

目 录

序

第一章 粘土矿物的成分和晶体结构.....	许冀泉(1)
1.1 基本概念.....	(1)
1.2 层状硅酸盐矿物的结构.....	(12)
1.3 层状粘土矿物的分类.....	(24)
1.4 高岭石和埃洛石.....	(26)
1.5 云母和水云母.....	(35)
1.6 蛭石.....	(43)
1.7 蒙皂石.....	(55)
1.8 伊毛鎂石.....	(61)
1.9 氧化铁和羟氧化铁.....	(61)
1.10 羟氧化铝和氢氧化铝.....	(67)
第二章 土壤粘粒中的氧化物.....	陈家坊(73)
2.1 概况.....	(73)
2.2 氧化物的区分.....	(77)
2.3 几种主要氧化物的基本性质.....	(81)
2.4 氧化物的老化和活化.....	(83)
2.5 氧化物的表面结构和电荷性质.....	(89)
2.6 氧化物表面的配位体交换.....	(105)
第三章 土壤腐殖物质.....	夏荣基(116)
3.1 意义和研究简史.....	(115)
3.2 腐殖物质的结构特征和化学结构.....	(116)
3.3 腐殖物质的物理化学性质和形态特征.....	(135)
第四章 土壤的表面化学性质.....	李学垣(152)
4.1 土粒表面的类型.....	(152)

4.2 土壤的表面积	(156)
4.3 土壤的电荷	(162)
4.4 表面积、阳离子交换量和表面电荷密度的计算	(180)
第五章 土壤的动电性质	李学垣 (185)
5.1 胶体的双电层	(185)
5.2 胶体的动电电位与动电现象	(192)
5.3 土壤胶体的动电性质与其它性质的关系	(198)
第六章 粘土-水体系中的水	薛家骅 (211)
6.1 液体水的结构	(211)
6.2 离子溶液	(216)
6.3 粘土与水的相互作用	(218)
6.4 粘土的吸水膨胀	(219)
6.5 蛭石和蒙脱类矿物硅氧烷面上的水	(221)
6.6 矿物表面水的化学特性	(231)
6.7 层间水的性质	(233)
6.8 层间水的特性与植物营养	(240)
第七章 土壤中的离子	于天仁 (248)
7.1 离子的性质	(246)
7.2 离子吸附	(258)
7.3 离子交换	(273)
7.4 离子的测定	(284)
7.5 电导	(292)
7.6 离子扩散	(313)
第八章 土壤酸度	于天仁 (325)
8.1 土壤酸度的概念	(325)
8.2 氢离子的性质	(327)
8.3 铝离子的性质	(334)
8.4 土壤酸	(338)
8.5 土壤中的酸碱反应	(345)
8.6 土壤碱性	(352)

8.7 酸性强度和数量.....	(354)
8.8 土壤酸度的测定.....	(359)
第九章 土壤的氧化还原性质.....	于天仁 (365)
9.1 氧化还原强度.....	(365)
9.2 氧化还原物质.....	(372)
9.3 各种氧化还原物质的相互关系.....	(391)
9.4 主要土壤类型的氧化还原状况.....	(398)
9.5 氧化还原性质的测定.....	(402)
第十章 植物养分的土壤化学.....	袁可能 (407)
10.1 养分的形态.....	(407)
10.2 养分的来源.....	(421)
10.3 养分的吸附和解吸.....	(431)
10.4 养分的沉淀、络合和氧化还原.....	(444)
10.5 养分的移动和补给.....	(454)

第一章 粘土矿物的成分和晶体结构

许冀来

1.1 基本概念

1.1.1 粘粒中的矿物

土壤粘粒中有水云母、绿泥石、蛭石、蒙皂石、高岭石、埃洛石等层状硅酸盐矿物和由这些矿物的单元晶层重叠成的间层矿物，还有硅、铁、铝的氧化物矿物以及碳酸盐、磷酸盐等。

在土壤中，层状硅酸盐颗粒的表面常不同程度地被极细的晶质和非晶质的铁铝氧化物所覆盖，其表面性质随之而变。沉淀在膨胀性矿物层间的非晶质铁铝氢氧化物老化的结果，能生成次生的绿泥石状过渡矿物。

