

土壤电化学的建立与发展

于天仁

(中国科学院南京土壤研究所 南京 210008)

摘 要 虽然在土壤学中“电化学”这个名称由来已久,但文献中对土壤电化学的含义的认识却很不相同。60年代初,我们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发展情况,提出了土壤电化学的范畴是研究土壤中带电粒子间的相互作用及其化学表现。近40年来的研究成果表明,关于土壤电化学的这个定义及其范畴是适当的。根据土壤化学的发展趋势和我国土壤分布的特点,我们从水稻土的物理化学、可变电荷土壤的电化学和土壤电分析化学等方面的研究,发展土壤电化学。经过几十年的努力,我国已基本建立起较完整的土壤电化学体系,有关的研究成果对促进我国土壤科学的发展及提高我国土壤学的国际地位作出了积极的贡献。但是,我国的土壤电化学仅仅走过了开创阶段,真正的理论上的突破则有待于今后的努力。除了学科本身的发展以外,土壤电化学的实际应用也应是逐渐开拓的一个重要方面。有理由相信,土壤电化学基本理论在国民经济包括农业生产和生态环境保护中将得到日益广泛的应用。

关键词 土壤学;土壤电化学;水稻学;可变电荷土壤;土壤电分析化学

土壤学中“电化学”这个名称由来已久,在30年代,即有人以“电化学性质”这样的标题,发表了涉及某一种土壤电化学性质的文章。至于虽无其名但实际上属于土壤电化学的研究,则为时更早。但是给“土壤电化学”以较完整的定义,并以一系列的实际研究成果将之发展成一个独立的学科分支,则是发生于我国。以下对土壤电化学在我国建立与发展的情况作一简要的介绍。

1 萌芽

原中央地质调查所土壤研究室有一个耳机式土壤盐分测定仪。1945年我参加工作后不久,出于好奇,选择了别人已经分析过的几十个土壤标本,进行了电导的测定。这是我接触电化学测量的开始。1959~1960年在江西“蹲点”的阶段,我们开始将电导用作盐基不饱土壤的肥力水平的综合性指标,得到了有意义的初步结果。有关的成果总结成“土壤电化学性质的研究”系列论文的第一篇。这也为以后的电导法的系统发展包括直流法的应用奠定了基础。

1947年我研究中国西南部砖红壤的化学性质。在用醌氢醌电极测定pH的时候,观察到有的土壤加醌氢醌后电位读数可迁动达数分钟之久。这当然与氧化锰对氢醌的氧化有关。不过当时并没有对这个问题进行深入的研究,仅在发表论文时将pH读数迁动的数值也列了出来。1954年我们研究土壤的氧化还原条件对水稻植株的氧化还原状况的影响时,应用了这一原理,发现叶汁加醌氢醌后的 E_h 与叶汁原来的 E_h 有一定的关系。

1948~1949年李庆逵先生带领我们几个年青人对我国几百个代表性土壤标本进行了肥力测定。我负责pH的测定。我们发现,有的标本的pH很低,其中广西的“古思系”(黄壤)的pH可低至3.8。台湾的一个灰棕壤(马溶之先生1947参加中国地质学会年会时采集的)的pH也非常低。这是我对土壤酸度发生兴趣的开始。从1954年开始,受苏联切尔诺夫的

影响, 我们开始研究氢与铝的关系, 并将他的专著《土壤酸度的本质》译成了中文。

土壤研究室原先用氢电极和醌氢醌电极测定 pH。李庆逵、熊毅先生 30 年代的有关结果都是用这种方法测定的。1947 年联合国善后救济总署送给土壤室一台使用玻璃电极的 pH 计。这种电极的玻璃膜很薄, 极易损坏。到 1952 年, 所有的电极都坏了, 而当时又无从进口。我们曾试图自己制造电极。为此, 还到上海和长春应化所参观学习。陈家坊同志也进行了帮助。以后这种尝试因故停止了, 但从此我们得到了一个启发: 为了进行研究, 最好尽可能自己制造必要的器件。

