

# 土壤胶体

第一册

土壤胶体的物质基础

熊毅等编著

科学出版社

# 土壤胶体

第一册

## 土壤胶体的物质基础

熊毅等编著

科学出版社

1983

## 内 容 简 介

本书分四章。第一章讨论层状硅酸盐的晶体结构，并介绍几种主要粘粒层状硅酸盐的组成、结构、形成和特征。第二章介绍氧化物研究概况，讨论氧化物中存在的几种关系，分别介绍了铁、锰、铝、钛、硅氧化物和水铝英石以及它们的功能。第三章讨论土壤有机质中碳水化合物的含量、组成、性质和来源，以及腐殖酸的组成和特征。第四章讨论土壤中粘粒与有机质的相互作用，有机无机复合体的性质及其与土壤性质的关系，并阐述了复合机理。

本书可供从事农业科学工作者，特别是土壤科学、环境科学的科技人员参考，也可作为高等农业院校有关专业师生的参考书。

## 土 壤 胶 体

### 第 一 册

### 土壤胶体的物质基础

熊 毅 等 编 著  
责任编辑 陈培林

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1983年10月第 一 版 开本：787×1092 1/32  
1983年10月第一次印刷 印张：14 1/4  
印数：0001—3,850 字数：320,000

统一书号：13031·2380

本社书号：3256·13—12

定 价： 2.20 元

## 序 言

土壤胶体是土壤中最细小而最活泼的部分。土壤中的胶体犹如生物学中的细胞，十分重要。假如土壤颗粒都象卵石或砂子那么大，而没有胶体颗粒，土壤性质就不会这样复杂。所以，在土壤学中土壤胶体的研究是极其重要的。

土壤胶体(即土壤胶体颗粒)中有两种不同类型的胶体,即无机胶体(或矿质胶体)和有机胶体(或腐殖质胶体)。这两种胶体经常是用各种力紧密缔合及结持的。所以,土壤中实际存在的胶体是有机无机复合胶体或有机矿质复合胶体,有机粘粒复合胶体。当然,矿质胶体和有机胶体也可分别单独存在。

土壤无机胶体即土壤粘粒,包含土壤母质中矿物的残屑和矿物的风化产物,主要由粘粒硅酸盐和粘粒氧化物所组成。粘粒层状硅酸盐有水云母、蒙脱、蛭石、高岭和间层矿物、夹层矿物等,粘粒氧化物有水铝英石和铁、锰、铝、硅、钛等氧化物及其水合物。

有机胶体是由新鲜的或分解的动植物残体和微生物遗体所组成,主要有腐殖质、木质素、蛋白质、纤维素、树脂和其他复杂化合物。一般来说,绿色植物物质主要含碳水化合物约60% (其中糖和淀粉1—5%,半纤维素10—30%,纤维素20—50%),其次是木质素约25%,蛋白质约10% (其中水溶性和粗蛋白质1—5%),最少是脂肪、蜡质和丹宁,只5%。糖、淀粉和简单的蛋白质最易分解,其次是粗蛋白质,再其次是半纤维素和纤维素,最难分解的是木质素。

有机质分解过程中,在土壤中留下两种主要有机化合物,

一种是抗分解的化合物,如油、脂肪、蜡和木质素等,另一种是新的化合物,如多糖和多糖醛酸盐。

腐殖质是一种复杂化合物的混合物,而不是简单的物质。这些化合物既是动植物组织中难于分解的物质,又是微生物组织中的合成化合物,它是棕色或暗色无定形的复杂的和难于分解的胶体混合物。

早期认为土壤胶体与原生矿物没有什么差异,只是大小不同。但是这样的概念不能解释土壤胶体部份的复杂性和活泼性,因此曾有一度认为土壤胶体中主要含有沸石。van Bemmelen (1910)认为土壤胶体是动植物遗体、腐殖质、胶体氧化铁、胶体硅酸盐和非晶质沸石性硅酸盐所组成,并倡用“硅酸盐 A”“硅酸盐 B”两个名词,这在近代的土壤胶体研究中虽已失去其重要意义,但当时就初步区分出无定形凝胶与晶体粘土矿物,无疑地在土壤胶体研究中起了极其重要的作用。