1.1.2 晶质和非晶质

物质从非晶质到晶质的转变是连续的，两者难以明确区分。根据目前的一般看法，所谓非晶质物质是指那些对X射线不产生衍射效应的物质，但这并不意味着它完全没有结构。

矿物也可分为晶质和非晶质两大结构类型。有人称非晶质矿物为准矿物，这类矿物由于温度和时间等因素的关系，在凝结过程中原子来不及作有规则的排列，只有短程有序，没有长程有序。随着条件的成熟，非晶质会自发转变为晶质。晶质矿物内部的原子虽也在平衡位置上作极微小的运动，并可能存在各种各样的缺陷，但至少在微米数量级的范围内是

按一定的规则排列着的。在熔化过程中，晶质矿物的规则结构解体，对应着一定的熔点，而非晶质矿物则像玻璃一样，没有固定的熔点。

1.1.3 键、离子半径和配位数

所有物质都是由原子组成的。矿物中原子相互结合的方式可分为两种基本类型：离子键和共价键。离子键是两个原子通过最外层的电子的得失而成为阴离子和阳离子并互相吸引的化学键，共价键是两个原子通过电子云的穿插，共享自旋方向相反的电子对而结合的化学键。由于元素的电负性不同，共价结合的两个原子之间也存在着极性。极性大的共价键向离子键过渡。所以，化合物的键通常具有双重性质，既有离子键的性质，又有共价键的性质，极端的情况是很少的。

在各种离子中，氢离子最为特殊。它的体积小，核外没有电子，可以穿入其它原子的电子云，直到受核的排斥为止。因此，氢离子的静电场很强，能在两个电负性很大而半径较小的原子（如F、O、N等）中间形成特殊的键， $X-H\cdots Y$ ，这就是氢键，其中X原子与H的结合力大于Y原子。氢键的强度取决于电负性数值之差，键长通常为2.5—3埃，显著大于共价键。

键形成时所放出的能量等于键断开时所需吸收的能量。在热化学上把在气态条件下断开1摩尔键所吸收的能量当作键能¹⁾，以表示化学键的强度。氢键的键能约为5—15千焦耳/摩尔。

阳离子与阴离子结合时，静电吸引力要把它们拉近，但离子外层都带电子，又要互相排斥，所以，两种离子必须保持一定的间距，才能使上述两种库仑力得到平衡。假定两个离子

1) 键能与晶格能的概念不同。晶格能是指1克式量晶体中的离子从固态拆散为气态所需吸收的能量，它是晶体结构稳定性的量度。

是互相接触的圆球,那么,这个间距(键长)就等于两个离子的半径之和。离子键的键能与离子价成正比,与键长成反比。在实际上,只有纯离子键结合的离子才能保持球形。一般半径较大而电荷较少的阴离子,在正电场较强的阳离子(特别是半径小而电荷多的阳离子)的作用下,都会因极化而变成蛋形。并且,在离子引力作用圈内结合着的异电荷离子的个数(配位数)也影响着它们之间的距离。对同一种离子来说,配位数多时的间距比配位数少时大。离子极化的结果可使配位数减少,键长缩短,键能加强。总之,离子半径不是恒定不变的,虽然如此,为了方便起见,在实用上一般都把离子当作圆球形,计算出离子的半径,并推测可能的配位数。

对纯离子键来说,可依据内外两种离子的半径比率(r/R)来推测配位数。当中心离子增大到一定程度时,外围离子数必须增多,否则就不稳定。图1.1表示几种主要的配位状况和所形成的多面体,多面体的各顶点是外围离子的中心。

