

# 加强土壤电化学研究 占领土壤科学前沿

于天仁 季国亮

(中国科学院南京土壤研究所)

## 一、意 义

各种自然体都有其宏观的方面和微观的方面，自然科学发展到现在，有的学科向宏观的方面发展，但更多的学科着重向微观的方面发展。例如，物理学中的焦点是基本粒子，化学中发展了量子化学，生物学已进展到分子生物学的水平，这是自然科学的共同发展趋势。

土壤作为地壳表面的一个自然体，也有其宏观的方面和微观的方面，在宏观的方面，一个土壤剖面包括若干土层，每个土层是由不同粒径的颗粒组成的团聚体和土块所构成，这是肉眼看得到的；在微观的方面，一种土壤是由各种原生矿物和次生矿物以及有机质以复杂的方式组合而成，而且还含有微生物，这些都是可以用现代化仪器观测的。以上这些方面，都已先后建立了相应的学科分支，如果从更为微观的角度考虑，则可以发现，土壤中的所有化学反应都是发生于土壤颗粒与溶液之间的界面或与之相邻的土壤溶液，这是由于土壤胶体表面带有电荷，因此可以与溶液中的离子、质子和电子相反应，土壤的表面电荷、离子、质子和电子是目前所能认识到的土壤中最微小的粒子，研究这些带电粒子之间的相互作用及其化学表现的科学，称为土壤电化学。

土壤电化学的内容主要包括：

- (1) 土壤胶体表面的正电荷和负电荷的产生机理及分布；
- (2) 土壤固相与离子之间的反应平衡及双电层的构造；
- (3) 土壤固相与离子之间的动态反应，如电导和离子扩散；
- (4) 土壤固相与质子之间的反应所表现的酸碱性；
- (5) 土壤固相与电子之间的作用所引起的氧化还原反应。

在土壤科学中，土壤电化学既是基础，又是前沿。说它是基础，因为它不仅把土壤中的化学现象、生物现象以及许多物理现象深入到带电粒子之间的相互作用这个基本现象去概括，而且在应用方面能够将各种各样的土壤的发生演变过程以及土壤对各种养分以及有毒物质的保持和供应从机理方面进行阐明。因此可以说，土壤表面带有电荷是土壤与纯砂的根本区别，也是土壤具有肥力，从而能够称为土壤的基本原因；说它是前沿，因为它在土壤学从宏观到微观到更微观的发展过程中正处于最新阶段，而且它本身也还不够成熟，正在迅速发展之中。

## 二、发 展

电化学这个名称在土壤学中应用已久，但是各个学者对土壤电化学的认识，有点象瞎子摸象，有人指电位滴定，有人指电导，有人指动电性质，有人指氧化还原电位，有人指离子

活性等等，显然，这都是很不全面的，由于这种原因，国外至今还没有人对土壤电化学的内容进行系统的概括，虽然有许多学者分别在其中的某一领域进行了分散的研究。

南京土壤研究所土壤电化学研究室1961年成立后，仔细分析了土壤化学的发展史和现状，也参考了电化学和胶体化学的内容，确定了土壤电化学研究体系的范畴，即研究土壤中的带电粒子(胶粒、离子、质子、电子)之间的相互作用及其化学表现。30余年来的实践证明，这个范畴是适当的。

中国有两类电化学现象特别明显的土壤，即水稻土和红壤。因此，我们主要通过对这两类土壤的化学特性的研究，发展土壤电化学。

在水稻土的化学性质中，以季节性的干湿交替所引起的氧化还原条件的变化最为重要。因此，我们以氧化还原过程的研究为中心，既研究氧化还原性质的强度因素，更注意其数量因素，当然，也研究与此有关的一些其它电化学性质，如离子吸附、酸度、电导等等。这些研究不仅揭示了过去不了解的一些土壤化学现象，而且还使我们认识到，氧化还原反应的意义决不象过去所想象的那样，主要仅限于渍水的土壤，实际上只要有产生电子的条件，即有有机质存在，即使在相当通气的条件下，氧化还原反应也是重要的。通过近10余年来对红壤的研究，证明了这种设想是有根据的。关于水稻土的化学特性的研究成果，已总结成《水稻土的物理化学》(Physical Chemistry of Paddy Soils)一书，在土壤学中，过去还没有这样的系统性专著，美国一个研究渍水土壤化学的学者称我们的工作为在土壤学研究中应用物理化学的 top，另一个美国学者在其土壤化学方面的一本书中介绍这本书作为参考书时，使用了“excellent”一词，这个成果已获国家自然科学奖。

