

中国土壤电化学的发展历程

丁昌璞

(中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

摘要:本文介绍了土壤电化学研究历时 50 多年的系统成果, 涉及带电粒子的化学行为、电极使用、学科渗透、工作成就、国内外影响和评价, 形成集基本理论、实际应用和研究方法于一体的土壤电化学体系。在近期继承发展上, 论述了电化学体系的土壤氧化还原过程及其研究法和酸化红壤修复原理与技术。前者扼要说明红壤中铝、锰离子的非等当量交换和非电性吸附; 地跨湿润至干旱地区土壤氧化还原状况的水平带谱、垂直分异; 有机还原性物质和无机氧化性物质的依存关系和变化规律, 从而论证氧化还原过程作为土壤物质循环的转化动力(化学和生物学的)所作的贡献。后者扼要说明以铝化学为核心, 土壤酸化理论、改良措施和从环保出发的工农业废弃物的利用; 相反电荷胶体表面双电层的相互作用与电荷密度、离子强度、盐吸附的关系, 扩散层重叠机制以及双电层作用对土壤表面性质和土壤酸化的影响。

关键词:土壤电化学体系; 氧化还原过程; 有机还原性物质; 非等当量-非电性交换吸附; 酸化红壤; 修复技术; 双电层相互作用

中图分类号: S153.2

1 土壤电化学研究室的建立

20 世纪 60 年代初, 在中国科学院南京土壤研究所领导支持下, 由于天仁院士建立了国际上唯一的土壤电化学研究组, 从此, 土壤电化学研究得以顺利开展。文革结束后, 随着国内外形势发展和土壤研究所工作调整, 于 70 年代后期将土壤电化学研究组拓展为独立的研究室, 研究方向进一步明确, 研究规模相应扩大, 工作出现了前所未有的稳定局面。实际上, 早在 50 年代初, 于天仁院士领导下开展的部分工作即已涉及水稻土的氧化还原过程, 是我国土壤电化学研究的开端^[1]。

2 土壤电化学研究体系的形成

中国科学院南京土壤研究所于 1953 年成立, 经历 60 年的发展, 现已成为全国土壤科学研究中心, 同时开创了分支学科齐全、优势互补的局面, 其研究方向、任务面向全国, 并着眼于国际。在这样的前提下, 土壤电化学研究便以水稻土和可变电荷土壤为主要研究对象, 这是由于: 我国为世界稻米主产国, 水稻土遍布国境, 是重要的粮食基地和土壤资源^[2]; 可变电荷土壤是我国热带、亚热带地区主要土壤类型,

涉及 14 省区, 这些地区水热资源丰富, 生产潜力巨大, 与世界其他热带、亚热带的土壤情况类似。再从科学上看, 前者作为土壤中的一种特殊类型, 具有不同于其他土壤的特点, 干湿交替引起的氧化还原状况的周期性变化引人注目^[3]; 后者胶体表面电荷存在很大的可变性, 不同于温带地区恒电荷土壤的化学性质, 对这类土壤的研究结果可以补充主要根据恒电荷土壤研究得来的认识, 使对土壤的化学性质有较全面的深入了解^[4]。因此, 研究水稻土和可变电荷土壤在我国和世界范围都有很重要而直接的科学和实际意义。

在于天仁院士长达 59 年的科研生涯中, 他直接领导的研究室曾为我国土壤电化学的发展作出重大贡献。他提出, 土壤电化学研究应该揭示土壤化学现象的本质, 要从更为微观的角度, 阐明土壤中带电粒子(胶粒、离子、质子、电子)之间的相互作用及其化学表现。涉及内容有: 土壤胶体与离子之间的关系(阳、阴离子的电性吸附, 专性吸附, 配位吸附); 胶体表面的电荷、动电性质、酸碱平衡(氢、铝离子的性质, 石灰位); 氧化还原平衡(氧化还原反应、Eh、还原性物质区分、有机还原性物质的性质及其与土壤相互作用); 电导(离子和胶体电导、频率效应); 离子

