

# 几种水稻土对铵离子的吸附特性

陈家坊 蒋佩弦

(中国科学院土壤研究所)

根据两年来水稻丰产的研究结果,在水稻所需的氮磷钾营养元素中,氮素最为活跃,而且敏锐地受到人为措施的影响<sup>[2,3,5]</sup>。水稻的氮素营养问题,不仅在于氮素的供应容量,土壤的氮素供应强度及其持续时间,也同时深刻地影响水稻器管的协调生长<sup>[3]</sup>。影响土壤氮素供应状况的因子是相当复杂的,除土壤中有有机态氮存在的状态和本性以及矿化条件外,土壤对铵离子的吸附容量和强度,也有一定的作用。在生产实践中也常发现各种水稻田中硫酸铵的供应强度及其持续时间是不同的<sup>[2]</sup>。为此,本文拟通过土壤的等温吸附,研究几种水稻土对铵离子的吸附特性,企图了解土壤对铵离子的吸附强度及其与土壤性质的关系。

土壤对离子的吸附特性,不仅要考虑容量因素,还要研究强度因素。Ярусон<sup>[11]</sup>在1933年就认为土壤的代换量可作为土壤对阳离子吸附的容量因素,而离子活度则可作为强度因素。关于离子活度的测定方法,不论是 Schuffelen 与 Loosjes<sup>[9]</sup>所用的间接法、Marshall<sup>[20]</sup>的膜电极法、或者是 Russell<sup>[23]</sup>所用的金属电极、汞齐电极和第三类电极的直接测定法等等,都只能在比较单纯的体系中获得较为满意的结果;而测定技术又很复杂,也是目前最有争论的方法<sup>[9]</sup>。Wiklander 建议先分析液相和固相,而后根据 Debye-Hückel 的理论和 Donnan 公式算出吸附离子活度的比值<sup>[9]</sup>。但是不同饱和度的离子活度是有所不同的<sup>[20]</sup>,所以测定离子活度也是比较复杂的问题。有许多土壤化学工作者,利用质量作用定律,求出土壤与离子的代换吸附平衡常数,然后再根据热力学公式计算出热力学函数,以此判明土壤对某一离子吸附能量的大小。但是比较了 Kerr、Gapon、Vanselow、Guggenheim 等人所提出的方程式,发现各有其一定的局限性<sup>[15,18,19]</sup>,在计算中对不同价数的离子还得加上不同的参数<sup>[16]</sup>,而离子浓度对代换吸附平衡常数的影响,也很复杂。因此,仍有人利用比较简单的方法,来测定土壤对离子吸附的相对强度。例如吉田稔<sup>[28]</sup>曾以土壤对 1N 与 0.1N 醋酸铵溶液的吸收量的差数占对 1N 醋酸铵的吸收量的百分数,作为土壤的“盐基吸持强度”的指标。也有人建议,把电解质在 pH 7 时土壤对离子的吸收量作为 100, pH 6 或 5 时的相对吸收量,则可作为土壤吸附的“比率指数”,以比较土壤对不同离子的相对吸收能力<sup>[17]</sup>。这两种方法固然可以比较出不同土壤之间对离子吸持能力的大小,但所得结果过于相对缺乏明确的意义。我们认为前人所提出的等温吸附方程式中的常数,可以表征吸附曲线的特性,并且与吸附剂的本性密切相关。因此,不同土壤的常数是有所不同的。以此作为区别土壤对某一离子的吸附特性是有可能的。本文就是这个工作的尝试。

## 一、供试土壤、研究方法和测定结果

供研究的土壤样本,有七个采自江苏南部,代表下蜀系黄土性物质和沼泽土发育的不

同熟化程度的水稻土,曾用于水稻土有机-矿质复合体的研究<sup>[4]</sup>;另外两个则采自江西进贤,代表第四纪红色粘土发育的两种熟化程度的水稻土。此外,还选用了高岭土作为对照。濠脱土由于代换量远比土壤为大,不宜以较低的土水比例进行研究,故未列入。现将供试土壤的一般情况及其理化性质,分别列于表 1 和表 2。

表 1 供试土壤的一般情况

土 壤	土号	田间号	土壤俗名	母质	土壤所处的地形部位	地下水深度	采集地点
下蜀层发育的潴 渍性水稻土	11	江 1	青泥土	下蜀系黄 土性物质	丘陵地区冲田底部	地下水位较高 1米以下 1米以下	江苏江宁,土壤 研究所试验场
	12	江 3	小粉土		丘陵地区冲田上部		
	13*	江 4	小粉土		丘陵地区冲田上部		
	21	19 号	黑馬肝	同上	丘陵地区大冲田	几十厘米到 1 米	南京,中国农业 科学院江苏分院
22	17 号	黄馬肝		丘陵地区大冲田	几十厘米到 1 米		
湖积物发育的潴 渍-潜渍水稻土	41	辛 4	上等烏山土	沼泽土	圩田地区(碟形地上部)	1米左右 接近地表	江苏常熟辛庄
	42	辛 2	下等烏山土	沼泽土	圩田地区(碟形地低洼处)		
紅壤性水稻土**	51	35198	烏泥田	第四纪紅 色粘土	冲田中下部		江西进贤
	52	35195	黄泥田		冲田上部		
高 岭 土	53						江苏苏州

\* 12号与13号土是两块相邻的田块,一般情况相同,但在采集样本那年,12号土曾施用大量有机肥料,并在水稻生长期未排水。

\*\* 由蔣剑敏同志采集,并提供一些分析结果,特此致谢。

表 2 供试土壤的一般理化性

土 号	有机质(%)		全氮 (%)	代换性酸 (毫克当量/ 100克)	代换量 (毫克当量/ 100克)	易解吸性铵与 吸收性铵总量 的比值*		有机-矿质复合 体的组成 <sup>[4]</sup> (G <sub>0</sub> + G <sub>1</sub> /G <sub>2</sub> )		物理性粘粒 (<0.01 毫 米)(%)	粘 粒 (<0.001 毫米) (%)
	未处理	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 处理				风干土	渍水 处理	风干土	渍水处理		
11	2.53	0.37	0.132	0.09	19.6	0.21	0.29	4.3	7.7	47.0	20.7
12	1.77	0.23	0.103	—	16.1	0.14	—	5.5	5.5	50.0	22.6
13	1.77	0.20	0.103	0.08	16.5	0.20	0.23	8.8	5.3	—	—
21	3.80	0.44	0.200	0.17	21.9	0.19	—	3.3	—	62.9	29.3
22	2.08	—	0.105	0.15	18.5	0.20	—	5.8	—	56.4	27.6
41	5.07	—	0.240	0.09	25.6	0.28	0.32	3.5	5.4	65.8	28.9
42	5.36	2.81	0.260	0.10	29.0	0.48	0.57	5.2	5.6	49.3	18.7
51	2.66	—	0.157	0.10	9.05	0.40	—	—	—	—	—
52	1.35	—	0.098	0.48	7.74	0.36	—	—	—	—	—
53	—**	—	—	—	5.00	0.20	—	—	—	—	—