红壤类土壤的化学特性多与“红”有关，这是由于这些土壤含有大量氧化铁，这些氧化铁连同大量的氧化铝使红壤带大量的可变电荷，因此称为可变电荷土壤，由于表面电荷方面的这种特点，这类土壤具有许多不同于温带地区的恒电荷土壤的性质。近二、三十年来我们在这方面进行了系统的研究，通过这些研究，开辟了一些新的研究领域，认识了一些过去不知道的土壤化学现象。例如，我们通过离子活度比、离子电导中的频率效应、表面酸度、离子扩散、动电电位、与专性离子的竞争吸附等方面的研究，了解到即使对于土壤学中一直认为纯电性吸附的一些阴离子，当与可变电荷土壤相反应时也有不同程度的专性力起作用，有关的成果已总结成《可变电荷土壤的电化学》(Electrochemistry of Variable Charge Soils)一书，应该说，这部专著的水平比《水稻土的物理化学》更高一些，这个成果的土壤学意义在于，它可以补充现在我们对土壤的许多认识，因为这些认识并不全面，土壤科学的发展主要来自对北欧和北美洲温带地区的恒电荷土壤的研究，特别是30—40年代认识到粘土矿物是土壤中的主要胶体物质以后，关于一种土壤具有一恒定的阳离子交换量的概念就更为牢固。实际上对于热带和亚热带地区的大面积土壤，表面电荷的可变性很大，而且正电荷在影响土壤的表面性质方面具有重要的作用。这种特点也进而影响了土壤的一系列其他性质。严格说来任何土壤的表面电荷都具有一定的可变性。随着对热带和亚热带土壤的研究的深入，这一点已逐渐为更多的学者所认识。《可变电荷土壤的电化学》一书，对这类土壤的电荷特点所影响的一系列电化学性质进行了系统的阐述。可以预期，从主要来自对恒电荷土壤的研究的土壤学发展成综合恒电荷土壤和可变电荷土壤的特点而成的较全面的土壤学的时期，已经不很遥远。

在土壤学史上，一个新的研究方法的建立或应用往往有助于开辟一个新的研究领域。对于土壤电化学这个新的学科分支来说，开拓新的研究方法更为必要。但是，土壤的化学组成

甚为复杂，许多在化学上已经成熟的电化学方法当应用于土壤时也往往出现许多复杂的问题。因此，我们进行了多种努力，根据土壤的特点建立了一些新的土壤电化学方法，包括相应的电极的研制。近年来我们还应用这些方法进行了某些土壤性质的长期原位自动测定，30年来的实践证明，这些新的土壤电化学方法对于我们开辟一些新的研究领域，了解一些过去不知道的土壤化学现象，起了极为重要的作用。1984年，《Ion Selective Electrode Review》的主编在参观我们的实验室后说，原来世界上在土壤学中应用离子选择性电极的中心在南京。因此，邀我们写了一篇这方面的评述。1990年，《Advances in Agronomy》的主编也邀我们写了一篇关于土壤化学性质的电化学研究方法的评述性文章。1988年，瑞士的一个化学教授邀我们写一本这方面的书。我们以1980年出版的，在国内起了广泛影响的《电化学方法及其在土壤研究中的应用》为基础，改写成《Electrochemical Methods in Soil and Water Research》一书，现在该书已在英国出版。

通过以上的一些研究，已为土壤电化学的进一步发展开创了道路。现在所从事的几个学术领域，有的已经取得较为系统的成就，有的已经显示出有意义的研究前景。所取得的一些成绩，已经得到国内外的公认。据《人民日报》报道，我国土壤学在两个学术领域领先：水稻土和土壤电化学，土壤电化学研究是我们完成的，在水稻土研究中，《水稻土的物理化学》是一个重要方面，现在我们已完成3部英文专著，一个研究group能够主要根据自己的研究成果完成3部专著，这不仅在中国，而且在国际土壤学界似乎也是没有见到过的。

