

# 土壤从 $\text{NH}_4^+ - \text{Ca}^{++}$ 二元溶液中吸附铵的初步研究

虞锁富 陈家坊

(中国科学院南京土壤研究所)

土壤胶体对阳离子的选择吸附研究(包括氧化物对某些重金属离子的选择吸附),随着微量元素营养化学和环境化学研究的进展,日益受到人们的重视。土壤胶体的吸附选择性除受阳离子的影响外,还主要决定于土壤胶体的本性。例如:在钙和铵离子混合条件下,腐殖质对钙有强烈的选择吸附性,而白云母则对铵有特殊的偏好<sup>[1]</sup>。在一定条件下,蛭石对镁离子的亲和力远比铵离子强<sup>[2]</sup>。粘土矿物对钾、铵、铷、铯等离子的选择吸附和固定及其机理的研究,近年来有新的进展<sup>[3,4]</sup>。

本文主要讨论几种粘土矿物组成不同的土壤的铵离子吸附等温线的特征,对土壤选择吸附特点也作一初步的了解。

## 一、试样和方法

供试样品有:下蜀系黄土发育的黄棕壤;第四纪红色粘土发育的红壤和玄武岩风化物发育的砖红壤;以及膨润土、高岭土、阳离子交换树脂。各土样的基本性质见表1。

表1 供试土壤的某些特性\*  
Table 1 Some properties of soil samples

土壤 Soil type	有机质 (%) O. M.	阳离子交换量 (meq/100g) CEC	pH (H <sub>2</sub> O)	游离氧化铁 Free iron oxide (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %)	主要粘土矿物 Dominant clay minerals
黄棕壤 Yellow-brown earth	0.66	23.2	6.7	2.4	伊利石 Illite
红壤 Red earth	0.38	10.4	4.4	4.66	高岭石、伊利石 Kaolinite, Illite
砖红壤 Laterite	0.86	6.9	5.7	13.0	高岭石、三水铝矿 Kaolinite, Gibbsite

\* 表中数据由何群和许祖贻同志提供,谨致谢意。

试验方法采用一次平衡法:称取试样2.50克(膨润土和树脂为0.500克)于100毫升离心管中,加二元溶液50毫升,在室温下震荡半小时,立即过滤,取一定量滤液用微量定氮器测定其中  $\text{NH}_4^+$  浓度,用EDTA容量法测  $\text{Ca}^{++}$ 。平衡前后溶液浓度之差为吸附量,以每百克试样的毫克当量表示(均以风干土为准)。

用  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和  $\text{CaCl}_2$  制备  $\text{NH}_4^+-\text{Ca}^{++}$  二元溶液, 其总的离子浓度为  $0.02N$ ,  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Ca}^{++}$  的浓度及当量百分比如表 2 所示。仅有少数试验采用较浓的 6 个等级浓度。二元溶液的起始 pH 为 6.2。

表 2 二元溶液中  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{Ca}^{++}$  的浓度Table 2 The concentration of  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{Ca}^{++}$  in binary solution

浓度 (N)	$\text{NH}_4^+$	0.002	0.004	0.006	0.008	0.010	0.012	0.016	0.020
Concentration	$\text{Ca}^{++}$	0.018	0.016	0.014	0.012	0.010	0.008	0.004	0
当量 (%)	$\text{NH}_4^+$	10	20	30	40	50	60	80	100
% in equivalent	$\text{Ca}^{++}$	90	80	70	60	50	40	20	0

此外, 还将土壤样品作以下几种处理, 借以了解土壤胶体性质的变化对吸附特性的影响。

(1) 用  $\text{H}_2\text{O}_2$  去除有机质。

(2) 用连二亚硫酸钠还原方法, 除去游离氧化铁, 并制成以钠离子饱和的钠质土。

(3) 渍水处理: 将同重量的土壤与一定量的蒸馏水置于容器中, 密封, 静置 30 天后, 试样均有不同程度的还原, 而后向容器中加入适量的  $\text{NH}_4^+-\text{Ca}^{++}$  二元溶液的母液, 使溶液中阳离子浓度和固液相比均与对照相同, 然后按前述方法进行。

