

我国土壤物理化学的发展

于天仁

(中国科学院南京土壤研究所)

关于我国土壤物理化学的进展,李庆逵(1959)从主要土类的矿物组成、水稻土的化学特性、土壤吸附性能的研究、土壤有机质等方面,总结了建国后前十年的研究成果;于天仁、刘志光(1964)总结了在氧化还原过程方面的研究;熊毅、朱祖祥(1965)在一本书的前言中做了简要概述。在中国科学院南京土壤研究所主编的《中国土壤》(1978)一书中,分别以土壤有机质、土壤有机无机复合体、土壤表面化学性质、土壤酸碱性、土壤中的氧化还原过程等章,总结了我国在有关方面的主要研究成果。本文不拟全面介绍我国三十年来在土壤物理化学研究方面的具体成就,而仅就几个主要问题,以历史回顾的方式,谈谈个人的看法。

土壤化学研究——我国土壤物理化学的萌芽阶段

我国土壤化学研究起始于三十年代。在到解放为止的十余年中,我国土壤化学研究受当时国际土壤研究潮流的影响很大。在当时,土壤粘土矿物的结晶学观点还未为土壤化学工作者所广泛接受,物理化学的理论和方法还未在土壤学研究中广泛应用,所以研究的主流,是关于土壤的化学组成和阳离子交换。这在我国也有明显的反映。特别是美国农业部土壤局的一些关于土壤全量化学组成的小册子,对于我国的土壤学研究有颇大影响。李庆逵等曾对我国很多类型土壤进行了全量分析。熊毅着重于土壤胶体部分的化学组成。以后于天仁;陈家坊等关于砖红壤、下蜀系土壤、闽北黄壤等的化学性质的研究,也是从这种化学组成的角度进行的。这种研究路线一直延续到解放以后若干年。这些工作的着眼点,主要是土壤的硅/铝或硅/铝铁率与土壤类型的关系。我国早期的土壤分类工作,得到这些全量组成工作的颇大帮助。

除了全量组成以外,交换性阳离子的组成是受到重视的另一个方面。曾对我国各类土壤特别是淋余土的阳离子组成以及“盐基饱和度”等进行了大量分析,并把这些分析结果作为土壤分类的依据之一。

在四十年代,美国曾经有过一段“土壤速测”(我国现在有人称之为“土壤植物营养诊断”)的热潮。在当时,我国从事土壤化学工作的人员如彭谦、朱祖祥、李庆逵、余皓等也大多结合我国的特点,进行过一些研究。

在三十和四十年代国外尚不甚发展的土壤物理化学研究中, Mattson 等人在“土壤胶体行为的规律”和“土壤形成的电化学”这两个总题目下所发表的一系列论文,对我国具有颇大的影响。例如,熊毅不仅本人曾用交换性酸、交换性碱、交换中性,酸胶基、碱胶基等解释土壤的性质和发生,而且经常向四十年代刚参加土壤工作的人员介绍 Mattson 的学

说。还有一些其他人员也曾应用 Mattson 的观点,解释我国土壤的发生问题。在其他土壤物理化学研究方面,孙羲研究了土壤胶体的交换性盐基对磷酸固定的影响,于天仁研究了砖红壤对磷的固定与游离氧化铁的关系,余皓研究了 pH 对腐殖质颜色变化的影响。

从上看来,在解放以前,我国整个土壤化学的研究数量不多,物理化学的研究更少,而且受当时国际土壤研究方向的影响很大,没有自己的特色。我国建国以后的土壤物理化学,就是在这样一个极为薄弱的基础上发展起来的。