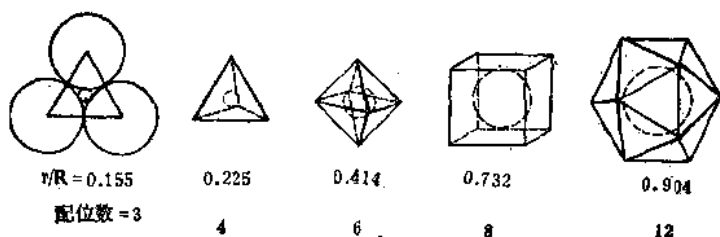


图 1.1 配位数与半径比率的关系

表1.1是硅酸盐矿物中常见元素与氧或氯化钠型结构(6配位)时的离子半径。表中同时列出各种离子可能出现的实际配位数。从配位数6变为配位数4,离子半径要缩小4—6%;变为配位数8时要增大3—4%;变为配位数12时要增大8—10%。

表1.1 硫酸盐中常见离子的半径和配位数

(引自埃文思, 1981)

离 子	半 径 (埃)	氧 配 位 数	离 子	半 径 (埃)	氧 配 位 数
Be^{2+}	0.31	4	Fe^{2+}	0.80	6, 8
Si^{4+}	0.41	4	Mn^{2+}	0.80	6, 8
Al^{3+}	0.50	4, 6	Zr^{4+}	0.80	6, 8
Li^{+}	0.60	6	Na^{+}	0.95	6, 8
Cr^{3+}	0.73	6	Ca^{2+}	0.99	8
Fe^{3+}	0.84	6	K^{+}	1.33	6—12
Mg^{2+}	0.65	6, 8	F^{-}	1.36	—
Ti^{4+}	0.68	6	O^{2-}	1.40	—
Zn^{2+}	0.74	4	OH^{-}	1.53	—

1.1.4 晶体结构的概念

晶体结构的最明显特征是其原子或离子在三维空间作周期性的重复排列,其最小结构单元称为单位晶胞,晶体可看做是无数单位晶胞的紧密堆砌。单位晶胞的大小和形状用

平行六面体的三根棱的长度(轴单位长) a, b, c ,及彼此的夹角(轴角) α, β, γ 来确定,称为晶胞参数(图1.2)。

单位晶胞按其对称性的类型划分为7种不同的晶系(表1.2),再根据结点的分布型式区分为14种空间格子,称为Bravais 格子。

并不是晶体结构中

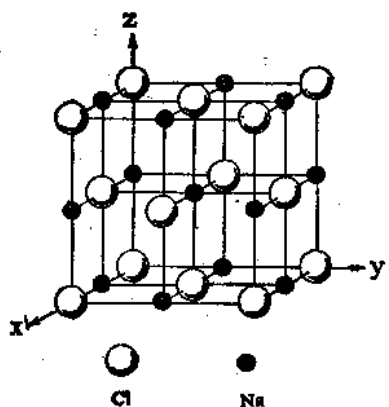


图 1.2 岩盐的单位晶胞

晶系名称	轴长	夹角	Bravais格子	实例
三斜(Triclinic)	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	原始	高岭石
单斜(Monoclinic)	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta > 90^\circ$	原始, 底心	云母
斜方(Orthorhombic)	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	原始, 底心, 体心, 面心	针铁矿
六方(Hexagonal)	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	底心	磷灰石
三方(Rhombohedral)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ < 120^\circ$	原始	赤铁矿
正方(Tetragonal)	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	原始, 体心	金红石
立方(Cubic)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	原始, 体心, 面心	岩盐

所有可重复的最小平行六面体都能选作单位晶胞, 它应该是晶体结构中能够反映全部对称性的最小组成单位。单位晶胞一经确定, 就等于给晶体结构确立了坐标系。原点选在平行六面体的右后下角, 它的三根棱就成为三根坐标轴, 棱长就是相应坐标轴的轴单位长。可以由三维空间上的原子连成无数取向不同的平面, 而不仅仅限于晶胞的六个面。从这些原子面中可选出许多组互相以等间距平行排列的面网(图1.3), 面网符号通常采用 Miller 指数来表示, 写成 (hkl) 。圆括号内的 hkl 就是 Miller 指数。设有一平面与X、Y、Z三轴相交的截距比值分别为 pa, qb, rc (p, q, r 可以是整数, 也可以是分数或 ∞), 并设 $\frac{1}{p} : \frac{1}{q} : \frac{1}{r}$ 化为简单的整数比后成为 $h : k : l$, 那么, (hkl) 便是这个平面的 Miller 指数(不能用分数表示)。当平面与坐标轴的负值一方相交时, 在指数上方冠以负号。这样, 任一组面网的间距都变成了晶胞参数的函数。图1.4是几种指数不同的平面的例子。从图中可以看出面网间距和结点疏密与 Miller 指数的关系。