以上这些, 虽然是零星的、粗浅的, 但它们是以后逐渐发展成较系统的土壤电化学研究体系的萌芽。

2 土壤电化学研究体系的建立

本文开始时已经提到, 土壤学中“电化学”这个名称由来已久。但是文献中对土壤电化学的含义的认识却很不相同。有人指表面电荷, 有的指电位滴定, 有人指离子活度, 有人指电导, 有人指动性质, 有人指酸度, 等等。显然, 这些认识是不全面的。

我们在 1961~1962 年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发展情况, 提出了土壤电化学的范畴是研究土壤中带电粒子间的相互作用及其化学表现。这些带电粒子包括胶体电荷、离子、质子和电子。这是目前所能认识到的土壤中最微小的粒子。

土壤的表面电荷是土壤具有一系列化学性质的根本原因。它决定了土壤所能吸持的离子的数量, 其表面电荷密度则是吸持强度的决定性因素。目前对土壤的永久电荷已有较多的了解, 而对可变电荷的机理及其影响因素的认识, 则在迅速发展之中。

带电的土壤胶体表面与离子之间的相互作用是土壤电化学研究的中心。这些相互作用主要表现在双电层的结构及其变化情况。但是, 这种双电层是无法直接观察的。因此, 必须采用较为宏观的途径, 包括静态的方法和动态的方法。所谓静态, 实际上是由电能和热能所控制的一种动态平衡。离子吸附或负吸附后在固相与液相之间的分布, 是这种动态平衡的一种反映。土壤胶体表面既吸附阳离子也吸附阴离子, 其中既有静电力也有专性作用力。特别是土壤胶体表面上正电荷点和负电荷点附近的双电层不是相互分立的, 而是可以有一定程度的交叠。而且土壤中有多种离子共同存在, 在被吸持时可以相互竞争或相互促进。因此, 土壤胶体与离子间的相互作用构成了土壤电化学的广泛内容。

除了平衡条件下的静态方法以外, 也可以采取动态的方法, 即使土壤中的某一组份在地电场或力场的作用下发生移动。可以观测电场中胶粒的迁移方向和速度(电泳)或离子连同胶粒的移动(电导), 或者, 可以测量由于浓度梯度造成的化学位的微域差异引起的离子扩散的速度。离子与胶粒发生相对位移时互有影响, 例如不同土壤中不同离子的电导行为有相当大的差异。

质子和电子在土壤中不能够以游离的形态长期存在。一旦产生, 它们很活泼地发生转移反应。这种转移既可发生于液相, 也可涉及固相。土壤固相接受或释放质子是产生可变电荷的基础。土壤固相与质子作用后释出的铝离子是土壤具有酸性反应的主要原因。土壤有机质的分解产物释出的电子可以与变价元素相作用, 引起氧化还原反应。现已知道, 这种

氧化还原反应不仅在淹水的土壤中进行,而且在通气的条件下也可广泛发生。

将近40年来,我们基本上是按照这个体系进行研究的。实践表明,关于土壤电化学的这个定义及其范畴是适当的。

土壤电化学研究在土壤学发展中的意义,它是土壤学由宏观经微生物、粘土矿物等的中观发展到微观的阶段。试比较几种粒子的大小:微生物约为1微米,胶体约为 $1 \sim 10^{-2}$ 微米,而离子、质子和电子则分别约为 10^{-10} 、 10^{-15} 和 10^{-20} 微米,其中离子与胶体相差8~10个数量级,质子和电子更小。土壤学总应该象生物学由分类、形态、组织、细胞而发展到分子水平一样,也由宏观而不断向微观发展。土壤电化学的建立,应该属于这种发展的最新阶段。

3 水稻土的物理化学

在我国发展土壤科学,应该从我国土壤分布的特点出发。我国有两类电化学性质特别明显的土壤:水稻土和红壤。这两类土壤主要是盐基不饱和的土壤。针对我国土壤分布的这种特点和国际上土壤学研究对象的不平衡情况,我们将这两类土壤作为主要研究对象。尽管有人认为这是对酸性土壤的一种“偏爱”,从科学上看,这种选择应该说是正确的。

