第 26 卷 第 3 期　　土 壤 学 报　　Vol. 26, No. 3
1989 年 8 月　　ACTA PEDOLOGICA SINICA　　Aug., 1989

我国土壤化学研究工作的回顾(1949—1989)

袁 可 能
(浙 江 农 业 大 学)

摘　　要

虽然我国的土壤化学基础很薄弱，但是四十年来的发展是迅速的。研究工作已触及土壤化学的各个领域，其中以土壤胶体、离子吸附和电化学等方面的研究较为系统和深入。尤其重视土壤肥力的化学。此外，还提供了我国主要土壤类型的化学组成和化学特征，对红壤和水稻土的物理化学性状进行了详细研究。虽然我国土壤化学在各方面取得了不少进步，但面临的生产问题和理论问题，要求土壤化学的研究工作进一步提高。

前　　言

四十年来，土壤化学始终是我国土壤科学中最活跃的分支之一。研究内容几乎遍及土壤化学的各个领域，不仅在土壤胶体、离子交换和电化学等基础理论方面有不少进展，而且在成土过程化学、土壤肥力化学、土壤养分化学、土壤污染化学、土壤分析化学等应用技术方面也有较大的发展。当然，成果很多，不可能在这篇短文中一一列举。好在有些内容另有专文，因此本文只对其中几个专题进行重点回顾。

首先应当指出，我国的土壤科学基础十分薄弱。因此，土壤化学的大量工作首先是摸清我国主要土壤类型的化学组成、基本化学性状及其与肥力的关系。四十年来完成的重要化学资料，如各类土壤的矿物组成、腐殖质成分，土壤 pH 分布图，土壤交换量和盐基饱和度，以及土壤中养分元素，微量元素、污染元素和其他各种化学成分的分布等等，都是编写《中国土壤》一书的重要内容，是我国土壤化学研究成果的组成部分，和土壤化学的理论研究相辅相成，具有同样重要性。此外，分析技术的提高对土壤化学的发展也起了重要的推动作用。四十年来，我国的土壤分析化学有很大进步，对土壤中化学成分的形态区分，以及土壤分析的预处理等方面都进行了不少研究，不仅改进了许多原有方法，而且还创立了一些新方法。大量的近代仪器进入实验室，并在全国范围内建成了若干个现代化的实验中心，使仪器分析方法在很大程度上代替了重量分析和某些容量分析，大大提高了分析效率，有助于土壤化学研究的深入。具体的方法已编入《土壤电化学性质及其研究法》和《土壤农业化学常规分析方法》等书中，本文不再赘述。

土 壤 胶 体

土壤胶体的研究始终是我国土壤化学的核心。四十年来，从土壤胶体的化学组成着手，逐步深入。在粘土矿物方面，李庆逵、熊毅、许冀泉、谢萍若等先后运用化学分析和X衍射图谱等现代技术的研究，已基本上明确了我国各主要土类的粘土矿物组成，提出了7个分区。包括：以水云母为主的西部漠境和半漠境土壤，以水云母和蒙脱石为主的北部和东北的栗钙土和黑钙土，以水云母、蛭石和高岭石为主的黄棕壤，以水云母和蛭石为主的北部褐土和棕壤，以高岭石和水云母为主的红壤，以高岭石为主的中亚热带赤红壤和砖红壤，以及以蛭石和高岭石为主的黄壤等，并且研究了我国境内云母类矿物的演变规律为：从西北漠境土壤的水云母逐渐演变为半干旱草原地带的蒙脱石，然后随着脱钾作用的增强进一步演变为半湿润地区的蛭石，而后在亚热带地区由于脱硅作用而逐渐演变为高岭石和铁铝氧化物。这些研究成果无疑对我国土壤的发生分类及其化学特征提供了重要依据。与旱地土壤相比，水稻土的粘粒部分有较强的脱钾作用和离铁作用，因而有较高的硅铝率和硅铁率。最近，在一些土类中陆续还有新的发现，有助于进一步鉴定土类，这里不再一一枚举。值得注意的是近来在氧化物的结构演变方面取得进展，如陈家坊认为氧化铁的转化过程包括老化和活化两方面，老化了的氧化铁可以在有机质的参与下，通过氧化还原和羟基化等途径而活化，老化过程则相反。活化和老化的交替派生出铁解作用。此外，谢萍若在研究小兴安岭土壤的粘土矿物特性时验证了羟基铝蛭石中夹层的羟基铝聚合物可在一定的介质条件下移出和重新填充等等。这表明在粘土矿物研究方面，从矿物鉴定到矿物的生成演变，从宏观的矿物分布到微观的矿物结构都在积极开展工作。

