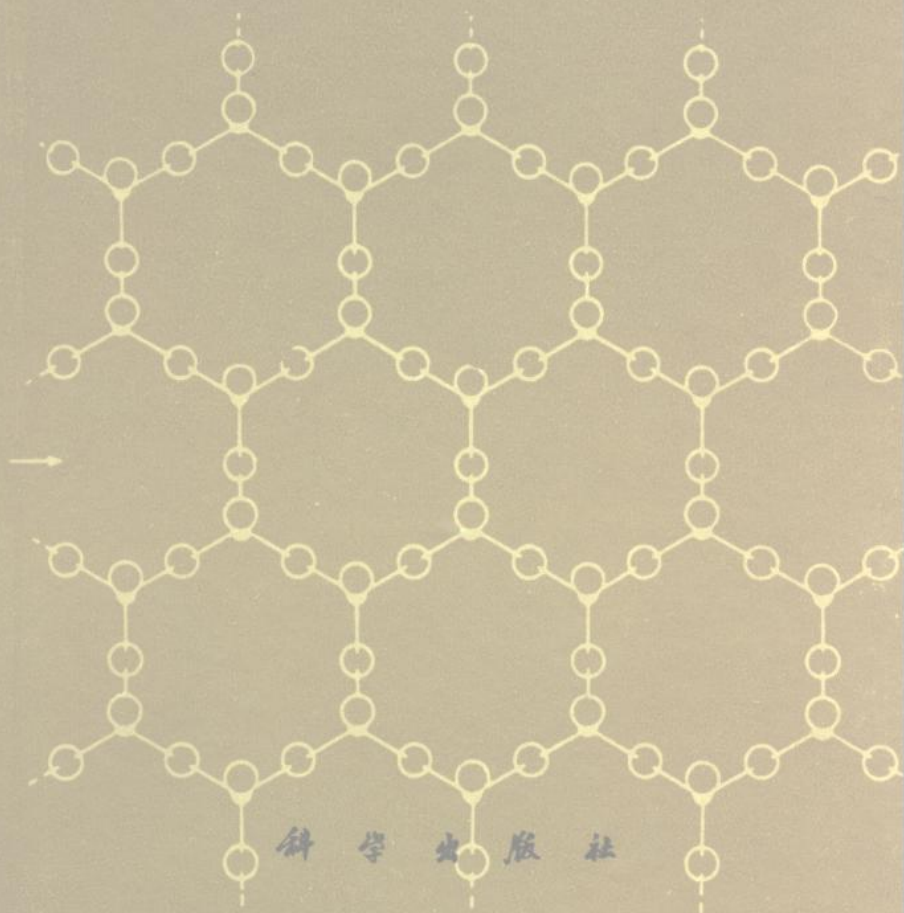


土壤化学选论

徐拔和 著



土壤化学选论

徐拔和 著

科学出版社

354773

内 容 简 介

本书是美国罗格斯大学徐拔和教授在中国科学院南京土壤研究所讲学的报告,经作者大力修改和补充而成。全书共分五章,第一、二两章分述铝、铁氧化物的形态、生成条件和机理,以及表面性质和功能。第三章讨论酸性土壤中磷的吸持和固定,除简述沉淀学说和吸附学说的依据之外,着重论证了这两种学说的缺点。第四章论述硅酸盐的结构,第五章则对 2:1 型粘土矿物的鉴定和分类提出一些质疑。

本书可供土壤化学、土壤植物营养化学、土壤地理和环境科学工作者参考。

土 壤 化 学 选 论

徐拔和 著

责任编辑 洪庆文

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

*

1986 年 3 月第 一 版 开本:787×1092 1/32

1986 年 3 月第一次印刷 印张:5 7/8 插页:2

印数:0001—2,600 字数:130,000

统一书号:13031 3077

本社书号:4585 13—12

定 价: 2.00 元

序

美国罗格斯大学徐拔和教授曾应中国科学院南京土壤研究所的邀请来华讲学,讲学内容包括氢氧化铝、氧化铁、磷的吸持和固定,硅酸盐的构造,以及 2:1 型粘土矿物鉴定的问题等,这都是徐拔和教授多年来的研究领域。徐拔和教授特别对氧化铝有较深入的研究,在国际土壤化学界内有一定的声誉。