\* 由牛家淇同志测定,方法参阅文献[7]。

\*\* “—”表示未测定。

供试土壤的盐基饱和度极高,呈中性或接近中性反应(表 2),其中江西红壤性水稻土可能是受施用石灰等碱性肥料的影响。根据同地同母质所发育的水稻土的鉴定结果<sup>[1]</sup>,下蜀系黄土性物质和湖积物所发育的水稻土,其主要粘土矿物成分为 2:1 型;而发育于第

四纪红色粘土的,其粘土矿物主要成分为 1:1 型,但也明显地含有 2:1 类型的粘土矿物。

試驗方法:称取风干土样 6 份各 5 克(准确至 0.01 克)于三角瓶中,分别加入 0.5、0.2、0.1、0.05、0.025 及 0.01N (浓度准确至四位小数)的中性或 pH 8.3 的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液 25 毫升,震荡 1 小时,用干滤纸过滤,吸取滤液若干毫升用蒸馏法测定铵离子含量,换算为每 500 毫升中的毫当量数(对百克土而言,即相当在土水比为 5:1 时液相中所含的数量),即为平衡溶液中铵离子含量;加入量减去剩余量,即为被土壤所吸附的铵离子数量,换算为每百克土的毫当量数。部分标本还测定了经过“渍水”和“用  $\text{H}_2\text{O}_2$  去有机质”处理后在中性  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液中的吸附量。所有試驗均在室温下进行。試驗結果分別列于表 3—6。

由于本試驗的目的,不在求得浓度不断增加情况下土壤的最大吸附量,而是研究土壤对铵离子的吸附特性,所以采用了“中等”浓度。如果将  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的加入量换算为土重含氮百分数,则为 0.07—2.8%;如每亩水稻田的表土以 30 万斤计算,那么每亩加入氮量则相当于 210—8,400 斤。显然,这又是一个“极高”的数量了。如浓度再大大降低,将更合乎实际的可能情况,不过由于浓度过低,将引起分析上的较大的误差。因此,低于本試驗所用的浓度时土壤的吸附特征,看来只能应用外推法来讨论。在演算各方程式中浓度与吸附量的相关系数( $r$  值)以及方程式的常数值时,我们都运用最小二乘法。

表 3 与表 4 是  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液的 pH 值分别为 7.0 和 8.3 时土壤对铵离子的吸附情况。可以看出,随着  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液浓度的提高,土壤对铵离子的吸附量也相应增加(其中个别吸附量大于土壤的代换量,看来是由测定的误差所致)。比较表 3 及表 4 的结果可以看出,提高  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液的 pH 值,土壤对铵离子的吸附受到了显著的影响,而不同土壤在不同浓度时所受的影响也各有不同。例如 51 和 52 两个土壤,在  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液浓度低的一段, pH 为 8.3 时,土壤对铵离子的吸附有所降低,但在浓度较高的一段却明显增加。11 和 12 两

表 3 土壤与不同浓度  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液 (pH 7.0) 平衡时土壤和溶液中铵离子含量\*

11 (青泥土)		12 (小粉土)		13 (小粉土)		21 (黑馬肝)		22 (黄馬肝)	
A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
134.3	19.2	139.0	13.7	125.9	27.4	131.5	22.0	134.5	19.0
83.6	16.7	87.4	12.9	87.4	12.9	83.6	16.7	83.1	17.2
40.8	14.0	44.1	10.7	42.6	12.2	40.3	14.5	41.0	13.8
19.4	9.08	21.3	7.16	22.2	6.29	19.5	8.95	20.8	7.66
8.59	5.96	10.2	4.34	10.5	4.09	8.22	6.33	8.84	5.71
3.29	2.76	3.36	2.69	3.74	2.31	2.86	3.19	2.99	3.06
41 (上等烏山土)		42 (下等烏山土)		51 (烏泥田)		52 (黄泥田)		53 (高岭土)	
A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
130.7	22.9	128.4	25.1	—	—	146.7	6.82	—	—
80.6	19.7	80.6	19.7	93.9	6.36	95.8	4.54	109.0	4.00
39.1	15.7	39.5	14.3	49.9	4.90	50.9	3.88	54.5	3.65
17.2	11.3	17.4	11.0	24.4	4.05	25.5	2.93	27.2	2.78
7.22	7.33	7.72	6.83	11.5	3.10	12.6	1.95	12.1	1.74
2.24	3.81	2.37	3.68	4.23	1.82	4.98	1.07	5.65	1.35

\* [A] 为平衡溶液中  $\text{NH}_4^+$  的数量,以每 500 毫升(相当于 100 克土)的毫当量数表示; [B] 为平衡时每 100 克土吸附铵离子的毫当量数。[A] + [B] = 铵离子的加入量。表 4—6 同。

表 4  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液  $\text{pH} = 8.3$  时, 土壤对铵离子的吸附量

11 (青泥土)		12 (小粉土)		21 (黑馬肝)		22 (黃馬肝)		41 (上等烏山土)		42 (下等烏山土)		51 (烏泥田)		52 (黃泥田)	
A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
122.7	17.5	124.0	16.1	119.3	20.9	120.0	20.2	118.0	22.2	117.4	22.8	130.8	9.39	130.8	9.39
58.0	14.5	60.7	11.8	55.9	16.5	55.9	16.5	53.9	18.5	52.3	18.2	64.7	7.75	65.7	6.80
38.4	10.3	38.0	10.7	35.7	13.0	35.1	13.6	34.0	14.7	33.5	15.2	43.1	5.56	43.8	4.89
15.8	9.36	18.0	7.18	15.0	10.2	15.7	9.46	17.8	7.39	15.9	9.26	19.9	5.32	22.6	2.63
6.93	6.07	8.28	4.72	6.53	6.47	7.13	5.87	6.73	6.27	7.13	5.87	9.90	3.10	11.6	1.42
2.57	2.73	3.56	1.74	2.32	2.98	2.48	2.82	2.57	2.73	2.71	2.59	3.86	1.44	4.95	0.35

个标本,前者在较高浓度时吸附量明显降低,而低浓度一段反有增高的迹象;12号土却与此相反。

表5所示结果为土壤經漬水处理以后对铵离子的吸附情况,与表3比較,除个别外,可以看出土壤对铵离子的吸附均明显降低。看来与漬水情况下土壤水解而影响固相液相的組成有关。表6为土壤用  $\text{H}_2\text{O}_2$  处理以破坏有机質后对铵离子的吸附情况,与表3比較,土壤对铵的吸附量的降低更为显著。

