

土壤化学进展趋势与我国土壤化学展望*

谢 鹏

(中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

作者认为,土壤表面电荷性质及其表面化学行为是土壤化学发展的前沿。恒电荷理论转向可变电荷学说是—个重大突破。铁、铝氧化物和粘土矿物的特性,离子专性吸附和土壤酸度备受关注。化学动力学很有发展前途,粘土矿物在土壤分类中的应用和有机无机复合体研究迫切需要。化学常规分析的标准化和自动化不容忽视。

土壤化学是土壤学的一个重要分支。它研究土壤组成和化学性质及反应过程。这是理解土壤肥力,土壤物理性质,土壤发生和分类及土壤环境调控的基础。因此,土壤化学一直是土壤科学中最活跃的分支之一。从美国土壤学会会志1953—1990年间发表的论文数看,土壤化学方面的文章占18—24%,是9个分支学科中始终领先的学科。近年来,土壤化学取得了多方面的进展,大量吸收和运用配位化学等理论,提出了可变电荷产生的机制,突出对土壤铁、铝氧化物表面化学性质和功能的研究。土壤表面电荷性质和土壤固液相间的界面化学行为,成为土壤化学发展的前沿。本文概述土壤化学(包括土壤矿物学)近20年来的进展并提出我国土壤化学研究的发展方向。

一、近20年土壤化学的进展及趋势

(一)土壤表面电荷性质和可变电荷 由恒电荷向可变电荷土壤化学的转变是土壤化学近期取得的重大突破。长期以来研究者们一直以为土壤胶体的负电荷是恒值,这个观点并构成了土壤化学所有理论的基础。但70年代以来,人们发现热带土壤的负电荷是随pH等条件变化的,且带有可变数量的正电荷,用恒电荷理论无法对此作出解释。于是,可变电荷理论应运而生。土壤表面可分为硅氧烷型和水合氧化物型两类表面,前者即层状硅酸盐矿物的板面,具有永久负电荷,来源于晶体中的同晶置换;而水合氧化物表面是羟基化表面,因表面羟基解离或接受 H^+ 而使表面分别带负或正电荷,土壤中铁、铝氧化物及粘土矿物的边面均属此类。近年来,对土壤可变电荷性质的研究十分活跃,涉及表面结构,电荷发生理论,应用双电层理论建立土壤可变和永久电荷共存体系中的电荷计算模式,电荷数量测定方法,土壤净电荷零点(ZPNC),可变电荷组分电荷零点(pH_0),等电点,土壤pH,电解质浓度,表面专性吸附重金属离子和磷酸盐, SO_4^{2-} 对可变电荷的影响,土壤有机质和铁、铝氧化物的类型对可变电荷的贡献等。研究表明,多数土壤是永久电荷和可变电荷共存体系,土壤不仅有永久负电荷,还发现有永久正电荷。还有的土壤不含永久负电荷。土壤中的Fe、Al氧化物和有机质是可变电荷的载体,对可变电荷起决定作用。DCB—Al对可变电荷的贡献有时比

*本文承蒙陈家坊教授指正,谨致谢意。

DCB—Fe更重要。红壤中，游离铁是可变正电荷的载体，对负电荷影响较小，而无定形铁对可变负电荷贡献较大。氧化土专性吸附 P ， SO_4^{2-} ， F^- 后， PH_0 下降，等电点下降，正电荷急剧减少，负电荷增加。去除氧化铁、铝后，情况与此相反。去除有机质，使土壤ZPC上升。最近，有人对硅氧烷表面的恒电荷观念提出了质疑，认为硅氧烷表面的电荷也是可变的。这是对现有电荷理论的挑战。简言之，土壤可变电荷表面理论的确立，为土壤化学的发展树立了一块里程碑。