### 三、展望

土壤正如其他自然体一样，对它的认识总会愈来愈深愈细。土壤中的电化学现象正如其他自然现象一样是客观存在，问题是什么时候能够认识它以及谁能首先认识它。我国在这方面的研究虽然起步较科学先进的国家为晚，但是进展较快，而且已先建立了一个完整的土壤电化学体系，特别是所建立的一系列土壤电化学方法，为进一步的理论研究提供了极为有利的条件。这都是目前任何国家的任何单位比拟不上的，如果我们能够加强研究，极有可能在一定时期内再以三、四部具有特色的专著包括《土壤胶体表面化学》、《土壤酸度和酸化》、《土壤中的氧化还原反应》以及一部概括性的《土壤电化学》等著作丰富已完成的3部专著中所反映的土壤电化学基本原理，使土壤电化学这个学科分支牢固地树立起来，并在促进整个土壤科学的发展方面起重要的作用。在国际上，如果我们能够首先占领这个土壤科学的前沿，并在以后继续保持领先地位，这对提高我国土壤学在国际上的地位所起的作用，是不言而喻的。

### 四、问题

但是，目前我国的土壤电化学研究正处于从未遇到过的困境。一方面，经费不足，更重要的是，科研人员严重缺乏，即使在土壤学的基础学科的全国中心南京土壤研究所，土壤电化学研究人员占全部科研人员的比例已从1986年的7%以上减少到目前的4%，35岁以下的年轻人只有3名，就在这非常有限的研究人员中，也有相当大的比例的人员不得不从事应用研究。特别是数年内有经验的科研人员陆续退休后，将基本上是后继无人。因此，如果不立即采取有效措施，我国的土壤电化学研究将面临趋于消失的现实。 (下转第30页)

### 三、小结

1. 对安徽省有代表性的耕层土壤研究表明，土壤固定态铵含量为94.5—616mgN/kg土，占总含N量的7.7—28.6%，不同土壤对NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的固定相对强度差异很大，为1.28—71.3%。因此，在研究固定态NH<sub>4</sub><sup>+</sup>对作物的有效性时，必需研究和考虑不同土壤固定态铵的“临界值”。

2. K<sup>+</sup>对土壤固铵强度有明显的抑制效应。农业生产中氮、钾肥配合施用的效果优于单独施用，除了元素之间的协助效应以外，还与K<sup>+</sup>减少了NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的层间固定，提高了NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的有效性及有利作物吸收等有关。

3. 温度会影响土壤的固铵容量，在10—30℃范围内，黄褐土、马肝田和油砂泥田随温度升高，固铵容量增加；而黄潮土和砂姜黑土则随之降低；黄红壤变化不规则。不同温度条件下，K<sup>+</sup>对NH<sub>4</sub><sup>+</sup>固定的竞争作用也有明显影响。

### 参 考 文 献

- [1] 文启孝等，土壤中的固定铵，我国土壤氮素研究工作的现状与展望，34—45，科学出版社，1986。
- [2] 郭鹏程等，土壤中铵离子的粘土矿物固定与释放，同上，28—33，1986。
- [3] 封克，土壤矿物固定态铵的研究，土壤学进展，19卷，1期，8—13，1991。
- [4] 樊小林等，壤土中非代换性NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的有效性，土壤学报，27卷，3期，301—308，1990。
- [5] J. A. Silva and J. M. Bremner, Soil Sci. Soc. Amer. Proc. Vol 30, 1966.
- [6] 中国土壤学会农业化学专业委员会编，土壤农业化学常规分析方法，科学出版社，1984。
- [7] 安徽省水利局勘测设计院、中国科学院南京土壤研究所，安徽淮北平原土壤，67—68，上海人民出版社，1976。
- [8] 熊毅、李庆逵主编，中国土壤，第二版，377—380，科学出版社，1987。
- [9] F. J. 史蒂文森等着(闵九康等译)，农业土壤中的氮，29—39，82—106，科学出版社，1989。
- [10] 熊毅、陈家坊等，土壤胶体，第三册，土壤胶体的性质，科学出版社，1990。

(上接第3页)

### 五、建 议

如果我们的基本认识是正确的，即：土壤电化学这个土壤科学中的前沿应该去开拓和占领，我国有条件首先占领它，我国的有关研究应该加强，我们拟提出如下的建议。

希望国家自然科学基金委员会在基金申请指南中将土壤电化学性质的研究列为土壤学中的重要研究方向之一，以便我们参加公开竞争。如果申请能得到同行评议的认可，请予以重点支持。顺便提一下，国家基金过去对两项有关课题的资助，对于我们的后两部英文专著的完成，起了重要的作用。