表 5 漬水处理对土壤吸附铵离子的影响 ( $\text{pH}7.0$ )

11 (青泥土)		13 (小粉土)		22 (黃馬肝)		41(上等烏山土)		42(下等烏山土)		52 (黃泥田)	
A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
235.0	16.8	239.0	12.9	120.0	20.2	222.0	29.5	229.0	23.5	133.0	7.42
87.5	13.5	91.9	9.10	58.0	14.8	83.2	17.9	84.4	16.6	67.4	5.40
39.4	11.6	42.2	8.73	33.8	10.9	40.7	10.3	37.8	13.1	42.5	2.29
18.0	6.88	17.8	7.13	18.0	6.03	17.0	7.93	15.8	9.11	21.8	2.27
8.40	3.95	9.14	3.21	8.95	3.70	8.61	3.74	8.61	3.74	11.5	1.17
3.45	1.70	3.92	1.23	4.65	2.35	3.13	2.02	2.52	2.98	6.14	0.86

表 6 除去有机質以后对土壤吸附铵离子的影响 ( $\text{pH}7.0$ )

11 (青泥土)		12 (小粉土)		13 (小粉土)		21 (黑馬肝)		42 (下等烏山土)	
A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
150.0	9.55	150.0	8.76	146.0	12.6	151.0	7.96	129.9	15.7
105.9	8.00	105.9	7.98	103.0	10.4	106.0	7.98	90.4	15.5
52.4	5.42	51.7	6.06	50.9	6.86	52.9	4.95	42.9	12.6
26.9	4.10	25.6	5.44	26.4	4.58	26.9	4.10	20.2	8.66
12.2	2.01	11.4	2.90	11.5	2.73	12.0	2.29	8.51	4.89
—	—	5.40	1.47	5.4	1.47	—	—	2.98	2.22

显然,这样的比較,并不能反映代換吸附的全部特征,更无法把这些特征定量。因此,我們试图利用前人的等温吸附方程式,把这些代換吸附的特征以方程式的常数来表示。

## 二、等温吸附方程式的选择

从表3—6的结果可以看出,經過不同处理,各种土壤的吸附量与溶液中离子浓度的

关系，都呈一曲綫形状，如不经过数学处理就很难概括不同土壤間吸附特性的区别，更难将这些区别加以定量。从本世纪初就开始有人从事等温吸附方程式的推导，其主要目的是通过方程式求出一个最大吸附量的数值。对于土壤来说，这是不够的。有些研究者对吸附方程式中几个常数的意义作了研究，特别对于经验式，较早的如 Wiegner、Jenny、Beling、Nehring、Smith 和 Горбунов 等人都曾指出 Freundlich 方程式或其修改式中两个常数的意义<sup>[10,11,25,27]</sup>。最近在研究粘土矿物和人工合成树脂对铜离子吸附中，曾指出 Freundlich 方程式中两个常数受到吸附剂的本性和温度的影响<sup>[22]</sup>；Mitsui<sup>[21]</sup>在研究土壤对尿素的吸附时，认为 Freundlich 方程式中常数  $\left(\frac{1}{n}\right)$  可称为“吸附指数”，并以此值的大小来比较土壤对尿素中氮的束缚能的相对强弱（与  $\frac{1}{n}$  反相关）。在某些教科书中，也曾指出  $n$  可作为吸附强度的量度<sup>[12]</sup>。

现根据表 3 的试验结果，对等温吸附方程式作一简单的讨论。在演算中，表 3 中的结果还得根据不同方程式的要求，改算浓度单位。

关于等温吸附方程式，常见的有以下几种：

#### 1. Freundlich 方程式<sup>[10,11,12,14,27]</sup>

$$y = K C^{\frac{1}{n}} \quad (1)$$

式中“ $y$ ”为吸附剂对某离子的吸附量；“ $C$ ”为平衡时液相中某离子的浓度；“ $K$ ”与“ $n$ ”均为常数。此式为一经验式，但也可以根据 Langmuir 法则推导出来，其假定条件一是固相的最大吸附量的数值极大；二是液相中离子浓度较低<sup>[8]</sup>。

#### 2. Wiegner 对(1)式的修改<sup>[11,14]</sup>

$$(a - c) = K \left( \frac{C}{a - c} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

式中“ $a$ ”为溶液的起始浓度；“ $c$ ”为平衡时溶液的浓度；“ $K$ ”与“ $n$ ”为常数。

#### 3. Vageler 方程式<sup>[11,14]</sup>

$$y = \frac{S}{1 + \frac{c}{x}} \quad (3)$$

式中“ $y$ ”为固相对某离子的吸附量；“ $x$ ”为溶液的起始浓度；“ $S$ ”为吸附剂的代换量；“ $C$ ”为常数。当  $x = C$  时，即  $y = \frac{S}{2}$ ，故“ $C$ ”又称为“半数值”。

#### 4. Langmuir 方程式<sup>[8,11,24]</sup>

$$r = \frac{r_{\infty} \cdot C}{C + K} \quad (4)$$

式中“ $r$ ”为固相的吸附量； $r_{\infty}$  为固相的最大吸附量，如用于土壤，则应与代换量相当；“ $C$ ”为平衡时液相的浓度；“ $K$ ”为吸附平衡常数。

由于(4)式的吸附反应过程假设为： $x + M \rightleftharpoons xM$ 。如表示固相的代换吸附反应，则应改为  $xM_1 + M_2 \rightleftharpoons xM_2 + M_1$ 。根据质量作用定律可推导出以下公式：

$$\frac{S_m - S_2}{S_2} = K \cdot \frac{C_1}{C_2} \quad (5)$$

(5)式为 Langmuir 方程式的另一形式。式中“ $S_m$ ”为  $S_1$  与  $S_2$  的总量,相当于吸附剂的代换量;“ $S_2$ ”为离子  $M_2$  在固相中的浓度;“ $C_1$ ”与“ $C_2$ ”分别为液相中离子  $M_1$  与  $M_2$  的浓度;“ $K$ ”为吸附代换平衡常数。

上述(4)(5)两式,可以进一步演算为:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_\infty} + \frac{K}{r_\infty} \cdot \frac{1}{C} \quad (4')$$

和

$$\frac{1}{S_2} = \frac{1}{S_m} + \frac{K}{S_m} \cdot \frac{C_1}{C_2} \quad (5')$$

