

DOI: 10.11766/trxb202106070300

杨彩迪, 刘静静, 卢升高. 生物质炭改良酸性土壤的电化学特性研究[J]. 土壤学报, 2023, 60 (3): 815–823.

YANG Caidi, LIU Jingjing, LU Shenggao. Experimental Study on Electrochemical Characteristics of Acid Soil Amended by Biochar[J]. Acta Pedologica Sinica, 2023, 60 (3): 815–823.

生物质炭改良酸性土壤的电化学特性研究*

杨彩迪, 刘静静, 卢升高[†]

(浙江大学环境与资源学院, 杭州 310058)

摘要: 设置五种有机物料(水稻秸秆、玉米秸秆、小麦秸秆、稻壳和竹子)制备的生物质炭改良酸性土壤的田间试验, 以不施生物质炭为对照(CK), 运用电化学阻抗谱法研究不同生物质炭对酸性土壤电化学特性的影响。结果表明, 不同处理的等效电路拓扑结构一致, 但电路元器件参数存在差异; Nyquist 图表现为高频区圆弧和低频区斜线的形式, 各曲线与横坐标的截距对应等效电路中土壤多孔层电阻 R_2 , 圆弧半径对应电荷转移电阻 R_3 , Bode 图中不同生物质炭改良酸性土壤的阻抗模值随频率增大整体呈减小趋势。采用 Z-view 软件拟合出等效电路图可知, 不同生物质炭改良酸性土壤对各元件参数值的影响为孔隙溶液电阻 R_1 减小, 土壤多孔层电阻 R_2 增大和电容 C_1 减小, 电荷转移电阻 R_3 和扩散阻抗系数 W 增大, 以及 CPE_T 值减小。其中, R_1 的减小表示土壤水溶性盐含量和 CEC 的增加; R_2 增大和 C_1 减小表示土壤介质体系的导电能力降低; R_3 、 W 和 CPE_T 值的变化表示土壤体系的转移电荷能力降低和整体稳定性的提高。拟合参数值在一定程度上揭示了改良酸化对土壤 pH 和可溶性盐基离子含量的影响, 同时丰富了电化学阻抗谱的研究范围。

关键词: 生物质炭; 酸性; Nyquist 图; Bode 图; 等效电路; 电化学阻抗谱

中图分类号: S153.2 文献标志码: A

Experimental Study on Electrochemical Characteristics of Acid Soil Amended by Biochar

YANG Caidi, LIU Jingjing, LU Shenggao[†]

(College of Environmental and Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: 【Objective】Climate change and the continuous impact of high-intensity human activities are intensifying soil acidification and has caused serious harm to the ecological environment and agricultural production. In recent years, studies on acid soils have focused on the effects and related mechanisms of soil conditioners on physicochemical properties and crop production, but the combined application of electrochemistry theory and other interdisciplinary principles have been given less attention. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) is an electrochemical measurement method using small-amplitude sinusoidal potential (or current) as a disturbance signal. Its application in the soil field has attracted much attention. In this study, EIS was combined with soil physical and chemical properties to analyze the electrochemical mechanism of biochar in improving

* 国家自然科学基金项目(41977005)和国家重点研发计划项目(2016YFD0200302)资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41977005) and the National Key Research & Development Program of China (No. 2016YFD0200302)

