

国外土壤学发展概况(2)

——关于土壤胶体表面

中国科学院南京土壤研究所

图书情报研究室编印

1983年8月

国外土壤学发展概况(2)

——关于土壤胶体表面

编译者说明

国际土壤学会第11届代表大会(加拿大埃德蒙顿, 1978年6月)建议成立“土壤胶体表面本质与特性”工作组(ISSS Working Group on the Nature and Properties of Soil Colloid Surfaces)。1978年10月在比利时 Louvain-La-Neuve 召开了一次会议(有12位科学家参加), 会上就土壤胶体本质, 利用模型系统之研究, 参比样品, 土壤和植物关系等方面进行了讨论; 提出了若干应予特别考虑的问题; 并分工撰写文章评述有关知识现状。有六篇文章于1979年提出, 并在有关人员中间交流。1981年9月在比利时又召开过一次会议, 除讨论加强土壤胶体表面研究协作外, 会议认为有必要发表这六篇文章以提醒科学界重视这一研究领域。

最近国际土壤学会第II学术委员会(土壤化学)主席 M. H. B. Hayes, 在就多学科协作问题致该学会秘书长的一封信中, 也谈到这六篇文章的意义。他指出: “从事土壤科学的每一个人都很清楚, 土壤结构退化招致的危险, 显然比矿物燃料耗竭要大得多。但是这一问题尚未得到官方和民间各界人士普遍之理解”。“大家知道, 我们关于土壤团聚体的知识, 按照分子水平要求还相差很远。作为肥力储蓄库的土壤胶体, 其组成, 结构, 和表面特性的知识是

详细了解土壤团聚体的必要前提。”

的确，在土壤中水，养分，各种游离的有机和无机离子和分子，肥料及其他加外物质（如改良剂，农药，重金属，大气散落物等），微生物及其代谢产物，以及植物根系等都集中于土壤胶体表面。在这里进行着各种各样的物理学，化学，和生物化学过程。这里是土壤中最为活跃的领域。但是我们对于这一领域知识却一直存在着很多薄弱和空白之处，这往往限制我们合理利用和管理土壤。

大家知道，热带土壤问题已经变得非常严峻和紧迫。在哥伦比亚每年冲走的表土有4亿吨，埃塞俄比亚每年为10亿吨，印度每年为60亿吨。土地开垦以后肥力很快下降到不能种植的程度，土温增加了20—30℃，土壤普遍发生不可逆硬化现象。土壤缺乏蓄水能力，大雨过后几天作物就可能出现旱象。热带森林在迅速消失。脆弱的热带生态系在遭到不可逆转的破坏。热带正在发生的一切可能给全球环境质量带来难以预料的后果。之所以出现这些问题，归根结底，是由于我们对于这些土壤的基本特性缺乏了解，还未学会管理这些土壤，以建立持久的农业生产。

土壤资源正在承受越来越沉重的人口压力。一些农业科学家认为，世界粮食增产和人口增长的竞赛已经达到了转折点。我们正在接近现代化农业技术所能达到的粮食产量极限。今后农业产量的上升将会是十分缓慢的，而投入农业的生产成本会越来越高。美国农业生产从1950年到1970年平均年增长2.3%；根据美国农业部预计，从1980年到2030年50年间，既是政府对于农业教育，研究和推广的投资仍保持过去的增长速度，农业生产增长速度也只能达到1%左右。现在关于农业生产水平停滞的告诫太多了，这是对

种学家。特别是土壤科学家的挑战。Cooke(1979)在评述这些挑战时谈到,“我很担心,当我们接受邀请同作物学家共同为避免发生新的农业生产停滞而合作共事的时候,我们将会发现关于影响根系健康发育,水肥有效供应的土壤因素,目前我们知识太少了”。