另一方面，在明确了我国土壤中腐殖质的组成和特性（详见有机质专题）后，60年代开始了有机无机复合胶体的研究。这项研究是以"土肥相融"为基本观点，因此一开始就把复合体的形成、性质和数量直接和土壤的培肥相连系。但是要验证这一观点却困难得多。首先是提取和区分复合体的方法问题。在60年代和70年代，陈家坊、傅积平等先后把分组胶散法、腐殖质结合形态分组法、颗粒大小和比重分组法等介绍到国内，并且作了一些改进如增加 G_0 组；提出复合度的概念作为复合体量的指标等等。但是这些方法过于繁琐费时，不能用于检测大量样品，为此袁可能提出了测定复合体氧化稳定性的方法，可简捷而灵敏地测定复合体的特征和动态变化。第二方面是复合体肥力特征的研究。这方面的研究很多，虽然研究结果表明：矿物质和有机质在复合前后，其表面积、表面电荷、缓冲性等胶体性状，以及对磷酸和铵的吸附固定等均有变化，但是随土壤而异，而且还不能和土壤肥力变化直接连系。侯惠珍、袁可能测定了复合体 G_0，G_1，G_2 组中氨基酸和有机磷化合物的分布，证实 G_2 组中含量虽然比较高，但有效性降低。第三方面是复合体形成机制的研究。早在60年代蒋剑敏等曾在实验室内进行矿物胶体吸附有机胶体的研究。但近期更多的是结合田间情况进行的，如姜岩等研究施用各种有机物料对复合体形成的影响，黄不凡研究绿肥、麦秸还田对复合体组成的影响等等。总的看来，我国的有机矿质复合体研究工作绝大多数是围绕着肥土和瘦土的比较以及田间培肥措施进行的，对于复合体本身的了解不多，而研究方法也不够成熟。所以虽然取得了不少成果，但还不能对复

合体的形成机制及其实际意义作出相应的结论。可喜的是这项研究在国内已日益受到重视，并对复合体本身进行更多的研究，如杨彭年在对石灰性土壤中复合体的研究时，剖析了各组复合体的成分，有助于对复合体的了解。相信今后如在基础研究方面有所前进，有可能在这个领域内形成自己的特色。

离 子 吸 附

离子交换作用是土壤化学的重要内容之一。50 年代初，朱祖祥就研究了各种粘粒矿物在多离子系统中的交换吸附平衡，以及盐基饱和度和陪补离子对交换性阳离子有效度的关系。以后他又研究了土壤的磷酸盐位。但其他工作主要为个别离子的吸附特性研究。如陈家坊在铵的吸附和解吸方面进行了比较系统的研究，提出吸附性铵有易解吸和非解吸性铵两部分，其中易解吸性铵属物理性吸附，其含量和氧化铁及其活化度有关。同样，对于钾的研究重点也在于交换性钾和非交换性钾的平衡关系。这个工作开始于 50 年代，吴志华经过研究提出我国东北地区某些土壤的钾素有很强的自然补给能力，此后李庆逵也认为我国南方的某些红壤有较好的供钾条件。在以后的几十年中，在各种土壤、母质和水分、温度等不同条件下陆续进行不少研究。近年来，李酉开等还利用电超滤技术区分具有不同强度的吸附性钾，但主要目的是在于土壤中非交换性钾的利用，而不在于其吸附性机理。70 年代以后，随着国际上阳离子专性吸附研究的开展，我国也开始重视这项研究。研究对象包括铜、锌、镉等，研究结果明确了氧化铁是产生专性吸附的主要因素，并且指出专性吸附与氧化铁的活化度有显著正相关。