## 二、结果与讨论

### (一) 铵的吸附特征

从图 1 可以看出, 除砖红壤和膨润土稍有转折外, 均呈良好的直线关系。这些直线相当于吸附等温线的第一区<sup>[1,2]</sup>, 是在离子浓度较稀的情况下出现的。

为了阐明图 1 所示的直线关系, 引用了比例律。根据比例律, 本实验中的  $\text{Ca}^{++}$  和  $\text{NH}_4^+$  分配可以下列公式表示, 该式与 Gapon-Bolt 的公式相似<sup>[7]</sup>, 唯浓度单位有所改变。

$$\frac{[\text{NH}_4]}{[\text{Ca}]} = K \frac{(\text{NH}_4^+)}{(\sqrt{\text{Ca}^{++}})} \quad (1)$$

式中,  $[\ ]$  为固相上的阳离子吸附量, 以每 100 克样品的毫克当量数表示;  $( \ )$  为液相中阳离子浓度, 以每 100 克样品的毫克当量数表示。

(1) 式可改写为:

$$[\text{NH}_4] = K \cdot \frac{[\text{Ca}]}{(\sqrt{\text{Ca}^{++}})} \cdot (\text{NH}_4^+) \quad (2)$$

如果(2)式中“ $K \cdot \frac{[\text{Ca}]}{(\sqrt{\text{Ca}^{++}})}$ ”为一恒值, 则铵的吸附量与其在溶液中的浓度呈直线关系。

为此, 选用三个去除游离氧化铁并用钠离子饱和的土样的实验数据进行讨论。这些样品用二元溶液平衡后, 阳离子在固相中的分配及其它有关数据列于表 3 中 (与图 1 比

