

我国几种主要土壤胶体的 NH_4^+ 吸附特征*

谢 鹏 蒋剑敏 熊 毅

(中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

本文讨论我国几种主要土壤胶体的 NH_4^+ 吸附特征。土壤胶体对 NH_4^+ 的吸附符合两种表面 Langmuir 方程。土壤胶体对 NH_4^+ 的结合能力强弱顺序是: 黄棕壤 > 黑土、垆土 > 红壤 > 砖红壤, 而 NH_4^+ 的解吸率大小顺序与此相反。Langmuir 吸附方程参数 K_1 与土壤胶体的粘粒矿物组成有关, 并与土壤胶体对 NH_4^+ 的相对偏好性 (A 值) 呈正相关。Langmuir 参数 ($M_1 + M_2$) 与土壤胶体的 CEC 呈正相关, 去有机质 (OM) 前后 ΔK_1 与 ΔOM 呈反相关。去有机质可增加土壤胶体对 NH_4^+ 的偏好性。土壤胶体的 NH_4^+ 吸附和解吸特征决定于其组成和表面性质, 并受有机无机复合作用的影响。永久电荷吸附位对 NH_4^+ 的偏好性较强, 而可变电荷吸附位则较弱。

土壤胶体不仅对土壤结构有重要影响, 而且决定着土壤的表面化学行为, 包括土壤中的阳离子交换。交换态 NH_4^+ 在土壤氮素转化中处于关键位置^[15]。在水稻土中, NH_4^+ 对作物生长的影响更为重要^[4,17]。土壤中的 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 的交换反应是一种重要的异价离子交换^[16]。因为土壤胶体的表面性质决定了 NH_4^+ 在土壤中的吸附特征, 所以反过来, 了解土壤胶体对 NH_4^+ 的吸附数量、强度和机理等可以揭示土壤胶体的表面性质。因此, 研究土壤胶体的 NH_4^+ 吸附和解吸无论对于丰富土壤胶体化学的理论, 还是对于合理施用氮肥, 都有重要意义。

对于土壤中的 NH_4^+ 吸附虽已有许多研究, 但研究的土壤类型尚有局限性。本文研究我国从北到南几种主要土壤胶体对 NH_4^+ 的等温吸附, 讨论其与土壤胶体的组成和表面性质的关系, 同时也讨论有机无机复合作用对 NH_4^+ 吸附的影响。并初步研究土壤胶体表面上吸附态 NH_4^+ 的解吸状况。

一、材料与 方法

1. 样品 选用了不同地带五种主要土类的 6 个样品作为研究对象。并选用苏州高岭石和辽宁黑山膨润土作对照。土样经超声波分散处理, 用沉降法提取 $<2\mu\text{m}$ 胶体。其中一部分用 H_2O_2 去除有机质。原样胶体和去有机质胶体均用 $1N \text{ CaCl}_2$ 淋洗至 Ca^{2+} 饱和, 再用 H_2O 洗至无 Cl^- 反应。样品在低温烘干后磨细, 过 60 目筛备用。供试土壤胶体基本性质见表 1。

* 本文系第一作者硕士论文的一部分。本工作曾得到陈家坊研究员、虞锁富和马毅杰同志的热忱帮助, 特此致谢。

表 1 土壤胶体 ($<2\mu\text{m}$) 的基本性质

Table 1 Properties of soil colloids

土 壤 Soil type	地 点 Locality	有 机 质 OM.(%)	阳离子交换量 CEC (me./100g)	主 要 粘 土 矿 物 Dominant clay minerals
黑土(克山)	黑龙江,克山	4.46	69.96	水云母、蒙脱石
黑土(九三)	黑龙江九三农场	10.21	63.42	结晶较差的水云母、蒙脱石
塋 土	陕西武功	2.11	32.51	水云母为主,一定量蒙脱石、绿泥石
黄 棕 壤	江苏江宁	3.47	45.57	水云母为主,较多蛭石
红 壤	江西进贤	4.64	19.30	高岭石和水云母为主,少量铝蛭石
砖 红 壤	广东徐闻	5.25	15.08	高岭石为主,一定量三水铝石

