

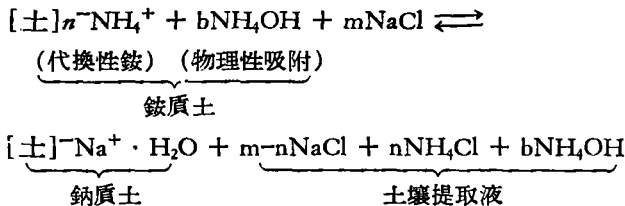
中国某些紅黃壤中吸收性銨的特性 及其与土壤性質的关系*

陈家坊 高子勤
(中国科学院土壤研究所)

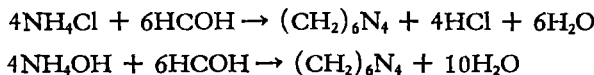
在“中国某些紅黃壤中吸收性銨的解吸作用”一文中^[1],我們曾討論了富含 R_2O_3 的紅黃壤中,吸收性銨可大体分为“易解吸性”与“非解吸性”两个部份,前者可能是与活性鉄鋁相結合形成 $R(OH)_2ONH_4 \cdot xH_2O$, 而主要以物理性吸附或分子吸附形态存在;后者则为土壤胶体的代換性銨形态存在。本文就“易解吸性銨”的特点及其与土壤性質的关系,再作一次初步的探討,以供研究紅壤的吸附特性及水解性酸度本質的参考,从而有助于施肥問題的闡明。

一、紅黃壤的“易解吸性銨”与物理性吸附

在“中国某些紅黃壤中吸收性銨的解吸作用”一文中,我們曾設想为銨离子所饱和的紅黃壤类土壤,实质上可能是一个“ $[土]^-NH_4^+ + NH_4OH$ ”的緩冲体系,其中 NH_4OH 为物理性吸附或分子吸附,是构成“易解吸性銨”的主要部份。因此,在用中性盐类溶液(本試驗中用 $N NaCl$ 水溶液)提取土壤中的吸收性銨时,可用下式示意:



如將土壤提取液分成两部分,一部份加硷进行蒸餾,所得結果为提取液中的 NH_4Cl 和 NH_4OH 的总和,再加上土壤中殘存的銨离子($N NaCl$ 并不能完全提取土壤中的吸收性銨,需將土壤再在 $0.2N$ 硷液中直接蒸餾,本文併入代換性銨,不另討論),即为吸收性銨的总量;另一部份提取液用甲醛法測定銨,此时甲醛与 NH_4Cl 形成六次甲基四胺和盐酸,而 NH_4OH 則不影响測定結果,其反应式如下:



因此,在提取液中加入甲醛以后用标准 $NaOH$ 进行滴定,所測得的銨离子数量,仅相当于提取液中的氯化銨,并不包括氫氧化銨,所以相当于代換性銨数量。两部份提取液的測定

* 本項工作于 1957 年 11 月完成。

結果之差,即可視為物理性吸附或 NH_4OH 的分子吸附。

本試驗所采用的土壤标本及銨質土的制备方法,均与“中国某些紅黄壤中吸收性銨的解吸作用”一文所述相同。由于两次所用的供洗滌用的酒精浓度及 pH 值略有不同,进行試驗时的室温也很悬殊,因此前后两个試驗中吸收性銨的总量,一般有 10% 上下的差异,个别結果相差达 15—20%。供試土壤标本的一般性质列于表 1。

表 1 供試土壤的化学性质*

土号	土类名称	采集地点	pH	有机质 (%)	粘粒 (< 0.001 毫米) (%)	粘粒部分的分子比率及粘土矿物組成				
						$\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	高岭土 (%)	氧化铁 (%)	三水鋁矿 (%)
24589	砖紅壤性紅色土	雷州半島徐聞	4.5	0.75	77.0	1.05	1.36	40	12.4	13.8
27869	紅壤	海南島通什	4.5	1.56	27.5	1.63	2.04	20	4.1	0.8
26987	灰化黄壤	海南島五指山	4.6	2.93	23.6	1.59	1.66	20	0.8	2.4