中国土壤胶体研究

土壤化学组成的观点在解放后得到继续发展的具体表现之一,是熊毅、许冀泉、蒋剑敏、唐涌六等人在“中国土壤胶体研究”的总题目下发表的一些论文。这一系列工作所涉及的内容包括黄土胶体的矿物组成和性质、几种土壤和粘土的颗粒分离法及其矿物组成、褐土胶体的矿物组成、南京地区几个土壤剖面的粘土矿物、滇桂地区石灰岩发育的三种土壤的粘土矿物组成和演变、西藏高原几种主要土壤的粘土矿物组成和演变、内蒙古暗栗钙土的粘土矿物。李庆逵、张效年等对华南红壤的化学性质的研究,也应该归类于这一方面。在这些工作中,主要是分析土壤或其胶体部分的元素组成,以后还应用了矿物学方法如 X 射线鉴定、差热分析以及阳离子交换量的测定等。在我看来,这些工作对于我国的土壤发生分类提供了许多有价值的资料,而且使我国的粘土矿物学科分支从空白的基础上得以建立起来,但是从土壤物理化学的角度来看待土壤胶体研究,不能不认为它所涉及的范围似乎狭了一些。即使从粘土矿物学的角度看,如果把矿物类型的鉴定同粘土的化学表现结合起来进行研究,发展前途也应该更为广阔。在这方面值得注意的一点是,蒋剑敏等似乎曾试图从更广的范围研究土壤胶体的性质,如土壤胶体的膨胀、电位滴定曲线、分散絮凝、等电性质等,但可惜的是,这些工作都没有得到进一步的发展。

土壤有机无机复合体

从六十年代初起,熊毅、武玫玲、马毅杰、陈家坊、何群、袁可能、傅积平等人,在各种不同的题目下,先后开展了有关土壤的有机无机复合体的研究。涉及这类工作的有几个科研单位,但以南京土壤研究所参加的人员最多,也较为系统。这类工作开始时的目的,是从土壤中有机和无机胶体融和的角度,探讨“土肥相融”的实质,因此主要是应用一些化学指标,区分“肥土”和“瘦土”的差别,以后进一步发展为探讨有机胶体和无机胶体的复合方式,并希望从土壤肥力的物质基础的角度,阐明土壤肥力的实质。他们应用了拆分和合成相结合的方法。所谓拆分,就是用各种物理或化学的方法。将不同复合方式的复合体拆分开;所谓合成,就是用人工培育的方法,造成不同的有机无机复合体。他们在工作中曾使用了邱林的分组法,而在某些具体方面有所改进或发展,例如除了所谓 G_1 (钠散组) 和 G_2 (磨散组) 外,又区分出 G_0 组,代表复合体中能用水分散的部分。最近改用超声波分散和水分散分为两组。为了了解复合体的性质,他们除了分析各组复合体的有机和无机组成以外,还研究了各组复合体以及有机和矿质部分的阳离子交换量、养分储量和有效性、粘

度、电泳速度等,以及某些土壤物理性质。

我国土壤有机无机复合体研究的方向,似乎走了一个 S 形发展的道路。在初始阶段,着重于对土壤肥力水平的判别;在以后,某些工作中试图探讨有机部分和无机部分相复合的机理;在最近几年,又着重于复合体的胶体化学性质及其在有机肥的施用、土壤改良等方面的意义。

作为土壤具有一系列的物理和化学性质的载体,有机无机复合体的重要性是不必多言的。由于它的组成复杂,而使工作具有一定的艰巨性。如果能够引用物理化学中的较新方法,对于粘土矿物、氧化铁铝和有机质三者之间的结合方式的认知有突破性的进展,那么对它的一些化学性质或许能了解得更清楚一些。

氧化还原过程

氧化还原过程是我国解放后开展得较早的土壤物理化学研究之一。由于我国水稻土的面积很大,而水稻土中最明显的化学变化是氧化还原反应,所以在我国早期的土壤工作中已有人注意到与此有关的问题,例如侯光炯、朱莲青等人对水稻土的分类,主要是着眼于其氧化还原条件的差别;熊毅更根据土壤化学分析的结果,提出水稻土的形成作用与所谓“灰化”作用不同,并在 Mattson 的等电风化学说之外提出氧化还原风化。但是真正从土壤物理化学的角度细致地研究氧化还原过程,则是 1953 年以后的事。二十多年来已对氧化还原物质的种类(氧、铁、锰、硫、有机物质)及其特征、各种氧化还原物质的相互作用,主要土壤的氧化还原状况,氧化还原状况与土壤肥力的关系等进行了一些工作。现在已经知道,氧化还原过程不仅是水稻土中影响面很广的一个基本过程,而且在其他土类中也有重要意义。