[†] 通讯作者 Corresponding author, E-mail: lusg@zju.edu.cn

作者简介: 杨彩迪(1995—), 女, 山西运城人, 博士研究生, 主要研究方向为土壤物理。E-mail: 11714043@zju.edu.cn

收稿日期: 2021-06-07; 收到修改稿日期: 2022-02-17; 网络首发日期(www.cnki.net): 2022-03-31

acid soils. 【Method】 A field study was conducted to amend acid soil by applying biochars produced from five biomass materials (rice straw, maize straw, wheat straw, rice husk, and bamboo). The EIS was used to study the influence of different biochars on the electrochemical characteristics of acid soil. 【Result】 Results showed that the equivalent circuit topology structure was the same in different biochar-amended treatments, but the circuit component parameters were different. The equivalent circuit model was the charge transfer resistor R_3 and diffusion resistor R_w at the electrode-solution interface in series, and in parallel with CPE. This part was connected in series with the soil porous layer resistor R_2 , and then in parallel with the soil porous layer capacitor C_1 . Finally, it was connected in series with pore solution resistor R_1 . The addition of biochar had regular effects on Nyquist and Bode diagrams. The Nyquist diagram was in the form of arcs in the high-frequency region and oblique lines in the low-frequency region. The intercepts of each curve and x-coordinate corresponded to the resistance R_2 of the soil porous layer in an equivalent circuit, and a radius of each to a charge transfer resistance R_3 . In the Bode diagram, the impedance modulus of the modified soil amended with different biochars tended to decrease as the frequency increased. By fitting the equivalent circuit with Z-view software, it was found that the influence of different biochars on the parameter values of each element was related to changes in soil physicochemical properties. The addition of biochar increased soil contents of total soluble salts and CEC, and the concentration of free-moving ions increased, thus the electrochemical characteristics showed that the pore solution resistance R_1 decreased. Since biochar was almost non-conductive, the conductive capacity of improved soil decreased, and the electrochemical characteristics showed that resistance R_2 of the soil porous layer increased while capacitor C_1 decreased. The cations of acid soil neutralized by biochar slowed down the process of charge transfer, increased the reaction resistance, and weaken the ability to store charge. Thus, this reduced the reaction speed and made the system more stable. The electrochemical characteristics were shown as the increase of transfer resistance R_3 and diffusion impedance coefficient W , as well as the decrease of CPE_T value. 【Conclusion】 The decrease of R_1 indicated the increase of soil water-soluble salt content and CEC. The increase of R_2 and the decrease of C_1 indicated that the conductivity of the soil medium system decreased. The changes of R_3 , W and CPE_T indicated the charge transfer ability and overall stability of the soil system. The fitting parameters revealed the influence of modified acidification on soil pH and soluble base ions content to a certain extent, which enriched the scope of electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

Key words: Biochar; Acidification; Nyquist diagram; Bode diagram; Equivalent circuit; Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

由于气候条件的变化和高强度人类活动的持续影响,我国南方普遍分布的酸性土壤出现了土壤酸化问题,对生态环境和农业生产造成了严重危害^[1-3]。土壤酸化的根本原因是土壤中接受大量的交换性 H^+ 或者 Al^{3+} ,导致盐基离子大量淋失。因此,通过提高pH、补充盐基离子影响土壤的化学过程是改良土壤酸化的有效措施。由于生物质炭具有较高pH和养分含量的特点,已被广泛应用于土壤酸化改良的研究^[4-5]。已有研究大多集中于对生物质炭改良土壤pH、盐基离子总量和养分含量等进行测定^[6-8],但对于其中作用机理和化学表现的研究较为缺乏。

电化学阻抗谱 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 是一种以小振幅正弦波电位 (或电流) 为扰动信号的电化学测量方法。在测试过程中,给被测系统施加一个频率不同的小振幅的交流

信号,测量系统的阻抗或阻抗的相位角 Φ 随频率变化。然后通过构建等效电路,确定等效电路中的各元器件参数。进而通过这些元器件的物理化学意义,分析电化学系统的结构、电极过程动力学、双电层和扩散等,广泛用于研究材料性能和腐蚀机理等领域^[9-12]。随着电化学理论研究深入,其在土体领域应用受到关注^[13-15]。许书强等^[16]通过盐含量对氯化钠盐渍砂土电化学特性的影响得出,随氯化钠含量增大,盐渍砂土的孔隙溶液离子浓度上升,可自由移动的离子增多,导电能力增强。常文伟^[17]研究发现溶液电阻、电荷传递电阻和扩散电阻均随酸性污染土壤含水量上升而下降。张凯信等^[18]研究发现随土壤含水量增加,溶液电阻和电荷传递电阻减小,抗剪强度增大,建立了高岭土抗剪强度与电化学参数间的数学模型。

土壤电化学研究体系的形成从更微观的角度揭示了土壤化学现象的本质，阐明了土壤氧化还原过程和酸性红壤修复原理^[19]。于天仁等^[20-21]通过电导来反映土壤养分状况和肥力水平，并强调土壤电化学与相关学科的交叉渗透。电化学阻抗技术的应用为分析酸性土壤的化学性质提供了一种新的测试方法，通过各元器件的拟合参数值直接分析了土壤中带电粒子（胶粒、离子、质子、电子）之间的相互作用及其化学表现^[19]。本试验通过对五种生物质炭改良酸性土壤试样进行电化学测试和拟合，得到 Nyquist 图、Bode 图及等效电路参数，并与土壤 pH、电导率、阳离子交换量（CEC）和盐基离子总量等理化性质结合分析改良机理，丰富了电化学阻抗谱的研究范围，同时为生物质炭改良酸性土壤的机理研究提供了新思路。

1 材料与方法

1.1 供试材料与测定方法

将水稻秸秆（RSB）、玉米秸秆（MSB）、小麦秸秆（WSB）、稻壳（RHB）和竹子（BCB）五种有机物料制备的生物质炭按 1% 的添加量均匀施入酸性农田土壤进行改良，以不施生物质炭为对照（CK），进行水稻-油菜-玉米三季作物轮作后，采集