Miller指数具有以下一些特点:

(1) 平面与某一轴平行(交于 ∞)时, 其相应的指数为0;

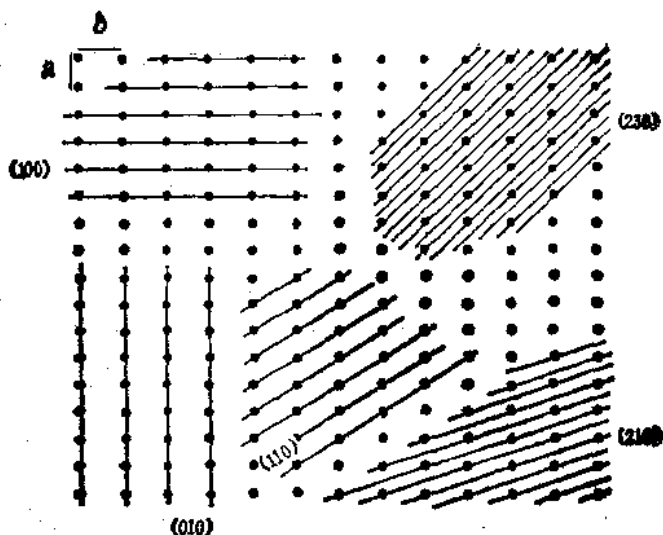


图 1.3 斜方格子内垂直XY面的面网间距与 Miller 指数的关系

(2) 数值愈大的指数,截距愈短;

(3) 指数相同而正负号完全相反的平面,如 $(\bar{2}10)$ 和 $(2\bar{1}0)$,是以原点为对称中心的两个对称面。

原子面网的 Miller 符号是借用于晶体表面(晶面)的符号。晶面只有方向的含义,而没有位置的概念,所以,作为晶面符号用的 Miller 指数必须化为最简单的整数比。但是,在晶体结构中的一组面网不仅有确定的方向,还有确定的位置,如 (nh, nk, nl) 与 (hkl) 是代表两组平行的面网,前者的面网间距仅为后者的 $\frac{1}{n}$,因此,当作面网符号用的指数不允许约简。同一