二十年代末,吸收性复合体的概念十分盛行, Gedroiz (1929)认为土壤胶体的组成变化不定,并具有吸附各种离子的特性,这对以后土壤粘粒的胶体研究奠定了基础。

三十年代,由于X射线衍射技术的应用,证明土壤粘粒中主要含有晶体结构的粘土矿物。因而在土壤胶体研究中建立了粘土矿物概念,这样的概念延续三十多年,孤立地认为土壤胶体的重要性质都取决于粘土矿物,而忽视无定形的凝胶。关于铁铝水合氧化物的研究,虽开始很早,但直到五十年代后期,土壤胶体中的氧化物才受到重视。

近年来对土壤胶体有了新的认识。土壤胶体(或土壤胶粒)含有层状硅酸盐(即粘土矿物),组分不定的凝胶类硅酸盐和氧化物,以及与铁铝相结合或不结合的腐殖物质。层状硅酸盐是土壤粘粒的主要物质,而凝胶硅酸盐,氧化物和腐殖质将通过物理或化学的方法与硅酸盐的表面相联结,并将硅酸盐

团聚起来。这就是土壤胶体的“有机无机复合体”或“表面复合体”的新概念。

事实如此,要认真认识土壤胶体,必须研究土壤有机无机复合胶体。洗净的无机胶体和碱溶的有机胶体都不能代表真正的土壤胶体。土壤胶体中有机和无机胶体相互复合或混合是客观存在的现实,只有研究土壤有机无机复合胶体,才能了解存在于土壤中的真实胶体情况,阐明土壤中复杂的理化性质。我们从“土肥相融”的群众经验总结中,更深刻体会研究土壤有机无机复合体的重要性。但是,研究有机无机复合胶体决不排斥或轻视单独研究无机胶体或有机胶体的重要性。要弄清有机无机复合胶体的组成和性质也有必要单独地进行层状硅酸盐、氧化物和有机质的研究。只有把无机胶体、有机胶体和有机无机复合胶体联系起来共同研究,才能透解土壤胶体的本质和本性。当然,有机无机复合的研究目前还缺少方法,困难甚多。但如能由天然土壤和培肥土壤中提出胶体或用人工合成有机无机复合体,分别比较其无机胶体、有机胶体和有机无机复合体的性质或可窥测端倪。再如通过不同类型土壤的大量研究可能会归纳出一些规律性来,从而有可能应用有机无机复合体的性质阐明一些土壤物理或化学特性,有助于解决土壤肥力和土壤发生分类的问题。

因此,拟分别编写“土壤胶体的物质基础”、“土壤胶体的研究方法”与“土壤胶体的性质”等书。中国科学院南京土壤研究所设有物理化学研究室和生物化学研究室,分别研究土壤无机胶体、有机胶体和有机无机复合胶体。我相信通过这本书的编写会促进土壤胶体研究工作的进展,同时土壤胶体的研究成果又会逐步丰富这本书的内容,使其日臻完善。工作之始,愿为之序。

熊毅

1981.6

• xiii •

# 目 录

序言 .....	(xi)
第一章 粘粒层状硅酸盐 .....	许冀泉 熊 毅(1)
一、硅酸盐和层状硅酸盐 .....	(1)
二、层状硅酸盐的晶体结构 .....	(3)
(一) 基本晶片 .....	(3)
(二) 晶片的结合 .....	(5)
(三) 晶体结构的变化 .....	(7)
三、粘粒层状硅酸盐的分类 .....	(15)
四、高岭和蛇纹石 .....	(19)
(一) 高岭 .....	(19)
(二) 蛇纹石和7 Å 绿泥石 .....	(34)
五、云母和水云母 .....	(38)
(一) 云母晶体结构概述 .....	(39)
(二) 粗粒云母 .....	(44)
(三) 水云母 .....	(47)
六、蛭石 .....	(55)
(一) 粗粒蛭石 .....	(55)
(二) 粘粒蛭石 .....	(59)
七、蒙皂石 .....	(62)
(一) 二八面体蒙皂石 .....	(63)
(二) 三八面体蒙皂石 .....	(69)
八、绿泥石 .....	(74)
(一) 绿泥石的晶体结构 .....	(74)
(二) 三八面体绿泥石 .....	(80)