土壤样品，风干后过 2 mm 筛备用。生物质炭和土壤 pH 分别按照土水比 1:20 和 1:2.5 采用 pH 计（Metler Toledo）测定；电导率分别按照土水比 1:20 和 1:5 采用电导率仪（DDB-350）测定；水溶性盐含量分别按照土水比 1:20 和 1:5 采用残渣烘干-质量法测定；土壤有机质采用重铬酸钾氧化-外加加热法测定；土壤 CEC 采用乙酸铵交换法测定；土壤孔隙度采用容重法测定，以上测定方法参考《土壤农化分析》^[22]，结果见表 1。

1.2 试样制备

按照容重 $1.35 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、质量含水率 $200 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，制备体积 60 cm^3 （ $\Phi 61.8 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ ）的试样，每个试样需干土 64.8 g，蒸馏水 16.2 mL。将所需土样平铺于不吸水的托盘，用喷雾设备喷洒定量蒸馏水，充分搅拌后密封置于保湿缸内 24 h，使土水分布均匀。根据《土工试验方法标准》制备环刀试样^[23]。

1.3 试样的电化学阻抗谱测试

采用直径为 58 mm 的铜片作为工作电极和辅助电极，并用定制模具固定试样，保证试样与电极接触良好。使用武汉科思特有限公司的 CS350 型电化学工作站进行试样的电化学阻抗谱测试，直流电位为 0.05 V，交流幅值为 10 mV，测试频率为 $10^{-2} \sim 10^5 \text{ Hz}$ ，滤波器带宽为 10~100 pF，最小高频段量程为 2 mA，每个样品扫描时间为 15 min。通过

表 1 生物质炭及其改良土壤的理化性质

Table 1 Physicochemical properties of biochars and biochar-amended soils

处理 Treatments	生物质炭 Biochars			土壤 Soil					
	pH	电导率 Electrical conductivity / $(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	水溶性盐总量 Total soluble salts content / $(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	pH	有机质 Organic matter / $(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	CEC/ $(\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1})$	电导率 Electrical conductivity/ $(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	水溶性盐总量 Total soluble salts content / $(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	孔隙度 Porosity /%
CK	—	—	—	4.73	17.43	8.98	46.70	2.92	55.9
RSB	10.52	380	23.0	5.30	27.57	9.35	54.85	3.82	56.6
MSB	10.65	375	11.8	5.25	30.66	9.19	64.05	6.15	56.6
WSB	10.54	338	15.3	5.07	33.35	9.32	54.05	5.47	57.0
RHB	7.75	1601	60.5	5.35	31.04	10.95	73.25	6.90	59.6
BCB	9.48	1915	12.5	5.10	24.72	9.72	58.00	8.23	58.1

注：CEC，阳离子交换量；CK，对照，不添加生物质炭；RSB，水稻秸秆生物质炭；MSB，玉米秸秆生物质炭；WSB，小麦秸秆生物质炭；RHB，稻壳生物质炭；BCB，竹炭。下同。Note: CEC, cation exchange capacity; CK, control, without biochar; RSB, rice straw biochar; MSB: maize straw biochar; WSB, wheat straw biochar; RHB, rice husk biochar; BCB, bamboo charcoal. The same below.

2 结果与讨论

2.1 Nyquist 图和 Bode 图

经过电化学阻抗谱测试, 不同生物质炭改良酸性土壤的 Nyquist 图和 Bode 图如图 4 所示。

(1) 从 Nyquist 图(图 4a、图 4b) 看出, 不同生物质炭改良酸性土壤的曲线变化趋势基本一致, 表现为高频区圆弧和低频区斜线的形式, 低频区的扩散尾与实轴成 45° 角, 因此存在 Warburg 阻抗成分^[29]。添加不同生物质炭后, 酸性土壤的容抗弧和扩散弧半径呈现增大趋势, 变化规律为: RHB>RSB>BCB>MSB>WSB>CK, 曲线最低点与横坐标的截距也增大, 变化规律为: RSB>BCB>MSB>RHB>WSB>CK。根据电化学阻抗谱理论, 其所表征的等效电路与 2.3 中所推断的等效电路一致; 各曲线最低点与横坐标的截距是对该等效电路中土壤多孔层电阻 R_2 的表征, 而圆弧半径则与电荷转移电