* 张效年等同志分析。

此外,仍以辽宁錦西的斑脫土和江苏阳山的高岭土作为对照,試驗結果如表 2 所示。

表 2 NH_4Cl 溶液的 pH 值对物理性吸附的影响*

土号	项目	NH_4Cl 溶液 pH 值							
		4.0		5.4		7.0		8.3	
		A	B	A	B	A	B	A	B
24589 (砖紅壤性紅色土)	吸收性銨的总量 (I)	4.02		4.93		5.61		7.63	
	代換性吸附 (II)	3.51	87	3.56	72	3.85	69	5.12	67
	物理性吸附 (III)	0.51	13	1.37	28	1.76	31	2.53	33
27869 (紅壤)	吸收性銨的总量 (I)	5.71		5.95		8.32		10.34	
	代換性吸附 (II)	4.93	86	4.89	82	6.58	79	7.47	72
	物理性吸附 (III)	0.38	14	1.06	18	1.74	21	2.87	28
26987 (灰化黄壤)	吸收性銨的总量 (I)	7.74		9.10		10.50		12.04	
	代換性吸附 (II)	7.03	91	8.22	90	9.41	90	10.87	90
	物理性吸附 (III)	0.71	9	0.88	10	1.09	10	1.17	10
斑脫土	吸收性銨的总量 (I)	80.9		81.3		81.3		82.1	
	代換性吸附 (II)	77.9	96	77.8	96	77.7	96	77.9	95
	物理性吸附 (III)	3.0	4	3.5	4	3.6	4	4.2	5
高岭土	吸收性銨的总量 (I)	4.22		4.44		4.68		4.77	
	代換性吸附 (II)	4.05	96	4.26	96	4.50	96	4.56	96
	物理性吸附 (III)	0.17	4	0.18	4	0.18	4	0.21	4

* A 为 100 克土中毫当量; B 为物理性吸附或代換性吸附占吸收性銨总量的%。

从表 2 可見,对于斑脫土和高岭土,其物理性吸附仅为吸收性銨总量的 4—5%,且与 pH 值沒有明显相关,但对于富含 R_2O_3 的紅黄壤类土壤,則情况有所不同:(1) 物理性吸附可占吸收性銨总量的 10—33%;其絕對量随 NH_4Cl 溶液 pH 值的增高而增大;(2) 代換性銨总量虽也随 pH 值的增高而增大,但其增加速率不如物理性吸附那么剧烈。如将 pH 4.0 时的物理性吸附或代換性吸附的絕對量作为 100,則其随 pH 的增长速率如下:

土 类	土号	项 目	电 解 质 pH 值			
			4.0	5.4	7.4	8.3
砖红壤性 红色土	24589	代换性吸附	100	102	104	146
		物理性吸附	100	269	345	396
红 壤	27869	代换性吸附	100	99	133	151
		物理性吸附	100	136	224	369
灰化黄壤	26987	代换性吸附	100	117	134	153
		物理性吸附	100	124	154	165

上述情况说明,对于富含 R_2O_3 的红黄壤,其不同形态吸收性铵随电介质 pH 值增高而增大的速率,是物理性吸附大于代换性吸附,而土壤的顺序为:砖红壤性红色土 > 红壤 > 灰化黄壤。

盖德罗依茨^[2]曾指出,土壤具有从盐类的水解溶液中吸附其氢氧化物部份的特性。上述试验结果表明,在 pH 值较高时,红壤和砖红壤性红色土对于电解质中离子的吸收,约有 1/4—1/3 是表现为物理性吸附形态,亦即从溶液中吸附其水解产物的 NH_4OH 部份,为了证明这一点,我们又进行了以下两个试验:

(1) 取砖红壤性红色土(土号 27760) 2.5 克共二份,先用中性 $N KCl$ 溶液处理以去除代换性钙镁等,然后分别用 pH 8.3 的 KCl 和醋酸钾制成钾质土,在红外线灯光下烘干,放入开氏瓶,各加 NH_4Cl 15 毫当量,进行蒸馏,用硼酸吸收,最后测定其中铵离子数量,结果如下(已减去空白,每百克土中毫当量数):

处理	KCl	$KOAc$
蒸出 NH_4^+	-0.18	4.91

上述结果表明,所蒸出来的铵,并非代换性钾的水解造成溶液硷性的结果,而是在用醋酸钾处理样品时,所得的钾质土实质上是:“ $[土]K^+ + KOH$ ”,而 KOH 是由土壤的物理性吸附所引起的。关于这一点,下面的试验也得到证明。