(三) 二八面体绿泥石 .....	(82)
(四) 绿泥石的分布 .....	(85)
九、纤维棒石 .....	(86)
(一) 坡缕编石-凹凸棒石 .....	(87)
(二) 海泡石 .....	(92)
(三) 形成纤维棒石的环境条件 .....	(94)
十、混层矿物 .....	(96)
(一) 规则混层矿物 .....	(97)
(二) 不规则混层矿物 .....	(101)
(三) 混层矿物的形成 .....	(104)
(四) 土壤中的混层矿物 .....	(105)
十一、绿泥石状过渡矿物 .....	(107)
<b>第二章 氧化物</b> .....	陈家坊(132)
一、氧化物粘粒矿物的研究概况 .....	(132)
二、粘粒中氧化物存在状态及其类型 .....	(136)
(一) 粘粒中氧化物存在状态及其与层状粘粒矿物的关 系 .....	(136)
(二) 粘粒部分氧化物与非粘粒部分氧化物的关系 ...	(141)
(三) 氧化物粘粒矿物的分类 .....	(143)
三、氧化铁 .....	(145)
(一) 土壤中氧化铁的形态及其转化条件 .....	(146)
(二) 土壤粘粒中氧化铁含量及其游离度 .....	(155)
(三) 无定形氧化铁和氧化铁的活化度 .....	(164)
(四) 氧化铁在土壤发生上的意义 .....	(169)
四、氧化锰 .....	(174)
(一) 土壤中氧化锰的形态及其转化 .....	(175)
(二) 土壤中锰的富集和含量 .....	(177)
(三) 氧化锰的活度 .....	(180)
五、氧化铝 .....	(184)
(一) 土壤中游离铝的形态及其一般性质 .....	(185)

(二) 土壤中游离铝的形成和转化 .....	(187)
(三) 土壤中活性铝的含量 .....	(192)
(四) 活性铝对土壤酸度和吸附容量的影响 .....	(196)
六、水铝英石类 .....	(198)
(一) 水铝英石的特性 .....	(199)
(二) 水铝英石的形态和转化 .....	(203)
(三) 水铝英石对土壤物理性质的影响 .....	(206)
七、氧化硅及其水合物 .....	(207)
(一) 土壤中蛋白石的形成和积累 .....	(208)
(二) 土壤溶液中的氧化硅及其转化 .....	(210)
(三) 土壤中无定形氧化硅及其作用 .....	(214)
八、氧化钛及其水合物 .....	(218)
(一) 土壤中氧化钛形态及其转化 .....	(218)
(二) 土壤中氧化钛的含量及其富集 .....	(220)
(三) 土壤剖面发生层的氧化钛含量 .....	(222)
九、氧化物的功能 .....	(224)
(一) 氧化物的表面特性 .....	(224)
(二) 氧化物对土壤吸附容量的影响 .....	(228)
(三) 阴离子的吸附过程 .....	(231)
(四) 金属离子的专性吸附及其意义 .....	(237)
(五) 氧化物的接触作用 .....	(246)
<b>第三章 有机质</b> .....	文启孝 彭福泉(276)
一、引言 .....	(276)
二、土壤中碳水化合物 .....	(277)
(一) 碳水化合物的含量和分布 .....	(279)
(二) 碳水化合物的组成和性质 .....	(281)
(三) 碳水化合物的来源和稳定性 .....	(288)
三、腐殖酸 .....	(290)
(一) 腐殖酸的化学组成 .....	(291)
(二) 腐殖酸的分子大小和形状 .....	(305)

<b>第四章 土壤有机无机复合体</b> .....	蒋剑敏 熊毅(326)
一、引言 .....	(326)
二、土壤有机无机复合是客观存在的现实 .....	(329)
(一) 土壤有机无机复合的现象 .....	(329)
(二) 土壤有机无机复合体的数量与类型 .....	(332)
(三) 土壤有机无机复合体的性质 .....	(351)
三、粘粒与有机化合物的相互作用 .....	(355)
(一) 粘粒矿物吸附非腐殖物质的作用 .....	(357)
(二) 粘粒矿物吸附腐殖物质的作用 .....	(379)
四、有机无机复合体的性质及其与土壤性质的关系 .....	(393)
(一) 有机无机复合体的性质 .....	(393)
(二) 有机无机复合体与土壤性质的关系 .....	(398)
五、有机无机复合机理 .....	(409)
(一) 库仑引力 .....	(410)
(二) 范德华引力 .....	(420)

# MATERIAL BASIS OF SOIL COLLOID

Hseung Yi et al.