徐拔和教授在其讲课中,既论述铁铝氧化物的形态、生成机理和转化条件,又介绍氧化铁的表面性质及其功能,并精辟地论证了在酸性土壤中形成三水铝石的原因,以及稀释对铁的水解和聚合的影响。

在酸性土壤中磷的吸持和固定方面,介绍了两种学说。对于沉淀学说,除简略介绍学说成立的依据外,着重讨论磷酸盐溶液与土壤矿物之间的作用及其反应产物,磷铝石和粉红磷铁矿形成的环境以及它们的溶度积和影响因素等三个方面,并详细地分析了沉淀学说的缺点。对于吸附学说,除简略介绍学说成立的依据和配位体交换机理之外,还从吸附的可逆性和吸附方程式的理论基础等方面,阐述吸附学说的不足之处。徐拔和教授认为土壤吸持磷素的机理研究,虽经历了一百多年,至今仍未能定论,徐教授为今后的研究提出一些值得注意的问题。

徐拔和教授还介绍了作为土壤骨架和物质基础的硅酸盐的构造。同时,还根据实验结果专门讨论了 2:1 型粘土矿物鉴定中存在的问题,并对今后工作提出启发性的意见。

徐拔和教授对国内土壤科学的发展十分关心，多次来华讲学和指导科学研究工作，并与我所合作进行一些研究项目。徐教授的讲稿是专为国内讲学准备的，对国内开展土壤科学研究工作很有益。承蒙徐拔和教授慨允，将其讲稿整理成册付印，我愿在此写几句，以表谢意。

中国科学院南京土壤研究所

名誉所长 熊毅

1984年6月



目 录

序

第一章 氢氧化铝	1
一、命名	1
二、结构	3
三、鉴定的方法	11
1. X-射线衍射分析	11
2. 差热分析法	11
3. 化学溶解法	15
四、氢氧化铝形成的机理	16
1. OH-Al 聚合体的结构	17
2. 铝离子的水解与聚合	23
3. 氢氧化铝结晶生成的机理	25
4. 氢氧化铝三种晶体生成的环境	30
五、影响 gibbsite 在土壤中生长的因子	32
六、 AlOOH 在土壤中生成之可能性的探讨	35
1. 盐类的种类和浓度	37
2. 有机酸根的种类和浓度	40
七、氢氧化铝对土壤理化性质的影响	40
1. 对阴离子的吸附的影响	40
2. 对阳离子吸附的影响	44
3. 促进粘粒的凝聚	45
第二章 氧化铁	54
一、氧化铁与氧化铝的比较	54
二、土壤中的氧化铁	55
1. 针铁矿	55

2. 赤铁矿	57
3. 水铁矿与无定形氧化铁	57
4. 纤铁矿	61
5. 磁赤铁矿与磁铁矿	62
三、氧化铁的鉴定	63
1. 化学溶解法	63
2. X-射线衍射法	68
3. 穆斯堡尔效应法	70
四、氧化铁形成的机理	71
五、针铁矿与赤铁矿生成的环境	87
1. 温度	87
2. 酸度	88
3. 水解速度	89
4. 晶种的性质	89
5. 颗粒体积大小	89
6. 有机酸的种类与含量	90
7. 溶度积的差异	91
六、氧化铁的表面性质	93
1. 表面电荷的来源	94
2. 多价弱电解质表面	96
3. 专性吸附与非专性吸附	97
4. 等电点与零电点的区别	97
第三章 磷肥在酸性土壤中的吸持与固定	104
一、引言	104
二、沉淀说的缺点	105
1. 磷酸盐溶液对土壤矿物的分解	106
2. 过磷酸钙肥料与土壤的作用	109
3. 磷铝石与粉红磷铁矿的溶度积	115
4. 生成磷铝石 ($\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 与粉红磷铁矿 ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 的环境	122
三、吸附说的缺点	126