扩散(单种盐和混合盐扩散)等。同时指出,在研究土壤电化学过程中,要结合土壤的特点改进某些常规方法,或建立相应的新手段,研究手段的创新往往有助于揭示化学现象的本质内涵。根据几十年工作积累,发展了以电极为关键元件的电位法(固、液态膜电极,气敏电极,氧化还原铂电极);电导法(交、直流法,电导滴定);固体电极伏安法(恒电位法、示差脉冲法、电流滴定)。针对自然条件下,土壤和水的许多性质处于不断变化之中,建立了有关指标的原位连续自动测定装置,以跟踪性质的动态。综上所述,土壤电化学研究已在研究对象、内容和方法上形成了具有中国特色的学术体系,完整地集理论、应用和方法于一体^[5-6]。

3 专著与奖励

1976—1996年,通过土壤电化学研究室工作人员的共同努力,学术研究进展长足,成果产出颇丰,先后编写出版《土壤的电化学性质及其研究法》、《土壤和水研究中的电化学方法》、《可变电荷土壤的电化学》、《土壤化学原理》等10部专著(包括英文版)^[7-11],专著分别获得中国科学院自然科学一等奖、国家自然科学基金三等奖、中国科学院科技进步一等奖、全国科学大会奖等多项奖励,为国内外土壤学界所罕见,研究成果受到国内外同行的高度评价,是对土壤电化学研究体系的学术肯定。

4 学术交流及影响

1980年水稻土国际讨论会在南京举行,中国科学院南京土壤研究所作为主办方出版了英文版论文集^[12],其中有关电化学研究受到了国际同行的高度关注。会议期间,与意大利国家研究委员会(CNR)土壤化学研究所所长P. Sequi教授就“氧化还原过程、还原性物质性质及其化学行为的合作研究”达成共识,并列入1981年中国科学院与意大利国家研究委员会学术交流计划,而且通过P. Sequi开启了与Udine大学应用固体电极示差脉冲法共同研究有机还原性物质,交往达10年之久^[13-17]。

《水稻土的物理化学》、《土壤和水研究中的电化学方法》、《可变电荷土壤的电化学》英文版的面世,百余篇发表在*J. Plant Nutri. and Soil Sci.*、*J. Soil Sci.*、*Soil Sci.*、*Geoderma*、*J. Colloid Interface Sci.*、*Pedosphere*等期刊和国际会议论文以及在土壤学报、土壤、土壤通报等刊物的多篇文章,使土壤电化学研究在国内外产生广泛而深远的影响,并取得应有的学术地位,为国家赢得了荣誉。由于水稻土研究所

取得的成就,于天仁院士1990年被国际土壤学会第十四届大会(日本东京)委以“变动的氧化还原条件下的表面化学”专题讨论会负责人^[18]。

英文版《可变电荷土壤的电化学》、《土壤和水研究中的电化学方法》受到国际同行的热烈欢迎,相关学术期刊予以肯定。评论性杂志“*Advances in Agronomy*”和“*Ion-Selective Electrode Reviews*”主编分别邀请于天仁院士著文评述。美国土壤学会出版的《*Future Prospects of Soil Chemistry*》(1999)一书写道:“虽然1980年召开的国际土壤学会对可变电荷土壤的研究有一定促进,而在土壤化学的传统故乡却很少注意,可喜的是,最近一本系统、全面的书(Yu, 1997)给予弥补,并将改变这种局面”。

需要提及,土壤电化学研究体系除重视自身的基础理论外,还对实际问题予以充分关注,认为土壤电化学与肥力有着不可分割的联系,例如,用电导的田间测定来反映不同利用条件下红壤的养分状况和红壤性水稻土的肥力水平^[19];强调土壤电化学应与相关学科交叉渗透,1988—1994年著文论述了环境化学的电化学问题、中国土壤的酸化问题和酸度特点、华南红壤对酸雨的敏感性等^[20-22];在有关氧化还原过程论文中,阐明了红壤性水稻土中铁、锰的移动状况,以其作为一个判断土壤发育程度的指标^[23]。1990年出版的《土壤发生中的化学过程》尤为凸显交叉土壤地理的观点^[24];20世纪50年代中后期于天仁院士提出的“养分和谐”,也极富植物营养化学的内涵,预示了“养分平衡”研究与调控的必然。