但是应该说,我国关于氧化还原过程的研究仅仅走过了观察表面现象,寻找突破点的阶段。有很多理论性和方法方面的问题等待着去解决。例如,现在常用 Eh 作为土壤的氧化还原状况的强度因素指标。但由于铂电极与复杂的土壤体系之间极难建立平衡电位,所以通常电极与土壤接触数分钟后测定的数值虽可勉强用于相对比较,却没有热力学意义。关于有机还原体系的组成和性质,就我们自己来说,因限于专业基础,至今未敢去碰它。现在虽然知道氧化还原过程与土壤肥力的关系甚为密切,但其实质却很不清楚。以强烈还原条件下亚铁的毒害问题来说,现在虽已证明,亚铁离子对养分离子的淋失、有效性等有重要影响,而且很多材料表明,亚铁的数量与水稻受害程度之间有明显的相关性,但是这种相关性究是由于另一种因素所引起的两种现象的平行变化的偶合,还是由于亚铁离子本身确对水稻直接有害,以及其临界浓度是多少,至今似乎没有确切的资料可以回答这个问题。最近几年某些地区由于耕作制度的变革,使水稻土的还原条件得以发展,从而引起一些农业生产上的问题。但是如何从物理化学的角度去阐明问题的实质,至今还没有找到途径。

酸碱平衡

在土壤中, pH 是比 Eh 影响范围更广,影响程度更明显的一个物理化学指标。在我

国土壤学发展的早期,已有人测定许多土壤的 pH(王正等),研究中国南部土壤发生酸性的原因(熊毅)以及土壤酸度与其他性质的关系(唐耀先等),并且先后编制了我国土壤 pH 概图(李庆逵、于天仁)。在解放以后,虽然广泛测定了各种土壤的 pH 值,但很少有人从理论的角度,研究土壤中的酸碱平衡问题。考虑到我国酸性土壤约占全部土壤的一半,而在国外土壤酸度一直是土壤化学研究的重要内容,我国对土壤酸度问题如此忽视,这是很不正常的。在少数已有的工作中,曾研究了土壤酸度与代换性氢铝的关系(凌云霄),氢铝的转化过程(王敬华)和广东的酸性硫酸盐土(黄继茂、龚子同等),但是这些工作都进行不久就停顿了,因此很不深入。由于理论基础的贫乏,所以在工作中也使用了一些不确切的指标,如“极限 pH”、“pK 值”、“盐基饱和度”、“水解性酸”等。根据现代的观点,这些指标的使用都有相当大的条件性,但是由于其他资料缺乏,所以在《中国土壤》一书中,还不得不引用其中的某些部分。

在土壤酸度指标方面, Mattson 的关于酸性胶体和碱性胶体的观点对我国的影响到解放以后还有所反映。例如,侯光炯等曾试用测定不同盐溶液中的 pH 的办法,区分土壤胶体的肥力性质。张效年也测定过红壤类土壤的“交换性碱”。由于现在知道在红壤中 OH^- 离子确可参与离子交换,而且质子的传递是土壤的电荷性质发生变化的重要原因,所以看来这方面的研究值得在新的理论基础上进一步开展。

我国关于石灰性和碱化土壤中酸碱平衡的研究更为薄弱,仅俞仁培、蒋剑敏等进行过少量工作,以致在编写《中国土壤》一书时,无法根据充分的材料,概括出这类土壤的酸碱性特征。

电 化 学 性 质

关于我国土壤电化学性质的主要研究方面,可以参看有关的书(于天仁等 1976)。在开始时,并没有系统的目标,而且直到现在还未能用具体的研究成果构成一个研究体系。总观已发表的论文,它所涉及的面是多而零散的。在开始时,仅试图用电导作为南方水稻土的肥力的一个综合性指标,或用微电极研究土壤的某些化学性质。即使关于“悬液效应”(土壤悬液的 pH 与其平衡清液者不同)的理论性研究,在开始时也想得很简单,最初,仅想利用悬液效应现象区分土壤的电荷性质。在工作中逐步了解到,影响悬液效应的因素甚为复杂,所以以后在这方面所发表的一篇论文,仅能算是提出了问题。近几年来由于离子选择性电极的广泛应用,特别是关于在田间原位测定土壤 pH 或其他离子活度的尝试,使大家认识到盐桥与土壤之间的“液接电位”问题既重要而又复杂,成为中国土壤学会最近召开的土壤电化学测定学术会议上热烈讨论的问题。至今为止,这个问题还没有很好的解决途径。为了避免“液接电位”带来的测定误差以及理论解释上的困难,近年来开始了测定两种离子的活度积(如 Na^+ 和 Cl^-)或活度比(如 H^+ 和 Ca^{2+})的尝试,但这样又撇开了测定土壤中单个离子的活度的优越性问题。我引上述例子的目的是想说明,一个科学问题开始时可能看起来很简单,但却可能会引出一系列的连锁问题需要解决;另一方面也想说明,对一个科学研究如果没有科学远见,则可能会走多么曲折的道路。