阻 R_3 有关, 因此通过 Nyquist 曲线所呈现的图形规律可以初步了解等效电路相关元件参数值的变化情况。

(2) 从 Bode 图(图 4c) 看出, 阻抗谱含有 Warburg 阻抗特征。不同生物质炭改良酸性土壤的阻抗模值随频率增大整体呈减小趋势, 中低频区 ($10^{-2} \sim 10^2$ Hz) 下降趋势明显, 高频区 ($10^2 \sim 10^5$ Hz) 下降趋势放缓。阻抗模值图的纵向规律为: 低频区 ($10^{-2} \sim 10^0$ Hz) 阻抗模值关系为 RHB>RSB>BCB>MSB>WSB>CK, 这与容抗弧和扩散弧半径增大趋势(电荷转移电阻 R_3) 一致; 中频区 ($10^0 \sim 10^1$ Hz) RHB 处理的阻抗模值迅速下降至低于 MSB, 其余处理稳定下降; 高频区 ($10^1 \sim 10^5$ Hz) 阻抗模值关系为 RSB>BCB>MSB>RHB>WSB>CK, 这与曲线最低点与横坐标的截距(土壤多孔层电阻 R_2) 关系一致。因此, 通过 Bode 图的规律也能初步了解等效电路相关元件参数值的变化情况。

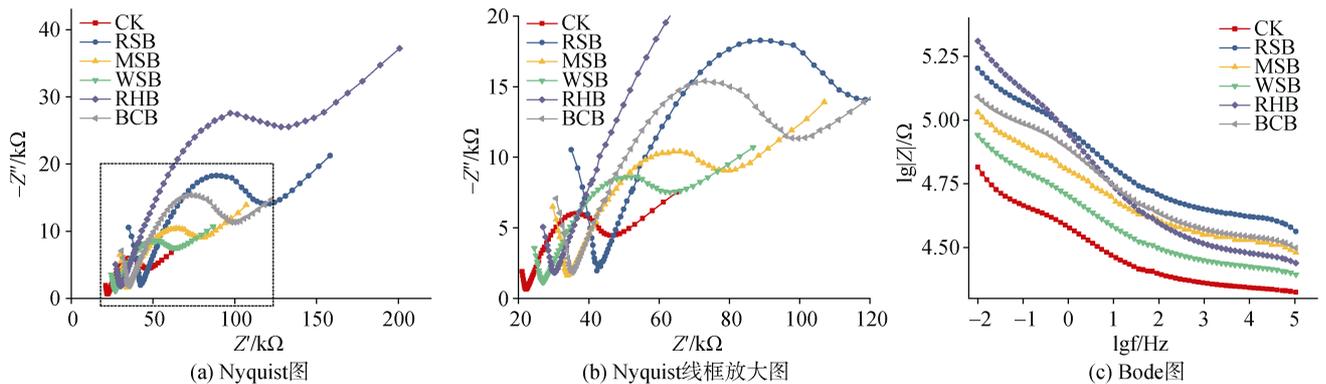


图 4 不同生物质炭改良酸性土壤的 Nyquist 图及 Bode 图

Fig. 4 Nyquist diagram and Bode diagram of acid soil modified by different biochars

2.2 不同处理下酸性土壤阻抗谱拟合结果

由图 5 可知, 不同处理在高频区的拟合曲线均表现良好, 而低频区的拟合曲线均出现规律性偏移。这是由于随着电极过程的进行, 通过固-液界面的扩散速度跟不上电解速度而导致的浓差极化现象, 致使反应池中出现浓度梯度现象, 从而使得理想状况与实际情况不符合, 表现在拟合曲线上出现偏移^[16]。短暂的电解反应很快被扩散反应中和, 所以电解反应作为一个中间过程可以以微弱形式存在。

2.3 等效电路各元器件参数特征

根据电化学阻抗谱测试得到的 Nyquist 图, 结合等效电路, 运用 Z-view 软件进行阻抗谱拟合, 等

效电路图中各元器件的拟合参数结果如表 2 所示。

R_1 为溶液电阻, 反映体系中孔隙溶液的导电能力, R_1 减小表示孔隙溶液中电解质的阻抗越小, 导电能力越强。MSB、RHB 和 BCB 这 3 种处理的 R_1 值减小, 说明这三种生物质炭处理可以增强孔隙溶液的导电能力。这是因为生物质炭的添加增加了土壤孔隙溶液中的离子浓度, 与土壤水溶性盐总量和 CEC 含量增加较多表现一致(表 1), 土壤中可自由移动的阴阳离子变多, 因此导电能力增强^[15]。然而, 由于受到生物质炭原料的影响, 不同生物质炭本身的可溶性盐含量不同, 因此对降低溶液电阻 R_1 的程度不同。