在阴离子吸附方面：磷酸离子吸附是一个长时期的研究课题，但是在过去相当一段时间内过分强调了铁、铝的化学固定作用，这不仅把土壤中磷的农业利用降低到几乎是无足轻重的程度，而且也在一段时间内忽视了磷酸离子的吸附研究。进入 70 年代以后，配位体交换理论引入我国，使这一课题重新有了生机。到目前为止，大多数的研究结果认为：除了含碳酸钙量较高的土壤外，磷酸离子的等温吸附基本上符合 Langmuir 或 Freundlich 吸附公式，这样重新认识了磷在土壤中的反应机理，并且也重新评价了土壤中磷在农业上的利用价值，即使吸附力很强的红壤，其吸附的磷也可在一定条件下部分解吸。有关磷酸离子解吸的研究也正在展开，何振立在有机阴离子释出磷的机理方面取得了进展，认为主要是配位体交换，而络合溶解是次要的。除磷酸根外，也注意到其他阴离子，如氟离子、硫酸根、砷酸根、铬酸根等阴离子的吸附，其吸附机理大多涉及配位体交换，并和氧化铁含量及其活化度有关。

广泛地应用吸附等温方法研究吸附机理是近 10 多年来我国土壤化学研究中的一个特点，其中较多的是磷酸根，其次是各种阴离子，也用于研究某些阳离子和重金属离子如镉和锌，研究的目的一方面是探讨各种离子在不同土壤中的吸附过程是否和常见的吸附等温式（Langmuir，Frendlich，Temkin）吻合，同时还企图通过方程式中的一些常数反映土壤对离子的吸附强度和最大吸附量。近年来还开始应用动力学方法和能量关系研究离子的吸附和解吸机理，这表明我国在离子吸附方面的工作已经逐步走上物理化学的研究轨道。在运用吸附等温方程进行研究时还注意联系实际，试图把最大吸附量、缓冲容量

和解吸量等作为土壤保肥和供肥的指标，这是我国研究中的一个特点。

土壤电化学

土壤电化学的研究在我国是一个比较突出的部分。实际上，我国电化学的研究范围是比较广的，涉及表面电荷性质、离子与胶粒的相互作用、离子迁移、络合作用、氧化还原、酸碱平衡等一系列"以土壤的表面电荷为中心的、带电粒子之间的相互作用及其化学表现的科学"(于天仁，1984)。其中较系统的工作包括氧化还原和表面电荷性质两方面，分述如下：

氧化还原过程的研究是和我国广泛存在的水稻土的特性分不开的。这项工作可以回溯到50年代初期，当时把过去以形态(灰斑、锈斑)判断的土壤氧化还原状况，改为以铂电极测定氧化还原电位。尽管由于测定方法不够完善，测出的Eh值只有相对意义，但毕竟还是得出了许多影响氧化还原过程的因素以及相应的Eh指标。于天仁、刘志光等在研究了我国水稻土的氧化还原电位后，认为其特点是变异范围很广，可从负200、300毫伏到正600，700毫伏，几乎包括生物界的整个变异范围。而且在同一土层中，氧化还原状况的微域差异也很明显，氧化还原电位可以相差多达数百毫伏。当然，剖面各层次的差异更大，且明显受灌水和地下水位的影响。它们还证明水稻根区的Eh值明显高于株间而不同于旱地作物。在60年代初，这项研究转入了对还原物质的区分，例如刘志光应用电化学方法把有机还原物质分为五组，保学明等则对亚铁和亚锰的形态和变化作了系统的研究。这些成果大大充实了水稻土的物理化学特性。当然，在氧化还原体系及其与氧化还原电位之间的数量关系，旱地土壤的氧化还原过程的机理和意义等方面，还有很多工作需要进一步去做。

关于表面电荷的研究，张效年、蒋剑敏等在60年代初测定了几种红壤的负电荷和正电荷量及其与pH的关系，同时还测定了比表面，电荷密度和等电点，并指出红壤的等电点pH约为4.7，但除去腐殖质后升高，而去除氧化铁后则降低。近几年来，在我国也兴起了以测定土壤电荷零点(EPC)为中心的可变电荷土壤表面性质的研究，并测出了我国几种土壤的电荷零点，南方红壤约在pH3.0—4.0之间，黄棕壤和石灰性土壤约在pH2.0—3.0之间。同时还研究得出：磷酸根、硅酸根和硫酸根的存在使砖红壤的电荷零点降低，而少量的钙离子存在则使电荷零点有所升高。这些成果基本上和国外一致。但我国的研究者更重视把表面电荷性质与离子的吸附和解吸连系起来，认为钾、钙、镁等离子的吸附强度和解离与土壤表面电荷性质的关系非常密切。如王敬华证实在可变电荷土壤中，由于电荷变化所产生的影响较之吸附饱和度更大。而另一些研究者则认为氧化物表面羟基的释放与阴离子的吸附有密切关系。