5 继承与发展

2002—2006年在“红壤对铝、锰离子的吸附特征”几篇论文中着重论述了多价离子铝、锰的非等当量交换、非电性吸附,稀溶液中铝、锰的交换吸附行为,补充并彰显多价离子在富含氧化铁的可变电荷土壤中的吸附特征,不同于电性吸附的化学现象,同时以铝离子超强的吸附能解释了红壤酸化的化学本质^[25-27]。

氧化还原反应是土壤的重要化学性质,其变化可导致一系列有机和无机物质的转化、迁移和积累,从而推动了土壤的物质循环。在较长时间内,该研究仅限于长江以南热带、亚热带地区的水稻土和红壤,而对北方地区土壤涉及甚少。2011年由丁昌璞等^[28]著的《土壤的氧化还原过程及其研究法》,以微观、宏观结合的视角,全面总结长达半个多世纪包括北方地区土壤研究成果,形成了由海南岛南缘砖红壤到新疆吐鲁番棕漠土,地跨湿润、半湿润、半干旱、干旱地

区土壤氧化还原的综合体系,特点如下^[28-30]:

首先,本书从利用出发,将全国各种土壤归纳为自然土、旱作土和水稻土三大类型,分别就其氧化还原状况予以论述,使其既有相同的共性,又各具特征的个性。由于氧化还原过程本质上是通过电子转移实现的,因而立足于研究土壤中还原态电子供体与氧化态电子受体对偶的化学平衡,包括有机还原性体系的组分、特性、与土壤相互作用,以及几种主要无机氧化性体系氮、铁、锰、硫、砷的性质、形态转化和行为,以反映两种体系的依存关系和变化规律,并以此说明在土壤物质循环中,氧化还原反应作为化学的和生物学的转化动力所作的不可或缺的贡献,纵向形成了基本完整的土壤氧化还原系统^[31-40]。

其次,鉴于土壤的氧化还原性质的易变性和复杂性,结合研究建立了多项土壤电化学方法,实现了自然条件下原位测定土壤的 Eh 和还原性物质,使强度因素和容量因素互补,综合说明更贴近原态土壤的氧化还原状况。这对于反映土壤,特别是弱还原性土壤如林下、草被下的自然土、旱作土的氧化还原性质具有特殊的科学意义^[41-42]。其他相关方法的改进开拓了某些研究方面的深度、广度和定量表达,在新的层面上提升了对土壤的认知^[30]。

第三,氧化还原反应与多门学科关联,牵涉面广,它也是环境科学、生态学、生命科学、地学、湖泊学、海洋学等邻近学科物质循环的关键性因素。本书第十章至第十三章分别就氧化还原过程与植物营养、土壤发生和环境污染作了学科交叉的横向延伸。因此认为,土壤氧化还原研究与相关学科交融是现代土壤科学发展的必需,是“见树又见林”的结合。这种学科相互渗透所孕育的生命力,将有助于展现广阔的研究前景,甚至新领域的开辟^[30]。

近期,徐仁扣等坚持开展的以铝化学为中心的土壤酸化研究,既注重土壤酸化的基础理论阐述,也强调土壤酸化改良的探索^[43-44]。2013 年他主持出版了《酸化红壤修复原理与技术》^[45],分别介绍红壤酸化现状、机理、酸化因素、酸沉降和不当农业措施加速的土壤酸化的阻控;旱地农田、茶果园、丘陵地土壤酸化的改良和修复;系统总结了近年国内外酸性土壤改良的研究成果;重点论述了作者等对我国土壤酸度研发的改良方法,包括工业副产品、农业有机废弃物、生物质碳和植物根系分泌物(或植物分解产物)的改良效果^[46-48]。本书的特点是,将红壤酸化原理与改良技术结合,基础理论和应用统一,体现了基础研究面向实际问题,并考虑了工、农业废弃物的利用,既变废治污,又保护环境。另外,近年来开展的可变电