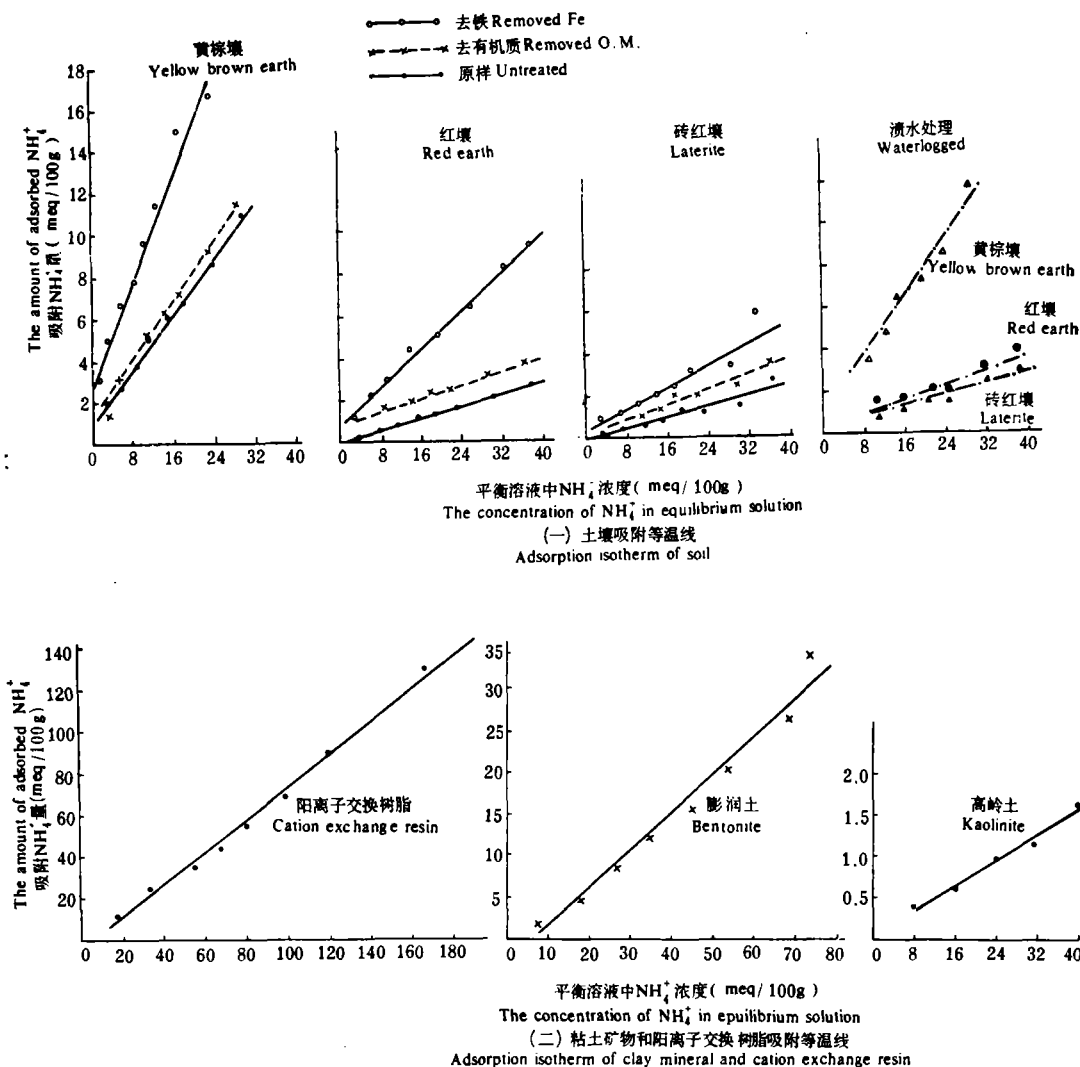


图1 吸附等温线

Fig. 1 Adsorption isotherm

较,表3的数据中删去二元溶液中无Ca的一个点)。

从表3可见(1)式中K值和  $[Ca]/(\sqrt{Ca^{++}})$  比值虽非定值,但除个别外,均变动不大。因此(2)式可用来表达表3所列铵的吸附量(y)与溶液中离子浓度(x)的直线正相关,其直线方程式和相关系数如下:

去铁并为钠离子饱和的黄棕壤  $y = 0.72x + 2.60 (r = 0.995^{***})$

去铁并为钠离子饱和的红壤  $y = 0.21x + 1.11 (r = 0.992^{***})$

去铁并为钠离子饱和的砖红壤  $y = 0.11x + 0.54 (r = 0.980^{***})$

从(2)式看出,该直线应通过坐标零点,但从上述方程式和图1可看到,除个别线以外,均不经过零点。当然这种情况绝非仅有,例如在K-Ca交换平衡体系中,吸附的钾量

表 3 平衡时铵和钙离子在固相和液相中的分配 (meq/100g soil)  
 Table 3 The distribution of ammonium and calcium ions on solid and in liquid phases at equilibrium

土壤 Soil	$[\text{NH}_4]$	$(\text{NH}_4^+)$	$[\text{Ca}]$	$(\text{Ca}^{++})$	$K$ (Eq. 1)	$[\text{Ca}]/$ $(\sqrt{\text{Ca}^{++}})$	平衡时溶液的 pH 值 Final pH of solution
黄棕壤 Yellow- brown earth	3.14	0.86	17.42	18.58	0.91	4.04	7.04—7.50 (7.26±0.15)*
	5.05	2.98	17.46	14.54	0.37	4.58	
	6.79	5.21	15.70	12.30	0.29	4.47	
	7.82	8.18	13.54	10.46	0.23	4.19	
	9.71	10.29	12.24	7.76	0.21	4.40	
	11.57	12.43	10.02	5.98	0.23	4.11	
15.13	16.87	5.62	2.38	0.24	3.65		
红壤 Red earth	1.35	2.65	7.22	28.78	0.38	1.35	6.64—7.56 (6.92±0.28)*
	2.35	5.65	8.70	23.30	0.23	1.80	
	3.06	8.94	7.26	20.74	0.21	1.60	
	4.00	12.00	—	—	—	—	
	4.40	15.60	6.08	13.92	0.17	1.63	
	5.12	18.88	5.12	10.88	0.17	1.55	
6.32	25.68	3.44	4.56	0.15	1.61		
砖红壤 Laterite	0.89	3.11	5.02	30.98	0.32	0.90	6.66—7.06 (6.86±0.12)*
	1.14	6.86	6.72	25.28	0.12	1.34	
	1.59	10.41	5.38	22.62	0.14	1.13	
	2.06	13.94	5.38	18.62	0.12	1.24	
	2.45	17.55	5.38	14.62	0.10	1.41	
	3.13	20.87	4.16	11.34	0.11	1.38	
3.36	28.64	2.54	5.46	0.11	1.08		

注: [ ] ( ) 分别代表在固相上和液相中的离子浓度; 供试土样为除去游离氧化铁并用钠离子饱和。

Note: [ ] ( ) Represent the ion on solid and in liquid respectively. The samples had been removed free iron oxides and saturated by sodium ion.