(4')、(5')两式中  $r = S_2$ ,  $r_\infty = S_m$ ,  $C = C_2$

Vageler 方程式(3)可以进一步演算为:

$$y = \frac{S}{1 + \frac{C}{x}} = S \cdot \frac{1}{\frac{x+C}{x}} = \frac{S \cdot x}{x+C} \quad (3')$$

可以看到它与(4)式具有同样形式。不同的是:(4)式液相浓度用平衡时的浓度,(3')即用起始浓度;(4)式  $K$  为平衡常数,而(3')式中的  $C$  却为经验常数。同时 Gapon 早期的工作<sup>[13]</sup>,证明 Vageler 方程式只宜于液相浓度大于每升 0.5—2.0 克分子。因此,本文就不拟应用(3)式了。

从(2)式中可以看出,当  $\frac{C}{a-c} = 1$  时,  $y = K$ , 也就是离子在固相和液相中分配各为一半时,固相的吸附量即为常数  $K$  的数值。显然这一数值也可以从(1)式中计算出来。因此,从  $K$  值来说, Wiegner 修改(1)式的意义就较为难以理解。其次,我们利用表 3 的结果,试算了(1)(2)两式中固相与液相离子浓度的相关系数,表明相关性(2)式不如(1)式。

在土壤的代换吸附特性的研究中,多数人认为 Langmuir 方程式较 Freundlich 方程式更为合式。主要理由是后者在溶液浓度不断增加时,不可能得到一个最大的吸附量,而前者却有可能<sup>[9,14]</sup>。试将表 3 结果换算为(4')式所要求的浓度单位,而后分别算出相关系数和方程式中的两个常数(表 7)。可以看出部分样本其吸附量与溶液浓度的相关性较差,

表 7 根据(4')式计算的  $r_\infty$  与  $K$  值以及相关系数

土 号	11	12	13	21	22	41	42	51	52	53
相关系数	0.690	0.970	0.956	0.976	1.02	0.994	0.959	0.989	1.12	1.01
K 值	0.020	0.026	0.037	0.031	0.024	0.016	0.021	0.018	0.060	0.024
$r_\infty$ 值	13.4	12.7	14.3	19.3	15.2	18.5	18.9	5.8	6.9	4.1
$r_\infty$ 值相当代换量的%	68	78	87	88	82	72	65	64	89	82

而主要的是  $r_\infty$  值仅相当于土壤代换量的 64—89%。前面已经指出,根据(4)式的推导,其  $r_\infty$  值对土壤来说应与代换量相当。但现在计算值( $r_\infty$ )却比实验值(表-2 的代换量)低 11—36%,平均低 23% 上下。充分表明(4)式不能反映本试验条件下(主要是浓度)土壤的代换吸附反应。

或者可以认为,(4)式所以不符合本试验的结果,可能由于其方程式的推导中只考虑

一种离子参于代換吸附反应，而对土壤来說却并不如此。(5)式正是基于代換吸附过程： $xM_1 + M_2 \rightleftharpoons xM_2 + M_1$ 而推导出来的。但从表3数值运用(5')式演算結果(表8)可以看出，相关性虽然較好，但 $S_m$ 值却显著偏高。如(5)式用来闡明土壤的代換吸附反应时，其 $S_m$ 值应与土壤的代換量相当，而 $K$ 值为平衡常数。但如表8所示， $S_m$ 值为代換量的71—323%，平均高出51%左右。其次，我們曾將表3結果計算了代換吸附的平衡常数。表明本試驗在离子強度不同的情况下，平衡常数較为稳定的仅有“11”“12”两个样本，其 $K$ 值分别为0.42和0.30。其他标本均表現受到离子強度的影响。其中“41”、“42”、“51”、“52”、“53”等样本，其 $K$ 值均小于1且表現較有規律地随着土壤吸附铵离子数量的增大而降低。因此，表8所示的代換吸附平衡常数( $K$ )，看来多数是属于偏高的。所以(5)式也不能如实反映本試驗条件下的代換吸附特征。

表8 根据(5')式計算的 $S_m$ 与 $K$ 值以及相关系数

土 号	11	12	13	21	22	41	42	51	52	53
相关系数	0.989	0.981	0.985	0.972	0.982	1.00	1.00	0.989	0.980	1.04
$K$ 值	2.56	0.75	3.30	1.04	0.76	0.33	0.53	0.44	2.65	0.72
$S_m$ 值	62.5	17.8	50.0	34.5	24.4	23.8	27.8	6.4	10.5	4.5
$S_m$ 值相当代換量的%	323	111	303	158	132	94	96	71	136	90

Freundlich 方程式(1)虽为經驗式，但类似等温吸附这样类型的曲綫，均可以用指数方程式来表示，因此，仍具有普遍性。最近几年来在研究土壤的代換吸附过程中应用的也并不乏人。如將(1)式換算为对数方程式即  $\lg y = \lg K + \frac{1}{n} \lg C \cdots (1')$ 。从(1')式可見，当  $C = 1$  时，即  $y = K$ 。因此， $C$ ，即平衡时溶液浓度的表示方法不同，将影响 $K$ 值的大小。通常(1')式中土壤的吸附量 $y$ 是以每百克土的毫当量数表示，而 $C$ 即用每升的克当量数表示。如上所述，平衡时溶液中某离子浓度为每升1克当量时，則 $K$ 值等于土壤对某离子的吸附量。試算結果表明，虽然相关性很好，但所得 $K$ 值却都偏高，且不能在实验中再現。例如，“11”“12”两个样本，其 $K$ 值分别为44.4和29.1，这比該两个样本的代換量为高。因此，可以認為在应用 Freundlich 方程式时，液相浓度不宜用每升的克当量数表示。

如果液相浓度也采用固相吸附量的表示方法，以重量浓度来表示，如表3—6所采用的。那么， $\text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液的起始浓度相当于每百克土(在本实验所用水土比的情况下，即为500毫升所含)为“ $K + 1$ ”毫当量时，每百克土所吸附的铵离子毫当量数則应与計算所得的 $K$ 值相当。試算結果如表9所示，可以看出实测值与計算值十分接近，其平均差异約为6%。

綜合以上的討論，可以認為在本試驗所用的浓度范围内，几个常見的等温吸附方程式中，以 Freundlich 方程式較为合适。当浓度应用单位以土重的毫当量数表示时，不但能得到很好的相关性(見表10)，并且計算所得的 $K$ 值能在实验中再現。另一方面，本試驗中所用的土壤其代換量在每百克5—29毫当量之間，說明了 Каблукoв<sup>[8]</sup>所認為 Freundlich 方程式应用条件之一，即 $r_{\infty}$ 的数值应为极大，看来也不符合本試驗的实际情况。

表 9 (1) 式中常数  $K$  的计算值与实测值的比较 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液的  $\text{pH} = 7.0$ )