(2) 取砖红壤性红色土(24589)和 1 号阳离子交换树脂,分别用 pH 7.0 和 8.3 的 N 醋酸钠溶液如同上述方法制成钠质土,然后在烘箱中以 $105^\circ C$ 烘干,研细后用干燥 CO_2 饱和 36 小时,继用 N_2 洗涤 2 小时。然后用微量法测定样品中的 CO_2 含量(加酸后用扩大镜可以明显看到气泡的逸出),结果如下:

	24589	24589	1 号阳离子交换树脂
N 醋酸钠溶液的 pH 值	7.0	8.3	8.3
CO_2 含量(毫当量/100 克)	1.64	2.00	15.5

在土壤化学上,对土壤水解性酸度本质问题,有两种解释,一种认为是由于某些氢离子在高 pH 时的活化,另一种意见认为是由于在用水解硷性盐(如醋酸钠、醋酸钾等)处理土壤时,土壤从溶液中吸收水解产物(硷)的结果,根据上述的结果,看来在一定程度上,后一现象非常可能。

试比较在第一个工作中(1)“易解吸性铵”与本文中物理吸附的关系,可如下表所示。

土 号	吸 附 形 态	N NH ₄ Cl 溶液 pH 值的含量, 毫当量/100 克土			
		4.0	5.41	7.0—7.4**	8.3
砖紅壤性 紅色土(24589)	物理吸附	0.51	1.37	1.76	2.53
	易解吸性銨*	0	0	2.17	4.03
紅壤(27869)	物理吸附	0.78	1.06	1.74	2.87
	易解吸性銨*	0.36	0.52	3.25	4.28
灰化黃壤	物理吸附	0.71	0.88	1.09	1.17
	易解吸性銨*	1.84	2.01	3.18	6.24

* 参考“中国某些紅黃壤中吸收性銨的解吸作用”土壤学报 5:331—344 (1957)。

** 物理性吸附为 pH 7.0 时的数值, 易解吸性銨为 pH 7.4 时的数值。

从上表可知, 除灰化黃壤(26987)外, 其他二个标本都显示其“易解吸性銨”中有大部份是物理性吸附。在上一个工作中(1)曾指出, 根据单分子反应动力学的方程式, 証明“易解吸性銨”的解吸是个一級反应, 它只能是以同样性質吸附于土壤胶体表面, 因此从理論上說, 易解吸性銨的数量, 大体上应与本文所述物理性吸附数量接近。但上述并不能完全証实这一点, 說明了土壤吸附性能的复杂性, 也远不是应用簡單的化学方法所可能闡明的。

二、溶液中鉀离子的存在对吸收性銨量及其形态的影响

取砖紅壤性紅色土(28056), 灰化黃壤(26987)和斑脫土(錦西), 先用 pH 6.5 的 NH₄Cl

表 3 鉀离子对吸收性銨量及其形态的影响

土 号	項 目	NKCl% (V/V) 100毫(NKCl 毫升数 升中) \ N NH ₄ Cl 毫升数	0	1	2	4	10	20
			0	1	2	4	10	20
			100	99	98	96	90	80
28056 (砖紅壤性 紅色土)	吸收性銨的形态 (毫当量/100 克)	总 量	8.19	—	7.66	6.56	3.84	1.68
		易解吸性銨	4.19	—	4.22	4.56	3.18	1.20
		非解吸性銨	4.00	—	3.44	2.00	0.66	0.48
	吸收性銨减少的 相对值(%)	总 量	100	—	94	80	47	21
		易解吸性銨	100	—	102	110	77	29
		非解吸性銨	100	—	85	50	16	12
26987 (灰化黃壤)	吸收性銨的形态 (毫当量/100 克)	总 量	10.83	9.88	9.05	8.01	5.15	1.90
		易解吸性銨	4.20	3.88	3.45	3.50	3.00	1.20
		非解吸性銨	6.63	6.00	5.60	4.51	2.15	0.70
	吸收性銨减少的 相对值(%)	总 量	100	91	84	74	48	18
		易解吸性銨	100	93	82	83	72	29
		非解吸性銨	100	90	84	68	32	11
斑脫土 (錦西)	吸收性銨的形态 (毫当量/100 克)	总 量	81.4	79.2	76.9	72.5	59.9	42.0
		易解吸性銨	7.5	7.4	7.4	6.5	6.5	5.9
		非解吸性銨	73.9	71.8	69.5	66.0	53.4	36.1
	吸收性銨减少的 相对值(%)	总 量	100	97	94	89	73	52
		易解吸性銨	100	99	99	90	87	79
		非解吸性銨	100	97	94	87	72	49