\* 此数据系平均值及其标准差。

\* indicates mean value and standard deviation.

同  $K$  与  $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$  的活度比呈正相关, 其直线也不通过零点<sup>[3]</sup>。

其次, 将土壤原样的吸附铵量和测得的液相中铵量, 用(1)、(2)式进行处理以资对照。这需假定二点: 1. 固相吸钙量等于交换量减去铵的吸附量; 2. 液相中钙离子总量等于二元溶液中原有的钙离子加上被吸附铵离子以等当量置换下来的钙离子量。有关数据列于表 4 (与图 1 对照, 删去系列液中无钙的一点)。土壤原样交换性阳离子组成复杂, 经交换后, 进入平衡液中不仅仅是钙离子。但从表 4 中还是可以看出(1)式  $K$  值和(2)式的  $[\text{Ca}]/(\sqrt{\text{Ca}^{++}})$  值变化不大。同时, 表 4 也表明在一定的浓度范围内, (2)式可用来反映图 1 所表明铵的吸附量与平衡液中铵浓度的直线关系。

总之, 根据以上讨论, 本实验条件下, 不同试样从  $\text{NH}_4^+-\text{Ca}^{++}$  二元溶液中吸附铵离子的吸附等温线是服从比例律和 Gapon-Bolt 方程式。其相关系数和常数见表 5。

表 4 平衡时铵和钙离子在固相和液相中的分配 (meq/100g soil)

Table 4 The distribution of ammonium and calcium ions on solid and in liquid phases at equilibrium

土壤 Soil	[NH <sub>4</sub> ]	(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	[Ca]	(Ca <sup>++</sup> )	K (Eq. 1)	[Ca]/ (√Ca <sup>++</sup> )	平衡时溶液的 pH 值 Final pH of solution
黄棕壤 Yellow- brown earth	2.08	1.92	21.12	38.08	0.32	3.42	5.65—5.90 (5.77±0.08)
	2.88	5.12	20.32	34.88	0.17	3.44	
	3.83	8.17	19.37	31.83	0.14	3.43	
	5.08	10.92	18.12	29.08	0.14	3.36	
	6.20	13.80	17.00	26.20	0.14	3.32	
	6.88	17.12	16.32	22.88	0.12	3.41	
	8.69	23.31	14.51	16.69	0.11	3.57	
红壤 Red earth	0.23	3.71	10.17	36.23	0.037	1.69	4.06—4.24 (4.17±0.06)
	0.53	7.47	9.87	32.53	0.043	1.73	
	0.83	11.17	9.57	28.83	0.042	1.78	
	1.08	14.92	9.32	25.08	0.039	1.86	
	1.39	18.61	9.01	21.39	0.038	1.95	
	1.66	22.34	8.74	17.66	0.036	2.08	
	2.10	19.90	8.30	10.10	0.029	2.61	
砖红壤 Laterite	0.27	3.73	6.63	36.27	0.066	1.10	5.84—6.56 (6.09±0.24)
	0.33	7.67	6.57	32.33	0.037	1.16	
	0.50	11.50	6.40	28.50	0.036	1.20	
	0.87	15.16	6.03	24.87	0.047	1.21	
	1.31	18.69	5.59	21.31	0.058	1.21	
	1.21	22.79	5.69	17.21	0.039	1.37	
	1.56	30.44	5.34	9.56	0.030	1.73	

注: [ ] ( ) 分别代表在固相上和液相中的离子浓度;供试样本为原样。

Note: [ ] ( ) Represent the ion concentration on solid and in liquid respectively.  
The samples without treatment.