土 号	11	13	21	22	41	42	51	52	53
计算值 (A)	1.78	1.18	2.12	1.84	2.94	2.59	1.11	0.53	0.65
实测值 (B)	1.84	1.33	2.04	1.99	2.88	2.47	1.11	0.60	0.55
$B/A \times 100$	103	111	99	108	98	96	100	113	85

最后,我们将表 3—6 的实验结果,按 Freundlich 方程式用最小二乘法,分别算出它们的  $K$  和  $\frac{1}{n}$  值以及相关系数。计算结果列如表 10。可以看出,除一个样本外,余均表现出良好的相关性。

表 10 不同土壤等温吸附中  $K$  与  $\frac{1}{n}$  值及相关系数 ( $r$  值)

处理	值	土号: 11	12	13	21	22	41	42	51	52	53
$\text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液 $\text{pH}7.0$	$r$	0.975	0.986	0.914	1.00	0.988	0.988	0.994	1.00	0.977	0.988
	$K$	1.78	1.61	1.18	2.12	1.84	2.93	2.59	1.11	0.53	0.68
	$\frac{1}{n}$	0.51	0.46	0.58	0.49	0.50	0.44	0.47	0.39	0.50	0.40
$\text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液 $\text{pH}8.3$	$r$	0.966	0.970	—	0.981	0.993	0.971	0.978	0.857	0.978	—
	$K$	2.19	1.10	—	2.35	1.98	1.84	1.80	1.02	0.10	—
	$\frac{1}{n}$	0.45	0.59	—	0.48	0.52	0.55	0.56	0.45	1.00	—
土壤经 水处理	$r$	0.957	—	0.910	—	0.994	0.991	0.962	—	0.986	—
	$K$	1.18	—	0.87	—	0.81	1.05	1.85	—	0.22	—
	$\frac{1}{n}$	0.54	—	0.36	—	0.70	0.63	0.49	—	0.72	—
土壤经 $\text{H}_2\text{O}_2$ 处理	$r$	0.989	0.964	0.994	0.988	—	—	0.977	—	—	—
	$K$	0.65	0.81	0.56	0.70	—	—	1.50	—	—	—
	$\frac{1}{n}$	0.59	0.52	0.63	0.50	—	—	0.51	—	—	—

### 三、Freundlich 方程式的常数与土壤对铵离子吸附特性的关系及其意义

表 3—6 的结果表明,不同土壤或不同处理,其对铵离子的吸附均为一曲线。图 1 所示为“12”“41”两个土壤在中性  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液中对  $\text{NH}_4^+$  的吸附曲线。可以看出两条曲线的主要区别为斜率和位置的高低。如用  $y = KC^{\frac{1}{n}}$  表示,则其  $K$  与  $\frac{1}{n}$  值有所不同。因此,可以认为  $K$  与  $\frac{1}{n}$  两个常数值反映着吸附曲线的特征,也表现出该土壤的吸附特性。这里,拟先从  $K$  和  $\frac{1}{n}$  的意义及其与土壤性质的关系,来讨论供试土壤对铵离子吸附特性的问题。

关于  $K$  的意义,前已指出,在方程式  $y = KC^{\frac{1}{n}}$  中,当  $C = 1$  时,则  $y = K$ 。因此,  $K$  是土壤在较稀的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液中对铵离子的最大吸附量,其数值受到土壤性质的制约,可作为土壤吸附强度的指标。Wiegner<sup>[27]</sup> 也曾指出 Freundlich 方程式中的常数  $K$ ,受到土壤吸附强度的影响。因此,虽然  $K$  与吸附能量的意义不同,但它却是另一种方法表示(每百



克土的毫当量数)的吸附强度指标。其次,如表 2 所示易解吸性铵与吸收性铵总量的比值,

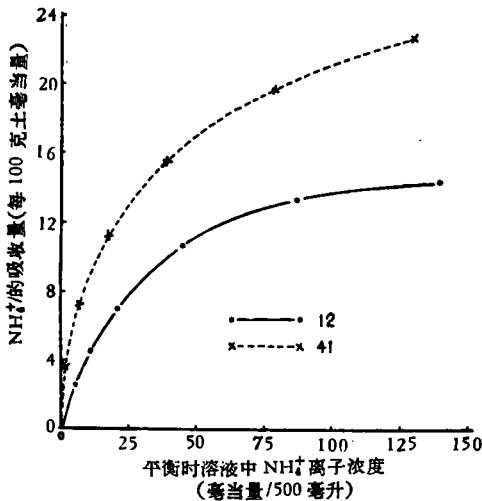


图 1 土壤的等温吸附曲线

应反映土壤对铵离子束缚能力的强弱。试将这些结果与表 10 所示相应样本的 K 值比较,不难看出它们之间具有一定的相关性,而不同土壤类型也有所不同。现取数据较多的下蜀系黄土性物质发育的水稻土的 K 值与

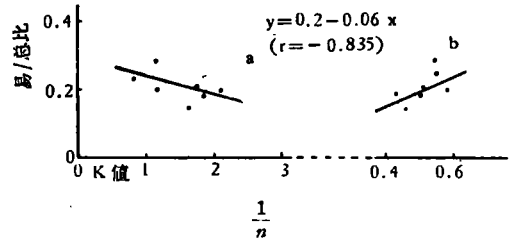


图 2 K 值和  $\frac{1}{n}$  值与易解吸性铵/吸收性铵总量比值的

关系

\* 5% 机率时, r 最低值为 0.707。

“易解吸性铵”的比值作图,即如图 2a 所示,它们具有明显的负相关( $r = -0.835$ )。由此可见, K 作为吸附强度指标是有其一定的依据。

K 值与土壤性质的关系,前人也略有讨论。除上面已经提到的 Wiegner 的看法以外, Nehring 与 Keller 也曾指出 K 值与同条件下的土壤吸收容量有关<sup>[11]</sup>。在本试验中,根据已有的材料如图 3 及图 4 所表明,供试各类土壤的 K 值与土壤的代换量和有机质含量均呈