最近二十多年间,随着基础科学和技术发展,土壤科学在土壤肥力,发生和分类,利用和改良,土壤保持,以及在提高水肥投资效益,大量外加物质进入土壤系统条件下的土壤环境保持和管理,集约农业制度下的土壤肥力保持,防治土壤结构退化,沙漠化,盐渍化等许多方面都取得巨大进展。但是当人们寻求土壤基本性质做为进一步发展基础的时候,却发现这方面的知识有许多不足之处。土壤物理学家,土壤化学家,土壤生物学家和生物化学家,的确一直在艰苦的工作,但是未来任务仍将是十分艰巨的。根据Cooke(1979)分析,现在看来容易做的事已经做过了,剩下的有关限制产量的因素,要么尚未查明,要么尚未学会管理;我们遇到的系统多半是没有明确边界的系统,我们研究的物质是非均质的,而且在不断变化;作用物质和生成物质混存在一起,其中物理学,化学,和生物化学过程很难分开进行研究。我们的问题太复杂了。我们前进一步所遇到的困难,显然比“纯”物理学,“纯”化学还要大得多。但是我们还得必须为改善土壤环境,提高生产提供需要的基础资料。

鉴于以上所述,尽管这六篇评述土壤胶体表面本质与特性知识的文章(原载:ISSS Bull. No. 60, 1981),在内容和形式上以及提出的问题都还有许多值得商榷的地方,但是我们同样为了促进人们重视这一研究领域之重要意义,现将全部译出(第1, 6篇

略有删节)。编译者水平有限,时间匆促,译文谬误之处在所难免,仅供参考。

目 录

1. 土壤矿质胶体 (A. J. Herbillon, P. Cloos)
2. 氧化物对于土壤表面特性的重要性和合成氧化物做为研究土壤氧化物模型的实用性 (U. Schwertmann, R. M. Taylor)
 - 2.1 导言
 - 2.2 知识现状与空白
 - a. 概述
 - b. 形态, 结晶度, 和结晶化学
 - c. 表面性质
 - d. 形成
 - e. 氧化物同土壤其他固相成分的相互作用
 - 2.3 研究土壤氧化物的现代方法
 - 2.4 模型物质的应用
 - 2.5 参考文献
3. 有机胶体和有机一无机胶体缔合作用 (M. H. BaYes, R. S. Swift)
 - 3.1 导言
 - 3.2 腐殖质和多糖的结构
 - 3.3 土壤有机和无机胶体间的缔合作用

3.4 我们的知识空白

- a. 土壤有机胶体结构
- b. 有机—无机复合体的本质
- c. 不同粒级结合的有机质数量
- d. 不同粒级结合的有机质组成
- e. 有机—无机复合胶体的形成, 采用化学和物理化学方法研究束缚机理
- f. 微生物对于土壤胶体表面之影响

3.5 结论与建议

3.6 参考文献

4 土壤胶体粒间力的研究 (R. Prost, J. Rausell-Colom)

4.1 引言

4.2 土壤团聚体

- a. 无任何粘合剂情况下的团聚作用
- b. 氧化物存在条件下的团聚作用
- c. 有机质存在条件下的团聚作用
- d. 水存在条件下的团聚作用

4.3 粘粒胶体的团聚与分散

4.4 结论

4.5 参考文献

5 土壤胶体表面的微生物活性 (R. G. Burns)

5.1 引言

5.2 土壤微环境

5.3 土壤表面对微生物生长的影响

5.4 胶体表面的胞外酶和底物

5.5 微生物生存的微环境

5.6 土壤胶体—微生物相互作用对土壤物理性质的影响

5.7 需要研究的领域

5.8 结论

5.9 参考文献

6. 土壤固相和液相之间的相互作用 (G. H. Bolt, M. G. M. Bruggenwert)

6.1 引言

6.2 土壤化学模型类型及应用

6.3 土壤化学模型组成部分

a. 固相成分本性

b. 固相吸附特性

c. 在液相移动条件下固相和液相间的相互作用

6.4 结论

1. 土壤矿质胶体

A. J. Herbillon, P. Cloos

(比利时卢万大学)

