于一价阳离子。

表5 2:1型电解质体系下紫色土胶体表面电位与zeta电位值比较

Table 5 Zeta potential (ζ) and surface potential (ϕ_0) of purplish soil colloid in 2 : 1 electrolyte

类型 Soil type	0.000 2 mol L ⁻¹		0.000 5 mol L ⁻¹		0.001 mol L ⁻¹		0.005 mol L ⁻¹		0.01 mol L ⁻¹	
	ϕ_0 (mV)	ζ (mV)	ϕ_0 (mV)	ζ (mV)	ϕ_0 (mV)	ζ (mV)	ϕ_0 (mV)	ζ (mV)	ϕ_0 (mV)	ζ (mV)
酸性紫色土 Acidic purplish soil	-88.7 ± 1.5	-17.1 ± 1.2	-77.0 ± 2.0	-17.6 ± 1.8	-68.2 ± 2.3	-15.7 ± 1.6	-48.3 ± 0.9	-17.4 ± 0.5	-40.3 ± 2.1	-12.9 ± 1.7
中性紫色土 Neutral purplish soil	-112.4 ± 4.7	-19.4 ± 0.9	-100.6 ± 3.5	-19.7 ± 1.2	-91.7 ± 3.6	-16.9 ± 2.1	-71.2 ± 1.9	-16.5 ± 0.8	-62.5 ± 2.7	-17.3 ± 1.4
石灰性紫色土 Calcareous purplish soil	-92.8 ± 1.4	-18.6 ± 1.4	-81.0 ± 1.7	-18.9 ± 1.3	-72.1 ± 1.5	-17.6 ± 0.6	-52.0 ± 1.1	-14.7 ± 1.9	-43.8 ± 1.3	-14.8 ± 0.9

将表5中得到2:1电解质体系中土壤胶体颗粒表面电位值和zeta电位值数据代入式(9)、式(10)和式(11)中,即可计算得到2:1型电

质不同浓度条件下紫色土胶体颗粒滑动层厚度和双电层厚度,具体计算结果列于表6。

由表6可知,随着电解质浓度从 0.01 mol L^{-1}

表6 2:1型电解质体系中土壤胶体颗粒滑动层厚度 x_s

Table 6 Thickness (x_s) of the shear plane of purplish soil colloidal particles in 2:1 electrolyte

类型 Soil type	0.000 2 mol L ⁻¹		0.000 5 mol L ⁻¹		0.001 mol L ⁻¹		0.005 mol L ⁻¹		0.01 mol L ⁻¹	
	1/ κ (nm)	x_s (nm)	1/ κ (nm)	x_s (nm)	1/ κ (nm)	x_s (nm)	1/ κ (nm)	x_s (nm)	1/ κ (nm)	x_s (nm)
酸性紫色土 Acidic purplish soil	6.28	5.98 ± 0.11	3.96	3.56 ± 0.18	2.80	2.69 ± 0.07	1.25	0.91 ± 0.12	0.86	0.78 ± 0.13
中性紫色土 Neutral purplish soil	6.28	5.52 ± 0.12	3.96	3.39 ± 0.06	2.80	2.72 ± 0.23	1.25	1.17 ± 0.05	0.86	0.75 ± 0.08
石灰性紫色土 Calcareous purplish soil	6.28	5.59 ± 0.09	3.96	3.37 ± 0.04	2.80	2.47 ± 0.17	1.25	1.14 ± 0.07	0.86	0.72 ± 0.15

降低至 $0.000 2 \text{ mol L}^{-1}$,酸性紫色土胶体颗粒滑动层厚度从 0.78 nm 增加至 5.98 nm ,中性紫色土胶体颗粒滑动层厚度从 0.75 nm 增加至 5.52 nm ,石灰性紫色土胶体颗粒滑动层厚度从 0.72 nm 增加至 5.59 nm ,在2:1型电解质体系中滑动层厚度值同样表现为离双电层中Stern层(距离表面约 0.5 nm)较远,均小于甚至接近于双电层厚度值,即靠近Gouy层,当电解质浓度大于 0.005 mol L^{-1} 时,因为扩散双电层压缩离Stern层较近,表现出滑动层离Stern层距离变小。在2:1电解质体系中,同样表现出在低电解质浓度条件下($0.000 2 \text{ mol L}^{-1}$)酸性紫色土与其他两种紫色土胶体颗粒滑动层厚度有显著性差异($p < 0.05$),在低电解质浓度条件下,由表5可知三种紫色土胶体颗粒表面电位值变化趋势要远大于zeta电位变化趋势,因为胶体颗粒滑动层厚度值是由胶体颗粒表面电位值和zeta电位值共同决定的,所以它们之间变化趋势差异越大,得到的滑动层厚度值差异也越大。而当电解质浓度较高时($0.001 \sim 0.01 \text{ mol L}^{-1}$),三种紫色土胶体颗粒滑动层厚度无显著性差异,随着电解质浓度增加,扩散双电层被压缩,不同土壤胶体表面电位和zeta电位值差异变小,因此土壤胶体颗粒滑动层厚度差异不明显。此外,在相同电解质浓度条件下,在2:1电解质体系中的滑动层厚度要远低于1:1电解质体系,因为二价阳离子压缩扩散双电层的能力远