## Contents

<b>Preface</b> .....	(xi)
<b>Chapter 1. Layer Silicate Minerals of Soil Clay</b>	
<b>Fraction</b> .....	Xu Ji-quan and Hseung Yi (1)
I. Silicate and Layer Silicate Minerals .....	(1)
II. Crystal Structure of Layer Silicates .....	(3)
A. Elementary Sheets .....	(3)
B. Condensation of Sheets .....	(5)
C. Variations in Crystal Structures .....	(7)
a. Isomorphous Replacement .....	(7)
b. Distortion of Crystal Lattice .....	(8)
c. Order-disorder .....	(14)
d. Polytypism .....	(15)
III. The Classification of Layer Silicates .....	(15)
IV. Kaolinite-Serpentine Minerals .....	(19)
A. Kaolinites .....	(19)
B. Serpentine .....	(34)
V. Micas and Hydromicas .....	(38)
A. General Description of Mica Structure .....	(39)
B. Macroscopic Micas .....	(44)
C. Hydromicas .....	(47)
a. Illite .....	(48)
b. Glauconite .....	(52)
c. Celadonite .....	(53)
d. Hydrobiotite .....	(53)
VI. Vermiculite .....	(55)
A. Macroscopic Vermiculite .....	(55)
B. Clay Vermiculite .....	(59)
VII. Smectite .....	(62)

• v •

VIII. Chlorite .....	( 74 )
A. Crystal Structure of Chlorite.....	( 74 )
B. Trioctahedral Chlorite.....	( 80 )
C. Dioctahedral Chlorite .....	( 82 )
D. Distribution .....	( 85 )
IX. Hornite.....	( 86 )
A. Palygorskite-attapulgitite .....	( 87 )
B. Meerschaum-sepiolite .....	( 92 )
C. Environmental Conditions for the Formation of Hornite .....	( 94 )
X. Interstratified Minerals.....	( 96 )
A. Regularly Interstratified Minerals.....	( 97 )
a. Mica/Vermiculite .....	( 98 )
b. Mica/Smectite.....	( 98 )
c. Chlorite/Vermiculite.....	( 99 )
d. Chlorite/Smectite .....	(100)
e. Chlorite/Swelling Chlorite .....	(100)
f. Kaolinite/Smectite.....	(101)
B. Irregularly Interstratified Minerals .....	(101)
a. Mica/Vermiculite .....	(102)
b. Mica/Smectite .....	(102)
c. Mica/Chlorite.....	(102)
d. Chlorite/Vermiculite.....	(102)
e. Chlorite/Smectite .....	(103)
f. Chlorite/Swelling Chlorite .....	(103)
g. Kaolinite/Smectite.....	(103)
C. Formation of Interstratified Minerals .....	(104)
D. Interstratified Minerals in Soils.....	(105)
XI. Intergradient Chlorite-like Minerals .....	(107)

## Chapter 2. Oxides ..... Chen Jia-fang (132)

I. Survey of the Studies on the Oxides in Clay-size Minerals.....	(132)
II. Status and Species of Oxides in Clay.....	(136)
A. Status of Oxides in Clay and Relationship Between Oxides and Layer Silicates .....	(136)
a. Relation and Transformation Between the Crystalline Oxides and Amorphous Oxides.....	(136)
b. Relationship Among the Various Oxides.....	(137)
c. Relationship Between the Oxides and Layer Silicates...	(138)
B. Relationship Between Oxides in Clay Fraction and in Non-clay Fraction.....	(141)