四、展望——可能的固定机理	134
1. 闭蓄态磷	135
2. 吸附态磷	137
3. 生成难溶性磷酸盐	137
第四章 硅酸盐的构造	144
一、决定硅酸盐的组成与结构的因子	144
1. 阳离子的配位数	144
2. 离子的取代	151
3. SiO_4 四面体的聚合性	151
二、硅酸盐的种类	153
1. 孤岛状硅酸盐	154
2. 双岛状硅酸盐	155
3. 环状硅酸盐	155
4. 链状硅酸盐	157
5. 层状硅酸盐	159
6. 架状硅酸盐	166
第五章 土壤和沉积物中 2:1 粘土矿物的鉴定问题	168
一、分类的标准与鉴定的标准不相吻合	168
二、同一类矿物中各成员之间的变化	172
1. 八面体片的本性(二八面体对三八面体)	172
2. 电荷密度的变化	173
3. 电荷的位置	174
三、电荷分布的不均匀性	174
1. 混层粘土	175
2. 部分风化的薄片	175
3. 电荷分布的图样	175
四、X-射线衍射分析的灵敏度	177

第一章 氢 氧 化 铝

铝是地球表壳里主要元素之一,如以 Al_2O_3 计算,其量达地球表壳的 15%,仅次于氧化硅。在地球初成时,铝与氧、硅、铁、镁、钙、钾、钠等生成许多不同的化合物。这些原生矿物在现在的地球表面环境下是不稳定的,会逐渐风化分解,最后铝变成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。但这过程非常缓慢,只有在风化程度很深的土壤中才有大量的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 存在。在一般土壤中存在的都是许多中间产物,这些中间产物对土壤的化学、物理性质影响很大。 AlOOH 在铝土矿中大量存在,它是否可能在土壤中生成,目前还没有确定的答案。但因为至今还没有报告 AlOOH 在普通土壤中存在,即使从理论上讲可能在土壤中生成,也决不是主要的产物。至于 Al_2O_3 已知只是高温下的产物,在铝土矿中也只偶然存在,在现在的土壤环境下是绝对不会生成的。所以这篇报告以讨论 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为主, AlOOH 为次,至于 Al_2O_3 则略去不讨论。

这篇报告主要是根据笔者一篇英文报告 (Hsu, 1977) 摘要翻译,另外再补充一些新的资料。

一、 命 名

过去土壤学界与工业界的文献里对各种铝的氧化物的命名很不明确。常将各种铝的氧化物统称为氧化铝。严格从化学组成来看,铝的氧化物有三种: Al_2O_3 、 AlOOH 与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。过去习惯将 Al_2O_3 称为无水氧化铝 (anhydrous

aluminum oxides 或 alumina), 将 AlOOH 称为一水氧化铝 (alumina monohydrate), 将 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 称为三水氧化铝 (alumina trihydrate)。因为两个 AlOOH 分子相当于 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 两个 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 分子相当于 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。而在以前不能确定在 AlOOH 或 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 结构究竟是 OH 基团或 H_2O 。但现在已由 X-射线衍射谱、红外吸收光谱以及其他方法, 确定在 AlOOH 与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 中含有 OH 基团而非自由水。所以现在国际间已习惯将 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 称为 aluminum hydroxide 或 Aluminum trihydroxide, 将 AlOOH 称为 aluminum oxyhydroxide 或 aluminum oxide-hydroxide。只有 Al_2O_3 才是真正的氧化铝。现在的中文矿物名词还是沿用以前的英文翻译的。应尽早纠正。为了避免误解, 在译名尚未确定以前, 这篇报告里的矿物名称暂用英文表示。但是为了读者方便起见, 现将老的中译名列出如下:

氧化铝矿物的中译名(供读者参考)

Aluminum hydroxide	氢氧化铝
Aluminum trihydroxide	三氢氧化铝
Aluminum oxyhydroxide	偏氢氧化铝
Aluminum oxide-hydroxide	偏氢氧化铝
Gibbsite	三水铝石
Bayerite	三羟铝石
Nordstrandite	三斜水铝石
Boehmite	一水软铝石
Diaspore	一水硬铝石
Pseudoboehmite	假一水软铝石

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 有 gibbsite, bayerite 与 nordstrandite 三种晶体, AlOOH 有 boehmite 与 diaspore 两种晶体。早期文献将这些化合物称为含水氧化铝时也有两种不同的命名, 常混淆不清 (Newsome 等, 1960):

