

# 土壤胶体

第三册

## 土壤胶体的性质

熊毅 陈家坊 等 编著

科学出版社

# 土 壤 胶 体

第 三 册

土壤胶体的性质

熊 毅 陈 家 坊 等 编 著

科 学 出 版 社

1 9 9 0

## 内 容 简 介

本册分十二章,以国内外近期研究资料为主,系统介绍和讨论了土壤胶体研究的重要意义,土壤粘粒表面性质,土壤胶体的电动性质,粘土-水分散体系的稳定性,土壤胶体的亲水性,土壤中的阳离子交换性吸附,M-粘土的水解及其对粘土矿物的影响,土壤矿质胶体可变电荷表面对重金属离子的专性吸附,阴离子吸附,土壤中钾的固定与释放,土壤胶体物质的团聚作用以及土壤胶体性质与土壤发生分类的关系等。

本书可供从事农林科学研究的工作者,特别是土壤科学、环境科学、粘土的开发和利用等科技人员参考,也可作为高等院校有关专业师生的参考书。

### 土 壤 胶 体

#### 第 三 册

#### 土壤胶体的性质

熊 毅 陈家坊 等 编著

责任编辑 陈培林

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100707

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

\*

1990年2月第一版 开本:787×1092 1/32

1990年2月第一次印刷 印张:18 3/4

印数:0001—760 字数:419 000

ISBN 7-03-001289-5/S·43

定价:18.90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、蒙脱石、蛭石、高岭石和间层矿物、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分的复杂性和活泼性,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”和“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。

20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。

30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,但一直未引起重视,直到50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的性质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

# 目 录

序言	xvii
<b>第一章 土壤胶体研究的重要意义</b>	熊毅 1
一、土壤胶体研究的重要性	1
二、土壤胶体研究的进展概况	2
(一) 2:1层状硅酸盐	3
(二) 氧化物	4
(三) 高岭石及绿泥石	5
(四) 氧化物胶膜	6
(五) 粘粒与水的关系	6
(六) 有机胶体及有机无机复合胶体	8
三、土壤胶体研究的应用	10
(一) 土壤胶体研究在土壤发生、分类方面的应用	10
(二) 土壤胶体研究在土壤肥力方面的应用	13
<b>第二章 土壤粘粒的表面性质</b>	陈家坊 袁朝良 19
一、表面类型及其表面结构特性	19
(一) 硅氧烷型表面	19
(二) 水合氧化物型表面	20
二、比表面以及影响因素	24
三、粘粒(或胶粒)表面电荷特性	28
(一) 永久电荷表面(或恒电荷表面)	28
(二) 可变电荷表面	30
四、水合氧化物型矿物的电荷零点(ZPC)	34
(一) 电荷零点(ZPC)	34



(二) ZPC 和 iep .....	38
(三) 影响 ZPC 的因素 .....	39
<b>第三章 土壤胶体的电动性质</b> ..... 蒋剑敏	54
一、引言 .....	54
二、研究简史 .....	54
三、胶体的电动电位 .....	58
(一) 电动电位的定义 .....	58
(二) 双电层的构造 .....	58
(三) 电动电位的测定与计算 .....	61
(四) 影响胶体电动电位的因素 .....	62
四、胶体的等电点 .....	86
(一) 土壤胶体的两种表面 .....	86
(二) 胶体的等电点 .....	88
(三) 等电点的测定 .....	89
(四) 影响胶体等电点的因素 .....	89
五、电动性质在土壤发生、分类与特性研究中的应用 .....	98
(一) 土壤剖面中电动性质的变化 .....	98
(二) 土壤形成过程中等电点的变化 .....	102
(三) 红壤熟化过程中等电点的变化 .....	104
(四) 有机-无机复合体的等电点 .....	105
(五) 土壤有机组分的电泳分离 .....	106
(六) 瓦碱的特性与电动电位 .....	110
(七) 热带土壤的分类指标与等电点 .....	112
(八) 病毒的电动性质与土壤环境保护 .....	113
<b>第四章 粘粒-水分散体系的稳定性</b> ..... 马毅杰	124
一、前言 .....	124
二、几个术语的概念 .....	125
(一) 粘粒-水分散体系及其稳定性 .....	125
(二) 聚集、聚沉和絮凝作用 .....	125