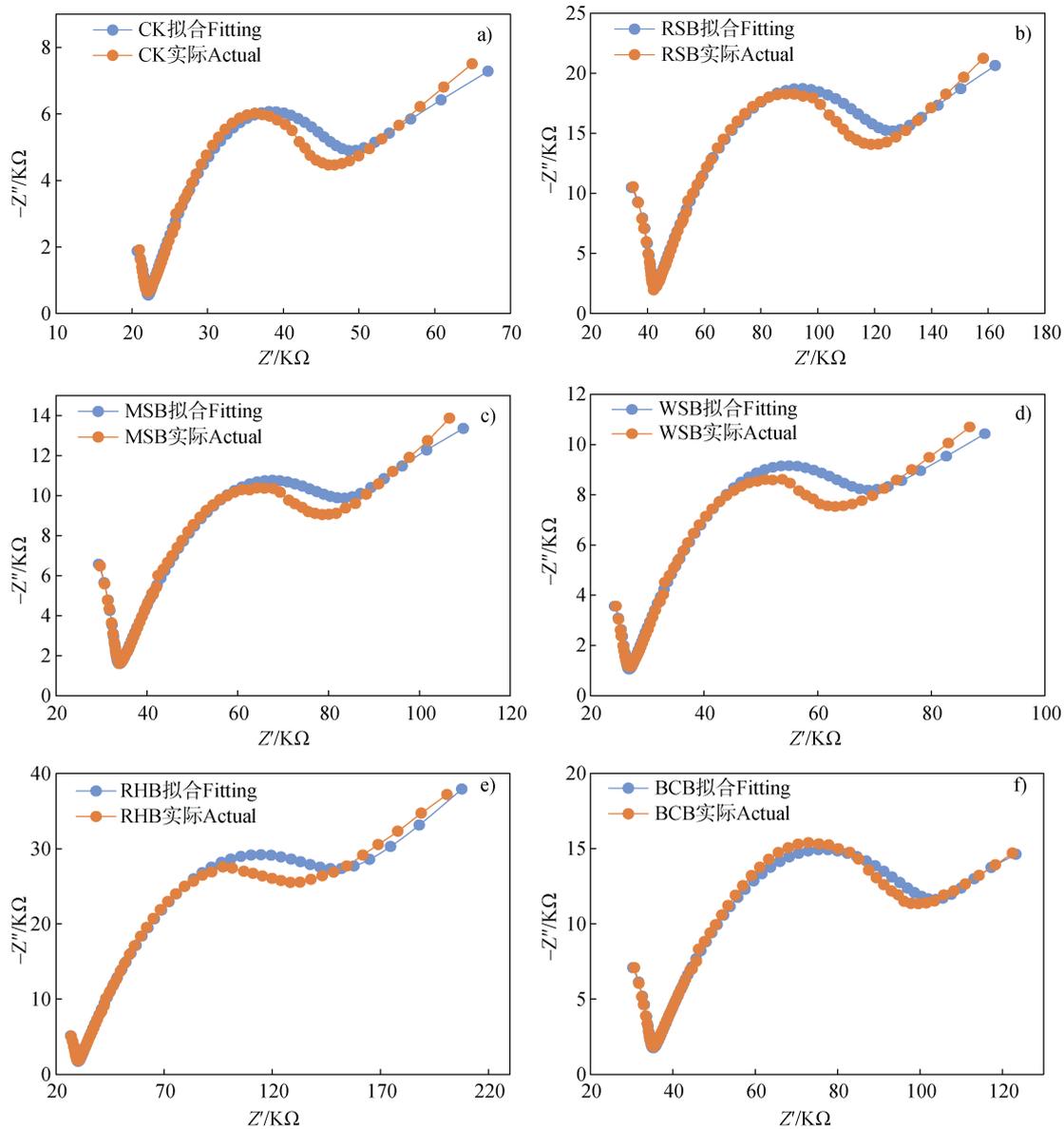


图5 酸性土壤阻抗谱拟合结果

Fig. 5 Results of impedance spectrum fitting of acid soil

R_2 为靠近电极处的土壤多孔层电阻, 反映土壤覆盖电极部分的导电能力, R_2 越小, 表明土壤的阻抗越小, 导电越容易。添加不同生物质炭可以提高土壤多孔层电阻 R_2 , 关系为 $RSB > BCB > MSB > RHB > WSB > CK$, 这与 Nyquist 图中各曲线最低点与横坐标的截距大小变化规律一致。 C_1 为电极与土壤颗粒形成的多孔层电容, 代表电容的大小。从表 1 可知, C_1 值随生物质炭的添加而减小, 关系为 $RSB < BCB < MSB < RHB < WSB < CK$, 与土壤多孔层电阻 R_2 的变化规律相反。虽然添加生物质炭会使土壤中可自由移动的正负电荷增多, 但决定导电的是介质的导