(二)土壤Fe、Al、Si氧化物的性质和功能 这一研究已成为土壤化学的热点。主要内容是氧化物的表面化学行为，对土壤结构的贡献，氧化铁与成土过程的关系。研究表明，土壤铁、铝氧化物表面的羟基离子化是重金属和磷酸盐被土壤专性吸附的根本原因。红外光谱和X射线光电谱证明， PO_4^{3-} ， SO_4^{2-} 专性吸附的机理是通过代换2个A型OH而与氧化铁形成双核配位体。在田间pH条件下土壤氧化铁、铝代表可变正电荷表面，而氧化硅是带可变负电荷的表面。无定形和结晶氧化铁、铝对稳定土壤结构，增强土壤团聚有重要作用。而无定形铁更为重要。苏南水稻土发僵的原因，就是长期渍水导致氧化铁活化，引起土壤结构破坏。在低pH时，氧化铁沉淀在粘土矿物表面，高pH时，氧化铁沉淀为单独的颗粒。土壤氧化铁的种类，结晶度等是土壤发生分类的重要指标。土壤B层的红色深浅与土壤赤铁矿含量成正相关。热带土壤下层颜色发红但表层发黄的原因就是表层有机质阻止了赤铁矿的生成。干燥、高温有利于赤铁矿生成，而湿润、低温有利于针铁矿生成。黄壤中针铁矿较多就是例证。巴西等国土壤中赤铁矿/(赤铁矿+针铁矿)比值与温度、降雨有正相关的趋势。我国土壤中铁的游离度分布是：砖红壤>赤红壤>红壤或黄壤。氧化铁的活化度也呈规律分布：黄壤>>红壤>赤红壤>砖红壤。穆斯堡尔谱已成功地运用到氧化铁的研究之中。穆斯堡尔谱分析表明，我国红壤性水稻土与其起源土壤的氧化铁组成不同，在水稻土发育过程中，赤铁矿被转化为低铝替代的针铁矿，这对水稻土发生分类具有重要意义。

(三)土壤粘粒矿物组成和性质 土壤矿物学被看作是土壤科学中的解剖学。目前，土壤矿物学已不仅限于矿物鉴定，在土壤矿物生成和演变，土壤矿物的结构与性质及其与肥力的关系，土壤矿物作为诊断指标在土壤分类上的应用等方面有所进展。

土壤母岩矿物对粘土矿物的形成起决定作用。中东部分地区土壤粘土矿物的差异是由沉积物的组成所致，并非成土过程作用。我国玄武岩发育的砖红壤、赤红壤和红壤，仅砖红壤含三水铝石，而花岗岩发育的这3种土壤均有三水铝石。发育于花岗岩的砖红壤，含针铁矿较多，而发育于玄武岩的则赤铁矿较多。传统的矿物风化观点认为，硅酸盐矿物需经历2:1层状硅酸盐中间阶段，才能最终变为高岭石。但最近结果表明，矿物风化另有途径。云母和长石可直接变为高岭石。在排水良好时形成高岭石，排水不畅时形成高岭石和蒙脱石。三水铝石过去长期被认为是风化程度很强的产物。现在认识到，三水铝石也可在排水良好，脱硅迅速条件下，在风化初期形成。棕壤，灰化土，黄壤和红壤中都可发现三水铝石，它的形成并无地带性。对于山地土壤而言，扣除三水铝石后，用硅铝率才能客观反映土壤的风化强度。对于土壤中的间层矿物和过渡矿物研究日益活跃。业已发现，土壤的间层矿物比过去所估计的要多。亚热带土壤中有不少14埃粘土矿物，其层间含有羟基铝，性质介于蛭石与绿泥石之间。最近有人提出了定量计算这种过渡矿物的方法。

土壤氧化铁中Al同晶置换八面体中Fe的现象十分普遍，这一问题近来得到深入研究。Al在针铁矿中的置换率可高达33%，而在赤铁矿中则低于15%。Al的同晶置换导致氧化铁晶体体积变小，热力学稳定性增强。Al的置换率取决于成土环境，可作为成土过程的指标。