大于一价阳离子,在二价阳离子存在的体系中,双电层被压缩,同样滑动层也被压缩,这也正反映了滑动层靠近扩散双电层中的Gouy层。

4 结 论

根据固/液界面Gouy-Chapman电位分布方程,本研究推导得到的单一电解质体系下土壤胶体扩散双电层中滑动层厚度的计算公式。只要获得颗粒的表面电荷密度,即可计算不同体系各浓度下的表面电位,结合相同体系下的zeta电位,然后根据推导的计算关系式得到三种紫色土胶体颗粒滑动层厚度值。研究表明,在2:1型和1:1型电解质体系中均得到三种紫色土胶体颗粒滑动层离双电层Stern较远,而与双电层中Gouy层靠近,而且在2:1型电解质体系中的滑动层厚度要远低于1:1型电解质体系。在电解质浓度较低时($0.000 2 \text{ mol L}^{-1}$)三种紫色土胶体颗粒滑动层厚度有显著性差异。同时,随着电解质浓度增加,土壤胶体颗粒滑动层厚度变薄,不同土壤间的差异变小;随着电解质浓度降低,土壤胶体颗粒滑动层更靠近双电层中Gouy层。本研究提出了计算单一电解质体系下滑动层厚度的新理论和方法,也为进一步丰富胶体双电层结构理论提供支撑。通过试验测定和计算,明确了滑动层在扩散双电层中的具体位置,即靠近Gouy