电能力, 生物质炭几乎不导电, 因此生物质炭的添加会使酸性土壤的孔隙结构和电荷的传递路径变化, 土壤-生物质炭复合体的介电常数变小, 表现为多孔层电阻 R_2 增大和电容 C_1 减小^[30]。

CPE_T 和 n 是常相位角元件 CPE 的两个重要参数, 其中 CPE_T 反映电极-溶液界面双电层的带电量 and 扩散层电容值的大小, 其值越大, 等效电容器储存电荷的能力越强。由表 2 可知, RSB、MSB、RHB 和 BCB 这 4 种生物质炭可以降低土壤 CPE_T 值, 说明电极-溶液界面形成的双电层的带电量降低, 等效元件的存储电荷能力减弱, 在反应过程中表现为电

表 2 等效电路各元器件拟合参数值

Table 2 The fitting parameter values of each component of the equivalent circuit

处理 Treatments	$R_1 / (\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	C_1	$R_2 / (\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	CPE		$R_3 / (\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$W / (\text{S} \cdot \text{sec}^{0.5} \cdot \text{cm}^2)$
				CPE_T	n		
CK	17.35	1.78×10^{-10}	4.32	1.55×10^{-5}	0.43	34.63	5.09×10^{16}
RSB	17.83	3.93×10^{-11}	22.85	5.10×10^{-6}	0.42	108.82	3.24×10^{20}
MSB	16.34	4.36×10^{-11}	15.80	9.27×10^{-6}	0.37	72.65	2.94×10^{20}
WSB	17.32	8.22×10^{-11}	8.42	1.19×10^{-5}	0.39	58.93	1.00×10^{20}
RHB	16.43	5.40×10^{-11}	12.32	5.13×10^{-6}	0.42	170.00	4.55×10^{20}
BCB	16.75	4.31×10^{-11}	16.87	5.69×10^{-6}	0.42	87.90	1.00×10^{20}

荷的转移速度减小，从而使体系更加稳定。这是因为添加生物质炭使存在于双电层和扩散层的带电离子更多地进入孔隙溶液，双电层存储的电荷减小，因此在 CPE_T 值降低的同时孔隙溶液的导电能力增加， R_1 减小。此外，生物质炭改良后土壤孔隙度的增加在一定程度上促进了土壤内部连通性的增加（表 1），土壤的溶液浓度和孔隙结构共同决定了溶液电阻 R_1 和 CPE_T 值^[25]。

R_3 表示法拉第过程中电荷在电极-溶液界面上形成的转移电阻，体现了迁移至土壤颗粒表面的离子实现电荷传递的能力。土壤孔隙溶液中带有正电荷的阳离子在离子交换作用下进入固-液界面的扩散区域，随后通过迁移活动在土壤颗粒表面进行电化学反应，完成电荷传递。不同生物质炭处理均可以提高电荷转移电阻 R_3 ，关系为：RHB>RSB>BCB>MSB>WSB>CK。扩散阻抗系数 W 表示从孔隙溶液中进入扩散区的离子向土壤颗粒表面迁移的速率。生物质炭可以提高扩散阻抗系数 W ，关系为：RHB>RSB>MSB>WSB=BCB>CK。 R_3 和 W 的变化规律与 Nyquist 图圆弧半径的分析结果和生物质炭对土壤 pH 的改良效果基本一致。这是因为生物质炭与土壤的酸性阳离子发生中和反应，土壤 pH 增大，且反应程度大于电极-溶液界面上离子浓度的增加，体系中电荷转移过程变得更加缓慢，因此转移电阻 R_3 和扩散阻抗系数 W 均增大^[18]。

3 结 论

生物质炭改良后的酸性土壤经电化学测试，

Nyquist 图呈现准 Randles 模型，表现为高频区圆弧和低频区斜线的形式，各曲线最低点与横坐标的截距对应等效电路中土壤多孔层电阻 R_2 ，圆弧半径对应电荷转移电阻 R_3 。Bode 图中不同生物质炭改良酸性土壤的阻抗模值随频率增大整体呈减小趋势。添加生物质炭对 Nyquist 图和 Bode 图曲线产生规律性影响。生物质炭改良酸性土壤对各元件参数值的影响及变化机理是添加生物质炭提高土壤水溶性盐总量和 CEC 含量，电化学特征为孔隙溶液电阻 R_1 减小。由于生物质炭几乎不导电，其改良后的土壤导电能力降低，因此土壤多孔层电阻 R_2 增大，电容 C_1 减小。生物质炭中和酸性土壤中的阳离子，致使体系电荷转移等过程变慢，体系更加稳定，表现为转移电阻 R_3 和扩散阻抗系数 W 增大，以及 CPE_T 值减小。因此，拟合参数值 R_1 变化表示土壤水溶性盐含量和 CEC 的改变； R_2 增大和 C_1 减小表示土壤介质体系的导电能力降低； R_3 、 W 和 CPE_T 值的变化表示土壤体系转移电荷能力降低和稳定性提高。