C. Classification of Oxides in Clay Fraction .....	(143)
III. Iron Oxides .....	(145)
A. Forms and Transformation .....	(146)
a. Forms and Their General Properties .....	(146)
b. Transformations and Their Conditions .....	(143)
B. Content of Iron Oxides in Soil Clay .....	(155)
a. Enrichment of Iron Oxides in Clay and Its Mechanisms .....	(155)
b. Content of Iron Oxides in Clay Fraction of Main Soil Groups .....	(157)
c. Free Iron Oxides in Clay and Their Free Degree ...	(158)
C. Amorphous Iron Oxides and Degree of Activation of Iron Oxides.....	(164)
D. Significance of Iron Oxides on Soil Genesis.....	(169)
IV. Manganese Oxides .....	(174)
A. Forms and Transformation.....	(175)
B. Content and Enrichment.....	(177)
C. Activity .....	(180)
V. Aluminium Oxides .....	(184)
A. Forms and General Properties .....	(185)
B. Formation and Transformation in Soils .....	(187)
C. Content of Active Aluminium Oxides in Soils .....	(192)
D. Influence of Active Aluminium Oxides on the Soil Acidity and Adsorption Capacity.....	(196)
VI. Allophane .....	(198)
A. Characteristics .....	(199)
B. Forms and Transformation.....	(203)
C. Influence of Allophane on the Physical Properties of Soils (206)	
VII. Silica and Hydrate .....	(207)
A. Formation and Accumulation of Opal in Soils.....	(208)
B. Silica in Soil Solution and Their Transformation .....	(210)
C. Amorphous Silica and Their Role in Soils .....	(214)
VIII. Titanium Oxides and Their Hydrates.....	(218)
A. Forms and Transformation.....	(218)
B. Content and Enrichment.....	(220)
C. Content in Genetic Horizon of Soil Profile .....	(222)
IX. Function of Oxides.....	(224)
A. Surface Properties of Oxides .....	(224)
B. Influence of Oxides on the Adsorption Capacity of Soil (228)	
C. Adsorption Processes of Anions.....	(231)
a. Positive Adsorption of Anions—Non-specific Adsorp-	

tion .....	(231)
b. Specific Adsorption—Ligand Exchange .....	(232)
D. Specific Adsorption of Metal Ion and Its Significance ...	(237)
a. Specific Adsorption of Metal Ion by Oxides .....	(237)
b. Mechanisms of Specific Adsorption .....	(240)
c. Practical Significance of Specific Adsorption of Oxides.....	(245)
E. Catalysis of Oxides .....	(246)

### **Chapter 3. Organic Matter .....**

..... Wen Qi-xiao and Peng Fu-quan (276)

I. Introduction.....	(276)
II. Carbohydrates.....	(277)
A. Content and Distribution .....	(279)
B. Composition and Properties .....	(281)
a. Monomer Composition of Soil Carbohydrates Identified in Soil Hydrolysates.....	(281)
b. Composition and Properties of Isolated Soil Polysaccharides .....	(285)
C. Origin and Stability.....	(288)
III. Humic Substances .....	(290)
A. Chemical Composition of Humic Substances.....	(291)
a. Elementary Composition .....	(291)
b. Functional Groups.....	(292)
c. Carbohydrates .....	(295)
d. Nitrogen-containing Compounds .....	(296)
e. Fatty Acids .....	(299)
f. Aromatic Compounds .....	(300)
B. Molecular Size and Shape of Humic Substances .....	(305)
a. Molecular Size .....	(305)
b. Shape .....	(308)

### **Chapter 4. Organo-mineral Complexes in Soil ...**

..... Jiang Jian-min and Hseung Yi (326)

I. Introduction.....	(326)
II. Existence of Organo-mineral Complexes in Soil .....	(329)
A. Organo-mineral Complexes Formed in Soil .....	(329)
B. The Quantity and Types of Soil Organo-mineral Complexes.....	(332)
a. Separation .....	(332)
b. Classification .....	(334)