水稻土的最显著特点是季节性的淹水引起的氧化还原电位的变化。在50年代,国际上对氧化还原性质的研究基本上限于氧化还原电位的测定。我国也是这种情况。但是,随着研究的进展,发现了两方面问题,一方面,氧化还原电位的测定本身有一系列的问题。虽然进行了一些改进的尝试,如电极表面的处理、退极化曲线的应用等,但都未能使问题得到根本解决。现已知道,在科学上,至今在这方面还存在着一系列复杂的难于解决的理论和 technical 问题。另一方面,由于氧化还原电位仅是氧化还原的一个综合性指标,为了深入地了解土壤的氧化还原性质,需要进行更细致的考察。

为此,我们进行了两个方面的探索。一个方面是应用固体电极伏安法,对氧化还原物质进行电化学区分。这就使可能从定量的角度,区分各种氧化还原强度的还原性物质。虽然已经获得的成果还仅是初步的,但是其科学意义和实际应用的前途不可低估,因为它使对氧化还原性质的研究从定性的阶段发展到定量的阶段。而且,有关的科学进展对于环境科学中的一些其他学术领域如水质、湖泊、海洋等,都有广泛的应用价值。

另一方面是对主要的氧化还原物质包括有机物质、铁、锰、硫的性质进行了分别的研究。研究涉及了其形态区分特别是相互间的物理化学平衡,也涉及了与土壤发生和植物生长的关系。

除了氧化还原性质以外,对水稻土的其他物理化学性质如离子吸附和电导等,也进行了一些研究。

有关的成果已总结成《水稻土的物理化学》(1983)和《Physical Chemistry of Paddy Soils》(1985)专著。这是我国第一部用英文发表的土壤学专著。应该说,我国在这方面的研究是较为系统的,其中在许多方面是创新性的。成果获中国科学院1987年自然科学奖一等奖和1987年国家自然科学奖三等奖。

4 可变电荷土壤的电化学

红壤在我国的重要性是大家都知道的。从科学上看,红壤的许多电化学性质特别明显。所以在形成土壤电化学研究体系以前的 10 余年中,我们即对红壤进行了一些有关的研究,并在 1962 年科研“三定”的时候,将红壤作为主要研究对象。特别在 80 年代初完成了水稻土的物理化学的研究以后,集中全室的主要力量,开展了对红壤的电化学性质的系统性研究。

正如水稻土的特点多与“水”有关一样,红壤的特点多与“红”有关。这是由于红壤含有大量的氧化铁。这些氧化铁连同大量的氧化铝使红壤的表面电荷性质具有很大的可变性,不仅所带的负电荷的数量随 pH 和离子强度而变,而且带有大量的正电荷,甚至在一定的条件下后者量可以超过前者。这与温带地区的其他类型土壤不同,因而称为可变电荷土壤。可变电荷土壤的表面电荷的这一特点使它具有一系列与恒电荷土壤显著不同的电化学性质。

红壤类土壤的表面电荷的可变性在土壤科学中是早已知道的。特别是 1981 年国际土壤学会在新西兰举行了“带可变电荷的土壤学术会议”以后,这一现象逐渐受到广泛的注意。但是受历史条件的限制,在会议的当时,国际上对这类土壤的表面化学性质的了解并不很深。我国受到这次会议的启发,及时地开展了系统的研究。经过 10 余年的努力,取得了一系列具有特色的成果。例如,已经知道,这类土壤不仅对磷酸根、硫酸根等进行专性吸附,而且对传统上认为仅有电性吸附的一些阴离子如氯离子也有专性吸附。在一定的条件下,钠离子可以有负吸附,这是在恒电荷土壤中从未观察到的。在不同频率的高频电场中,不同阳离子和不同阴离子有特征性的电导—频率曲线,这标志着各种离子与土壤的不同结合强度。