参考文献 (References)

- [1] Shen R F, Zhao X Q. The sustainable use of acid soils[J]. Journal of Agriculture, 2019, 9 (3): 16—20. [沈仁芳, 赵学强. 酸性土壤可持续利用[J]. 农学学报, 2019, 9 (3): 16—20.]
- [2] Cai Z J, Wang B R, Xu M G, et al. Nitrification and acidification from urea application in red soil (Ferralic Cambisol) after different long-term fertilization treatments[J]. Journal of Soils and Sediments, 2014, 14 (9): 1526—1536.
- [3] Qiu T, Zhang Y, Xiao J L, et al. Research progress in soil acidification and acid soil improvement technology[J]. Hunan Agricultural Sciences, 2016 (10): 114—117.

121. [邱婷, 张屹, 肖姬玲, 等. 土壤酸化及酸性土壤改良技术研究进展[J]. 湖南农业科学, 2016 (10): 114—117, 121.]
- [4] Zhang H Q, Zhao X Q, Zhang L Y, et al. Effects of liming and dicyandiamide (DCD) application on soil pH and nitrification of acidic red soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2021, 58 (1): 169—179. [张昊青, 赵学强, 张玲玉, 等. 石灰和双氰胺对红壤酸化和硝化作用的影响及其机制[J]. 土壤学报, 2021, 58 (1): 169—179.]
- [5] Yu Y L, Xue L H, Yang L Z, et al. Effect of biochar application on pakchoi (*Brassica chinensis* L.) utilizing nitrogen in acid soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2015, 52 (4): 759—767. [俞映惊, 薛利红, 杨林章, 等. 生物炭添加对酸化土壤中小白菜氮素利用的影响[J]. 土壤学报, 2015, 52 (4): 759—767.]
- [6] Yang C D, Zong Y T, Lu S G. Dynamic effects of different biochars on soil properties and crop yield of acid farmland[J]. *Environmental Science*, 2020, 41 (4): 1914—1920. [杨彩迪, 宗玉统, 卢升高. 不同生物炭对酸性农田土壤性质和作物产量的动态影响[J]. 环境科学, 2020, 41 (4): 1914—1920.]
- [7] Hong C. The effects of the soil modifiers on the bioavailability of phosphorus and the physical properties in acid soils[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018. [洪灿. 土壤改良剂对酸性土壤磷的生物有效性和土壤物理性质的影响[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.]
- [8] Yang C D, Lu S G. Pyrolysis temperature affects phosphorus availability of rice straw and canola stalk biochars and biochar-amended soils[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2021, 21 (8): 2817—2830.
- [9] He B. The influence of particle size on the electrochemical corrosion behavior of the contaminated system and X70 steel in NaCl contaminated sandy environment[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2016. [何斌. 氯化钠污染砂环境下砂粒粒径对体系及 X70 钢电化学腐蚀行为的影响[D]. 太原: 太原理工大学, 2016.]
- [10] Wang Y T, Feng J J, Tan Z A, et al. Electrochemical impedance spectroscopy aptasensor for ultrasensitive detection of adenosine with dual backfillers[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2014, 60: 218—223.
- [11] Meddings N, Heinrich M, Overney F, et al. Application of electrochemical impedance spectroscopy to commercial Li-ion cells: A review[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 480: 228742.
- [12] Zuo X B, Qiu L F, Tang Y J, et al. Corrosion process of steel bar in cement pastes under combined action of chloride and sulfate attacks[J]. *Journal of Building Materials*, 2017, 20 (3): 352—358, 372. [左晓宝, 邱林峰, 汤玉娟, 等. 氯盐和硫酸盐侵蚀下水泥净浆中钢筋锈蚀过程[J]. 建筑材料学报, 2017, 20 (3): 352—358, 372.]
- [13] Han P J, Chen Y F, Ren C, et al. Electrochemical impedance spectroscopy of hardened compacted cemented soils at early curing stage[J]. *Materials Testing*, 2015, 57 (4): 343—348.
- [14] Yan Y B, Han P, Xie R Z, et al. Experimental study for the effect of pH value on the electrochemical properties of silty soil[J]. *Science Technology and Engineering*, 2017, 17 (17): 297—303. [严奕博, 韩鹏, 谢瑞珍, 等. pH 对粉土电化学特性的影响试验研究[J]. 科学技术与工程, 2017, 17 (17): 297—303.]
- [15] Mi F L, Xie R Z, Han P J. Experimental study on the electrochemical characteristics of saturated sand with sodium bicarbonate[J]. *Science Technology and Engineering*, 2018, 18 (20): 148—153. [米繁亮, 谢瑞珍, 韩鹏举. 碳酸氢钠饱和盐渍砂土的电化学特性试验研究[J]. 科学技术与工程, 2018, 18 (20): 148—153.]
- [16] Xu S Q, Xie R Z, Han P J. Experimental study on electrochemical characteristics of sodium chloride saline soil[J]. *Science Technology and Engineering*, 2018, 18 (19): 100—105. [许书强, 谢瑞珍, 韩鹏举. 氯化钠盐渍砂土电化学特性的试验研究[J]. 科学技术与工程, 2018, 18 (19): 100—105.]
- [17] Chang W W. Effect of the moisture content on electrochemical properties of acidic contaminated soil[J]. *Sichuan Building Science*, 2018, 44 (3): 72—76. [常文伟. 含水量对酸性污染土电化学特性影响的试验研究[J]. 四川建筑科学研究, 2018, 44 (3): 72—76.]
- [18] Zhang K X, Han P J, Lei Y, et al. Experimental study on electrochemical impedance spectra and shear strength of Kaolin[J]. *Non-Metallic Mines*, 2019, 42 (3): 62—65. [张凯信, 韩鹏举, 雷钰, 等. 高岭土电化学阻抗谱与抗剪强度的试验研究[J]. 非金属矿, 2019, 42 (3): 62—65.]
- [19] Ding C P. Developmental course of soil electrochemistry in China[J]. *Soils*, 2013, 45 (5): 780—784. [丁昌璞. 中国土壤电化学的发展历程[J]. 土壤, 2013, 45 (5): 780—784.]
- [20] Yu T R. Physical chemistry of paddy soils[M]. Beijing: Science Press, 1983. [于天仁. 水稻土的物理化学[M]. 北京: 科学出版社, 1983.]
- [21] Wang J H, Zhang X N, Yu T R. Study on sensitivity of red soils to acid rain in South China[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1994, 31 (4): 348—355. [王敬华, 张效年, 于天仁. 华南红壤对酸雨敏感性的研究[J]. 土壤学报, 1994, 31 (4): 348—355.]
- [22] Bao S D. Soil and agricultural chemistry analysis[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2000. [鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.]
- [23] Standard for Geotechnical Test Method: GB /T50123—1999[S]. Beijing: China Architecture and Building Press, 1999. [土工试验方法标准: GB /T50123—1999[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1999.]
- [24] Han P. Study on mechanical properties of acidic and