荷土壤中带相反电荷胶体颗粒表面双电层的相互作用研究也取得重要进展,研究阐明了双电层的扩散层重叠机制^[49-51],考察了双电层相互作用对土壤表面电学性质和土壤酸化的影响^[52-56],解释了可变电荷土壤中一些奇特的化学现象^[51],丰富和完善了传统的土壤酸化理论^[54-56],为土壤电化学研究开辟了新的研究领域。

2012 年在南京土壤研究所落实科学院“一三五”战略规划和国家“973”学术前沿的形势下,微观“土壤界面化学”的电化学研究在继承基础上将有新的更大发展。

参考文献:

- [1] Yu TR, Li SH. Study on oxidation reduction processes in paddy soil[R] // 6th International Congress of Soil Science. Vol. A, 1956: 271-272
- [2] 李庆逵主编. 中国水稻土[M]. 北京: 科学出版社, 1992
- [3] 于天仁. 水稻土的发生和类型[J]. 土壤, 1982, 14(2): 41-45
- [4] 于天仁. 关于开展“可变电荷土壤的电化学性质”研究的设想[J]. 土壤通报, 1984, 15(6): 262-263
- [5] 于天仁, 季国亮等编著. 土壤和水研究中的电化学方法[M]. 北京: 科学出版社, 1991
- [6] 于天仁, 季国亮, 丁昌璞等著. 可变电荷土壤的电化学[M]. 北京: 科学出版社, 1996
- [7] 于天仁等编著. 土壤的电化学性质及其研究法(修订本)[M]. 北京: 科学出版社, 1978
- [8] 于天仁主编. 土壤化学原理[M]. 北京: 科学出版社, 1987
- [9] Yu TR. Physical Chemistry of Paddy Soils[M]. Beijing-Belin: Science Press-Springer Verlag, 1985
- [10] Yu TR, Ji GL. Electrochemical Methods in Soil and Water Research[M]. Oxford: Pergamon Press, 1993
- [11] Yu TR. Chemistry of Variable Charge Soils[M]. New York: Oxford University Press, 1997
- [12] Institute of Soil Science, Academia Sinica. Proceedings of Symposium on Paddy Soils[M]. Beijing: Science Press, 1981
- [13] 丁昌璞, Ceccanti B. 土壤中水溶性有机物质的数量、性质及其变化[J]. 土壤学报, 1987, 24(3): 210-217
- [14] 丁昌璞, De Nobili M, Ceccanti B. 绿肥分解过程中水溶性有机物质的伏安行为及其影响因素[J]. 土壤学报, 1989, 26(4): 313-320
- [15] Ding CP, Ceccanti B. Anaerobic decomposition of green manures in flooded soils, in the presence of Cr(VI): I. Redox processes and Cr, Fe, Mn solubility[J]. Agrochimica, 1984, 28(5/6): 498-511
- [16] Ceccanti B, Ding CP. Anaerobic decomposition of green manures in flooded soils, in the presence of Cr(VI): II. Charge and size characterization of decaying products and their metal complexes[J]. Agrochimica, 1985, 29(1): 50-65
- [17] De Nobili M, Ding CP, Leita L. Voltammetric behavior of water-soluble reducing substances from anaerobic decomposition of green manure and rice straw[A]//Proceedings of