近年来的一个重要发展是,电化学方法在土壤学研究中已得到日益广泛的应用。目

前虽然还主要把它用作土壤分析的一种工具,但已逐渐触及到一些土壤化学问题。例如,曾研究了水稻一生中叶部电导与土壤电导的相关性(福建农科院);用微电极研究了土壤中的离子扩散(季国亮等),并探讨了植物根区土壤的离子状况(刘芷宇等);已经认识到,过去由于标本风干和测定时过分稀释,我们关于碱化土壤的 pH(9 甚或 10 以上)的概念与实际土壤情况有巨大差异。由于离子选择性电极所响应的是离子活度而不是其浓度,这在土壤学研究中具有其他方法所不能及的优越性,特别是对于土壤性质的田间原位测定,所以可以预期,土壤的电化学性质将成为广泛研究的一个领域。

离子吸附和交换

我国虽对土壤中交换性阳离子的组成进行了大量分析,但关于离子吸附和交换的理论性研究,则是较为零散的。

从已有的工作看,我国在这方面既注意到了离子的特点,也注意到了土壤的特点。而这二者又往往是相互有关的。例如,陈家坊、高子勤等发现,红壤吸附的铵中有相当大的一部分是以分子的形态被物理吸附,特别当 pH 较高时,而其吸附量则与土壤的氧化铁含量有密切关系。丁昌瑛观察到,红壤强烈吸附铝、锰离子的水解产物,而粘土矿物则否。最近陈家坊试图以对铜离子的吸附作为土壤的络合能力的一个指标。张效年等把红壤对阳离子和阴离子的吸附与土壤的电荷性质联系起来,区分红壤的“等离子点”(吸附相等数量的阳离子和阴离子时的 pH)和“零吸附点”(对 Cl^- 等阴离子既无正吸附也无负吸附时的 pH)。这样,虽然我国在离子吸附方面的工作不多,但它却越过了有些国家那样的花费大量精力去寻找一些经验公式以测定离子交换的“平衡常数”的研究阶段,而直接触及到离子的形态和土壤的本性。考虑到在我国酸性土壤和水稻土占有广大的面积,这些土壤中所含的铝、锰、亚铁离子不但本身的形态复杂,并且与土壤具有较大的结合强度,而根据保学明、丁昌瑛的材料,这些离子确对钙、钾等养分离子的吸附有强烈影响,所以看来关于这些形态较为复杂的离子的吸附的研究,值得继续进行下去。

关于磷酸盐的吸附的工作,大多是从土壤肥力(我国常称为农业化学)的角度进行的,而概括为物理化学规律的研究则极少。

能 量 关 系

在对我国土壤物理化学研究所进行的理论性概括中,能量关系问题是一种值得注意的尝试。在五十年代,朱祖祥已结合其早期的研究材料,提出了交换性养分离子的饱和度效应,作为其有效性的强度指标,以后他又着重研究了磷酸盐位 ($0.5 \text{ pCa} + \text{pH}_2\text{PO}_4$) 与石灰位 ($\text{pH} - 0.5 \text{ pCa}$) 的关系,并试图以此来判断土壤中磷的有效性。这个研究方向本来有可能发展成为我国土壤物理化学研究中的一个重要方面,并有助于我国土壤学研究的理论性深入。但很可惜,这个工作中断了,而且上述这一篇论文也积压了十四年之久,至今才得发表。宣家祥等曾试图把土壤对阳离子的结合能与土壤胶体的电荷性质联系起来,但以后也没有继续下去。在离子交换和离子扩散等方面的一些研究中,本来是有可能利用能量关