注:粘土矿物由蒋梅茵、杨德涌同志鑑定;塋土样品由中国科学院西北水土保持所余存祖同志提供;砖红壤样品由仓东卿同志提供,谨一并致谢。

2. NH_4^+ 吸附量测定 用一次平衡法测定 NH_4^+ 吸附量。每种样品称取 8 份,每份 1.0000 克,分别加入浓度为 0.0020, 0.0050, 0.0100, 0.0140, 0.0200, 0.0400, 0.0800, 0.1600N NH_4Cl 溶液 20ml ($\text{pH} = 6.0$) 在 $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 条件下振荡 1 小时,离心分离上清液。用开氏半微量蒸馏法测定上清液中的 NH_4^+ 量。加入的 NH_4^+ 量和上清液中的 NH_4^+ 量之差为 NH_4^+ 吸附量。

3. NH_4^+ 解吸量的测定 在吸附实验中的样品,离心分离上清液后称重,求出残留液重量和其中的 NH_4^+ 量。加入 20ml 0.04N KCl ($\text{pH} = 6.0$),振荡 1 小时,保持温度 $20 \pm 1^\circ\text{C}$,再次分离上清液,测定上清液中的 NH_4^+ 量 (B)。(B) 减去残留液中的 NH_4^+ 量即为 NH_4^+ 解吸量。

在 NH_4^+ 吸附和解吸实验中,每 8 个系列浓度的处理中,其中的 3 至 4 份样品进行重复。

4. 其他土壤性质测定 有机质用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{SO}_4$ 氧化法,CEC 测定用 $\text{EDTA-NH}_4\text{OAc}$ 法^[21]。

二、结果和讨论

(一) 几种土壤胶体的 NH_4^+ 吸附等温线

几种土壤胶体的 NH_4^+ 吸附等温线如图 1。由图可见, NH_4^+ 吸附量随液相 NH_4^+ 平衡浓度增大而增加。在低浓度区, NH_4^+ 吸附量增加很快,与平衡 NH_4^+ 浓度的增加几乎正相关。在较高浓度区, NH_4^+ 吸附量增加变得缓慢。在低浓度区,各种样品的 NH_4^+ 吸附量差异较小,高浓度区内这种差异较为明显。从黑土、黄棕壤到砖红壤, NH_4^+ 吸附量依次变小。黑土的 CEC 值最大, NH_4^+ 吸附量也最大,砖红壤的 CEC 最小, NH_4^+ 的吸附量也最小。

(二) 一种表面和两种表面 Langmuir 吸附方程的选择

Langmuir 吸附方程在研究土壤离子吸附反应中应用较为广泛。与 Freundlich 方程比较,它的物理意义更明确。研究 Langmuir 方程中的参数以及土壤性质对方程参数的影响,可以有助于了解吸附反应的特点和机理。本文试图用 Langmuir 方程来描述实验结果。一种表面 Langmuir 吸附方程如下式:

$$q = \frac{K \cdot M \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (1)$$

式中, q 为 NH_4^+ 吸附量, M 为样本对 NH_4^+ 的最大吸附量, C 为 NH_4^+ 平衡浓度, K 为与结合能有关的常数^[21]。

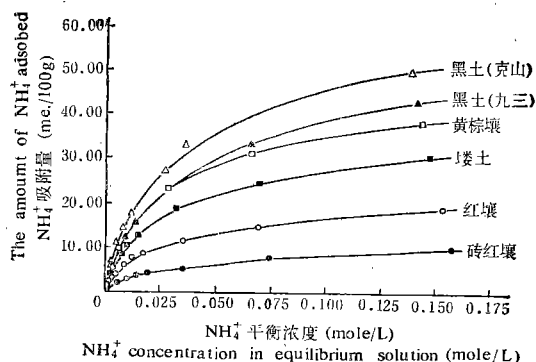
图1 土壤胶体的 NH_4^+ 吸附等温线

Fig. 1 Ammonium adsorption isotherm of soil colloid

(1) 式可以变为直线形式:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{M} + \frac{1}{K \cdot M \cdot C} \quad (2)$$

将实验数据代入(2)式,可求出 K 和 M 。根据 NH_4^+ 吸附实验数据所求出的 Langmuir 吸附方程参数及其相关系数见表 2。从表 2 可以看到,尽管 Langmuir 方程(2)的相关系数已达到显著水平,但是根据 Langmuir 方程(2)计算出的最大 NH_4^+ 吸附量(M)仅为实测最大 NH_4^+ 吸附量的 50—70%,二者相差很大。这说明一种表面 Langmuir 吸附方程不能如实反映本实验条件下土壤胶体对 NH_4^+ 吸附的特征。