溶液处理,以除去代換性鈣,然后分別用不同比例的 $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NKCl}$ 的混合溶液(用 NH_4OH 調节至 $\text{pH}8.3$)处理五次。用 95% 酒精洗淨后,在开氏瓶中蒸餾,以分別測定“易解吸性鈹”与“非解吸性鈹”的数量,結果如表 3 所示。

表 3 結果說明,电解质中鉀离子的存在,可使土壤对鈹的吸收迅速降低,对于吸收性鈹的絕對量較小的土壤标本,在鉀离子浓度大于 20% 时,吸收性鈹的总量減少了 80% 左右,在減少的部份中以“非解吸性鈹”所占的比重較大。

三、高温灼烧对吸收性鈹量及其形态的影响

将供試土样在 $800-850^\circ\text{C}$ 灼烧 1 小时,冷却后重新研細,用 $\text{pH}8.3$ 的 $\text{N NH}_4\text{Cl}$ 溶液处理以制成鈹質土,而后分別測定吸收性鈹的总量和其形态,結果如表 4 所示:

表 4 高温灼烧对易解吸性鈹及非解吸性鈹量的影响

土 壤	項 目	烧 灼 前		烧 灼 后		烧灼后的数量 为未烧灼 者的%
		絕對量(毫当 量/100克土)	相对量%	絕對量(毫当 量/100克土)	相对量%	
砖紅壤性 紅色土 (24589)	吸收性鈹总量 (I)	7.65		7.94		104
	易解吸性鈹 (II)	4.03	53	5.73	72	142
	非解吸性鈹 (III)	3.62	47	2.21	28	58
紅 壤 (27869)	吸收性鈹总量 (I)	9.39		3.09		33
	易解吸性鈹 (II)	4.28	46	2.52	81	59
	非解吸性鈹 (III)	5.11	54	0.57	19	11
灰化黃壤 (26987)	吸收性鈹总量 (I)	13.02		3.49		27
	易解吸性鈹 (II)	6.24	48	2.77	79	45
	非解吸性鈹 (III)	6.78	52	0.72	21	11
斑脫土	吸收性鈹总量 (I)	82.9		2.40		3
	易解吸性鈹 (II)	9.8	12	1.98	82	20
	非解吸性鈹 (III)	73.1	88	0.42	18	6
高岭土	吸收性鈹总量 (I)	5.24		3.70		70
	易解吸性鈹 (II)	1.22	23	1.70	46	140
	非解吸性鈹 (III)	4.02	77	2.00	54	50

表 4 結果表明,除砖紅壤性紅色土(24589)外,土壤經高温处理后吸收性鈹的总量都有不同程度的減少,而在減少的部份中,以非解吸性部份为主。非解吸性部份的剧烈減少,說明灼烧对晶格的破坏,影响到代換性的吸附。而易解吸性部份減少較少,或甚至增加(砖紅壤性紅色土);又暗示这一部份可能是以物理性吸附为主,因为在通常情况下,决定物理性吸附的是表面积,电解质的表面张力和固相与液相結構中的具有极性部份,而矿物晶格的破坏,在这些性質方面的影响是相对地小些。关于 24589 这一样本,灼烧居然毫不影响其吸收性鈹的总量,是一个頗难解釋的問題。

四、易解吸性鈹的含量与土壤胶体組成的关系

在我們的上一个工作(1)中,曾指出易解吸性鈹的含量及其在吸收性鈹总量中所占的比重,深受土壤中 R_2O_3 含量的影响。为了进一步說明其間的相互关系,我們选取了一部