层; 在某些条件下滑动层厚度甚至与Gouy层厚度相当。

参 考 文 献

- [1] Helmholtz H V. Ueber einige gesetze der vertheilung elektrischer ströme in körperlichen leitern mit anwendung auf die thierisch-elektrischen versuche. *Annalen der Physik*, 1853, 165 (6) : 211—233
- [2] Gouy G. Constitution of the electric charge at the surface of an electrolyte. *Journal of Physics*, 1910, 9: 457—468
- [3] Stern O. The theory of the electrolytic double-layer. *Elektrochem*, 1924, 30: 508—516
- [4] Grahame D C. The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. *Chemical Reviews*, 1947, 41 (3) : 441—501
- [5] Parsons R. The electrical double layer: Recent experimental and theoretical developments. *Chemical Reviews*, 1990, 90 (5) : 813—826
- [6] Torrie G M, Valleau J P. Electrical double layers. I. Monte Carlo study of a uniformly charged surface. *The Journal of Chemical Physics*, 1980, 73 (11) : 5807—5816
- [7] 杨铁笙, 熊祥忠, 詹秀玲, 等.黏性泥沙悬浮液中颗粒表面滑动层厚度的计算.水利学报, 2002, 33 (5) : 20—25. Yang T S, Xiong X Z, Zhan X L, et al. The study on slipping water layers of cohesive sediment particles (In Chinese). *Journal of Hydraulic Engineering*, 2002, 33 (5) : 20—25
- [8] 于天仁, 季国亮, 丁昌璞.可变电荷土壤的电化学.北京: 科学出版社, 1996: 135—140. Yu T R, Ji G L, Ding C P. The electrochemistry of variable charge soils (In Chinese). Beijing: Science Press, 1996: 135—140
- [9] Siffert B, Jada A, Letsango J E. Location of the shear plane in the electric double layer in an organic medium. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1994, 163 (2) : 327—333
- [10] Xu R L. Shear plane and hydrodynamic diameter of microspheres in suspension. *Langmuir*, 1998, 14 (10) : 2593—2597
- [11] Rohrer G S, Lu W, Smith R L, et al. Imaging surface crystallographic shear plane intersections on the MO18052 (100) surface using scanning-tunneling-microscopy. *Surface Science*, 1993, 292 (3) : 261—266
- [12] Donald E, Anthony P A. Influence of hydration upon potential at shear plane (Zeta potential) of a hydrophobic surface in presence of various electrolytes. *Journal of Colloid and Interface Science* 1977, 58 (2) : 230—241
- [13] Charlton I D, Donerty A P. Locating the micellar shear plane and its relationship with the Debye screening length. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103 (24) : 5081—5083
- [14] Adamson A W. *Physical chemistry of surface*. New York, USA: Academic Press, 1976: 326—330
- [15] 丁武泉, 李强, 李航.表面电位对三峡库区细颗粒泥沙絮凝沉降的影响.土壤学报, 2010, 47 (4) : 698—702. Ding W Q, Li Q, Li H. Effect of surface potential on flocculation and settlement of fine sediments in three gorges reservoir region (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2010, 47 (4) : 698—702
- [16] 朱华玲, 李兵, 熊海灵, 等.不同电解质体系中土壤胶体凝聚动力学的动态光散射研究.物理化学学报, 2009, 25 (6) : 1225—1231. Zhu H L, Li B, Xiong H L, et al. Dynamic light scattering study on the aggregation kinetics of soil colloidal particles in different electrolyte systems (In Chinese). *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2009, 25 (6) : 1225—1231
- [17] Low P F. The swelling of clay. III. Dissociation of exchangeable cations. *Soil Science Society of American Journal*, 1981, 45 (5) : 1074—1078
- [18] Hunter R J, Wright H J. The dependence of electrokinetic potential on concentration of electrolyte. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1971, 37 (4) : 564—580
- [19] Pandou A M, Siffert B. Polyethyleneglycol adsorption at the TiO₂-H₂O interface-distortion of ionic structure and shear plane position. *Colloid Interface*, 1987, 24: 159—172
- [20] Shakila B. Surface potential and shear plane thickness for a treated concrete particulate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 261 (2) : 399—401
- [21] Li H, Wei S Q, Qing C L, et al. Discussion on the position of the shear plane. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 258 (1) : 40—44
- [22] Philippe L, Damien J, Andre R, et al. A double layer model of the gas bubble/water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 388 (1) : 243—256
- [23] Fuerstenau D W, Pradip. Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2005, 114/115: 9—26
- [24] 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
- [25] Hunter R J, Ottewill R H, Rowell R L. *Zeta potential in colloid science*. 3rd ed. Oxford: Alden Press, 2004: 2—9

- [26] Li H, Hou J, Liu X M, et al. Combined determination of specific surface area and surface charge properties of charged particles from a single experiment. *Soil Science Society of American Journal*, 2011, 75 (6) : 2128—2135
- [27] Low P F. *Soil physical chemistry*. Beijing: China Agriculture Press, 1985: 83—87
- [28] 鲍士旦. 土壤农化分析. 北京: 中国农业出版社, 2000. Bao S D. *Analysis methods for soil agro-chemistry (In Chinese)*. Beijing: China Agriculture Press, 2000
- [29] Tsao T, Chen Y, Sheu H, et al. Separation and identification of soil nanoparticles by conventional and synchrotron X-ray diffraction. *Applied Clay Science*, 2013, 85: 1—7
- [30] Brookhaven Instruments Corporation. Zeta Plus zeta potential analyzer instruction manual. 2002: 33—39
- [31] 杨兴伦, 李航. 三种紫色土表面电荷性质的研究. *土壤学报*, 2004, 41 (4) : 577—583. Yang X L, Li H. Surface charge properties of acidic, neutral and calcareous purplish soils (In Chinese) . *Acta Pedologica Sinica*, 2004, 41 (4) : 577—583
- [32] 张效年, 赵安珍. 土壤电化学性质的研究 X. 红壤胶体的表面性状和离子专性吸附对表面电荷性质的影响. *土壤学报*, 1988, 25 (2) : 164—174. Zhang X N, Zhao A Z. Studies on electrochemical properties of soils X. charge characteristics of red soils as affected by surface properties of the soil and specific adsorption of ions (In Chinese) . *Acta Pedologica Sinica*, 1988, 25 (2) : 164—174
- [33] 徐仁扣, 肖双成. 氧化铁的存在方式对土壤和黏土矿物胶体动电电位的影响. *土壤学报*, 2009, 46 (5) : 945—947. Xu R K, Xiao S C. Effect of the existing type of iron oxides on zeta potential of a soil and minerals (In Chinese) . *Acta Pedologica Sinica*, 2009, 46 (5) : 945—947