表 2 土壤胶体对 NH_4^+ 吸附的一种表面 Langmuir 参数Table 2 Langmuir parameter for NH_4^+ adsorption by soil colloids

土 样 Sample	M (me./100g)	M /实测最大 NH_4^+ 吸 附 量 $M/\text{NH}_4^+ \text{ max.}$ adsorp. measured (%)	r	土 样 Sample	M (me./100g)	M /实测最大 NH_4^+ 吸 附 量 $M/\text{NH}_4^+ \text{ max.}$ adsorp. measured (%)	r
黑土(克山)	24.70	49.8	0.98***	红 壤	11.94	64.9	0.98***
黑土(九三)	26.38	61.9	0.99***	砖红壤	7.04	70.8	0.99***
残 土	17.82	59.1	0.98***	高岭石	5.44	65.5	0.99***
黄 棕 壤	19.96	53.3	0.97***	膨润土	27.79	49.1	0.99***

近年来,在土壤化学领域中,有人用两种表面 Langmuir 方程来解释土壤对磷、锌等离子的吸附^[21,10,19,13]。两种表面 Langmuir 方程如下式:

$$q = \frac{K_1 \cdot M_1 \cdot C}{1 + K_1 \cdot C} + \frac{K_2 \cdot M_2 \cdot C}{1 + K_2 \cdot C} \quad (3)$$

式中, q , C 与(1)式相同,分别为吸附量和 NH_4^+ 平衡浓度。 K_1 和 K_2 分别表示高结合能交换位和低结合能交换位上与结合能有关的常数, M_1 和 M_2 分别表示高结合能和低结合能交换位的最大吸附量。

两种表面 Langmuir 方程中的参数求算方法有数种^[10,20,21]。本文采用 Sposito (1982) 提出的方法计算上述参数^[20]。

我们尝试将两种表面 Langmuir 吸附模型引用于研究土壤胶体对 NH_4^+ 的吸附。根据实验结果,计算出的两种表面 Langmuir 参数见表 3。从表 3 可以看到,实验数据能较好地拟合两种表面 Langmuir 方程。 M_1 与 M_2 之和与实测最大 NH_4^+ 吸附量比较接近。 M 值一般比实测最大 NH_4^+ 吸附量大 10—20%。可以认为,本实验数拟合两种表面 Langmuir 方程比一种表面 Langmuir 方程为好。

表 3 土壤胶体对 NH_4^+ 吸附的两种表面 Langmuir 方程参数

Table 3 Two surface Langmuir equation parameters for NH_4^+ adsorption by soil colloids

样本 Sample	K_1 (L/mole)		K_2 (L/mole)		M_1 (me./100g)		M_2 (me./100g)		M ($M=M_1+M_2$)		$M/\text{实测最大}$ $M/\text{max}^*(\%)$	
	原样 Orig.	去有机质 OM. removed	原样 Orig.	去有机质 OM. removed	原样 Orig.	去有机质 OM. removed	原样 Orig.	去有机质 OM. removed	原样 Orig.	去有机质 OM. removed	原样 Orig.	去有机质 OM. removed
黑土(克山)	484	544	30.5	29.8	12.2	12.3	44.3	48.2	56.6	60.6	114	115
黑土(九三)	282	472	28.9	34.0	10.8	12.0	38.4	38.4	49.3	50.4	116	112
埧 土	358	412	32.0	33.7	9.3	9.8	24.4	25.7	33.7	35.6	112	110
黄 棕 壤	600	654	36.0	40.1	11.2	12.2	30.9	32.3	42.1	44.6	112	110
红 壤	241	316	22.1	28.8	8.1	8.3	13.5	14.3	21.6	22.6	117	113
砖 红 壤	160	267	15.1	19.0	3.8	3.6	9.3	5.0	13.1	8.6	131	119
高 岭 石	150		9.6		3.2		9.0		12.2		147	
膨 润 土	278		17.8		7.9		68.1		76.1		134	