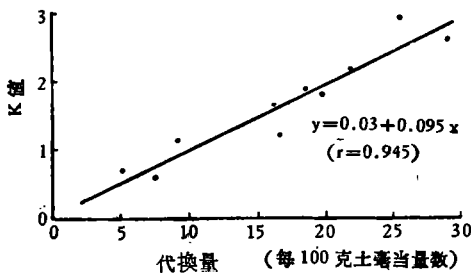


图 3 K 值与土壤代换量的关系

\* 1% 机率时, r 最低值为 0.735。

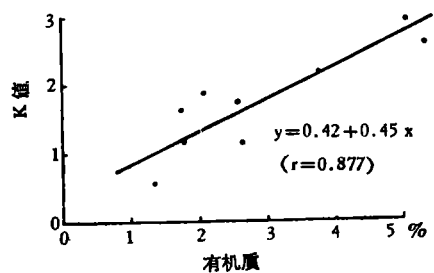


图 4 K 值与有机质含量的关系

\* 1% 机率时, r 最低值为 0.765。

良好的正相关。有机质在决定土壤代换量中占有重要地位,但仔细研究表 2 所示结果,则如图 5 所示(图中虚线为“51”“52”号土,粘土矿物以 1:1 型为主,实线则以 2:1 型为主),清楚地表明不同类型土壤其有机质对代换量的影响也是有所不同的。因此,图 3 及图 4 所示 K 值与代换量和有机质的关系,其实质是较为复杂的。江苏南部一些水稻土的有机-矿质复合体的初步研究<sup>[1]</sup>,表明水稻土中的有机质和土壤矿质的较细部分,是以不同性质的“G<sub>0</sub>、G<sub>1</sub>、G<sub>2</sub>”等复合体形态存在。其中粘粒(<0.001 毫米)含量是: G<sub>2</sub> > G<sub>1</sub> > G<sub>0</sub>; 有机质的含量: G<sub>0</sub> ≈ G<sub>1</sub> < G<sub>2</sub>; 代换量则为 G<sub>0</sub> ≤ G<sub>2</sub> < G<sub>1</sub>。因此,如比较供试水稻土各组合体的比值与 K 值的关系,即如图 6 所示,具有负相关。从图 6 不难看出,土壤复合体的有

机质含量和代换量对  $K$  值的影响，则不尽如图 3 及图 4 所示。例如  $G_1$  虽然代换量较高，但它对  $K$  值起着负的影响，而  $G_2$  有机质较高但代换量较低却起着正的影响。说明有机质与代换量对土壤吸附强度指标  $K$  值的影响受到了有机质与矿质部分复合状况的制约。此外，土壤代换性阳离子组成也应对  $K$  产生影响，但本文缺少资料，不便讨论。

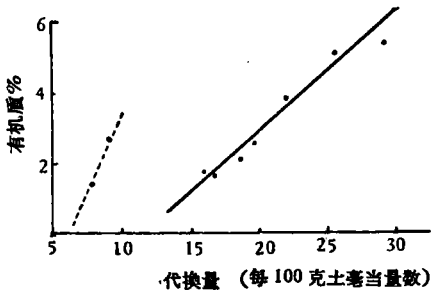


图 5 土壤代换量与有机质含量的关系

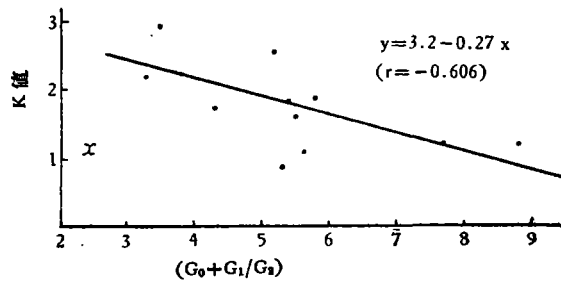


图 6  $K$  值与有机-矿质复合体组成的关系  
\* 5% 机率时,  $r$  最低值为 0.576。

关于  $\frac{1}{n}$  的意义, 应先从吸附曲线的斜率谈起。如图 1 所示, 一条吸附曲线, 也可以看作若干条斜率渐次降低的直线所组成, 而直线斜率的大小却反映出固相中阳离子被铵离子代换出来的难易。显而易见, 图 1 清楚地表明, 随着土壤对铵离子的吸附量的增加, 土壤固相中的钙离子(假定供试土壤为钙离子所饱和)的解吸也随之逐渐困难。说明在液相中铵离子浓度不同时, 其与土壤固相中离子的代换吸附反应的平衡常数是不同的。在这样情况下, 只有指数  $\left(\frac{1}{n}\right)$  才能统一地反映出这些变化着的斜率。同时, 从方程式 (1') 中还可以看出,  $\frac{1}{n} = \frac{\Delta \lg y}{\Delta \lg C}$ , 即  $\frac{1}{n}$  为浓度与吸附量的相关率, 它决定了吸附曲线的形成。方程式 (1') 还表明,  $\frac{1}{n}$  较大时, 浓度提高时土壤吸附量的增值也将较大; 并且还因  $\frac{1}{n}$  处于指数的地位,  $\frac{1}{n}$  值较小的变化就可以引起吸附量较大的变动。从这一方面来看,  $\frac{1}{n}$  似乎可以看作吸附容量的指标。另一方面, 如果我们考虑到随  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液浓度提高而土壤对铵离子吸附的增长部分可能是以“易解吸性铵”为主<sup>[7]</sup>, 或是非库伦力吸附, 故可能易于解吸<sup>[26]</sup>,

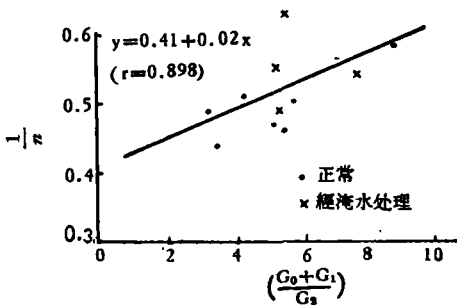


图 7  $\frac{1}{n}$  与有机-矿质复合体比值的关系  
\* 1% 机率时,  $r$  最低值为 0.708。

那么,  $\frac{1}{n}$  值将与“易解吸性铵”的比值呈正相关。图 2b 表明这一相关性是有存在可能的。而这也与前人的研究结果<sup>[20]</sup>, 即吸附性离子随着其饱和度的提高, 其离子活度也将随之增加相符合的。因此,  $\frac{1}{n}$  值越大, 将表明该土壤对离子的束缚力越弱<sup>[21]</sup>。如此,  $\frac{1}{n}$  又是吸附强度的指标了。

$\frac{1}{n}$  与土壤性质的关系, 根据本试验的资料, 除了与土壤有机-矿质复合体的组成呈良好的正相关外(图 7), 与土壤的有机质和代换量都

看不出有何相关性。表明  $\frac{1}{n}$  与土壤性质的关系不如  $K$  值显得密切。但也不是如 Каблуков 所认为  $\frac{1}{n}$  与吸附剂的本性无关<sup>[8]</sup>。不过，如果把  $\frac{1}{n}$  作为吸附强度的指标<sup>[12,21]</sup>，我们认为它还不如  $K$  值更为显著。