### 三、几种处理对土壤吸附铵的影响

去有机质和游离氧化铁以及渍水处理后的土样从二元溶液中吸附的铵量,依次以  $y_1$ 、 $y_2$  和  $y_3$  表示,  $y$  则代表未处理土壤的吸铵量。那末  $y_1$ 、 $y_2$  和  $y_3$  与  $y$  的比值变化(表 6)可反映这几种处理对吸附铵量的影响。从表 6 可以看出,除渍水还原的黄棕壤外,其它试样均固处理而明显地增加了对铵的吸附量,去有机质和游离氧化铁的红壤和砖红壤等四个试样尤为明显。当然,从图 1 中也可看出一个大概。

从表 7 可以看到,去有机质后三个试样的吸铵量的增值与溶液中铵浓度无关。个别点除外,在低浓度时,吸附铵的增量与高浓度时的增量差别不大,似乎表明去有机质后游离出来的吸附点,对  $\text{NH}_4^+$  离子有较大的亲和力。渍水还原后被活化的吸附点,亦有类似情况。去游离氧化铁后的样本释放出较多的交换位,其吸附铵的增量却与铵离子浓度成正相关。设  $x$  为铵溶液中铵离子的起始浓度,  $y$  为吸附铵的增量,其回归方程式如下:

$$\text{黄棕壤 } y = 0.14x + 0.90 (r = 0.950^{***})$$

$$\text{红壤 } y = 0.11x + 0.77 (r = 0.993^{***})$$

$$\text{砖红壤 } y = 0.04x + 0.47 (r = 0.950^{***})$$

表 5 图 1 中吸附等温线的常数及相关系数 ( $Y = bx + a$ )

Table 5 The constants and correlation coefficients of adsorption isotherms in Fig. 1

样 品 Samples	$r$				$b$				$a$			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
黄棕壤 Yellow-brown earth	0.998	0.992	0.987	0.984	0.32	0.36	0.63	0.36	1.37	1.23	3.18	0.67
红壤 Red earth	0.999	0.986	0.995	0.982	0.07	0.08	0.22	0.09	0.01	0.83	1.02	-0.08
砖红壤 Laterite	0.950	0.954	0.962	0.956	0.07	0.09	0.13	0.07	-0.20	0.12	0.06	0.23
膨润土 Bentonite	0.956				0.02				-4.56			
高岭土 Kaolinite	0.973				0.04				-0.08			
阳离子交换树脂 Cation exchange resin	0.995				1.83				-11.30			

注: (1) 方程式中  $x, y$  与图 1 中相同。

(2) 表中 1, 2, 3, 4, 分别代表原样, 去有机质, 去铁和渍水。

Note: (1)  $x, y$  in equation are similar to  $x, y$  in Fig. 1.

(2):

1. Soil samples untreated.
2. Soil samples of which O. M. was removed.
3. Soil samples of which Fe was removed.
4. Soil samples waterlogged.

表 6 不同处理对土壤吸附铵离子的影响

Table 6 The effect of various treatments on ammonium adsorbed by soils

土壤 Soil	$y_1/y$		$y_2/y$		$y_3/y$	
	范围 Range	( $M \pm S$ )	范围 Range	( $M \pm S$ )	范围 Range	( $M \pm S$ )
黄棕壤 Yellow-brown earth	1.03—1.18	1.07 $\pm$ 0.05	1.28—1.77	1.59 $\pm$ 0.18	0.91—1.05	0.98 $\pm$ 0.05
红壤 Red earth	1.36—2.11	1.60 $\pm$ 0.28	3.01—3.70	3.29 $\pm$ 0.32	1.05—1.29	1.20 $\pm$ 0.11
砖红壤 Laterite	1.30—2.32	1.65 $\pm$ 0.34	2.07—3.18	3.37 $\pm$ 0.47	1.06—2.40	1.48 $\pm$ 0.48

注: (1)  $y, y_1, y_2$  和  $y_3$ , 分别代表原样, 去有机质, 去铁、渍水处理土样的吸附铵量。

(2) ( $M \pm S$ ) 表示平均值及其标准差。

Note: (1)  $y, y_1, y_2$  and  $y_3$  represent the amounts of adsorbed ammonium by soils untreated and the soils of which organic matter or iron oxides were removed and the soil waterlogged respectively.

(2) ( $M \pm S$ ) means mean value  $\pm$  standard deviation.