* max. 表示实测 NH_4^+ 的最大吸附量

(三) NH_4^+ 吸附特征与土壤胶体性质的关系

1. 不同土壤胶体对 NH_4^+ 的吸附量和吸附强度 如上所述, K_1 , M_1 分别表示高结合能交换位与结合能有关的常数和最大 NH_4^+ 吸附量, K_2 , M_2 则表示低结合能交换位与结合能有关的常数和 NH_4^+ 最大吸附量。 K 值是强度因子; M 值是容量因子。 K 值越大, 表示土壤胶体与 NH_4^+ 的结合能越大。由表 3 可以看到, 几种土壤胶体与 NH_4^+ 的结合能力不同, K_1 值的顺序是: 黄棕壤 > 黑土(克山) > 埧土 > 黑土(九三) > 红壤 > 砖红壤; K_2 值的顺序是: 黄棕壤 > 埧土 > 黑土(克山) $\approx$ 黑土(九三) > 红壤 > 砖红壤。

K_1 和 K_2 值均是黄棕壤胶体最大, 砖红壤胶体最小, 黑土、埧土胶体居中。不同样本的 K_1 值相差较大, 黄棕壤胶体的 K_1 值是砖红壤胶体的 3 倍, 而所有样品的 K_2 值相差较小。综合不同样品的 K_1 和 K_2 值, 可以得出 NH_4^+ 与不同土壤胶体的结合强度顺序是: 黄棕壤 > 黑土、埧土 > 红壤 > 砖红壤。

土壤胶体表面高结合能与低结合能交换位的最大 NH_4^+ 吸附量之和 ($M_1 + M_2$) 代表土壤胶体的最大 NH_4^+ 吸附量。($M_1 + M_2$) 与 CEC 呈良好的直线相关, 回归方程为:

$$(M_1 + M_2) = 2.93 + 0.87\text{CEC} \quad (r = 0.94^{**}, n = 7)$$

说明土壤胶体的净负电荷数量 (CEC) 决定着 NH_4^+ 的吸附量 ($M_1 + M_2$), 可见土壤胶体对 NH_4^+ 的吸附, 主要是靠静电引力。这个回归方程与图 1 中 NH_4^+ 吸附等温线所显示的规律性一致。

2. 土壤胶体的粘粒矿物组成与 K 值的关系 虽然最大 NH_4^+ 吸附量与土壤胶体的 CEC 呈正相关, 但 K_1 和 K_2 与 CEC 之间却没有直线相关关系。这说明土壤胶体对 NH_4^+ 的

结合强弱并不是由胶体的电荷数量决定,而是由表面的本性决定。于天仁和张效年^[1]也认为,在实际土壤体系中,结合能并不与红壤的负电荷呈直接的比例关系。这是由于前者为强度指标,后者为容量指标,二者间呈复杂的 Gouy-Chapman 数学关系。

土壤胶体成份复杂,且组成差异很大,导致不同土壤胶体表面性质的差异。因而, K 值的大小与粘粒矿物组成有直接关系。黄棕壤含有较多的水云母和蛭石。蛭石的负电荷主要产生于四面体的同晶置换,它对 NH_4^+ 或 K^+ 的偏好性很强^[3,12,15]。水云母对 NH_4^+ 也有较强的亲合力^[14-16,7]。黄棕壤胶体的 K_1 和 K_2 值最大,与它含有较多的蛭石和水云母有关。黑土胶体虽含有较多的水云母,但又有大量的蒙脱石。蒙脱石的负电荷主要产生于八面体的同晶置换,对层间阳离子的吸持力较蛭石和水云母为弱^[3,15,22,23]。因此,黑土胶体的 K_1 和 K_2 值比黄棕壤胶体为小。垆土胶体以水云母为主,并含有一定量的蒙脱石及绿泥石,所以垆土胶体的 K_1 和 K_2 值与黑土胶体的相近。红壤胶体中高岭石较多,对 NH_4^+ 吸附强度较小。但由于红壤中还含有一定量水云母及少量蛭石,使红壤胶体的 K 值高于高岭石的 K 值。砖红壤胶体以高岭石和三水铝石为主,且氧化铁含量较多,它的 K_1 和 K_2 值最低。