关于  $K$  与  $\frac{1}{n}$  的相关性问题，如上所述，它们应呈反相关。图 8 清楚地表明，在本试验条件下，不同类型的土壤和不同的处理，其  $K$  与  $\frac{1}{n}$  均呈反相关。它们的斜率第四纪红色粘土发育的水稻土和高岭土为  $-0.70$ ，下蜀系物质发育的水稻土为  $-0.12$ ，湖积物发育的则为  $-0.06$ 。看来， $K$  与  $\frac{1}{n}$  关系还受成土母质的影响。但如图 8a “ $\Delta$ ” 符号所表示的，土壤经  $H_2O_2$  处理以去除有机质以后，则其斜率为  $-0.76$ ，与图 8c 十分接近。这样，是否可以认为对  $K$  与  $\frac{1}{n}$  关系的影响，土壤的有机质却比矿物质更为重要。

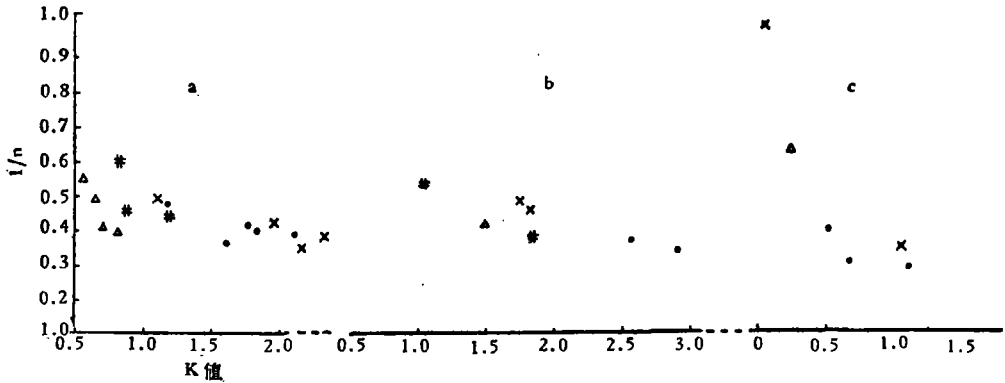


图 8  $K$  与  $\frac{1}{n}$  的关系

(a——土壤为下蜀系物质发育的； b——为湖积物； c——为第四纪红色粘土及高岭土。  
●——pH7.0NH<sub>4</sub>Cl, ×——pH8.3, △——去有机质, #——淹水还原。)

最后，从表 10 结果还可以看出，“11、13”和“21、22”两对样本，在正常或渍水情况下的  $K$  值，都是“11”>“13”或“21”>“22”。这与施用硫酸铵时所发现的“青泥土”(11)、“黑马肝”(21)两种土壤的肥效来得较稳，但持续时间较长，而“小粉土”(13)与“黄马肝”(22)则相反的情况是一致的<sup>[2,3]</sup>。其次，表 10 结果中也可以看到土壤经渍水以后，其  $K$  值均显著降低，看来与渍水以后土壤溶液组成等性质有所变化相关外，而渍水后使土壤固相中吸收性铵显著增高<sup>[1]</sup>，也可能是一个重要原因。由于吸收性铵的增高是与有机质的水解相关的，因此，两处理间  $K$  值的差数与土壤有机质含量也具有一定的正相关(图 9)。关于“41”、“42”、“51”、“52”等样本在  $NH_4Cl$  溶液 pH 为 8.3 时， $\frac{1}{n}$  值均显著增高的原因，我们初步认为可能是由于这些

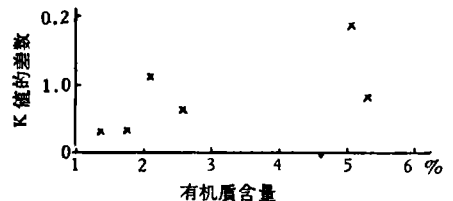


图 9 土壤经淹水处理其  $K$  值降低数与土壤有机质含量的关系

土壤富含有机质或三氧化物,致使 pH 值增高,从而以易解吸性形态存在的吸附性铵较多所致<sup>[6,7]</sup>。土壤经  $H_2O_2$  处理后,  $K$  值均显著降低,说明土壤有机质在决定土壤对铵离子吸附强度中具有重要地位。

#### 四、结 语

1. 本试验曾对常见的等温吸附方程式作了初步的讨论,结果表明以 Freundlich 方程式最为合宜。但固相、液相中的离子浓度均应以单位土重的毫当量数表示。这不仅因为相关系数较高,而且还因它的常数  $K$  的计算值与实测值颇为接近,平均只有 6% 差异。而 Langmuir 方程式,其常数  $r_\infty$  或  $S_m$  的计算值与实验值差异甚大。

2. Freundlich 方程式中的  $K$ ,表示在较稀溶液中土壤的最大吸附量,可作为吸附强度的指标。其与土壤有机质含量的关系、与土壤代换量的关系等等,可以分别用以下各式表示,即

$$K = 0.42 + 0.45M, (r = 0.877, n = 9);$$

$$K = 0.03 + 0.095S, (r = 0.945, n = 10);$$

$$K = 3.20 - 0.27R, (r = -0.606, n = 11);$$

$$E = 0.31 - 0.064K, \text{ 或 } K = 4.85 - 15.6E, (r = -0.835, n = 7)。$$

式中,  $M$  为土壤有机质的含量;  $S$  为土壤代换量;  $R$  为土壤有机-矿质复合体的组成;  $E$  为土壤中易解吸性铵与吸收性铵总量的比值。

3. Freundlich 方程式中  $\frac{1}{n} = \frac{\Delta \lg y}{\Delta \lg C}$ , 因此它决定了吸附曲线的形成。 $\frac{1}{n}$  值的变化将引起吸附量的较大变化。同时,  $\frac{1}{n}$  又与土壤  $\frac{\text{“易解吸性铵”}}{\text{“吸收性铵总量”}}$  的比值具有正相关的可能,因而  $\frac{1}{n}$  值越大,即示土壤的束缚力越弱。但是,  $\frac{1}{n}$  值与土壤性质的相关性及其变幅均不如  $K$  值更为显著。因此,以  $K$  值作为土壤对铵离子吸附强度的相对指标将更为合宜。