- International Symposium on Paddy Soil Fertility[C]. Chiangmai, Thailand, 1988
- [18] Yu TR. Introduction to Symposium on Surface Chemistry Under Varying Redox Conditions[A]// Transactions of 14th International Congress of Soil Science[C]. 1990, II: 37
- [19] 于天仁等著. 水稻土的物理化学[M]. 北京: 科学出版社, 1983
- [20] 于天仁. 对国外土壤化学发展的一些看法[J]. 土壤, 1987, 19(4): 169-176
- [21] 于天仁, 张效年. 中国土壤的酸化问题[A]//中国林学会主编. 酸雨与农业[M]. 北京: 中国农业出版社, 1989
- [22] 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
- [23] 丁昌璞, 于天仁. 水稻土中氧化还原过程的研究: IV. 红壤性水稻土中铁、锰的活动性[J]. 土壤学报, 1958, 6(2): 99-107
- [24] 于天仁, 陈志诚主编. 土壤发生中的化学过程[M]. 北京: 科学出版社, 1990
- [25] 丁昌璞, 潘映华. 红壤对铝、锰离子的吸附特征(I): 铝、锰离子的非等当量交换[J]. 土壤学报, 2002, 39(4): 560-567
- [26] 丁昌璞, 潘映华. 红壤对铝、锰离子的吸附特征(II): 铝、锰离子的非电性吸附[J]. 土壤学报, 2003, 40(4): 562-566
- [27] 丁昌璞, 潘映华, 李九玉. 红壤对铝、锰离子的吸附特征(V): 稀溶液中铝、锰离子的交换吸附行为[J]. 土壤学报, 2006, 43(1): 85-91
- [28] 丁昌璞, 徐仁扣等著. 土壤的氧化还原过程及其研究法[M]. 北京: 科学出版社, 2011
- [29] 丁昌璞, 李九玉. 中国半湿润、半干旱、干旱地区某些土壤的氧化还原状况[J]. 干旱区研究, 2006, 23(4): 517-520
- [30] 丁昌璞. 中国自然土壤、旱作土壤、水稻土的氧化还原状况和特点[J]. 土壤学报, 45(1): 66-75
- [31] 丁昌璞. 氧化还原状况[A]//丁昌璞, 徐仁扣等著. 土壤的氧化还原过程及其研究法[M]. 北京: 科学出版社, 2011: 1-30
- [32] 李良谟, 潘映华, 伍期途. 铵的氧化-硝化反应[A]//丁昌璞, 徐仁扣等著. 土壤的氧化还原过程及其研究法[M]. 北京: 科学出版社, 2011: 31-75
- [33] 李良谟, 李振高, 潘映华. 硝酸盐的还原-反硝化反应[A]//丁昌璞, 徐仁扣等著. 土壤的氧化还原过程及其研究法[M]. 北京: 科学出版社, 2011: 76-110
- [34] 丁昌璞, 吴又先. 有机还原性物质[A]//丁昌璞, 徐仁扣等著. 土壤的氧化还原过程及其研究法[M]. 北京: 科学出版社, 2011: 111-141
- [35] 丁昌璞, 保学明. 铁[A]//丁昌璞, 徐仁扣等著. 土壤的氧化还原过程及其研究法[M]. 北京: 科学出版社, 2011: 142-169
- [36] 丁昌璞, 保学明. 锰[A]//丁昌璞, 徐仁扣等著. 土壤的氧化还原过程及其研究法[M]. 北京: 科学出版社, 2011: 170-196
- [37] 刘崇群. 硫[A]//丁昌璞, 徐仁扣等著. 土壤的氧化还原过程及其研究法[M]. 北京: 科学出版社, 2011: 197-220
- [38] 徐仁扣, 王永, 杨俊. 砷的氧化还原反应[A]//丁昌璞, 徐仁扣等著. 土壤的氧化还原过程及其研究法[M]. 北京: 科学出版社, 2011: 221-243
- [39] 丁昌璞. 低分子量有机还原性物质与土壤的相互作用(I): 低分子量有机还原性物质的化学性质[J]. 土壤学报, 2010, 47(3): 451-457
- [40] 丁昌璞. 低分子量有机还原性物质与土壤的相互作用(II): 低分子量有机还原性物质与土壤作用的化学反应[J]. 土壤学报, 2011, 48(5): 957-963
- [41] 丁昌璞. 伏安法的测定条件与应用[J]. 土壤, 1992, 24(5): 70-74
- [42] Ding CP, Liu ZG, Yu TR. Determination of reducing substances by votammetric method[J]. Soil Science, 1982, 134(4): 252-257
- [43] 徐仁扣, 季国亮. pH 对酸性土壤中铝的溶出和铝离子形态分部的影响[J]. 土壤学报, 1998, 35(2): 162-171
- [44] 王宁, 徐仁扣, 李九玉. 添加植物物料对2种酸性土壤可溶性铝的影响[J]. 生态与农村环境学报, 2009, 25(3): 59-68
- [45] 徐仁扣等编著. 酸化红壤的修复原理与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2013
- [46] 李九玉, 王宁, 徐仁扣. 工业副产品对红壤酸度改良的研究[J]. 土壤, 2009, 41(6): 932-939
- [47] 李九玉, 徐仁扣. 不同pH下低分子量有机酸对黄壤中铝活化的影响[J]. 环境化学, 2005, 24(3): 275-278
- [48] 袁金华, 徐仁扣. 生物质碳的性质及其对土壤环境功能影响的研究进展[J]. 生态环境学报, 2011, 20(4): 779-785
- [49] Hou T, Xu RK, Tiwari D, Zhao AZ. Interaction between electric double layers of soil colloids and Fe/Al oxides in suspensions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 310: 670-674