粘粒矿物组成的差异,也决定了土壤胶体表面的电荷性质的差别。黑土和黄棕壤胶体表面以永久电荷为主,它们的 K 值较大;红壤和砖红壤胶体由于含有较多氧化铁而带有较多的可变电荷,它们的 K 值较小。由此可以推测永久电荷交换位对 NH_4^+ 亲合力较强,而可变电荷交换位对 NH_4^+ 亲合力较弱。Schalscha 等^[18]和 Galindo^[9] 等曾报道,在富含可变电荷的暗色土中,少量数值较恒定的永久负电荷对 K^+ 具有很强的亲合力,而可变电荷交换位对 K^+ 的选择性很低,且随 pH 升高而降低。这一结果同样说明了永久电荷与可变电荷表面对离子吸附强度的差别。虞锁富和陈家坊指出^[6],对 NH_4^+ 的亲合力是黄棕壤 > 红壤 > 砖红壤。这也与上述三类土壤的可变电荷与永久电荷的比值依次增大有关。

比较去有机质前后不同土壤胶体的 K_1 , K_2 及 M_1 和 M_2 的大小(表 3),还可以看到去有机质处理并不改变 Langmuir 参数随土壤地带性的不同而变化的规律性。这可以解释为,粘粒矿物组成在决定 Langmuir 参数的因子中,占主导地位。因而可以认为,土壤胶体对 NH_4^+ 的吸附特征主要由粘粒矿物组成及其表面性质所支配。

3. 有机无机复合作用对 NH_4^+ 吸附的影响 土壤胶体大部份是有机无机复合胶体^[9],因此,土壤胶体的表面性质必定会受到有机无机复合作用的影响。表 3 表明,去有机质处理可显著地增加土壤胶体的 K 值。去有机质前后 K_1 的增量 ΔK_1 与有机质的变化量 ΔOM , 呈显著的反相关:

$$\Delta K_1 = 13.06 - 17.73 \Delta \text{OM}, \quad (r = -0.95^{**}, n = 6)$$

这说明土壤有机质与粘粒矿物复合,降低了土壤胶体对 NH_4^+ 的结合能,也证实有机无机复合作用影响着土壤胶体的 NH_4^+ 吸附特征。Jardine 和 Sparks^[11] 也曾指出,在 K^+ 与 Ca^{2+} 的交换反应中,去有机质增大了土壤对 K^+ 的结合能。这同本文结果相一致。带可变电荷的有机质与粘粒矿物复合时,可消耗掉一部份粘粒矿物外表面的负电荷,还可能掩蔽一部份具有膨胀性的粘粒矿物内表面的负电荷,致使粘粒矿物表面上对 NH_4^+ 偏好的交换点减少;复合上去的有机质,虽可增加部分负电荷的交换点,但其对 NH_4^+ 的亲合力却很小。去有机质后,不仅减少了对 NH_4^+ 选择性低的有机质的交换位,而且使对 NH_4^+ 偏好的

粘土矿物永久电荷交换位增加,因此,土壤胶体对 NH_4^+ 的结合能增大,与结合能有关的常数 K 值也增大。

(四) 土壤胶体对 NH_4^+ 的相对偏好性

土壤胶体对 NH_4^+ 的吸附不仅与其组成和表面性质有关,而且与体系中的离子组成有关。图 2 为在 Ca^{2+} 饱和的土壤胶体与 NH_4^+ 溶液平衡的体系中, NH_4^+ 在固、液相中的当量分数图。曲线的位置越靠近上方,表明土壤对 NH_4^+ 的相对偏好性越大。可以看到,土壤胶体对 NH_4^+ 的相对偏好性顺序是: 砖红壤 < 红壤 < 黑土(九三) < 壤土 < 黑土(克山) < 黄棕壤。这个大小顺序与 Langmuir 参数 K 值的顺序是相近的。

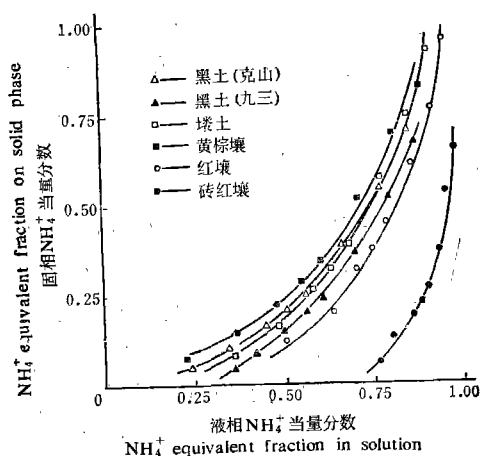


图 2 土壤胶体的 NH_4^+ - Ca^{2+} 交换等温线

Fig. 2 NH_4^+ - Ca^{2+} exchange isotherm of soil colloids

令 A 表示土壤胶体对 NH_4^+ 的相对偏好性,

$$A = \frac{\text{固相 } \text{NH}_4^+ \text{ 当量分数}}{\text{液相 } \text{NH}_4^+ \text{ 当量分数}}$$