粘土矿物学之发展深受像物理学和物理化学之类精密学科之影响，使之成了一门具有过份严苛特征的学科。粘土矿物学家往往在选取研究标本时重视其纯粹性而忽视其代表性，导致他们所确立的粘土矿物结构和结晶化学之间，以及它们同表面特性之间的关系只适用于这类“展览性标本”。在这种情况下，矿物学鉴定的结果只是在特定的外界条件下，对于被鉴定矿物的性质才具有良好的预见性。相比之下，对于土壤中的粘土矿物来说，这种预见性就变得毫无根据了。例如，在一种土壤中的蒙脱石鉴定结果并不自然意味着这种土壤一定具有膨胀性；同样，土壤中含伊利石的鉴定结果也不能说明这种土壤中含钾量及有效性如何。

粘土矿物学在应用于土壤科学的过程中，它的发展受到人们另外一些关心问题的影响。土壤学家向粘土矿物学家提出的问题主要是，关于不同土壤中存在各种矿物类型的原因。他们感兴趣的是产生一定粘土矿物组合的成土因素与过程，而很少关心粘土矿物如何影响和支配各种土壤过程。

目前由于来自实用方面理所当然的压力，“客观的”土壤分类制逐渐领先于老的“发生学”分类制。因此土壤粘土矿物学家正面临着如何使自己的研究结果具有更良好预见性的挑战。

由以上所述清楚看出，沿着土壤矿物学组成和土壤性质这两条

互相补充的途径进行研究是很需要的。第一条途径是利用粘土矿物学家已经确定的纯粹的标准粘土矿物来鉴定各种土壤粘粒组成。在此之后，第二条途径是研究这些粘土矿物如何相互作用，最后如何影响土壤性质。

土壤矿物学家应该把他们的研究推进到像上述矿物学“模型”研究那样精确的程度。但是，事实上我们提供的土壤矿物学鉴定结果只能是定性的（充其量也只能达到半定量的程度），这样就严厉地限制了土壤矿物学在土壤分类中的应用。譬如说，在以数量化资料为基础的土壤分类制中，这些定性的粘土矿物学结果就形成了一些含混不清的标准。目前许多土壤矿物学结果，特别是当处理大量样品的时候，都是只限于列举研究的样品同教科书中描述的标准之间在结构方面，有时包括化学方面有那些相似之处。这类研究结果既不可能用于评价土壤粘土矿物同“模型”矿物之间存在那些差异，也不可能发现为什么定名相同的类似矿物成分对于某一具体土壤特性，可能存在着不同的含义（例如上述含蒙脱石和伊利石土壤的例子）。

我们的矿物学鉴定结果只达到定性的程度，看来主要原因在于常用的鉴定手续冗长而精度低这一事实。当前还没有一种简单、快速、而精确的鉴定方法。一般需要几种方法同时并用。因此优先研究的重点应该放在土壤粘土矿物的鉴定方法改进方面。特别是应该更多的重视评价土壤粘土矿物同其标样（Standard Counterparts）之间的差别。大家已经知道，既是以粘土矿物学为土壤划分依据的同一土族（family），其粘土矿物乍看起来好像是单一的，其实它们具有很大的变异性。土壤粘土矿物学家应该把这种变异性研

究出来。不仅要调查变异性的原因。而且要知道土壤粘土矿物这种不均匀性对于土壤性质产生的后果。

具有同样重要意义的是，按照第二条途径进行研究时要注意，复合胶体体系（如土壤）的性质根本不等于每种组分特性的总和。但是要了解这种复合体系就必须对全部组分要有彻底地了解，只是提供土壤全量分析结果是很不够的。

微形态研究使我们懂得，在土壤中不同矿物是以各种组合类型存在的。例如，在自然团聚体中粘粒表面的大小和本性，可能远远偏离于根据团聚体各个组成分别研究结果所做的推论。事实上，研究胶体缔合特性往往比研究胶体各组成性质具有更重要的意义。