原子面可以同时属于指数不同和间距不同的两组平行面网。

发育良好的晶体是晶面高度规则配置的单晶体。晶体外形的规则性反映着内部结构的规则性,但晶体的实际形状往

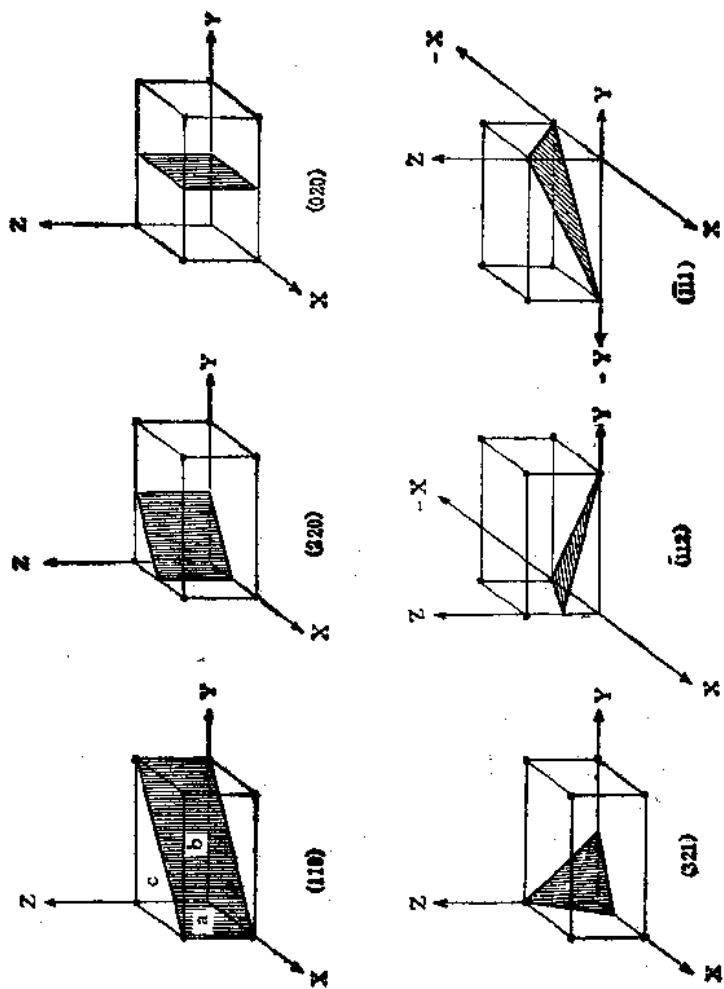


图 1.4 晶胞内 Miller 指数不同的平面

往比代表它的单位晶胞显得复杂。晶面的大小和形状常受生长发育的环境条件所影响，不是重要的特征。晶面间的夹角才是特征要素。同一种晶体的两个对应晶面的夹角恒定不变（面角守恒定律），这是内部结构共性的表现。

理想的晶体只在极为特殊的物理和化学条件下才能生成。实际矿物的生成条件远非理想，可有各方面的干扰，如温度和压力的变动、元素组成和浓度的变化、杂质的介入、空间大小的限制等。所以，天然矿物晶体多是结构上有各种各样缺陷的许多微晶体。缺陷愈多，结构的有序度愈低，晶粒愈细。土壤粘粒部分的矿物生成于物理和化学条件多变的地表环境下，颗粒极细，表面发达，表面的物理化学现象特别明显，决非理想晶体所可比拟。

1.1.5 硅酸盐矿物的晶体结构类型

造岩矿物中最重要的是硅酸盐，约占自然界已知矿物种类的 $\frac{1}{3}$ ，占岩石圈重量的80—90%。除个别岩石类型外，其余

所有岩石无不以硅酸盐矿物为主要成分。因此，由岩石风化而来的沉积物和成土母质中，自然会含有大量硅酸盐。

在硅酸盐中，氧离子最多，它的半径比一般阳离子都大，各种阳离子都充填在氧离子的间隙中，硅酸盐晶体实际上相当于氧的聚集体，它的结构主要由氧的堆积方式所决定。

Si^{4+} 的离子半径为0.41埃， O^{2-} 的半径为1.40埃， $r/R = 0.29$ ，最合适的配位数为4。硅氧四面体是最稳定的基本结构单元（图1.5）， Si^{4+} 为4价，周围有4个2价的 O^{2-} 与之相接，每个 O^{2-} 只需要用1个价电子与 Si^{4+} 结合，另1个价电子是自由的。硅氧四面体可以表示为 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 。四面体的四角各带1个电荷，它既可以与别种阳离子结合，也可以再与另外的

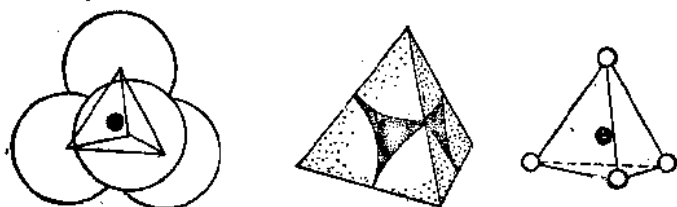


图 1.5 硅氧四面体的几种表示方式

Si^{4+} 组成四面体。这样一样，就使硅酸盐矿物具有下列 5 种结构类型(图1.6)。

(1) 岛状结构：硅氧骨干为孤立的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 单四面体或 $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{4-}$ 双四面体，彼此间靠其它阳离子联结。