在某一给定的液相 NH_4^+ 当量分数条件时, A 的大小反映了土壤胶体对 NH_4^+ 的相对偏好程度。 A 越大则对 NH_4^+ 越偏好。从图 2 和图 3 中可以得到当液相 NH_4^+ 的当量分数为 0.60 时,不同土壤胶体固相上 NH_4^+ 的当量分数,并计算出相应的 A 值(见表 4)。根据表 3 和表 4,可得到土壤胶体的 A 值与两种表面 Langmuir 参数 K_1 的直线方程:

$$K_1 = -138 + 1148A \quad (r = 0.93^{**}, n = 6)$$

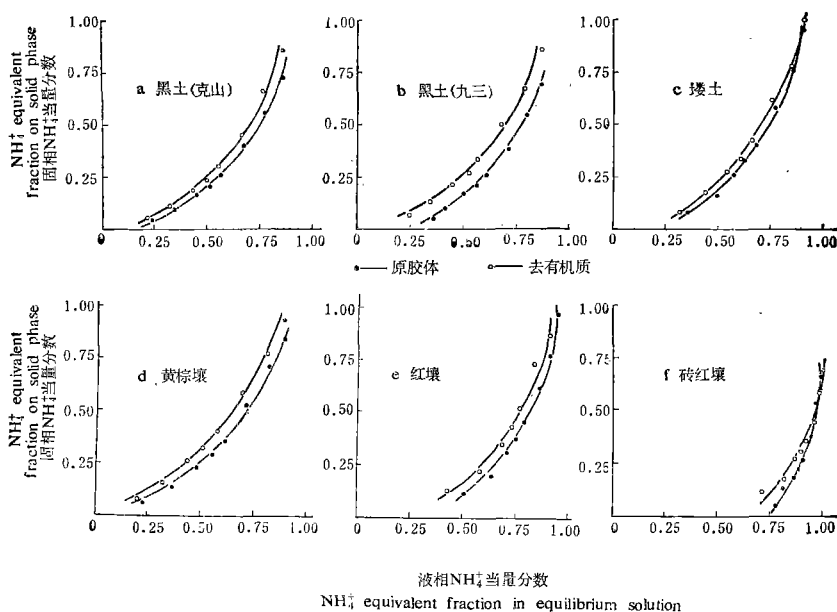
这表明土壤胶体对 NH_4^+ 的相对偏好性与 K_1 值呈正相关,由此也进一步肯定 Langmuir 参数 K_1 具有结合能意义。

从图 3 和表 4 可以看到,土壤胶体去有机质后, A 值增大,说明去有机质增加了土壤胶体对 NH_4^+ 的相对偏好性。Gupta 等^[9]的实验结果也与上述结果类似。他们认为,土壤无机组分与厩肥有机组分复合后,降低了样品对 Na^+ 的偏好性。

黑土胶体去除有机质后, CEC 减少了 8 me/100g (见表 5),但是黑土胶体的 NH_4^+ 吸附量并没有随之减少反而比原样增加了 2.5 me/100g。这进一步说明土壤有机质对 NH_4^+

表 4 土壤胶体对 NH_4^+ 的相对偏好性Table 4 Selectivity of soil colloids for NH_4^+

土 壤 Soil type	NH_4^+ 在固相上的当量分数 NH_4^+ equivalent fraction on exchanger (F)		相对应的液相 NH_4^+ 当量分数 NH_4^+ equivalent fraction in equilibrium solution (E)	固相 NH_4^+ 当量分数 = (A) 液相 NH_4^+ 当量分数 (A) = F/E	
	原 样 Origina	去有机质 OM. removed		原样 Orig.	去有机质 OM. removed
黑土(克山)	0.30	0.37	0.60	0.51	0.62
黑土(九三)	0.26	0.36	0.60	0.43	0.61
矮 土	0.29	0.34	0.60	0.48	0.58
黄 棕 壤	0.35	0.44	0.60	0.58	0.73
红 壤	0.21	0.27	0.60	0.35	0.45
砖 红 壤	0.18	0.27	0.85	0.21	0.32