与以上两者相比，则在离子扩散、电导等方面进行的研究工作就少得多了。在络合物化学方面，朱燕婉和陆长青测定了13种腐殖酸与锌的络合物稳定常数为3.5—7.8之间(pH5.5)，保学明和于天仁测定了不同有机物料分解产物与亚铁和锰的络合物稳定常数分别为2.5—5.2和1.2—4.0，可以认为有了良好的开端。但是对于土壤的另一项重要化学性质——酸碱平衡，研究工作却很少。迄今为止，绝大多数工作都是围绕着酸、碱土壤

的治理和开发利用进行的，而对于酸、碱土壤的形成机理的研究却没有得到应有的重视。几十年来，除了在氢铝转化和酸性硫酸盐土中硫的致酸作用等方面有少量研究成果外，很少看到有一定理论意义的论文，以致在改土过程中所出现的碱化问题和一些土壤的酸化问题，在理论上和实践上都难以有效解决，和国外的差距也正在扩大，值得引起注意。

此外，在电化学的研究中，我国的一些研究者重视发展新的电化学研究方法，研制了一些进行电化学研究的设备，尤其重视在田间的原位测定方法。如适用于田间原位测定的 pH 和 Eh 电极，测定电导用的微电极，以及原位测定土壤电导的直流四极法，原位测定还原物质的固体电极伏安法等等。这些方法和仪器的研制，为原位测定土壤的某些电化学性质创造了条件。季国亮和于天仁在应用选择电极进行电化学测定时，发现由于悬液效应所产生的液接电位比以往认识的复杂和严重得多，这对土壤化学研究中合理使用选择电极，以及进一步研究土壤胶体的电化学特性都有重要意义。

总　　结

综观四十年来我国土壤化学的发展，从一个基础薄弱的起点，逐步建立为一个具有较高水平的研究网，工作范围遍及各个领域，就全国范围而言，已能从事土壤化学的各种尖端研究课题，在电化学等一些领域已接近世界上的先进水平，并具有自己的特色。近年来还编写了许多土壤化学专著，如《土壤胶体》、《土壤电化学性质及其研究法》、《水稻土物理化学》、《植物营养元素的土壤化学》以及《中国土壤》一书中的有关部分，这些专著概括了四十年来的研究成果，标志着我国土壤化学正进入一个新阶段。最近还有一批青年科学家在国外合作进行土壤化学研究，取得了具有国际先进水平的成果，为我国未来的土壤化学发展增添了后劲。

尽管如此，但从总体上看和世界先进水平还有相当距离，这主要是因为大量的土壤化学工作者从事应用技术工作，而研究基础理论的人数不多，而且课题分散，缺乏连续性，不能形成体系。这在很大程度上影响我国土壤化学理论水平的提高，目前迫切需要在全国范围内有计划地组织人力物力，选择重大课题进行系统深入的研究，以进一步提高我国的土壤化学水平。这不仅是土壤科学的需要，对解决当前农业生产上和环境科学中提出的许多新问题也是很重要的。

参　考　文　献

[1] 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 7 卷 1 期，1—18 页。
[2] 熊　毅、朱祖祥主编，1963：土壤物理化学专题综述。科学出版社。
[3] 于天仁，1979：我国土壤物理化学的发展。土壤学报，第16卷 3 期，203—209 页。
[4] 袁可能，1981：植物营养元素土壤化学的若干进展。土壤学进展，第 3 期，1—9 页。
[5] 于天仁、袁可能、李学垣，1986：近年来土壤化学发展中的一些问题。干旱区研究，第 3 期，17—28 页

REVIEW OF SOIL CHEMISTRY RESEARCHES IN CHINA (1949—1989)

Yuan Keneng
(Zhejiang Agricultural University)

Summary

Although the foundation of soil chemistry is weak in the country, it developed rapidly in last fourty years. The researches covered almost all of the important areas in soil chemistry, but concentrated on soil colloid, ion adsorption and electrochemistry. More attention has been given to the chemistry of soil fertility. The chemical composition and physicochemical characteristics of the major soil types were provided by soil chemists, especially for red earths and paddy soils. However, further progress of soil chemistry is needed for great challenges exist in agriculture production and theoretical problems of soils science in China.