- [50] Li SZ, Xu RK. Electrical double layers' interaction between oppositely charged particles as related to surface charge density and ionic strength[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008, 326: 157-161
- [51] Li SZ, Xu RK, Li JY. Electrical-double layer interaction between oppositely charged particles in variable charge soils as related to salt adsorption[J]. Soil Science, 2009, 134: 27-34
- [52] Xu RK, Xiao SC, Jiang J, Wang YP. Effect of amorphous $\text{Al}(\text{OH})_3$ on desorption of Ca^{2+} , Mg^{2+} and Na^+ from soils and minerals as related to diffuse layer overlapping[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2011, 56: 2 536-2 542
- [53] Wang YP, Xu RK, Li JY. Effect of Fe/Al oxides on desorption of K^+ and NH_4^+ from soils and kaolinite[J]. Pedosphere, 2013, 23: 81-87
- [54] Li JY, Xu RK, Zhang H. Iron oxides serve as natural anti-acidification agents in highly weathered soils[J]. Journal of Soils and Sediments, 2012, 12: 876-887
- [55] Li JY, Xu RK. Inhibition of the acidification of kaolinite and alfisol by iron oxides through electrical double-layer interaction[J]. Soil Science, 2013, 178: 37-45
- [56] Li JY, Xu RK. Inhibition of acidification of kaolinite and alfisol by aluminum oxides through electrical double-layer interaction and coating[J]. European Journal of Soil Science, 2013, 64: 110-120

Developmental Course of Soil Electrochemistry in China

DING Chang-pu

(Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: The paper introduced the systematical achievements of soil electrochemistry in chemical behaviors of charged particles, electrode operation, subject infiltration, research successes, influence and evaluation, which formed the scientific system of soil electrochemistry by merging basic principles, practical uses and research methods. Chief points of the system included nonequivalent-nonelectrostatic exchange-adsorption, spatial zonal pattern of oxidation-reduction regimes from humid to arid area, interaction between organic reducing substances and soils, contribution of redox processes as a driving force to soil substances cycle, soil acidification theory, amelioration measures, industrial and agricultural waste uses for environment protection, interaction of oppositely charged particles, diffuse layer overlapping mechanism, effect of electric double layers on soil surface and acidification.

Key words: Soil electrochemistry system, Redox processes, Organic reducing substances, Nonequivalent-nonelectrostatic exchange-adsorption, Acidified red soil, Amelioration measures, Interaction of electric double layers