图 3 去有机质前后土壤胶体的 NH_4^+ - Ca^{2+} 交换等温线Fig. 3 NH_4^+ - Ca^{2+} exchange isotherm of soil colloids before and after removing organic matter

偏好性弱而对 Ca^{2+} 有很强的偏好性。黑土原胶体的 CEC 虽然较高,但在 NH_4^+ - Ca^{2+} 体系中,某一部分交换位并不能被 NH_4^+ 占据,因而 NH_4^+ 吸附量占 CEC 的百分数并不高。去有机质后,虽然土壤胶体的 CEC 降低,但减少的交换位是对 Ca^{2+} 偏好的有机质的交换位,留下的是对 NH_4^+ 偏好的粘土矿物的交换位。因此,就出现土壤胶体去有机质后 CEC 下降但 NH_4^+ 吸附量并不随之下降的现象。

(五) 土壤胶体表面上吸附态 NH_4^+ 的解吸率

从表 6 可看出,不同土壤胶体表面上吸附态 NH_4^+ 的解吸率大小顺序是: 砖红壤 > 红

表 5 去有机质前后土壤胶体的阳离子交换量和有机质含量

Table 5 CEC and OM. of soil colloids before and after organic matter removing

土 类 Sample	阳离子交换量 CEC (me./100g)		原样 CEC 去有机质后 CEC (G/R) %	有 机 质 OM. %	
	(G) 原 样 Original	(R) 去有机质 OM. removed		原 样 Original	去有机质 OM. removed
黑土(克山)	69.96	62.97	111	4.46	0.32
黑土(九三)	63.42	53.84	118	10.21	0.70
垆 土	32.51	33.19	98	2.11	0.94
黄 棕 壤	45.57	44.20	103	3.47	0.88
红 壤	19.30	18.90	102	4.64	0.76
砖 红 壤	15.08	10.49	144	5.25	0.51

表 6 土壤胶体和粘土矿物表面上吸附态 NH_4^+ 的解吸率(%)*Table 6 Ratio of NH_4^+ desorption from soil colloid and clay surface

样品 Sample	原 样 Original	去有机质 OM. removed	样 品 Sample	原 样 Original	去有机质 OM. removed
黑土(克山)	64.8	61.7	红 壤	81.3	79.8
黑土(九三)	68.7	63.8	砖 红 壤	84.2	89.6
垆 土	71.7	70.0	膨 润 土	59.5	
黄 棕 壤	58.2	55.0	高 岭 石	69.2	

* 解吸率为加入 0.005N 至 0.08N NH_4Cl 6 个处理的 NH_4^+ 解吸率的平均值。

壤>垆土>黑土>黄棕壤。这个序列与 Langmuir 方程参数 K_1 的大小顺序相反。 K_1 与 NH_4^+ 的平均解吸率之间呈反相关:

$$K_1 = 1457 - 15.4D (\text{NH}_4^+ \text{ 平均解吸率}) \quad (r = -0.93^{**}, n = 6)$$

这说明 NH_4^+ 的解吸率决定于土壤胶体对 NH_4^+ 的结合能,结合能越大,解吸率越小。这也从另一角度支持了 NH_4^+ 吸附实验的结果。

参 考 文 献

- [1] 于天仁,张效年,1983: 红壤的物理化学性质。中国红壤(李庆远主编)。74—90 页,科学出版社。
- [2] 中国科学院南京土壤研究所,1978: 土壤理化分析。169—177 页。上海科技出版社。
- [3] 许冀泉,熊毅,1983: 粘粒层状硅酸盐。土壤胶体(熊毅等编著)。第一册。科学出版社。
- [4] 陈家坊,蒋佩弦,1963: 几种水稻土对铵离子的吸附特性。土壤学报,第 11 卷 2 期,171—183 页。
- [5] 蒋剑敏,熊毅,1983: 土壤有机无机复合体。土壤胶体。(熊毅等编著)。第一册。科学出版社。
- [6] 虞锁富,陈家坊,1982: 土壤从 $\text{NH}_4^+ - \text{Ca}^{2+}$ 二元溶液中吸附铵的初步研究。土壤学报,第 19 卷 3 期,248—257 页。
- [7] Allison, F. E., Keeney, M. & Roller E. M., 1953: Ammonium fixation in soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 17: 107—110.
- [8] Galindo, G. G and Bingham, F. T., 1977: Homovalent and heterovalent cation exchange equilibria in soils with variable surface charge. Soil Sci. Soc. Am. J., 41: 883—886.
- [9] Gupta, R. K., Bhumbra, D. K. and Abrol, I. P., 1984: Sodium-calcium exchange equilibria in soils as affected by calcium carbonates and organic matters. Soil Sci., 138: 109—114.
- [10] Holford, I. C. R., Weerlerburn, R. M. W. and Maffingly, G. E. G., 1974: A Langmuir two surface equation as model for phosphate adsorption by soil. J. Soil Sci., 25: 242—245.
- [11] Jardine, P. M. and Sparks, D. L., 1984: Potassium-calcium exchange in a multireactive soil system: 2.