在弱酸性和渍水条件下, Al置换率偏低, 在高度风化如氧化土中最高。Al置换率与成土母质无关, 与土壤溶液中活性Al量有关。DCB溶解速率表明, Al置换的针铁矿溶解较赤铁矿慢。渍水条件下, 红壤底土由红变黄是由于赤铁矿被选择性还原, 而针铁矿相对富集所致。火山灰土壤矿物的研究受到重视。这种土壤的矿物主要是伊毛镧石和水铝英石, 该土壤有机质含量高达26%, 性质独特。腐殖酸对伊毛镧石, 水铝英石, 氧化铁, 铝的生成有明显阻碍作用。

土壤矿物的性质仍然是研究的重点。粘土矿物的电荷位置区分受到重视, 有人指出, 蛭石和蒙皂石的电荷50%都来自八面体。由于蛭石、伊利石和蒙脱石层间的双三角形孔穴构造, 使得 K^+ , NH_4^+ 不能完全可逆地与液相阳离子交换。这种固定机制对土壤含钾矿物对土壤有效K的供应有重要影响, 我国土壤固定K的能力是: 黄棕壤>黄土、潮土>红壤>砖红壤和赤红壤。固定态 NH_4^+ 的有效性对作物生长和土壤氮素转化有重大意义。粘土矿物在土壤分类中的应用成为土壤分类定量化的迫切需要。美国的“土壤系统分类学”(1975)将土壤矿物作为土族的判别依据, 我国1990年提出的“土壤系统分类(首次方案)”, 在土壤诊断层的判别中也采用了部分土壤矿物指标。在我国第二次土壤普查中, 已把结晶态和无定形铁的比值作为水稻土分类的依据。最近, 有人对美国土壤分类中的土壤矿物指标系统提出了修正。与此相关连的是关于粘土矿物的定量分析方法。人们了解到土壤矿物是从无定形到结晶态的一个过渡系列, 与成岩矿物有很大差别。因此, 很难找到用于定量分析的标准土壤粘土矿物。目前, 粘土矿物分析还处于半定量到完全定量的进展之中。

(四)土壤对重金属离子和磷酸盐的专性吸附 由于人们对环境问题的日益关注, 所以土壤中重金属的形态、迁移和转化以及环境容量方面的研究较为兴盛。重金属在土壤中的移动性、活性和毒性主要受氧化Fe、Al、Mn的表面特性制约。在相同条件下, Mn、Fe、Al 3种水合氧化物对 Pb^{2+} 吸附能力差别很大, Pb^{2+} 吸附量依次为100%, 76%和27%。针铁矿对重金属离子的选择吸附顺序为 $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Mn^{2+}$, 而二氧化锰的吸附顺序则为: $Mn^{2+} \geq Co^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$ 。重金属离子在土壤中的化学过程主要是沉淀/溶解或吸附/解吸。但沉淀与吸附之间从实验方法上没有明显的界限。土壤氧化物对重金属离子的吸附主要是专性吸附, 其机理大致有4种学说, 即: 配位学说; 内层交换学说; 水解吸附学说和表面络合学说。各学说虽各有侧重, 但基本上均以配位化学原理为基础。土壤对磷酸盐(P)的吸持和固定研究, 至今仍久盛不衰。60年代以前, 占统治地位的吸持机理是化学沉淀说, 此后配位体交换原理逐步占了上风, 特别是在酸性土壤中。当然, 专性吸附与化学沉淀之间的区分并不很清楚。土壤氧化物型表面活性羟基释放, 与P发生配位体交换, 导致专性吸附。配位可以是单核或双核的。双核配位的假说已被红外光谱和X射线光电谱所证实。针铁矿吸P位置发生在有活性羟基的晶面上。对31种结晶度不同的针铁矿对P的吸附的研究表明, 无论结晶度高低, 单位表面上P吸附量基本相同, 说明相同的晶体表面具有相似的吸P能力。氧化铁、铝对P的专性吸附作用不仅在热带土壤中非常突出。据报道, 氧化铁在温带石灰性土壤对P的吸附中也起着重要作用。腐殖酸可与P竞争吸附位, 减少P吸附量。在研究P吸附中采用了Langmuir方程和别的理论模型。这些研究对磷肥的合理施用, 提供了依据。