有关的成果已总结成《可变电荷土壤的电化学》(1986)和《Chemistry of Variable Charge Soils》(1997)专著。这个成果的科学意义主要有二。如果说 1965 年出版的专著《土壤的电化学性质及其研究法》主要是综合国际上已有的研究成果,初次提出了土壤电化学的范畴的话,这个专著以实际的研究成果将这个体系体现了出来。这可以从全书 14 章的内容及章节排列看出。另一个意义是,由于土壤科学主要发展于对北欧、北美的温带地区土壤的研究,所以长期来土壤学是建立在对恒电荷土壤的认识的基础上。实际上这种体系并不全面。例如,长期来广泛流行的“阳离子交换量”这一概念,就具有很大的局限性。《可变电荷土壤的电化学》连同国际上近 10、20 年来取得的有关成果,可以补充这方面的某些不足,为综合两类土壤的特点而成的较全面的土壤学体系的建立作出贡献。现在我们正在总结对可变电荷土壤的研究的基础上将两类土壤的电化学特征进行直接比较,试图将这种较全面的土壤学体系的建立推进一步。

5 土壤电分析化学的发展

分析化学是化学原理的实际应用,它的应用又促进了许多化学领域的发展。近 30、40 年来,电分析化学取得了飞速的进展,特别是它在生物、医学中的应用对生物学进展到分子生物学水平起了重要的作用。这些应用也促进了电分析化学本身的发展,如微电极技术等。

土壤作为一种自然体,电分析化学的应用有其特殊的意义。因为土壤的许多性质不断

随环境条件的变化而变, 当将土壤从田间取出并携至实验室进行测定时, 许多结果已不代表田间条件下的实际情况。应用电化学方法时, 却可以将电极直接插入土壤, 用仪器直接监测土壤的性质。因此, 发展土壤电分析化学是土壤电化学工作者应该为之努力的一个重要方面。

但是, 土壤是由固相、液相和气相组成的复杂体系, 而且在多数情况下是水分不饱和的。许多在溶液化学中行之有效的电化学分析方法, 当应用于土壤时往往遇到特殊的、复杂的理论和技术问题。因此, 需要针对土壤的特点设法予以解决。这些问题包括: 水分不饱和的土壤体系中电极平衡电位的建立及其促进途径; 土壤胶体对电极表面的影响及其消除; 土壤胶体对参比电极的影响; 针对土壤的特点从化学组成和结构方面设计适用的电极等。我们在解决这些问题的基础上设计了多种电化学测定方法。特别是各种离子选择电极的应用, 大大地促进了土壤电分析化学的进展。

从事过野外工作的人都知道, 在我国交通不便的条件下, 减少装备的体积和重量多么重要。为此, 我们在 50 年代末与仪表人员一道, 设计了一种将电位、电导和伏安法融为一体的便携式“电化学复用仪”。实际上这种仪器也可用于室内研究。以后随着电子技术的进展, 对仪器进行了两次换代。这种仪器对于土壤电分析化学的发展, 特别是许多野外测定方法的建立起了重要的作用。以后为了连续记录土壤性质在田间条件下的变化情况, 我们在江西将多种电极直接埋入土壤, 用一台仪器自动记录, 取得了一些有意义的结果。

在土壤学史上, 一种新的研究方法的建立往往促进了一个新的学术领域的开辟。新的土壤电学方法的建立也是这样。可以说, 我国土壤电分析化学的发展对于前述的水稻土的物理化学研究成果和可变电荷土壤的电化学研究成果的获得特别是其中许多新的学术领域的开拓, 起了关键性的作用。

研究成果已总结成《土壤和水研究中的电化学方法》(1991)和《Electrochemical Methods in Soil and Water Research》(1993)专著。这是我国第一部直接在国外出版的土壤学专著。研究成果不仅在国内其他学科领域中得到广泛的应用, 而且在国外产生了良好的影响。成果获中国科学院自然科学奖一等奖。中国科学院已推荐申请国家自然科学基金。