人们很快清楚了像结晶的和新形成的氧化物（以及碳酸盐）之类物质必定会给硅酸盐粘土矿物的表面和电荷特性带来干扰。许多试验研究结果描述了它们之间相互作用的特性，以及支配这些作用的各种参数。但是，这些试验体系对于自然界混存的土壤团聚体所能表达的程度尚待确定。关于自然界存在的团聚体还很少做详细的研究，而大部分研究是花费在“试管标本”上面。目前的测试手段已经可以原位观察和分析土粒表面组成和特性。我们相信这些研究结果将会冲破“试管标本”的框框。换句话说，现在已经开始进入采用显微镜，微探针等技术直接对田间原状团聚体进行研究的时代。人们可望沿着这条途径解决诸如一种胶体表面被另一种表面覆盖的现象，胶结作用对团聚体稳定度的影响，微孔隙度等这些老大难问题。因为这条新的研究途径所采用的土壤标本（Counterpart）是假设的（hypothetical）而不是人为的（SYnthetic），所以另一重要之点是沿着这条途径有可能突破粘土矿物学家和土壤学

应用领域中的科学家之间存在的障碍，有利于他们相互了解与协作。

2 氧化物对于土壤表面特性的重要性和 合成氧化物做为研究土壤氧化物模型的实用性

U. Schwertmann

(西德慕尼黑大学土壤研究所)

R. M. Taylor

(澳大利亚联邦科学和工业研究组织土壤局)

2.1 引言

Al, Fe, Ti 和 Mn 氧化物和氢氧化物乃为普遍存在的成土矿物。由于它们一般颗粒极小, 比面积很高, 所以对于土壤许多性质具有强烈影响, 其中最重要的包括对土壤团聚体稳定性及土壤对无机和有机离子与分子的保蓄能力所起的作用。这些作用部分基于氧化物和其他土壤成分之间可能产生的相互关系。正是这些关系使氧化物在土壤中的作用变得更为复杂起来, 致使土壤氧化物的研究成为一件十分困难的工作。但是, 由于这种氧化物很容易在接近成土条件下进行室内合成(同硅酸盐粘土矿物比较而言), 所以在研究土壤中氧化物作用时, 这种“模型”(Model)物质有很大用途。关于这一点的主要依据是这些合成的氧化物和土壤中形成的具有极相似的表面积, 结晶度, 和结晶化学。最近几年的合成研究表明, 在越来越接近于各种土壤条件下合成的氧化物矿物的确十分近似于它们的成土矿物。

在以下讨论中作者试想简要说明, 关于成土氧化物研究领域,

特别是在土壤表面特性方面的知识现状，需要填补的空白以及可能有助于填补这些空白的各种模型研究途径。

2.2 知识现状与空白

a. 概述

土壤中普遍存在的金属氧化物有 Al, Fe, Mn 和 Ti 氧化物。虽然在某些土壤中 Ti, Al 和 Mn 氧化物含量较高，但是在大部分土壤中氧化铁是最普遍的成分。在这类简称为氧化物类 (Oxides) 的矿物中，矿物数目很少。大部分的知识集中于 Fe 氧化物方面。所以这里主要利用 Fe 氧化物的资料论证这方面的知识现状。

b. 形态，结晶度，和结晶化学

由于成土氧化物缺乏明确的形态学特征和清晰的 X-射线衍射峰，所以过去许多研究者认为大部分成土氧化物是无定形的。最近利用新的技术（如穆斯堡尔 “Mossbauer” 光谱法和微差 (Differential) X-射线衍射法；Schulze, 1981）已经确切证实土壤中形成的氧化物虽然并非都是无定形的，但是它们大部分结晶度的确很低，无明确结晶形态。只是在最近才鉴定出来结晶不良的 Fe 氧化物有两种形态：ferrihydrite（译名暂定水铁矿）和 ferroxhyte（译名待定）。自从 Chukhrov 等人（1973）做过描述和定名之后，人们在许多地方相续发现它们的存在（Schwertmann and Fischer, 1973; Carlson and Schwertmann, 1981 a, b）。水铁矿是由直径为 2—8