表 7 土壤样本处理后吸附铵量增值与其平衡溶液浓度之间的关系 (meq/100g soil)

Table 7 The relationship between increment of adsorbed ammonium and ammonium concentration of equilibrium solution after treatment

NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (N)	去有机质 Removed O. M.			去 铁 Removed iron oxides			渍 水 Waterlogged		
	黄棕壤 Yellow-brown earth	红壤 Red earth	砖红壤 Laterite	黄棕壤 Yellow-brown earth	红壤 Red earth	砖红壤 Laterite	黄棕壤 Yellow-brown earth	红壤 Red earth	砖红壤 Laterite
	4	-0.7	—	—	1.1	1.1	0.6	—	—
8	0.3	—	—	2.2	1.7	0.8	—	—	—
12	0.7	0.9	0.7	3.0	2.2	1.1	-0.3	0.1	0.7
16	0.3	0.7	0.5	2.7	2.9	1.2	-0.2	0.2	0.5
20	0.2	0.8	0.8	3.5	3.0	1.1	-0.1	0.2	0.2
24	0.3	0.6	0.8	4.7	3.5	1.1	0	0.2	0.2
32	0.6	1.0	0.9	6.4	4.2	1.8	-0.3	0.8	0.8
40*	0.6	0.7	0.9	5.8	5.5	2.1	0.5	0.5	0.2

注: 此液无 Ca<sup>++</sup> 离子。

Note: The solution free from calcium.

表 8 平衡时固相上和液相中钙铵当量比值

Table 8 The equivalent ratio of calcium and ammonium on solid and in liquid phases at equilibrium

液相中 Ca <sup>++</sup> /NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 起始比值 Beginning ratio of Ca <sup>++</sup> to NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> in solution	黄棕壤 Yellow-brown earth		红壤 Red earth		砖红壤 Laterite	
	液相	固相	液相	固相	液相	固相
	Liquid phase	Solid phase	Liquid phase	Solid phase	Liquid phase	Solid phase
9.0	21.6	5.55	10.9	5.35	9.96	5.64
4.0	4.93	3.46	4.12	3.70	3.68	5.89
2.33	2.36	2.31	2.32	2.37	2.17	3.38
1.5	1.27	1.73	—	—	1.34	2.61
1.0	0.75	1.26	0.89	1.38	0.83	2.20
0.67	0.48	0.87	0.58	1.00	0.54	1.49
0.25	0.14	0.37	0.18	0.54	0.19	0.76

注: 试样去游离氧化铁并以钠离子饱和。

Note: The samples had been removed free iron oxide and saturated by sodiumion.

#### 四、土壤对钙离子和铵离子吸附选择性

假如试样与溶液达到平衡后, 固相上所吸附的和溶液中的 Ca/NH<sub>4</sub> 当量比值相当时, 即可认为该试样对 Ca<sup>++</sup> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的亲合力相同。若该比值, 固相小于液相, 表明样本对 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的亲合力较大。表 8 中固相比值下划横线的以上各数值均小于液相的比值, 表明溶液中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 浓度较稀时, 供试样本对铵离子偏好。土壤对 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 离子的偏好顺序为:

黄棕壤 > 红壤 > 砖红壤。

此外,还研究了吸附  $\text{NH}_4^+$  的解吸情况。供试土壤同系列溶液平衡后,测出铵的吸附量,而后用乙醇洗去游离的铵离子,成为不同吸附铵量的试样。然后用含有二个对称量的  $\text{H}^+$  溶液与试样平衡(固液比为 1:20),测定平衡溶液中的铵量(即为吸附性铵的解吸量)。其结果是:黄棕壤  $\text{NH}_4^+$  离子解吸量为 28.4—33.7%,平均值为  $30.2\% \pm 2.2\%$ 。而红壤和砖红壤几乎 100% 地解吸。这些结果同样表明砖红壤和红壤对  $\text{NH}_4^+$  离子的亲和力远比黄棕壤低。

## 五、小 结

研究表明:土壤的吸附铵量和溶液中  $\text{NH}_4^+$  离子浓度之间基本上是正比关系,用比例律公式加以处理取得良好结果。

土壤去除有机质和渍水还原而增加的吸铵量与二元溶液中  $\text{NH}_4^+$  离子浓度无关。但是因土壤去游离氧化铁后所增加的吸铵量则与二元溶液中的  $\text{NH}_4^+$  浓度之间呈良好的正相关,其相关系数( $r$ )是:黄棕壤为 0.950\*\*\*,红壤为 0.993\*\*\*,砖红壤为 0.950\*\*\*。所以如此,可能由于去有机质和渍水还原后所释放的交换位对  $\text{NH}_4^+$  离子具有较强的亲和力或偏好,因此,不论二元溶液中  $\text{NH}_4^+$  离子浓度高或低,其吸附铵量没有多大差别,但是,因去游离氧化铁而释放的交换位则不然。