6 展望

经过有关人员几十年来的共同努力, 我国已基本上建立了较完整的土壤电学体系。有关的成果对于促进我国土壤科学的发展及提高我国土壤科学的国际地位, 作出了积极的贡献。

但是, 我们一直认为, 我国的土壤电学仅仅走过了开创道路, 观察到了一些有意义的现象, 从而寻找到了科学突破点的阶段。真正的理论上的突破则有待于今后的努力。在可见的将来, 如果我们能以进一步的研究成果完成《土壤胶体表面化学》、《土壤酸度和酸化》和《土壤的氧化还原性质》等专著及一部综合性著作《土壤电学》, 则可对土壤的电学性质有进一步的认识, 并使已经初步建立的土壤电学学科分支充实起来。

除了科学本身的发展以外, 土壤电学的实际应用也应是逐渐开拓的一个重要方面。土壤中的电学现象一般不易直接觉察, 但它们却是引起土壤的一系列其他化学性质的基

国的氮钾比例(N: K₂O)仍显著低于除印度以外的法国(1: 0.62)、美国(1: 0.44)、德国(1: 0.37)、俄罗斯(1: 0.35)。更显著低于亚洲地区用钾比例较高的马来西亚(1: 2.55)、日本(1: 0.9)等国家。由于钾肥投入不足,土壤钾素一直处于亏缺状态,这将严重影响我国农业的可持续发展。

中国钾肥供应不足是一个不争的事实,但要对钾肥需要量进行预测仍然是一个十分复杂的问题,除了要考虑农业持续发展的需要外,还受资源、政策、钾肥价格以及其他因素的制约。

1997年经一些专家反复讨论,并在广泛征求意见的基础上对我国化肥需要量和比例提出了建议,到2000年和2010年,化肥的年供应量应分别达到4200万吨左右和5000万吨以上,建议2000年我国化肥的总需求量中氮磷钾比例为1: 0.40~0.45: 0.25,即需K₂O 620万吨~640万吨。到2010年氮磷钾比例为1: 0.40~0.45: 0.30,如果以化肥需求量为5000万吨计算,则需K₂O 860万吨~880万吨。但实际情况证明,要实现2000年的钾肥用量指标是很困难的,应当引起有关部门的重视,因为钾肥比例太低,减少了氮磷肥的利用率,给农业持续发展和环境保护都会带来不利影响。

参考文献(略)

(上接第235页)

本因素。例如,各种养分和有毒物质只有当以离子态存在时,才能被植物吸收。这些物质对植物的有效性不决定于其总量,而决定于一系列的化学反应后实际存在于土壤溶液中的离子的数量及其补充速度。可变电荷土壤保持的养分离子的数量较小,但是易于通过人为的措施加以调节。这类土壤能够吸持硫酸根、硝酸根等阴离子,使之不易淋失,这种能力是恒电荷土壤不具备的。可变电荷土壤专性吸附硫酸根时释放的羟基中和了酸雨中的一部分氢离子,减缓了土壤酸化的速度,这在评估红壤对酸雨的敏感性时需要采用不同于恒电荷土壤的模式。土壤如果不具有缓冲性,则土壤溶液的pH将因环境条件的变化而不断剧烈变动,对植物的生长不利。过强的氧化条件可以导致养分平衡的破坏,过强的还原条件可以引起某些有毒物质的产生。从长期的土壤发生看,土壤的酸化过程、碱化过程、潜育化过程、灰化过程等,实质上都是有关的带电粒子间的相互作用的结果。因此,对土壤的微观性质的认识是采取宏观的调节措施的基础和前提。

在我国,由于多种原因,土壤学基础研究本身既不够发达,其实际应用更少。这与科学先进的国家显著不同。举一个例子,今年七月间举行的“第六届湿地生物地球化学国际会议”上,有半天的时间,由Patrick(美国湿地土壤学的创始人)过去的八个学生就各自的科研成果作了报告。报告的内容涉及氮及磷的有效性、海岸沼泽地的修复和河口湿地的修复以及军事工程中的海口挖掘物质的生物地球化学和炸药的降解等。令人感兴趣的是,所有的报告内容都涉及土壤的氧化还原性质。可见在美国基础科学的实际应用多么广泛。有理由相信,在我国,随着土壤科学和其它相邻科学的全面发展,土壤电化学基本理论在国民经济包括农业生产和生态环境中将得到日益广泛的应用。