CALCULATION OF THICKNESS OF SHEAR PLANE IN DIFFUSE DOUBLE LAYER OF CONSTANT CHARGE SOIL COLLOID IN SINGLE ELECTROLYTE SYSTEM

Ding Wuquan^{1, 2} Zhu Qihong¹ Wang Lei¹ Luo Yaxue² Li Qiang¹ Zhu Hualing² Hu Feinan²
Zhu Longhui² Li Hang²

(1 *Chongqing Key Laboratory of Environmental Materials & Remediation Technologies*, *Key Laboratory of Water Environmental Restoration*, *College of Material and Chemical Engineering*, *Chongqing University of Arts and Sciences*, *Chongqing 402160, China*)

(2 *Chongqing Key Laboratory of Soil Multi-scale Interfacial Process*, *College of Resources and Environment*, *Southwest University*, *Chongqing 400716, China*)

Abstract When a colloidal particle carrying surface charge is dispersed in an aqueous solution, it adsorbs a large volume of ions, reverse in charge at its solid/liquid interface, thus forming an electric double layer (EDL), which plays a vital role in ion sorption and desorption at the solid/liquid interface of charged colloidal particles and in stability of the colloidal particle suspension and stability of protein system According to the theory of the EDL model, a shear layer exists between the shear plane where Zeta potential (ζ) exists in the electric double layer and the particle surface, and thickness of the shear layer is the distance between the shear plane and the particle surface. Thickness of the shear layer is not only an important physical parameter in the research on colloid and interface chemistry, but also closely related with some electro-chemical properties, such as electrodialysis, electrophoresis, streaming potential and sedimentation potential. Nowadays, researchers commonly use the colloidal particle double electro layer model and DLVO theory in their studies on thickness of the shear layer and hold that the shear layer is very close to the Stern layer or the outer Helmholtz layer; and as thick as the diameter of about 2 ~ 3 water molecules, about 0.5 nm, because they deem zeta potential approximate to the surface charge of colloidal particles. Meanwhile some researchers have figured out that the shear layer is 0.03 μm , 0.1 μm , < 0.25 μm or no more than 2 μm and believe that particle surface charge is infinite. And also some researchers have concluded through

theoretical analysis that the shear layer is very closed to the Gouy plane in the electric double layer, however, its actual position is hard to determine. In light of the above described analyses, it is quite clear that the results the researchers obtained as to thickness of the shear layer vary sharply, mainly because it is very hard to measure accurately colloidal particle surface charge. In the colloid diffuse electro double layer theory, although it is still not clear where the particle shear layer actually is, it is certain that it lies in-between the outer Helmholtz layer and the Gouy layer. Therefore, it is feasible to use the Gouy-Chapman potential distribution equation to describe the relationship between potential $\varphi(x)$ of any point in the double electro layer and its corresponding point x . In this paper, from the Gouy-Chapman theory an equation was derived to calculate thickness of the shear layer (x_s) in the single electrolyte system. Based on the soil colloid surface potential and zeta potential measured by zetaPlus, thickness of the shear layer (x_s) was calculated. (1) Surface potentials and zeta potentials of colloidal particles in acidic, neutral and calcareous purplish soil samples are much higher in the 1 : 1 type electrolyte system than in the 2 : 1 type electrolyte system, and in the two single electrolyte systems, the variation of surface potential with concentration of the electrolyte is much sharper than that of zeta potential. (2) In the two single electrolyte systems, all the three purplish soils show the colloidal shear layer is quite far away from the Stern layer, but quite close to the Gouy layer in the diffuse double layer (DDL), and the shear layer is much thinner in the 2 : 1 type electrolyte system than in the in 1 : 1 type electrolyte system. (3) The shear layer gets thinner with rising concentration of the electrolyte in all the three soils. On different soil colloidal particles with surface charge, the shear layers differed significantly in thickness when concentration of the electrolyte is low ($p < 0.05$), and not so significantly when concentration of the electrolyte is high ($p > 0.05$). This study has not only brought forth a new theory and method for calculating thickness of the shear layer of soil colloidal particles in the single electrolyte system, but also provided some bases for enriching the theories of colloid diffuse double layer structure.