矿 物	Alcoa*	Weiser Milligan
gibbsite	α -alumina trihydrate	γ -alumina trihydrate
bayerite	β -alumina trihydrate	α -alumina trihydrate
boehmite	α -alumina monohydrate	γ -alumina monohydrate
diaspore	β -alumina monohydrate	α -alumina monohydrate

* 表示美国铝业公司

此外,在欧洲的文献中常有将 gibbsite 称为 hydragillite。

二、结 构

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 有三种不同晶体结构: gibbsite, bayerite 与 nordstrandite。这三种结晶都有相同的结构单元组成。这单元是两层 OH^- 平面,紧密地堆积在一起(图 1-1),于是形成两种类型的洞穴,一种是四面体洞穴,一种是八面体洞穴。四面体洞穴较小,八面体洞穴较大。在常温下, Al^{3+} 的体积正好适合八面体洞穴,但因电荷平衡的关系,每三个洞穴只有两个有 Al^{3+} , 另一个空着。 Al^{3+} 的分布成六角形。在结构的内部,每一 OH^- 都接着两个 Al^{3+} , 每个 Al^{3+} 都被 6 个 OH^- 包围着, 每两个 Al^{3+} 之间都由两个 OH^- 连接着, 因此每个 Al^{3+} 都与其他 3 个 Al^{3+} 共享 6 个 OH^- (图 1-2)。但在边缘上每个 Al^{3+} 只有内部 4 个配位的 OH^- 连接着其他 2 个 Al^{3+} , 而外面的两个配位,可能是 OH^- , 也可能是 H_2O , 都不与其他 Al^{3+} 连接着。所以与水溶液中的 H^+ 或 OH^- 平衡很快。当这两个配位是 OH^- , 另一是 H_2O 时, 这 Al^{3+} 的电荷全被中和。如两配位都是 H_2O 时, 便带有一正电荷。如都是 OH^- , 便带一负电荷(图 1-3)。还有, 每粒 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 结晶可看作一巨大的多价弱电解质。在某一 pH 值时, 每一边缘上的 Al^{3+}

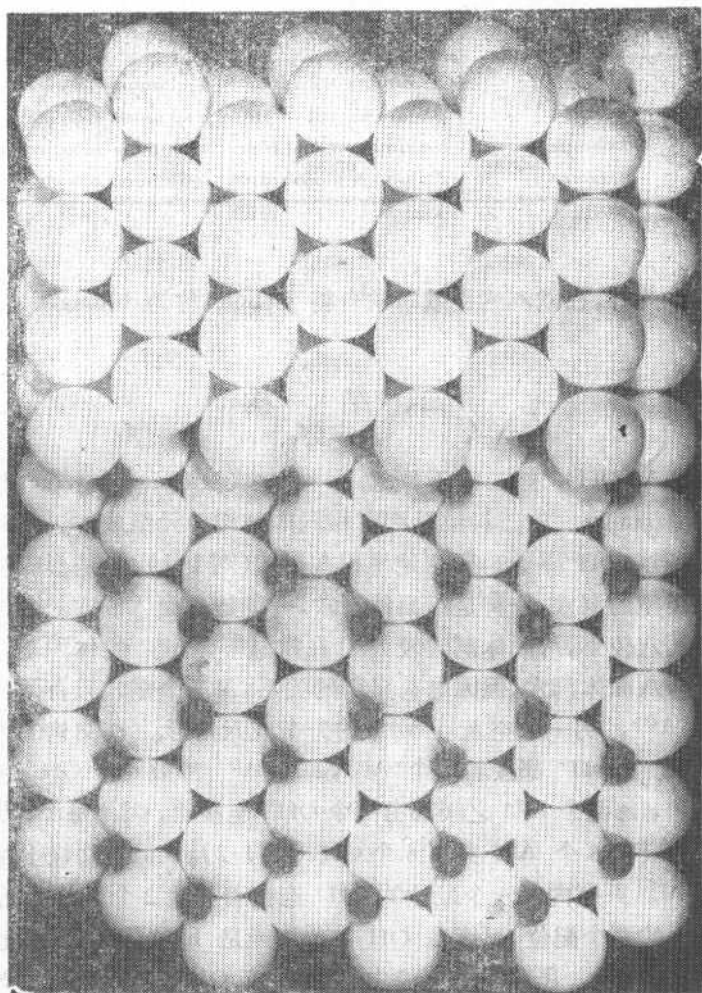


图 1-1 氢氧化铝结构单元的模。两层 OH^- 离子紧密叠置，占八面体的 $2/3$ 位置，层间夹有 Al^{3+} 离子。图中大白球为 OH^- 离子，小黑球为 Al^{3+} 离子