(2) 环状结构：硅氧四面体通过顶端氧的共用，联结成封闭的环，其他阳离子可分布在环的中心和外侧。

(3) 链状结构：包括单链和双链。当每个硅氧四面体都以 2 个氧与相邻的四面体共用，并沿一个方向延伸时，形成单链。两条单链平行联结可形成双链。双链中的四面体有半数共用 2 个氧，另一半共用 3 个氧。硅氧链互相联结时，阳离子在链间与四面体顶端的活性氧形成配位体。双链结构中四面体网孔中央缺一个氧，另由 OH 来补足配位。

(4) 层状结构：当每个硅氧四面体彼此以 3 个氧共用，向二维平面铺开时，可形成层状结构，它也可看作是链状结构的发展。最普通的是由无数条单链互相平行缩合而成，带有近似六边形网眼的硅氧片。四面体顶端的活性氧常朝向一方。由于活性氧都带负电荷，所以可与八面体配位的 Mg、Fe、Al 等阳离子结合成硅酸盐。

(5) 架状结构：当每个硅氧四面体上的 4 个氧全部与相邻的四面体共用时，便形成向三维空间发展的架状结构。这种结构无需其它阳离子来联结，键的强度很大，结构稳定性

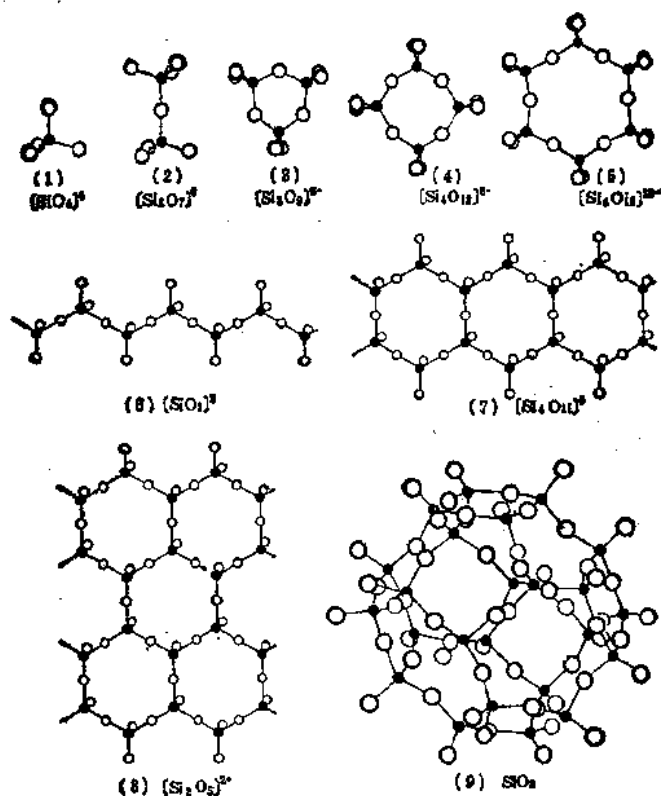


图 1.6 硅酸盐中硅氧骨干的结合类型

(1,2) 岛状结构; (3-5) 环状结构; (6,7) 链状结构
(8) 层状结构; (9) 架状结构

高。

不难看出,上述 5 种结构类型之间存在着演化的联系,随着结构的复杂化, O/Si 原子数比值逐渐降低,从孤立四面体的 4 逐步经过 3.5、3、2.75、2.5 而变为架状结构的 2。

按电负性值计算, Si-O 键的离子性稍逊于共价性, Al-O 键和 Mg-O 键的离子性占优势。在讨论硅酸盐的晶体结构时,只

能近似地采用离子晶格的概念。从键能的角度说,硅酸盐中Si-O键较牢固。至于具体矿物结构的稳定性,要视矿物晶格能的大小而定。

Al在硅酸盐类矿物中的平均含量仅次于O和Si,居第三。 Al^{3+} 的半径为0.50埃, $Al:O=0.36$,处于配位数4与6之间,使它在硅酸盐结构中具有双重的地位。它有时可以形成 $[AlO_4]^{5-}$ 四面体,代替部分 $[SiO_4]^{4-}$ 四面体,从而形成所谓铝硅酸盐;有时可以在硅氧骨干以外形成八面体配位,与 Mg^{2+} 、 Na^+ 等其他阳离子一样,起着联结硅氧骨干的作用。