Key words Thickness of shear layer; Constant charged soil; Colloidal particle; Surface potential; Zeta potential

(责任编辑: 檀满枝)

CONTENTS

Reviews and Comments

A review of study on microbial ecology of nitrite-dependent anaerobic methane oxidation Shen Lidong (721)

Soil Science and Modern Agriculture

- Spatio-temporal variation of total N content in farmland soil of Jiangxi Province in the past 30 years Zhao Xiaomin, Shao Hua, Shi Qinghua, et al. (730)
- Early warning of heavy metals potential risk governance in Beijing Jiang Hongqun, Wang Binwu, Liu Xiaona, et al. (745)
- Effect of deep application of straw on composition of humic acid in soil aggregates Zhu Shu, Dou Sen, Chen Lizhen (758)
- Effect of biochar application on pakchoi (*Brassica chinensis* L.) utilizing nitrogen in acid soil Yu Yingliang, Xue Lihong, Yang Linzhang, et al. (766)
- Effects of water and fertilizer on fruit yield of high-yielding clonal *Camellia oleifera* Abel Zhang Wenyuan, Guo Xiaomin, Tu Shuping, et al. (774)

Research Articles

- VRML-based virtual reality modeling of three dimensional variation of soil electrical conductivity Li Hongyi, Gu Chengjian, Dan Chenglong, et al. (781)
- Effect of number of sampling sites on characterization of spatial variability of soil organic matter Hai Nan, Zhao Yongcun, Tian Kang, et al. (790)
- Research on soil water movement based on stable isotopes Jin Yurong, Lu Kexin, Li Peng, et al. (800)
- Basic NPK fertilizer recommendation and fertilizer formula for maize production regions in China Wu Liangquan, Wu Liang, Cui Zhenling, et al. (816)
- Effects of fertilization on soil organic carbon and distribution of SOC in aggregates in tidal flat polders Hou Xiaojing, Yang Jingsong, Wang Xiangping, et al. (827)
- Effect of long-term fertilizer application on distribution of aggregates and aggregate-associated organic carbon in paddy soil Mao Xiali, Lu Kouping, He Lizhi, et al. (837)
- Effects of biochar on N₂O and CH₄ emissions from paddy field under rice-wheat rotation during rice and wheat growing seasons relative to timing of amendment Li Lu, Zhou Ziqiang, Pan Xiaojian, et al. (847)
- Effects of successive application of crop-straw biochar on crop yield and soil properties in cambosols Liu Yuan, M. Jamal Khan, Jin Haiyang, et al. (857)
- Calculation of thickness of shear plane in diffuse double layer of constant charge soil colloid in single electrolyte system Ding Wuqun, Zhu Qihong, Wang Lei, et al. (867)
- Effect of chemical leaching remedying chromium contaminated soil in deserted chemical plant site Li Shiye, Cheng Jiemin (877)
- Limiting factors for restoration of dumping sites of ionic rare earth mine tailings Liu Wenshen, Liu Chang, Wang Zhiwei, et al. (887)
- Residues of organochlorine pesticides in soils of Liaodong and Shandong Peninsulas Zhu Yingyue, Liu Quanyong, Li He, et al. (900)
- Long-term application of winter green manures changed the soil microbial biomass properties in red paddy soil Gao Songjuan, Cao Weidong, Bai Jinshun, et al. (909)
- Effects of intercropping with leguminous crops on tomato yield, soil nutrients and enzyme activity Dai Huihui, Hu Xuefeng, Cao Mingyang, et al. (917)

Research Notes

- Relationship of free amino acids in root exudates with wilt disease (*Fusarium oxysporum*) of faba bean Dong yan, Dong Kun, Tang Li, et al. (924)
- Effects of intercropping of wheat and faba bean on diversity of metabolic function of rhizosphere fungal community Hu Guobin, Dong Kun, Dong Yan, et al. (933)
- Evolvement of structure and abundance of soil nitrogen-fixing bacterial community in *Phyllostachys edulis* plantations with age of time He Donghua, Shen Qiulan, Xu Qiufang, et al. (941)
- Effect of long-term fertilization on carbon sequestration in lime concretion black soil relative to fertilization pattern Li Wei, Kong Lingcong, Zhang Cunling, et al. (949)
- Effects of interplanting grass on utilization, loss and accumulation of ¹⁵N in apple orchard Peng Ling, Wen Zhao, An Xin, et al. (955)

Cover Picture: Full view of ionic rare earth mine desert (by Tang Yetao, Liu Wenshen)

《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: 汪枳生 卢 萍 檀满枝

土 壤 学 报

Turang Xuebao

(双月刊, 1948年创刊)

第 52 卷 第 4 期 2015 年 7 月

ACTA PEDOLOGICA SINICA

(Bimonthly, Started in 1948)

Vol. 52 No. 4 July, 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