毫微米 (nm) 球形颗粒组成的, 表面积很高, 为 $250-500 \text{ 米}^2 \text{克}^{-1}$ 之间。

常见的 Fe 氧化物针铁矿 (goethite) 和赤铁矿 (hematite) 通常也是由很小的晶粒组成的, 表面积也很高, 但是比水铁矿要低些。三水铝矿 (Gibbsite) 一般结晶度较高。目前还不能肯定土壤中是否存在类似于水铁矿性质的 Al 氧化物, 它很可能存在于风化强度很高的幼年土中。Wada 等人 (1976) 在这种土壤中检查出一种具有类似性质的化合物, 它很可能是 Al/Si 率很高的类似水铝英石 (allophane) 化合物。在 Ti 氧化物中的锐钛矿 (anatase) (Hutton, 1977); 在 Mn 氧化物中的 (birnessite 译名待定) (Mackenzie, 1977), 似乎是土壤中最常见的形态。两者都是由很小的晶粒组成的。关于结晶度像水铁矿这样不良的 Mn 化合物, Chukhrov (1979) 曾做过描述并定名为 Vernadite (译名待定)。

人工合成试验结果认为, 很可能各种土壤成分, 特别是土壤溶液中的成分会干扰晶核形成和晶粒增长, 因而影响了晶粒大小, 形态和排列。土壤溶液成分很可能是导致 Fe 氧化物的结晶化学复合的原因, 使之类似于硅酸盐粘土矿物那样复合的程度。由于 Al 常常存在于土壤溶液中, 它可能进入 Fe 氧化物的晶格取代了 Fe。事实上在土壤中 Al 取代 Fe 的现象确是很常见的。这种 Al 置换的程度同土壤中 Al 的有效性 (availability) 有关。因此这种置换现象可以做为成土环境的反映 (Fitzpatrick and Schwerdtmann, 1982)。很可能其他元素也会进入 Fe 氧化物结构, 如 Si (Murad, 1979), Ti (Fitzpatrick 等人, 1978),

以及 Mn。最近试验结果表明 (Golden, 1978), Al 取代 Fe 使氧化物结晶形态发生变化, 从而改变了 Fe 氧化物的表面积, 同时也改变了表面官能团的特性, 以及它们吸持磷酸盐的作用, 而且使土壤环境的溶解和还原性质也发生了变化。所以关于土壤中氧化物结晶化学, 以及支配产生同晶置换程度和类型的土壤环境条件, 都还有许多问题需要进行详细研究。

可以解释某些水成底层土壤是兰绿色的一类 Fe 氧化物称为绿锈 (Green rusts), 其中包括带有各种阴离子的 Fe (II, III) 羟基盐 (hydroxy salts)。这种盐类也可能存在 Al 置换 Fe (III) 的现象 (Taylor, 1980)。土壤渍水后所观察到的磷酸盐吸附作用增加, 很可能同这类化合物有关 (Willett, 1978)。

c. 表面性质

氧化物通常为带恒定表面电势的胶体。它们之所以具有 pH 因变电荷特性, 是由于质子或羟离子 (决定电势离子) 的吸附或解吸引起的。

氧化物表面暴露于水中, 这种情况适用于大部分土壤。这时人们可以设想无论是纯无水氧化物 (如 Fe_2O_3), 纯氢氧化物 (如 $\text{Al}(\text{OH})_3$), 或者含氧氢氧化物 (如 FeOOH), 为了满足价性平衡而表面产生羟基化。如针铁矿表面有单层、双层和三层配位的 OH 基, 它们的相对比例不同晶面而变化 (Cornell 等人, 1976)。就表面活度来说, 配位程度似乎影响针铁矿表面同专性吸附离子 (如磷酸盐), 或者同质子的反应能力。对于这两者的反应, 单层配位的 OH 基的活性比双层或三层配位 OH 基要强。所以表面官能团类