$[AlO_4]^{5-}$ 四面体产生于高温条件下,体积稍大,常温下不稳定,在形成四面体结构时需要由 $[SiO_4]^{4-}$ 的支持。两个 $[AlO_4]^{5-}$ 不能相连,否则电荷无法平衡。换句话说,两个铝氧四面体的中间必定要有硅氧四面体隔开,而Al/Si原子数比值不能大于1。

由于硅氧四面体或铝氧四面体的联结方式不同,可出现不等的剩余电价;由于氧的堆聚松紧不同,可出现大小不等的间隙。所以,当硅酸盐阴离子与阳离子结合而形成盐类时,所能接受的阳离子是不同的。岛状硅酸盐阴离子能接受配位数小而正电荷高的 Zr^{4+} 、 Ti^{4+} 等小离子。架状硅氧结构中如有部分 Si^{4+} 为 Al^{3+} 所代替,也可使某一些氧带剩余负电荷。可是,由于剩余电荷不多而间隙较大,只能适合电价低、配位数大的 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 等大离子。至于中间状况的阳离子,如 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 等,适应的范围较宽,除大量出现于链状和层状硅酸盐外,在其它硅酸盐中也能见到。

离子大小相近且性质相似(如配位数相同)的元素,在结晶时可以互相替换而不改变晶体结构的现象,称为同晶置换。此时,电负性较大或电荷较高、半径较小的离子优先结晶。同晶置换现象在硅酸盐矿物中十分普遍,不仅阳离子可以互相

替换,大小相近的阴离子 O^{2-} 、 F^{-} 、 OH^{-} 也能统计地互相替换。同晶置换不仅使同种矿物的化学成分有相当大的变化,而且会引起电荷不平衡和单位晶胞大小的改变。

1.2 层状硅酸盐矿物的结构

云母可以剥成薄片。滑石粉柔滑。粘土遇水膨胀成泥浆,在电子显微镜中放大观察,宛如雪片、云团。这是因为它们都是层状结构的硅酸盐矿物。土壤中常见的层状硅酸盐有云母、绿泥石、蛭石、水云母、蒙脱石、高岭石、埃洛石等。云母是原生矿物。绿泥石和蛭石有原生的也有次生的。水云母等其余几种则全属次生矿物。为了方便起见,一并在这个标题下叙述。

1.2.1 结构模式

层状硅酸盐的晶体结构的单元层由四面体片和八面体片两种基本晶片组成。四面体片是由无数 $(Si, Al)_4O_{10}$ 单元在二维方向上排列而成(图1.7),上下两面都是氧,中间夹着硅或铝,两面都有6个氧围起来的网孔。底面的6个氧靠得紧,孔小些;顶上的6个氧却互不相连,孔大些,并且带负电荷,能与其它的阳离子结合。为了使四面体片保持片状,顶上的氧的空间位置就不能任意移动,同它结合的阳离子的大小和电价就有一定限制,只有Mg、Al、Fe等能与氧成八面体配位的少数几种离子符合这种条件。这些八面体也排列成片状,称为八面体片(图1.8)。八面体片的结构与水镁石或三水铝石的单元层相似,所以常称为水镁片或水铝片。在水镁片的八面体中,每个Mg离子的周围等距离地配上六个OH离子,上下各三个,相互错开,作最紧密的堆积。相邻两个八面体都通过合