都带着 $-\text{H}_2\text{O}$ 与 $-\text{OH}^-$ ，整个结晶是中性，这便是 $\text{Al}(\text{OH})_3$

的等电点。文献中 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的等电点差异很大 (Parks, 1965)。根据近年来的报告, 最可靠的数据应在 pH 8—9 之间。低于等电点时 OH^- 便与溶液中的 H^+ 作用生成 H_2O 。但结晶表面有如弱电解质, pH 值愈低, 愈多的 OH^- 变成 H_2O , 在 pH 4—5 间可能所有边缘上的 OH^- 都变成 H_2O 。在高于等电点时, 一部分 H_2O 变成 OH^- , 于是晶体带负电荷, pH 值愈高, 负电荷愈多。因为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的等电点在 pH 8—9 间, 所以在土壤环境下负电荷很多的可能性是不大的。在 pH 4—5 的强酸性土壤中, 很可能所有边缘上的 Al^{3+} 都接着 H_2O 而带正电荷。

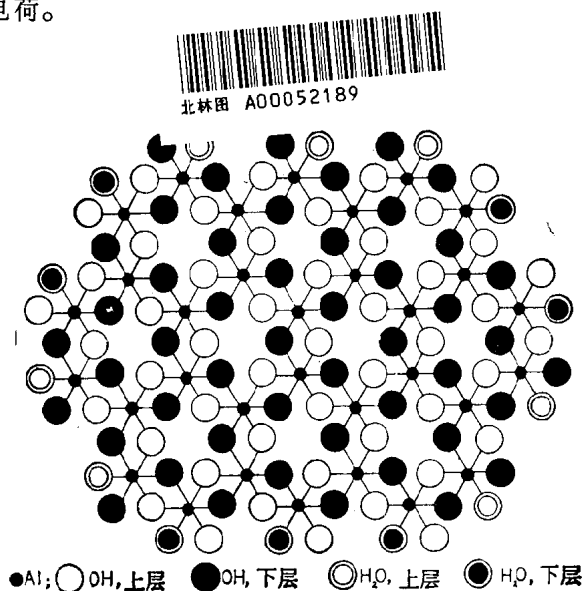


图 1-2 氢氧化铝结构单元图解边上未共用的 OH 基将因 pH 而质子化, 形成 OH_2^+ 基

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 的三种不同结构间的差别只在单元间的排列。

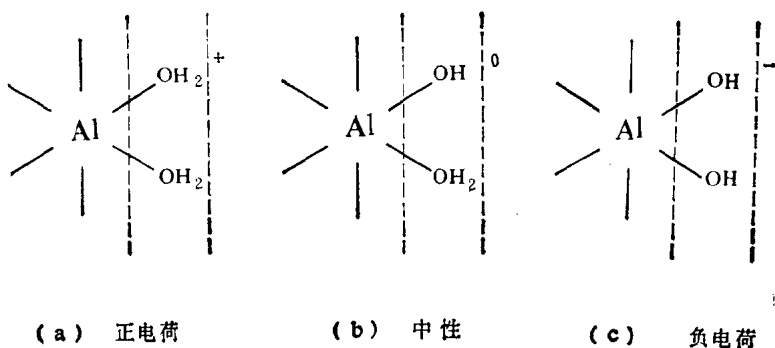


图 1-3 氢氧化铝表面的电荷

在 gibbsite 中,一单元的下一层 OH^- 平面直接位于另一单元上一层 OH 平面之上(图 1-4 a)。在 bayerite 中,两单元的