(五)土壤有机无机复合体 此项研究在80年代已稳步发展。通常采用剖析法和合成法的研究路线。目前发展的趋势是, 进一步重视复合体中有机质的化学结构, 并与土壤团聚和结构的形成紧密联系起来。70年代后, 采用比重分组和粒级分组法以及这二者联合的方法, 取

得了较快进展。但是, 结果表明, 轻组并不完全是有机质, 特别是细粉粒和粘粒级的轻组, 仍然是有机无机复合体。在我国, 有人采用比重分组法计算有机质的复合量和复合度, 力图将它们与土壤结构或肥力指标建立联系, 然而, 结果说明, 这种联系很不明显。80年代后, ^{13}C 核磁共振光谱迅速地应用于土壤有机无机复合体研究, 取得了引人注目的进展。根据核磁共振谱分析, 已发现, 土壤腐殖酸中脂肪族化合物占的比重比过去知道的更大。与粘粒复合的有机质主要是脂肪性长链烷基碳, 可高达60%, 而大于 $50\mu\text{m}$ 土壤组分中以多糖较多, 2— $20\mu\text{m}$ 复合体中有机质含芳香基团最多。这些差异说明, 有机无机复合的方式和过程是不同的。Theng等人(1986年)发现, 土壤中存在有机质进入粘土矿物层间所形成的特殊有机无机复合体, 进入层间的有机质主要是长链烷基碳, 此后, 别人肯定了上述结果, 并指出, 长链脂肪性烷基碳是以富里酸为载体被送入粘土矿物层间的。据报道, 法国一棕壤的团聚体稳定性与两种不同的Al有机无机复合体有关。Tissdall和Oades (1982年)把水稳性团聚体的体积大小与相应的有机无机胶结剂直接联系起来。并指出, 水稳性团聚体的大小不是均匀连续变化的, 不同大小的团聚体中主要胶结物质是不同的。在大团聚体($>250\mu\text{m}$)中胶结剂是植物根系和真菌菌丝体, 粘粒级团聚体的稳定与腐殖酸和无定形Fe、Al氧化物有关。大团聚体稳定性易受耕作影响, 而微团聚体不受影响。这一新模式已为许多研究者采用。关于有机无机复合的机理, 目前虽有许多推测, 然而, 在土壤体系中, 均未得到证实。我国60年代后采用苏联丘林的 G_1G_2 分组法做了许多工作。现在看来, G_1 组和 G_2 组都是Ca复合体和Fe、Al复合体的混合物。这是因为, 这两种复合机制可以同时存在于一个复合体中, 如同土壤胶粒同时具有负电荷和正电荷位一样。要想从土壤中单独分离出某一种复合机制的复合体, 是不可能的。虽然有机无机复合体研究的难度很大, 但这项研究却极有价值。因为土壤体系不是粘土矿物与有机质的机械混合体。1987年, 美国土壤化学家和矿物学家在展望未来的发展时, 都强调有机无机复合体研究的迫切需要。1990年国际土壤学会专门成立了“土壤矿物与天然有机物和微生物相互作用”专业组, 也说明了此研究的重要性和迫切性。

(六)土壤化学动力学 这一研究正处于兴起时期, 极有发展前途。工作以美国Sparks为代表。过去偏重于热力学方法, 但土壤体系中的化学过程大都处于热力学不平衡状态, 使热力学方法受到局限。动力学研究可以回答热力学所不能回答的速度和机理问题, 这对了解肥料或污染物进入土壤后的命运有重要价值。现在已知道, 土壤中的离子交换并不都是瞬时完成的。土壤中离子交换和化学反应多受到扩散过程的制约。目前对P、K、N的动力学研究较多, 而对重金属离子和微量元素研究较少。一般离子交换反应均可分为快、慢两个过程。目前主要的进展在于研究方法和动力学模型的探索。采用压跳法, 可以对毫秒和微秒级的反应进行研究。业已发现, 钼酸根在针铁矿表面上的吸附有两个阶段, 快反应为外层络合, 在0.04秒内完成; 慢反应属内层络合, 反应速度为0.04—0.2秒。在借用纯化学模型解释土壤动力学数据时, 须区分扩散与反应过程。