- alkaline silty soil by electrochemical impedance spectroscopy[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2018: 10548—10563.
- [25] Yang Z Q, Li X M, Zhu Y Z, et al. EIS characteristics research on Nanyang remolded expansive soil in different dry densities[J]. *Subgrade Engineering*, 2019(1): 17—22. [杨智强, 李新明, 祝彦知, 等. 不同干密度下重塑南阳膨胀土的电化学阻抗谱特性研究[J]. *路基工程*, 2019(1): 17—22.]
- [26] Zhang Y F. Experimental study on sandy soil properties of electrochemical impedance spectroscopy and its corrosive behavior of Q235 steel[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2017. [张亚芬. 砂土电化学阻抗谱特性及其对 Q235 钢腐蚀性能影响的试验研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2017.]
- [27] Aikens D A. *Electrochemical methods, fundamentals and applications*[J]. *Journal of Chemical Education*, 1983, 60 (1): A25.
- [28] Cao C N, Zhang J Q. *An introduction to electrochemical impedance spectroscopy*[M]. Beijing: Science Press, 2002. [曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002.]
- [29] Chang B Y, Park S M. *Electrochemical impedance spectroscopy*[J]. *Annual Review of Analytical Chemistry: Palo Alto, Calif*, 2010, 3: 207—229.
- [30] Lei L, Ding J L, Jiang H N, et al. Constant characteristic and model verification of saline soil dielectric in arid area[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2013, 29(16): 125—133. [雷磊, 丁建丽, 江红南, 等. 干旱区盐渍土介电常数特性研究与模型验证[J]. *农业工程学报*, 2013, 29(16): 125—133.]

(责任编辑: 檀满枝)