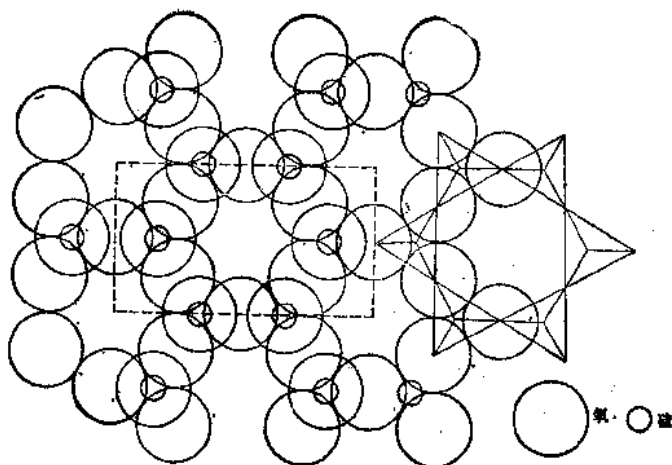


图 1.7 硅氧四面体片俯视图

(大圆为氧,小圆为硅,虚线表示组成层状硅酸盐后的单位晶胞范围,右边为氧原子中心的联线)

用棱边上的两个OH而联结,每个OH都有三个Mg在旁边,每个Mg都与周围六个Mg共有一个边。在层状硅酸盐单位晶胞范围内,每片水镁片共有6个Mg和12个OH,即 $\text{Mg}_3(\text{OH})_{12}$,刚好呈电性中和。

层状硅酸盐的晶体结构按两种基本晶片的比例分为两大类。在云母和滑石等2:1型(三片型)结构中,两片四面体中间夹着一片八面体,组成一个单元层。八面体中心的Mg和Al等阳离子与上下四面体片内的Si分享顶端氧的电价。可是,四面体片上每六个顶端氧的中心都留有一个空缺。为了满足八面体阳离子的配位,需要由一价的OH或F离子来填补。八面体片上的氧或OH都互相错开,以便紧密堆积。2:1晶层的两面都是四面体底面的氧原子网,每个网孔内都藏有一个OH。至于高岭石和埃洛石等1:1型(二片型)层状硅酸盐,因

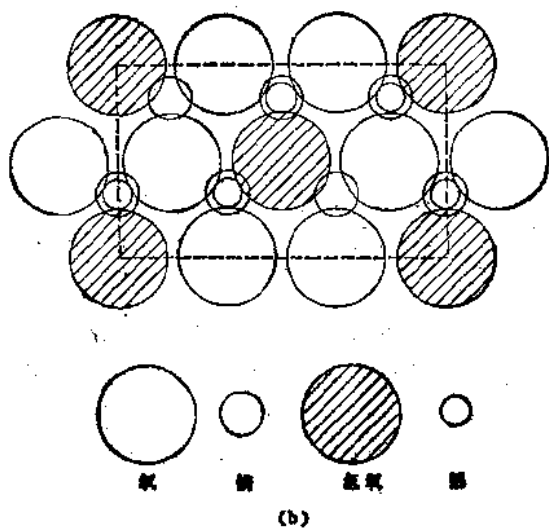
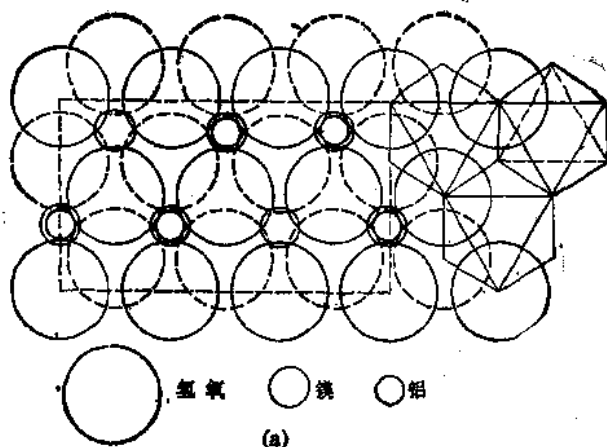


图 1.8 八面体片

(虚线表示组成层状硅酸盐后的晶胞范围)

(a) 俯视图(右边表示三个相联的八面体)(b) 八面体片与四面体片的交接面