系,来说明有关过程机理的,但可惜都没有从这方面进行考虑。从这也可以看出,我国土壤物理化学研究中的一个薄弱环节是理论基础不够,因此反映在本文所述的几个研究领域中的是,观察到了一些物理化学现象,也归纳出了一些规律,但大多未能阐明问题的本质。

总结和展望

在总结我国三十年来土壤物理化学的发展时,有必要考察一下我国土壤物理化学在土壤化学中所占的地位和土壤化学在土壤学中所占的地位,并与国际情况作个对比。据我的统计,国际土壤学会1927—1960年间七次国际会议的论文中,土壤化学平均占19%;美国土壤学会会志1953—1962年间10年中的论文,土壤化学平均占23%;在1966—1976年的11年中,美国土壤学会会志上的论文有十年是土壤化学占首位,占论文总数的24%。大家知道,现代土壤化学方面的研究大多数是属于土壤物理化学的。由此可以看出,在土壤科学较为发达的国家,土壤物理化学占有何等重要的位置。

我国土壤物理化学方面的研究人员仅有数十人,而且分布极不平衡,绝大多数集中在一两个研究单位。这种人力分布的不平衡造成了两个不良后果。一个是,研究领域不平衡。本文从七个领域回顾了我国三十年来土壤物理化学研究的主要方面,这些工作为我国的土壤物理化学建立了初步基础。但是应该看到,土壤物理化学中的另一些重要领域,例如基于质量作用定律的一些离子平衡如固液相之间的溶解平衡以及阳离子的络合平衡等,至今还基本上没有触及到。又例如,随着微量元素肥料的发展和环境保护的需要,许多微量元素如重金属离子的物理化学性质的研究成为甚为重要的事,但我国现在还几为空白。另一个不良后果是,对于已经接触到的一些研究领域来说,由于从事工作的人员少,很难避免片面性,不利于从不同角度接近问题,共同提高。

再谈谈土壤物理化学与其他学科分支的关系。土壤物理化学的重要任务之一,是以新的理论和新的研究方法,促进其他应用性较强的学科分支的发展。我国由于土壤物理化学本身薄弱,所以三十年来在这方面虽然起到了一些作用,但与应起的作用比较起来是很不相称的。以与土壤分析化学的关系来说,由于物理化学工作做得不够,所以我国现在还广泛不考虑土壤性质,不考虑具体测定条件而用同一种提取方法去测定土壤的“阳离子交换量”。又例如,我国近年来广泛开展了土壤植物营养诊断工作,也由于土壤物理化学工作跟不上等原因,只能在具体测定步骤上进行改进,而未能取得方法上的突破。

我国土壤物理化学研究虽然总的说来为量不多,但在对象,内容和方法等方面也已开始显出一些自己的特点。不像英、美等国许多学者往往主要以纯粘土矿物作为研究对象,我国主要的研究对象是土壤本身,而且一般注意到了氧化铁铝与粘土矿物的作用以及有机部分与无机部分的作用。我们对于我国大面积分布的水稻土和红壤所具有的物理化学特性给予了一定程度的注意。电化学方法在我国土壤学研究中应用的程度不是很低的。我国在已经开展的某些领域如氧化还原过程、有机无机复合体等的研究方面已经有一些自己的特点。如果今后我国在土壤物理化学研究的深度和广度方面继续发展下去,则逐步形成具有我国特色的土壤物理化学,是很有可能性的。

以上对我国土壤物理化学研究的主要方面做了一个历史回顾,也说了一些评论性的

话。回头看待历史,比形成历史本身要容易一些。如果本文能对我国土壤物理化学的今后发展有一点点促进作用,那就达到了本文的目的。

参 考 文 献

- 于天仁、刘志光,1964: 水稻土的氧化还原过程及其与水稻生长的关系。土壤学报,第12卷4期,380—389页。
于天仁等,1976: 土壤的电化学性质及其研究法(修订本)。科学出版社。
中国科学院南京土壤研究所主编,1978: 中国土壤。科学出版社。
李庆逵,1959: 晚近我国土壤化学及农业化学的研究(文献综述)。土壤学报,第七卷1—2期,1—8页。
熊毅、朱祖祥主编,1965: 土壤物理化学专题综述。科学出版社。