4. 通常情况下大致可以认为有机质含量和代换量大的土壤对铵离子的吸附强度也较大。

5. 减少土壤中的有机质或使土壤渍水均有降低土壤对铵离子的吸附强度的可能。

#### 参 考 文 献

- [1] 中国科学院农业丰产研究丛书编辑委员会编辑: 水稻丰产的土壤环境。农业丰产研究丛书第三集, 94—162, 240—246页, 科学出版社, 1961。
- [2] 万传斌、程云生: 1962。陈永康同志看土耕肥、施肥和管理水浆经验的分析 江苏农学报, 1962年3期。
- [3] 刘正宇、刘婉兰: 1962。水稻的氮素营养问题 I. 土壤学报, 10: 145—160。
- [4] 陈家坊、杨国治: 1962。江苏南部几种水稻土的有机-矿质复合体性质的初步研究。土壤学报, 10: 183—192。
- [5] 陈家坊等: 1961。陈永康的水稻高产措施和理论的初步总结。土壤, 1961年第8期。
- [6] 陈家坊、高子勤: 1959。中国某些红黄壤中吸收性铵的特性及其与土壤性质的关系。土壤学报, 7: 78—84。
- [7] 陈家坊: 1957。中国某些红黄壤中吸收性铵的解吸作用。土壤学报, 5: 331—344。
- [8] Каблуков, И. А.: 物理化学及胶体化学(中译本)。下册, 317—350页, 商务印书馆, 1953。
- [9] F. E. 貝尔主编: 土壤化学(第四章)。科学出版社, 1959。
- [10] Горбунов, Н. И.: 1948。Поглотительная Способность Почв и её Природе, Москва, Огив-Сельхозгиз, Стр. 88。
- [11] Ярусов, С. С. и Дмитренко, О. И.: 1933。К Вопросу О Подвижности Почвенных Поглощенных

- Катионов Тр. Всес. Н.-И. Ин-та. Удобр. и Агрорпочв. 1933, Вып. 2, Стр. 77—110.
- [12] Adamson, A. W.: 1960. *Physical Chemistry of Surfaces*. p. 575, Inter Sci. Pub. N. Y.
- [13] Gapon, E. N.: 1937. Exchange Adsorption. 2. Condition for the Applicability of Vageler's empirical equation to the Adsorption of Cations. *Cf. C. A.* 32 (289).
- [14] Kelley, W. P.: 1948. *Cation Exchange in Soils*. pp. 40—42, Rein. Pub. Corp. N. Y.
- [15] Krishnamoorthy, C. and Overstreet, R.: 1950. An Experimental Evaluation of Ion Exchange Relationships. *Soil Sci.*, 69: 41—53.
- [16] Krishnamoorthy, C. & Overstreet, R.: 1949. Theory of Exchange Relationships. *ibed.*, 68: 307—315.
- [17] Kutkuna, K. and Nomoto, K.: 1961. On the Properties of Cation Exchange material in Soil. *I. J. Sci. Soil & Man., Japan*, 32: 243—246.
- [18] Lagerwerff, J. V. and Bolt, G. H.: 1959. Theoretical and Experimental Analysis of Gapon's Equation of Ion Exchange. *Soil Sci.*, 87: 217—222.
- [19] Magisted, O. C. et al.: 1944. Comparison of Base Exchange Equation Founder on the Law of Mass Action. *Soil Sci.*, 57: 371—379.
- [20] Marshall, C. E.: 1950. The Electrochemistry of the Clay Minerals in Relation to Pedology. *Trans, 4th Intern. Congr. Soil Sci., Amsterdam*, 1: 71—82.
- [21] Mitsui, S. et al.: 1960. Soil Adsorption of Urea. (I). *Soil and Plant Food*, 6: 25—29.
- [22] Muller, J.: 1960. Exchange of Copper ion on Mineral Colloids, *I. Ann. Agron.*, 11A: 75—91.
- [23] Russell, E. W. and Cox, G. A.: 1950. The Direct Determination of Ionic Activity Products or Ratios in Soils. *Trans. 4th Intern. Congr. Soil Sci., Amsterdam*, 1: 138—141.
- [24] Rutgers, A. J.: 1954. *Physical Chemistry*. pp. 371—372, Inter Sci. Pub. N. Y.
- [25] Smith, G. W.: 1939. The Adsorption of Complex Ammonia ion on Silica Gel *J. Phys. Chem.*, 43: 637—646.
- [26] Wada, K. and Ataka, H.: 1958. The ion uptake mechanism of allophane. *Soil and Plant Food*, 4: 12.
- [27] Wiegner, G.: 1931. *Boden und Bodenbildung in Kolloidchemische Betrachtung. Dresden und Leipzig*. p. 81.
- [28] Yoshida, M.: 1953. Studies on the Adsorptive Ability of Soil. (I), *J. Sci. Soil & Man., Japan*, 23: 213—215.

## AMMONIUM ION ADSORPTION OF SOME PADDY SOILS

C. F. CHEN AND P. S. CHIANG

(*Institute of Soil Science, Academia Sinica*)

### (SUMMARY)

Present investigation involves the rate of adsorption of ammonium by some paddy soils in solutions of 0.5, 0.2, 0.1, 0.05, 0.025 and 0.01N  $\text{NH}_4\text{Cl}$  with a soil-solution ratio at 1:5. Samples used consist of seven soils collected from Southern Kiangsu with predominant clay minerals of 2:1 types and two from Kiangsi with 1:1 types. Results obtained are according to the Langmuir's and Freundlich's adsorption equations and the correlation coefficients are given.

In the Langmuir's equation the  $r_\infty$  and  $S_m$  are usually considered as representatives of the exchange capacity of soils. However, these figures, both  $r_\infty$  and  $S_m$ , obtained from calculation and experiment differ from the value of exchange capacity. The application of the Langmuir's equation to soil exchange cation seems to be not feasible for  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solutions of above mentioned concentration.

A better correlation will be obtained, if the concentration of equilibrium solution (C) in the Freundlich's equation is expressed in term of milliequivalent per 100 grams soil instead of grams equivalent per litre as used in the original device. In this case, the calculated value of  $K$  is more close to the value of measurement.

The constant  $K$  in the Freundlich's equation, as a measurement of the intensity of adsorption of soils, is a maximum value of ions adsorbed by soils from the equilibrium solution at a low salt concentration (2 m.e. per litre). The relations of  $K$  value to the content of organic matter and base exchange capacity can be explained by the following equations with corresponding correlation coefficients.

$$K = 0.42 + 0.45 M (r = 0.877, n = 9)$$

$$K = 0.03 + 0.095 S (r = 0.945, n = 10)$$

$$K = 3.20 - 0.27 R (r = -0.606, n = 11)$$

$$K = 4.85 - 15.6 E (r = -0.835, n = 7)$$

where,  $M$  denotes the content of organic matter of soils,  $S$  is the exchange capacity of soils,  $R$  is the ratio of organo-mineral complexes of soils ( $G_0 + G_1/G_2$ ), and  $E$  is the ratio of the "easily releasable ammonium" to total amounts of adsorbed ammonium.

Removal of soil organic matter by  $\text{H}_2\text{O}_2$  decreases the  $K$ -value of soils from the original figures about 48—67%. Maintaining the soil under a waterlogged condition for 25 days, the  $K$ -value is decreased about 26—56% as compared with the air dried soil samples.