此外,根据表 8 的结果和吸附铵的解吸量来看,都表明土壤对  $\text{NH}_4^+$  的亲和力为:黄棕壤 >> 红壤 > 砖红壤。

## 参 考 文 献

- [1] 陈家坊、蒋佩弦,1963: 几种水稻土对铵离子的吸附特征。土壤学报,第 2 卷 2 期,171—184 页。
- [2] 基列耶夫, B. A. 著(张志炳译,1958)1951: 物理化学(下册)。高等教育出版社,447—478 页。
- [3] Backett, P., 1964: Potassium-calcium equilibria in soil: specific adsorption sites for potassium. *Soil Sci.*, 97: 376—383.
- [4] Frysinger G. R., 1960: Cation exchange behavior of vermiculite-biotite mixtures. *Proc. 8th Nat. Conf. on Cays & Clay Minerals* pp. 116—121.
- [5] Russell, E. W., 1973: *Soil Condition and Plant Growth* (10th ed) pp 92—94, London and New York.
- [6] Sawhney, B. L., 1972: Selective sorption and fixation of cation by clay minerals: A Review. *Clays and Clay Minerals*. 20: 93—100 (cf. S & F).
- [7] Schuffelen, A. C., 1972: The cation exchange system of the soil. in "Potassium in Soil". pp 75—88, 9th Coll. I. P. I.
- [8] Wid, A. and Keay, J., 1964: Cation-exchange equilibria with vermiculite. *J. Soil Sci.*, 15: 135—144.



## PRELIMINARY STUDY ON AMMONIUM ADSORBED BY SOILS FROM BINARY SOLUTION OF $\text{NH}_4^+$ - $\text{Ca}^{++}$ CHLORIDE

Yu Suo-fu and Chen Jia-fang

(*Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing*)

### Summary

The present paper deals mainly with the characteristics of isotherm of ammonium adsorbed by several typical soils and clay minerals and cation-exchange resin from binary solution of  $\text{NH}_4^+$ - $\text{Ca}^{++}$  chloride and incidentally with the selectivity of the soils for ammonium ion. Some information of soil samples are given in Table 1. Binary solution were prepared with  $\text{NH}_4\text{Cl}$  at 8 concentrations ranged from 0.002N to 0.02N and various amounts of  $\text{CaCl}_2$  were added in order to keep the total ionic concentrations of binary solution at 0.02N as are showed in Table 2.

The ratio for soil or kaolinite to binary solution in the experiment was 1:20, and that of bentonite or resin to the solution was 1:100. Each sample was put in a definite volume of binary solution and shaken for half an hour, and then filtrated. In filtrate, the ammonium ion was determined by semi-microdistilled method and calcium ion was sometimes determined by EDTA volumetric method. The difference between initial and final concentrations of  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{Ca}^{++}$  in solution is the amount of  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{Ca}^{++}$  adsorbed.

The adsorbed ammonium by soil was positively correlated with the  $\text{NH}_4^+$  concentration in solution. The equation (1) or (2) derived from Ratio Law gave the best results as are showed in Fig.1 and Table 3—5.

The increment of adsorbed ammonium of soil samples removed the organic matter and samples after submerging were not related to the ammonium ion concentration of binary solution, while the increment of adsorbed ammonium of soil samples removed free iron oxides was positively correlated with the ammonium ion concentration of binary solution. The correlation coefficient ( $r$ ) was 0.950\*\*\* for yellow brown earth 0.993\*\*\* for red earth and 0.950\*\*\* for laterite respectively. The authors suggest that the exchange sites released from soil samples after removed organic matter and treatment under submerged condition have a strong affinity for ammonium ion. Therefore there were no difference between the increments of ammonium adsorbed in binary solution with lower concentration and higher concentration of ammonium. However, the exchange sites released by removed free iron oxides were oppsite to those released by removed organic matter and treatment of submergence.

In addition, in accordance with the results of Table 8 and with the released amount of adsorbed ammonium the relative affinity of soil samples for ammonium ion may be as follows: Yellow brown earth  $\gg$  Red earth  $\geq$  Laterite.