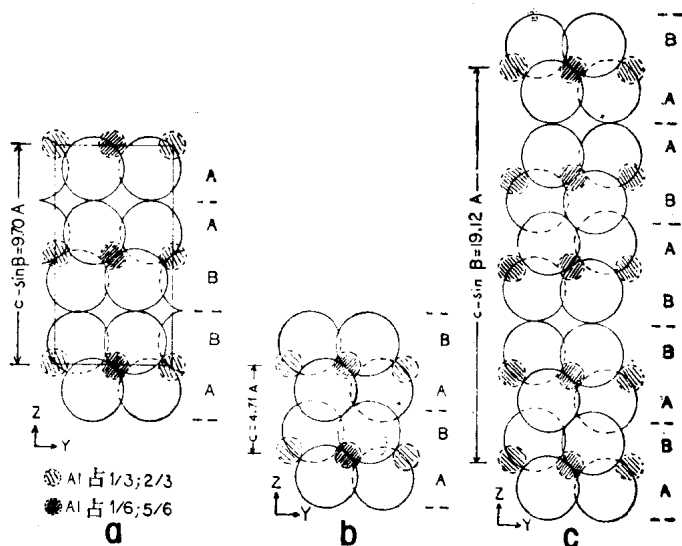


图 1-4 三种不同叠置的氢氧化铝多晶体[根据 Schoen 和 Roberson (1970) 修改]

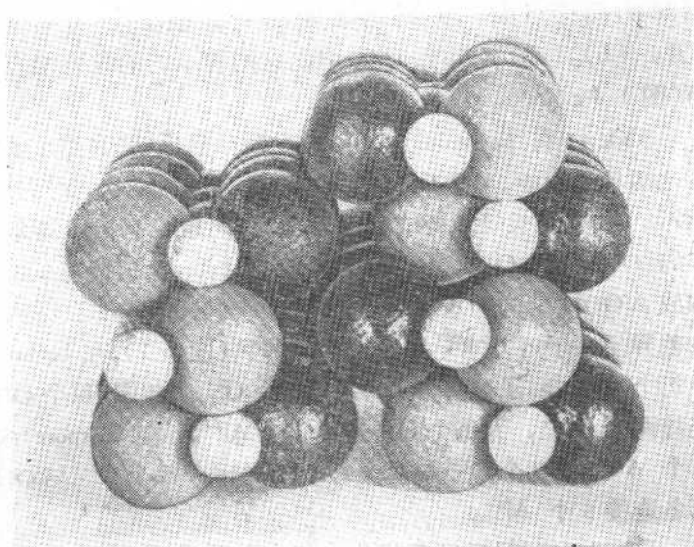
(a) gibbsite; (b) bayerite; (c) nordstrandite

相邻的两个 OH^- 平面则紧密排列,但没有 Al^{3+} 存在(图 1-4 b)。在 nordstrandite 中则这两种不同的排列相互交替(图 1-4 c)。

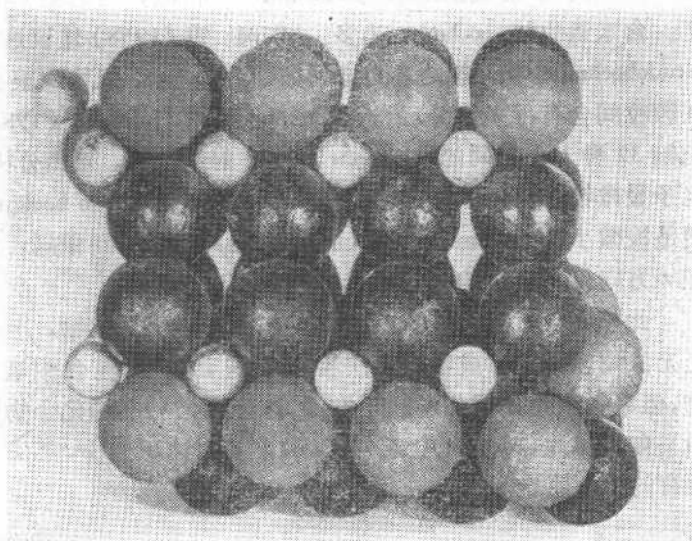
AlOOH 有 boehmite 与 diaspora 两种晶体结构(图 1-5)。在这两种结构中, Al^{3+} 、 O^{2-} 与 OH^- 都排列成长链状,如图 1-6a 所示。如将这长链转变成向纸面垂直,则如图 1-6 b,两条这样的 $\text{OH}-\text{Al}-\text{O}$ 长链(如图 1-6 c 或 1-6 d)相叠在一起便构成 AlOOH 结构的基本单元。Boehmite 与 diaspora 在结构上的差异便在于这基本单元相互间的排列(图 1-7),在 boehmite 中每个 Al^{3+} 离子被两个 OH^- 与 4 个 O^{2-} 所包围,每个 OH^- 连接两个 Al^{3+} ,而每个 O^{2-} 连接 4 个 Al^{3+} 。在 diaspora 中,每个 Al^{3+} 被 3 个 O^{2-} 与 3 个 OH^- 所包围,每个 O^{2-} 与 OH^- 都各连接 3 个 Al^{3+} 。