三、粘粒间的相互作用	126
(一) 粘粒间相互作用力	126
(二) DLVO 理论和 Schulze-Hardy 规则	132
(三) 土壤粘粒的电荷性质及其缔合	138
四、离子种类对粘粒-水分散体系稳定性的影响	141
(一) 钠钙离子的影响	141
(二) 阴离子的影响	144
五、粘粒-水分散体系的稳定性与其流变性质	145
(一) 粘粒间及粘粒和水相互作用与其流变性质	145
(二) 粘粒-水分散体系的浓度、老化与其流变性质	146
(三) 电解质对粘粒-水分散体系的流变性质影响	148
<b>第五章 土壤胶体的亲水性</b>	邵宗臣 157
一、引言	157
二、液态水的结构	158
三、土壤胶体的亲水性	163
(一) 胶体物质的亲水性	163
(二) 土壤胶体的亲水性——土壤胶体与水的相互作用	164
(三) 粘粒吸附水的特性	166
(四) 表征土壤胶体亲水性的几个重要性质	168
四、影响土壤胶体亲水性的因素	178
(一) 土壤粘土矿物的组成	178
(二) 交换性阳离子	182
(三) 铁和铝的氧化物	187
(四) 有机质	189
(五) 有机物质的吸附	193
(六) 颗粒大小	197
(七) 标本的最初水分含量	198
(八) 标本的加热处理	201
(九) 湿润液体	202

<b>第六章 土壤中的阳离子交换吸附</b> .....虞镇富 陈家坊	212
一、前言.....	212
二、阳离子交换吸附容量.....	214
三、阳离子交换反应的模式.....	221
(一) 吸附反应方程式.....	222
(二) 质量作用定律的应用.....	223
(三) 分子运动或动力学方程式.....	225
(四) Donnan膜平衡原理的应用.....	227
(五) 交换反应中“场”理论和“点”理论的概述.....	228
四、离子交换反应中热力学参数.....	232
(一) 选择系数.....	233
(二) 热力学参数的计算.....	237
(三) 固相表面吸附态离子的活度.....	242
五、交换反应中的滞后现象.....	245
<b>第七章 M-粘土的水解及其对粘土矿物的影响</b> .....陈家坊 何群	253
一、Donnan型水解.....	255
二、Na-粘土和Ca-粘土的水解.....	258
三、水解速率及影响因素.....	264
四、M-粘土水解的连串反应及其影响.....	274
(一) H-粘土上H-M离子互换反应.....	274
(二) 粘土矿物的化学稳定性.....	278
(三) M-粘土水解的连串反应的意义.....	283
五、铁解及其影响.....	285
六、结束语.....	293
<b>第八章 土壤矿质胶体可变电荷表面对重金属离子的专性吸附</b> .....武攻玲	298
一、引言.....	298
二、土壤胶体对重金属离子专性吸附的特点.....	299

三、土壤中不同矿物对重金属离子专性吸附的选择性	304
(一) 土壤中具有专性吸附能力的主要载体	304
(二) 不同矿物对重金属离子吸附的选择性	307
四、氧化物对重金属离子的专性吸附	314
(一) 金属离子专性吸附对氧化物表面性质的影响	314
(二) 氧化物对重金属离子专性吸附的主要表现及其意义	317
(三) 影响专性吸附的主要因素	325
五、层状铝硅酸盐矿物的专性吸附作用	330
六、专性吸附的机理	332
(一) 氧化物专性吸附机理	332
(二) 层状铝硅酸盐矿物对重金属离子专性吸附的机理	354
<b>第九章 阴离子吸附</b> 赵美芝 陈家坊	376
一、阴离子吸附的研究概况	376
二、阴离子吸附等温线和吸附容量	380
(一) 阴离子吸附与其浓度的关系	381
(二) 等温线的分析	392
(三) 阴离子的吸附容量	395
三、吸持机理	401
(一) 静电吸附	402
(二) 配位体交换吸附	404
(三) 化学沉淀	414
四、专性吸附的特点	417
(一) 与交换吸附的区别	417
(二) 吸附包络	421
(三) 氟离子的吸附特点	428
<b>第十章 土壤中钾的固定与释放</b> 蒋梅茵 罗家贤	442