(七)土壤酸度 60年代已开始把土壤酸度分为交换性酸和水解性酸。借助可变电荷理论, 对这两者的来源与区分更为清楚。土壤酸度的核心是土壤中Al的形态及其转化。交换性酸主要由交换性Al所致, 而水解性酸来自羟基化表面, 与可变电荷有关。导致土壤酸害的原因是铝毒。Al在土壤中存在状态十分复杂, 区分仍是难题, 如能有所突破, 将会极大促进土壤酸度研究。酸雨与土壤酸化问题和土壤酸化对重金属离子形态影响问题值得重视。

二、我国土壤化学研究展望

(一)我国土壤化学研究概况 经过几十年努力,我国土壤化学研究已取得不少可喜的成绩,具有一定水平。在土壤氧化铁的表面性质方面,已有相当水平的研究,在电化学研究上,具有特色,接近世界先进水平。但从总体上与国际研究水平相比,似有几点不足:1.整体水平比较落后,缺乏理论深度,缺乏系统性、连续性;2.学科分工过细,研究面过窄,综合性不够。缺乏学科间、课题间交叉;3.研究与生产实际问题联系不够密切;4.常规分析技术落后,在标准化、自动化方面相当落后,没有得到足够的重视。

(二)我国土壤化学发展的重点 主要包括以下10个方面:1.土壤胶体包括氧化铁铝的表面性质,特别是可变电荷特性和功能,专性吸附的机理;2.土壤分类中的粘土矿物指标,土壤矿物形成与成土过程的关系;3. P、K、重金属离子化学反应动力学;4.土壤有机无机复合体特性及复合机理;5.土壤酸度和Al的形态及酸性土壤改良;6.石灰性土壤中P的化学过程;7.粘土矿物定量分析方法;8.土壤氧化还原过程;9.加强对土壤常规分析方法的自动化、标准化研究;10.现代分析仪器如核磁共振谱等在土壤学中的应用。

参 考 文 献

- [1]于天仁,对国外土壤化学发展的一些看法。土壤,19卷4期,169—177,1987。
- [2]许冀泉,国外土壤矿物学研究近况。干旱区研究,3卷3期,28—40,1986。
- [3]陈家坊,四十年来土壤化学的发展。土壤学进展,17卷4期,17—22,1989。
- [4]袁可能,我国土壤化学研究的回顾(1949—1989)。土壤学报,26卷3期,247—253,1989。
- [5] Greenland, D. G. et al., The chemistry of soil constituents. John Wiley & Sons, U K, 1978.
- [6] Huang, P. M. et al., Interactions of soil minerals with natural organics and microbes. SSSA, Madison, US, 1986.
- [7] Mortland, M., M., Future development in soil science research, 75—87. SSSA, US, 1987.
- [8] Oades, J. M., In Minerals in soil environments (2nd Edition), 89—159, SSSA, Madison, US, 1989.
- [9] Schwertmann, U., In Advance in soil science, vol. 1, 171—201, Springer verlag, New York, 1985.
- [10] Sparks, D. L., Soil physical chemistry. CRC press Inc. Boca Raton, Florida, 1986.
- [11] Sparks, D. L., Kinetics of soil process. Academic Press, US, 1989.
- [12] Sposito, G., The surface chemistry of soils. Oxlord University Press, New York, 1984.
- [13] Thomas, G. et al., In F. Adams (ed.) Soil acidity and liming, 3—49, Agronomy No. 12, Madison, WI, 1984.