另有一种结晶度很差的化合物在文献中称为 pseudoboehmite。其 X-射线衍射谱与 boehmite 很相似,但衍射峰很宽,含水量也较 boehmite 为多。Papèe 等(1958)建议这种 pseudoboehmite 中的各元素的排列如同 boehmite,但体积很小,在颗粒间含有很多水分。最近 Tiettenhorst 与 Hofmann (1980)配制 32 种大小不同的 boehmite,用 X-射线衍射、差热分析、电子显微镜及红外吸收光谱分析,认为所谓 pseudo-boehmite 便是极微小的 boehmite,其八面体层在 x 与 y 方向相同,但在 z 方向仅有很少的结构单元,甚至只有一单元。

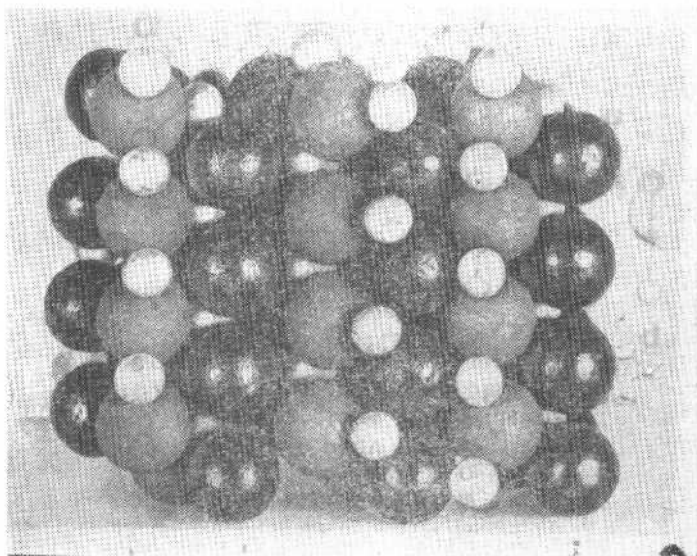
此外在自然界中还有大量非结晶性的含铝氧化物,至今还无法用任何化学或物理方法鉴定这些非结晶性含铝氧化物,但笔者认为如照化学原理推测,这些非结晶性的化合物应当一如结晶性 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 或 AlOOH ,不过体积极小,不能用现有的方法鉴定。



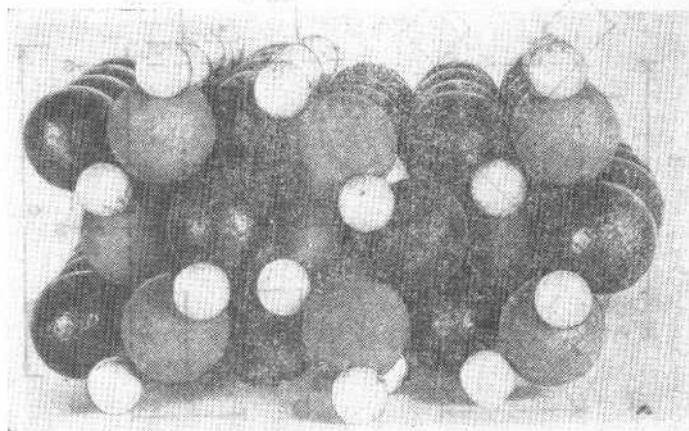
(a) Bohmite (100面)



(b) Bohmite (001) 面



(c) Diaspore (100) 面



(d) Diaspore (001) 面

图 1-5 Boehmite 与 Diaspore 结晶构造模型
 灰球: O^{2-} 离子; 黑球: OH^- 离子;
 小白球: Al^{3+} 离子