一、土壤中钾的形态	443
(一) 矿物钾	443
(二) 缓效性钾	446
(三) 速效性钾	449
二、含钾矿物的风化	451
(一) 云母的风化	451
(二) 钾长石的风化	454
三、钾的固定	457
(一) 钾的固定机理	457
(二) 影响钾固定的因素	459
四、钾的释放	466
(一) 释放机理和影响因素	466
(二) 钾释放的动力学	473
(三) 层间电荷与钾释放的关系	477
(四) 容量和强度关系	479
<b>第十一章 土壤胶体物质的团聚作用</b> …… 傅积平 张敬森	487
一、土粒团聚的模式	488
二、有机胶结剂	498
(一) 瞬变性胶结剂	498
(二) 临时性胶结剂	501
(三) 持久性胶结剂	502
三、无机胶结剂	504
四、土壤结构改良剂	506
(一) 天然聚合物	507
(二) 人工合成聚合物	508
<b>第十二章 土壤胶体性质与土壤发生分类</b> …… 熊毅	514
一、土壤胶体的化学组成及其与成土过程的关系	515
(一) 土壤胶体的化学组成	515

(二) 等电风化学说 .....	516
(三) 还原氧化过程 .....	521
二、粘粒矿物的形成条件和分布规律 .....	524
(一) 粘粒中矿物的风化序列 .....	525
(二) 粘粒矿物的形成条件 .....	528
三、土壤有机胶体与土壤形成过程 .....	541
(一) 各类土壤的有机质含量 .....	541
(二) 土壤腐殖质的元素组成 .....	542
(三) 土壤中腐殖质组成和性质的变化 .....	544
(四) 腐殖质组成和性质在土壤剖面中的变化 .....	546
(五) 腐殖质粘粒复合体在土壤发生分类方面的应用 .....	548
四、表面化学性质在土壤发生分类中的应用 .....	551
(一) 土壤胶体的表面积 .....	551
(二) 土壤胶体的电荷 .....	556
(三) pH 电荷曲线 .....	558
(四) 阳离子交换 .....	564
(五) 阴离子吸附 .....	566

# PROPERTIES OF SOIL COLLOID

Hseung Yi and Chen Jia-fang *et al.*

## Contents

<b>Preface</b> .....	xvii
<b>Chapter 1. Important Significance of Soil Colloid Research</b> .....	Hseung Yi 1
I. Importance of Soil Colloid Research .....	1
II. Survey of the Studies on Soil Colloid .....	2
A. 2:1 Layer Silicates .....	3
B. Oxides .....	4
C. Kaolinite and Chlorite Minerals .....	5
D. Oxide Coatings .....	6
E. Relationship Between Clay and Water .....	6
F. Organic Colloids and Organo-mineral Complexes... ..	8
III. Application of Soil Colloid Research .....	10
A. Application in Soil Genesis and Classification .....	10
B. Application in Soil Fertility .....	13
<b>Chapter 2. Surface Characteristics of Soil Clays</b> .....	Chen Jia-fang and Yuan Chao-liang 19
I. Surface Types and Its Characteristics of Surface Structure .....	19
A. Siloxane Surface .....	19
B. Hydrus Oxide Surface .....	20
II. Specific Surfaces and Affecting Factors .....	24
III. Surface Charge Characteristics of Clays (or Colloidal Particles) .....	28
A. Permanent Charge Surfaces (or Constant Charge Surfaces) .....	28
B. Variable Charge Surfaces .....	30
IV. Zero Point of Charge (ZPC) of Hydrus Oxide Minerals .....	34
A. Zero Point of Charge (ZPC) .....	34
B. ZPC and $i_{ep}$ .....	38