c. Quantity .....	(341)
d. Types .....	(343)
C. The Characteristics of Soil Organo-mineral Complexes ...	(351)
a. Stability .....	(351)
b. Surface Property.....	(354)
III. The Interaction Between Organic Compounds and Clays .....	(355)
A. Adsorption of Non-humic Materials by Clay Minerals ...	(357)
a. Aliphatic Compounds .....	(359)
b. Aromatic Compounds and Heterocyclic Compounds...	(363)
c. Amino Acids and Proteins .....	(366)
d. Sugars .....	(372)
e. Synthetic Polymers.....	(376)
B. Adsorption of Humic material by Clay Minerals.....	(379)
a. Fulvic Acids .....	(379)
b. Humic Acids .....	(383)
IV. The Characteristics of Soil Organo-mineral Complexes and its Effect on the Properties of Soils .....	(393)
A. The Characteristics of Organo-mineral Complexes .....	(393)
a. Organo Cationic-Clay Complexes .....	(394)
b. Organo Anionic-Clay Complexes .....	(396)
c. Polymer- Clay Complexes .....	(397)
B. Effect of Organo-mineral Complexes on the Soil Properties	(398)
a. Effect on Soil Structure .....	(398)
b. Effect on Soil Fertility.....	(403)
c. Effect on Soil Environment and Soil Pollution.....	(405)
V. Bonding Mechanisms in Organo-mineral Complexes .....	(409)
A. Coulombic Attraction .....	(410)
a. Cationic .....	(410)
b. Anionic .....	(416)
c. Ion-dipole and Coordination.....	(417)
B. Van der waals Forces .....	(420)
a. Hydrogen Bonding.....	(421)
b. Covalent Bonding .....	(423)
c. Pi Bonding .....	(424)

# 第一章 粘粒层状硅酸盐

许冀泉 熊 毅

土壤粘粒的主要矿物成分是层状硅酸盐。这类矿物的晶体常呈薄片状、板条状、管状、纤维状微细颗粒，厚度在十分之一到千分之一微米的数量级，长度和宽度一般在几微米以内，结构内部又有剩余负电荷，表面可吸附阳离子和水分，在水中能自行分散成胶体悬浮状态，所以列为土壤无机胶体。粘土的许多特性，如可塑性、粘结性、膨胀性、阳离子交换吸附等，大多产生于这类层状硅酸盐，因此，它们也常叫作粘土矿物。但是，粘粒中除层状硅酸盐外，还有或多或少晶质和非晶质的氧化物和氢氧化物等，而层状硅酸盐也不局限于粘粒粒级，在粉粒、砂粒等较粗粒级中也有分布。

本章只扼要叙述粘粒部分层状硅酸盐的成分、结构、存在状态和演变转化。

## 一、硅酸盐和层状硅酸盐

硅酸盐矿物约占自然界已知矿物种类的 1/3，占岩石圈重量的 80—90%，是最主要的造岩矿物，除个别岩石类型外，其余所有岩石无不以硅酸盐为其主要成分。由岩石风化而成的沉积物和成土母质自然含有大量硅酸盐。

硅酸盐是由硅酸阴离子和各种金属阳离子组成的盐类，其骨干是硅和氧。晶格上的质点装填得愈紧密，晶体的结构

愈稳定。硅酸盐结构中 Si—O 键的离子性和共价性各半，Al—O 键和 Mg—O 键的离子性强于共价性，分别有 63% 和 71% 的离子性，故可大体上把硅酸盐晶格当作离子质点处理。由于氧离子比一般阳离子大，各种阳离子实际上充填在氧离子的间隙中，所以硅酸盐矿物可以看作氧离子的聚集体。

阳离子依离子大小、极化能力和矿物的形成条件，即温度、压力和介质成分等不同而要求有不同数目的氧离子与它配位，这个数目称为配位数。同一种阳离子可以有几种不同的配位数(表 1-1)。介质碱性增强，温度增高，促使配位数降低，如 Al 和 Ti 的配位数在碱性条件下可由 6 降至 4，可以与 Si 一起形成铝硅酸盐或钛硅酸盐。高温形成的矿物中四配位的 Al 较多。压力增强使密度增大，趋向于形成配位数较高的结构。

表 1-1 层状硅酸盐中常见离子的半径及其配位数

离子	半径(Å)	配位数
Si <sup>4+</sup>	0.39	4
Al <sup>3+</sup>	0.51	4,6
Fe <sup>3+</sup>	0.64	4,6
Ti <sup>4+</sup>	0.68	4,6
Mg <sup>2+</sup>	0.66	6,8
Fe <sup>2+</sup>	0.74	6
Na <sup>+</sup>	0.97	6,8
Ca <sup>2+</sup>	0.99	8
K <sup>+</sup>	1.33	8,10,12
O <sup>2-</sup>	1.40	—

在硅酸盐的晶体结构中，硅氧配位四面体 [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> 是最稳定的基本结构单元。硅氧四面体可以呈孤立的岛状形式，也可以通过氧的共用互相联接成其他各种形状：环状、链状、