THE DEVELOPMENT OF SOIL PHYSICAL CHEMISTRY IN CHINA

Yu Tian-ren

(*Nanjing Institute of Soil Science, Academia Sinica*)

Summary

A critical review of the historical development of soil physical chemistry in China is made. The main points are summarized as follows:

1. Chemical studies of soils:

Chemical studies of soils, which is considered as the initial stage of the development of soil physical chemistry in China, started in the early thirties of this century. They mainly dealt with the chemical composition and exchangeable cations in relation to the genesis and classification of soils. Some works on quick test have also been made. Only very limited number of workers have devoted to some physico-chemical properties of soils such as amphoteric behavior, phosphate fixation and effect of pH on the color of humus. It was on this weak foundation that soil physical chemistry has been developing since the establishment of the People's Republic.

2. Studies on soil colloid:

In a series of papers by Dr. Hseung Yi and his coworkers, the mineralogical composition of the colloidal fraction of a variety of soil types was studied by means of chemical analysis, X-ray diffraction and differential thermal analysis. Some works on swelling and shrinkage, potentiometric titration curve, electrophoresis, and dispersion and flocculation of soil colloid have also been carried out.

3. Organo-mineral complexes:

The primary aims of this work were to find out the difference in chemical properties between "fertile soil" and "infertile soil" and to explain the role of farm manures and green manures in the melioration of soils. The complexes were fractionated as water-dispersable, sodium-dispersable and sodium-plus-rubbing-dispersable. Attempts have also been made to interpret the mechanism of complex formation.

4. Oxidation-reduction processes:

This is one of the most detailed studies in soil physical chemistry in China. The subjects included the different sorts and characteristics of the most frequently encountered redox systems, the interactions among these systems, the redox status of

principal soil types of China, and the effect of oxidation-reduction processes on soil fertility. The present writer, as one who has been participating in this field of study, however, considers that we have just got over the initial stage of looking for the main direction of research, and that there are many theoretical problems remained to be solved.

5. Acid-base equilibria:

Attention has been paid to the soil acidity in relation to exchangeable hydrogen and aluminum as well as to the process of transformation of hydrogen clay to aluminum clay. The nature of acid sulfate soils and the cause of the change of pH in redox processes have also been studied. Based on a large number of pH determinations, a generalized map of pH of surface soils of China has been compiled. Relatively little work was done on soil alkalinity.

6. Electrochemical properties:

The book entitled "Electrochemical Properties of the Soil and Methods for Their Investigation" was published in 1965. Recent progresses in this field includes the extensive application of ion-selective electrodes for soil studies. Attempts have been made for determining the pH and the mean activity of NaCl directly in the field. At a recent symposium sponsored by the Chinese Society of Soil Science, various aspects of electrochemical methods including potentiometry, conductimetry and voltammetry as applied to soil studies have been discussed.

7. Adsorption and exchange of ions:

Attention has been paid to the adsorption and exchange of ions in relation to the nature of the ion and to the characteristics of the soil. It was found that the hydrolytic products of such cations as ammonium, aluminum and manganese were strongly adsorbed by some types of soils. The large amount of ferric oxides in red soils plays an outstanding role in inducing this abnormal behavior of adsorption. Polyvalent cations such as ferrous iron, aluminum and manganese may compete strongly for the exchange sites with nutrient ions such as potassium or calcium.

8. Energy relationships:

Professor Chu Tsu Hsiang has emphasized the intensity factor of nutrient supply for plants, and has attempted to relate the phosphate potential with the lime potential for evaluating the phosphate availability of soils. Other workers have related the bonding energy of cations to the electric charge on clay surface.

9. Conclusions:

Although progresses were made in the last thirty years, soil physical chemistry has not yet played its role sufficiently in the development of soil science of China due to the limited number of scientists participating in this field of study. On the other hand, there has begun some works peculiar to this country with respect to the selection of objects for study and to the development of methods of study, and it is anticipated that soil physical chemistry reflecting the characteristics of soils of China would make some head-way in the near future.