C. Factors Affecting ZPC .....	39
<b>Chapter 3. Electrokinetic Properties of Soil Colloids</b> .....	<b>Jiang Jian-min 54</b>
I. Introduction .....	54
II. History .....	54
III. Electrokinetic Potential of Colloids .....	58
A. Definition of Electrokinetic Potential .....	58
B. Configuration of the Electric Double Layer .....	58
C. Measurement and Calculation of Electrokinetic Potential .....	61
D. Factors Affecting Electrokinetic Potential of Colloids .....	62
IV. The Isoelectric Point of Colloid .....	86
A. Two Crystallographically Different Surfaces on Clays .....	86
B. The Isoelectric Point of Colloids .....	88
C. Measurement of the Isoelectric Point .....	89
D. Factors Affecting the Isoelectric point of Colloids .....	89
V. Application of Electrophoretic properties to Study of Genesis, Classification and Behavior of Soils .....	98
A. Variation of the Electrophoretic Phenomena in Relation to Pedon Depth .....	98
B. Variation of the Isoelectric Point in Pedogenic Development .....	102
C. Influence of Organic Matter on the Isoelectric Point of Red Soil .....	104
D. The Isoelectric Point of Organo-mineral Complexes .....	105
E. Electrophoretic Separation of Soil Organic Components .....	106
F. The Characteristic of Tile Alkali Soil and Electrokinetic Potential .....	110
G. The Index of Classification of Tropical Soils and the Isoelectric Point .....	112
H. The Electrokinetic Properties of Virus and Soil Environment Protection .....	113
<b>Chapter 4. Stability of Clay-Water Dispersion Systems</b> .....	<b>Ma Yi-jie 124</b>
I. Introduction .....	124



II. Concept of Some Terminologies .....	125
A. Clay-Water Dispersion and Its Stability .....	125
B. Aggregation, Coagulation and Flocculation .....	125
III. Interaction between Clays .....	126
A. Interaction Forces Between Clays .....	126
B. DLVO Theory and Schulze-Hardy Rule .....	132
C. Charge Characteristics and Association of soil clays .....	138
IV. Effect of Ion Species on Stability of Clay-Water Dis- persion Systems .....	141
A. Effects of $Ca^{2+}$ and $Na^{+}$ .....	141
B. Effects of Anions .....	144
V. Stability of Clay-Water Dispersion Systems and Its Rheological Properties .....	145
A. Interaction Between Clays or Clays and Water and Its Rheological Properties .....	145
B. Concentration and Ageing of Clay-Water Dispersion System and Its Rheological Properties .....	146
C. Effect of Electrolyte on Rheological Properties of Clay-Water Dispersion System .....	148
<b>Chapter 5. The Hydrophilicity of Soil Colloid ...</b> ..... Shao Zong-chen	157
I. Introduction .....	157
II. Structure of Liquid Water .....	158
III. The Hydrophilicity of Soil Colloid .....	163
A. The Hydrophilicity of Colloid Material .....	163
B. The Hydrophilicity of Soil Colloid—Interaction Between Soil Colloid and Water .....	164
C. Properties of Adsorbed Water on Clays .....	166
D. Some Important Properties Characterising Hydro- philicity of Soil Colloid .....	168
IV. Factors Affecting Hydrophilicity of Soil Colloid .....	178
A. Composition of Soil Clay Minerals .....	178
B. Exchangeable Cation .....	182
C. Iron and Aluminium Oxide .....	187
D. Organic Matter .....	189
E. Adsorption of Organic Substance .....	193
F. Particle Size .....	197
G. Initial Water Content of the Sample .....	198
H. Heating Treatment of the Sample .....	201
I. Immersion Liquid .....	202