分土壤粘粒标本, 分别用 pH 8.3 的 NH_4Cl 处理, 然后用前法测定其吸收性铵总量和易解吸性铵量。粘粒标本的基本性质和测定结果列于表 5。

表 5 土壤粘粒的基本性质及其吸收性铵和易解吸性铵*

样品号及地点	白色网纹(茂名)	红色网纹(茂名)	红色网纹(开利)	26988(五指山)	27810(东方)	24570(和庆)	24571(和庆)	28016(吴川)	24587(徐闻)	24589(徐闻)	24590(徐闻)
铝铁分子比率($\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$)	15.7	6.7	11.8	28.5	5.70	13.1	14.0	5.73	3.35	2.70	2.94
结晶水含量(%)	12.4	11.6	8.0	17.0	13.6	13.6	13.9	15.6	17.4	16.3	16.0
吸收性铵总量(毫当量/100克土)	17.4	16.2	12.9	17.4	18.1	9.2	9.8	11.3	10.3	5.77	5.70
易解吸性铵总量(毫当量/100克土)	1.94	1.93	2.18	2.88	4.10	2.82	3.34	4.08	5.06	3.23	3.68
易解吸性铵与吸收性铵总量的比值	0.11	0.12	0.17	0.17	0.23	0.31	0.31	0.36	0.49	0.56	0.54

* 粘粒标本及其基本性质的分析结果均由张效年同志供给。

上述结果表明, 易解吸性铵的含量或其与吸收性铵总量的比值, 都不与表中所示各项土壤性质呈简单的关系。但似乎可以看出: (1) 易解吸性铵与铝铁分子比率呈反相关, 也即是与粘粒组成中氧化铁含量呈正相关, 而与氧化铝含量呈反相关。我们知道, 一般情况粘粒中的铁多以含水氧化物形态为主, 而铝即常以硅铝酸盐形态存在, 因而土壤中易解吸性铵的载体似以游离氧化铁为主; (2) 与吸收性铵总量呈反相关, 这样, 说明易解吸性铵的含量似与粘粒中粘土矿物(如高岭土、伊利石等)等存在多少关系不甚密切, 而且它也不是易解吸性铵的主要载体; (3) 看来与结晶水的含量也有一定的正相关, 但不如上述关系明显。根据以上情况它们关系可如下式表示:

$$\text{易解吸性铵含量(毫当量/100克土)} \propto \frac{\text{结晶水}(\%)}{\text{铝铁分子比率} \times \text{吸收性铵总量}}$$

因此, 如果说易解吸性铵似为物理性吸附现象, 或与代换性吸附不同, 更不是没有理由了。这样, 在过去应用醋酸铵方法测定红黄壤的代换量时, 常发现代换量大于代换性阳离子总和, 这一现象就不难解释了。

五、结 语

1. 我们用一个简便的方法, 测定了红黄壤的物理性吸附, 从其与电解质的 pH 值及土壤性质的关系看来, 与易解吸性铵所反映的情况颇为一致, 虽然, 它们之间仅在一定范围内呈正相关。其次, 当电解质溶液中有钾离子存在时, 吸收性铵的总量随钾离子浓度的增加而减少; 在其减少的部分中, 非解吸性铵所占的比重较大。土壤经过高温灼烧以后, 也同样反映出吸收性铵的减少是以非解吸性部份为主。

2. 根据粘粒部份的测定, 易解吸性铵是同 $\frac{\text{结晶水含量}}{\text{铝铁分子比率} \times \text{吸收性铵总量}}$ 相关。这是一个复杂而有趣的关系, 它表明易解吸性铵与结晶水及氧化铁的含量呈正相关, 这样, 只能把易解吸性铵看作为由于土壤胶体中—OH 的极性所引起的物理性吸附。

3. 根据上述红黄壤对铵的吸附特性, 我们感到现有对水解性酸度本质问题的解释是

不能令人满意的。如把水解性酸的实质,看作为酸性土壤在 pH 8.2 的醋酸钠溶液中对其水解产物 NaOH 的物理吸附,因而反映出水解性酸的氢离子来源就是电解质溶液本身,而所谓土壤中 NH_2 附近的一OH 或一COOH 的氢离子并不参予作用,我们认为这样的看法是可能成立的。

参 考 文 献

- [1] 陈家坊: 中国某些红黄壤中吸收性铵的解吸作用。土壤学报, 5 (4): 331—344, 1957。
- [2] 盖德罗依茨选集(1955年俄文版)。第一集 265 页。