型和相对比例都会影响氧化物性质，进而影响各种土壤的性质。表面官能团决定于结晶大小和形态，也可能决定于同晶置换的类型和程度。迄今关于土壤中 Fe 氧化物的官能团的类型和数量还很少了解。

根据 V. Schuylenborgh (1954) 早期研究，天然 Fe 氧化物的电荷零点 pH 比纯合成 Fe 氧化物要低。这些研究结果直到最近重新受到人们重视。有人指出，对于水铁矿来说，电荷零点 pH 下降的原因是由于水铁矿吸附了硅酸盐而引起的 (Schwertmann, 未发表资料)。

在这方面很实际，很重要的一点是氧化物表面对养分和环境污染物的吸持作用。磷酸盐和硅酸盐同氧化物表面上的 Al 和 Fe 原子形成配位络合物 (Parfitt 等人, 1975)，引起了氧化物表面电荷的改变。Pb 和 Co 同 Mn 氧化物表面产生反应 (Mackenzie, 1972)，砷酸盐同氧化物表面的 Fe 和 Al 产生反应 (Hildebrand and Blum, 1974; Oscarson et al. 1981)。本文所附的参考文献中有许多是有关合成氧化物表面对离子吸附方面的文献，其中包括 Taylor 和 Schwertmann (1977)，及 Parfitt (1978) 两篇综述文章。

土壤中氧化物表面活性可能随时间而改变。因为有许多土壤成分阻碍晶粒增长，有部分氧化物可能遭到频繁的溶解—再沉淀过程，所以晶粒增长和结构排列过程是十分缓慢的。在水成土中电子传递可能借助 Fe 和 Mn 氧化物完成，质子传递可能是由 Al 氧化物完成。在水成土中一部分 Fe 氧化物可能是以水铁矿形态存在。关于各种 Fe 和 Mn 氧化物被嫌气微生物还原的速度，现在还毫无所知。

d. 形成

氧化物的特性（如针铁矿晶胞参数）同它们的形成方式有关。某些氧化物的出现与否，明显地反映着成土条件的差别。在一种土壤中有赤铁矿出现（红壤），或者只有针铁矿出现（黄棕壤），决定于构成土壤气候的许多时间和空间因素。纤铁矿（lepidocrocite）的出现以及它同针铁矿伴生，也反映着这些氧化物形成地方的土壤中存在某些微环境条件的差异。根据在两种常见Mn氧化物中Li/Ca的分配，Mn氧化物的类型也可能反映土壤pH条件的差别（Taylor et al. 1964）。关于Al的置换现象说明某些成土环境的意义，在本文前面已经谈过了。

虽然关于不同氧化物形成方式的主要兴趣在于土壤发生学，但是它们的形成方式影响它们的表面积和特性，所以应该更深入的了解。结合大量合成研究所做的田间观察，已获得有关Fe氧化物形成机理方面大量资料（Schwertmann and Taylor, 1977）。但是关于Al氧化物，特别是三种 $Al(OH)_3$ 聚合物，以及在风化强度很高的幼年土中存在的“无定形”物质，还很缺乏这些方面的资料。关于Mn和Ti氧化物形成的知识则更少了。关于Mn氧化物的形成，很可能最重要的一步是 Mn^{2+} 氧化，在很多情况下它是微生物学过程（Wada et al. 1978）。各种Mn氧化物的形成条件还不清楚，但是人们相信纯的 MnO_2 （软锰矿）只是在外来阳离子缺乏条件下才会形成。这一点正如外来离子存在可能引起假勃姆石（pseudo-boehmite）的形成而不是三水铝矿的情况一样。关于Ti的最近合成和土壤研究表明，Ti可能是由原生矿物释放出来的，以结晶不良的锐钛矿或者以Fe—Ti混合氧化物（如假金红