- thermodynamics. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48: 45—50.
- [12] Kardos, L. T. 1964: Soil fixation of plant nutrients. in Bear, F. E. (ed.) *Chemistry of soil*. 369—393. Reihold publishing corporation. U. S. A.
- [13] Mead J. A. 1981: A comparison of the Langmuir, Freundlich, and Temkin equation to describe phosphate adsorption properties of soils. *Aust. J. Soil Res.*, 19: 333—342.
- [14] Nommik, H. 1981: Fixation and biological availability of ammonium in soil clay minerals. in Clark, F. E. & Rosswall, T. (eds.) *Terrestrial Nitrogen Cycles*. *Ecol. Bull.* (Stockholm), 33: 273—279.
- [15] Nommik, H. and Vahtras, K. 1982: Retention and fixation of ammonium and ammonia in soils. in "Nitrogen in Agricultural Soils" (Stevenson, F. J. ed.). *Agronomy*, 22, 123—166. *Am. Soc. Agronomy*.
- [16] Okamura, Y. and Wada, K. 1984: Ammonium-calcium exchange equilibria in soils and weathered pumice that differ in cation exchange materials. *J. Soil Sci.*, 35: 387—396.
- [17] Pasricha, N. S. 1976: Exchange equilibria of ammonium in some paddy soils. *Soil Sci.* 121: 267—271.
- [18] Schalscha, E. B., Pratt, P. F. and De Andrade L. 1975: Potassium-calcium exchange equilibria in volcanic ash soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 39: 1069—1072.
- [19] Shuman, L. M. 1975: The effect of soil properties on zinc adsorption by soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 39: 454—458.
- [20] Sposito, G. 1982: On the use of the Langmuir equation in the interpretation of "adsorption" phenomena: 2. the "two-surface" Langmuir equation. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46: 1147—1152.
- [21] Syers, J. K., Broman, M. G., Smillie, G. W. and Corey, R. B. 1973: Phosphate sorption by soils evaluated by the Langmuir adsorption equation. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 37: 358—363.
- [22] Talibudeen, O. 1981: Cation exchange in soils. in "Greenland" D. J. & Hayes, M. H. B. (eds.), *The chemistry of soil processes*. 115—117. John Wiley & Sons Ltd.
- [23] Wear, J. I. and Whit J. L. 1951: Potassium fixation in clay minerals as related to crystal structure. *Soil Sci.*, 71: 1—14.

CHARACTERISTICS OF AMMONIUM ADSORPTION BY COLLOIDS OF SOME MAIN SOILS IN CHINA

Xie Peng, Jiang Jianmin and Hseung Yi

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

Summary

Ammonium adsorption and desorption were investigated with colloid samples of black soil, manured loessial soil, yellow brown earth, red earth and latosol as well as clay minerals. Adsorption of ammonium by soil colloids and clay minerals fitted to the two surface Langmuir adsorption equation. Binding strength was in the order: yellow brown earth > black soil, manured loessial soil > red earth > latosol, but the ammonium desorption ratio showed the opposite sequence. Langmuir parameter (K_1) was directly proportional to the relative affinity of soil colloids for ammonium (A). Langmuir equation constant ($M_1 + M_2$) was positively correlated with CEC of samples, while the difference between K_1 before and after removing organic matter (ΔK_1) was negatively correlated with ΔOM . Removing organic matter could increase the affinity of soil colloids for ammonium and tended to decrease the ammonium desorption ratio. Ammonium adsorption behavior was determined by the composition and surface properties of soil colloids, it was also influenced by clay-humus interreaction. Adsorption sites with permanent negative charge showed stronger selectivity for ammonium than those sites with variable charge.