

土壤钾解吸的动力学方程 和大麦反应的关系

吕晓男 陆允甫

(浙江农业科学院土肥所, 310021)

摘 要

本文应用 Elovich、抛物线扩散、权函数和指数方程研究电超滤恒电场下 12 种土壤钾解吸的动力学。Elovich、抛物线扩散和权函数方程具有高的相关系数和小的标准差, 可以很好地描述土壤钾解吸的动力学, 而指数方程的相关系数低和标准差大而不适宜应用。本文成功地建立了动力学方程与大麦多点田间试验钾肥反应和土壤钾素状况之间的相关关系, Elovich、抛物线扩散和权函数方程的常数(斜率或截距)与土壤速效钾、大麦相对产量 $\left(\frac{NP}{NPK} \times 100\%\right)$ 和无钾处理 (NP) 大麦吸钾量之间呈极显著或显著相关, 方程的常数可以用来评价土壤的供钾能力。

关键词 钾吸收, 电超滤 (EUF), 动力学方程, 大麦

施肥和种植作物使得土壤钾总是处于不平衡状态^[1], 因此对土壤钾素进行动力学研究具有重要意义。用于描述土壤钾动力学的方程很多, 但方程的适用性众说纷云, 莫衷一是^[4,6-9]。Grimme 成功地用二级动力学方程描述电超滤恒电场下土壤钾解吸的动力学^[2,3], 作者进一步用生物试验验证了上述结果^[5]。

Sparks 和 Jardine 研究钾—钙交换动力学时得出用抛物线扩散方程 (Parabolic diffusion) 和一级动力学方程能很好说明土壤表面的钾—钙交换反应, 而 Elovich 和零级方程则不能令人满意^[9]。Martin 和 Sparks 用上述 4 种方程研究树脂提取土壤非交换性钾的动力学过程时得出相似的结果^[6]。Havlin 等用树脂提取非交换性钾并用多种方程拟合比较, 认为权函数和抛物线扩散方程能很好地描述土壤非交换性钾的释放, 而指数方程不适宜, 简化的 Elovich 方程出现二个斜率^[4]。对于普遍应用较好的抛物线扩散方程也有出现二个斜率的非线性情况^[10,11]。纵观前人研究可知, 土壤钾的动力学是一个极为复杂的研究领域, 各种动力学方程适用情况尚未研究清楚。动力学理论的困惑、实验手段的限制, 土壤钾形态的多样性和复杂性等因素直接影响动力学方程的适用性。Havlin 和 Westfall 于 1985 年建立了权函数方程的常数与土壤钾素肥力状况和盆栽苜蓿反应之间的关系^[3]。至今为止, 有关土壤钾动力学研究结果的实践应用, 特别是钾释放的动力学方程与作物田间实际反应的报道很少, 有待深入研究。

本文目的在于研究比较电超滤恒电场下土壤钾解吸的各种动力学方程, 寻找出动力

学方程的常数与多点大麦田间试验钾肥效应和土壤钾素肥力状况之间的内在联系,探讨用动力学方程的常数评价土壤供钾能力的可行性。

一、材料与方 法

12 个大麦钾肥效应田间试验的实施情况,大麦产量和吸钾量,供试土壤的基本性状以及电超滤恒电场技术的操作要点详见作者的另一篇文章^[1]。

二、结果与讨论

(一) 动力学方程简述

Elovich 方程的表达方式为:

$$y = ae^{-by} \quad [4,7,9] \quad (1)$$

这一方程首先由 Low 用来研究固相表面的气体化学吸附动力学。用于土壤钾解吸时, y 指时间 t 时的钾解吸量, a 和 b 为常数。当 $t = 0$ 时, $y = 0$, 得到方程(1)的积分形式为:

$$y = \frac{1}{b \ln(1 + abt)} \quad (2)$$

或

$$y = \frac{1}{b \ln(t + t_0)} - \frac{1}{b \ln t} \quad (3)$$

方程(3)中 $t_0 = \frac{1}{ab}$, 如果 $abt \gg 1$ (相对于 abt 而言, 1 可以忽略不计), 则 Elovich 方程为:

$$y = \frac{1}{b \ln abt} = \frac{2 \cdot 3}{b \log ab} + \frac{2 \cdot 3}{b \log t} \quad (4)$$

实际应用时,通常把 Elovich 方程简化为:

$$y = a + b \log t \quad (5)$$

在钾动力学研究中方程(5)广为应用^[4,6,7,9]。

抛物线扩散方程的简化形式为:

$$y = a + bt^{1/2} \quad [4,7,9] \quad (6)$$

这是由复杂的扩散方程(7)演化而来:

$$\frac{y}{y_\infty} = \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Dt}{a^2} \right)^{1/2} - \frac{Dt}{a^2} \quad (7)$$

a 为土壤和粘土颗粒的平均半径, D 为扩散系数。

本文采用的指数方程为 $y = ae^{-bt}$, 其线性形式为:

$$\ln y = \ln a - bt \quad [4] \quad (8)$$

权函数方程为:

$$y = az^{b(3,4)} \tag{9}$$

又叫双常数方程^[7],其线性形式为:

$$\ln y = \ln a + b \ln z \tag{10}$$

(二) 动力学方程的适用性评价

恒电场下土壤钾解吸量与时间的关系由图 1 表示,随解吸时间的延长,钾解吸量逐渐达到一个恒定值(即钾最大解吸量),该值非常接近于 1mol/L 中性 NH₄OAc 提取钾^[1,2],故电超滤恒电场下解吸的钾实际上包括了土壤溶液钾和土壤胶体表面上的交换态钾。图 2—5 是 Elovich, 抛物线扩散, 权函数和指数方程表示的钾解吸量与时间的关系。表 1 汇总了 12 种土壤钾解吸动力学方程的相关系数、平均值和标准差。由此可见,供试土壤 Elovich、抛物线扩散和权函数方程的相关系数变幅在 0.9795—0.9999, 0.9894—0.9999

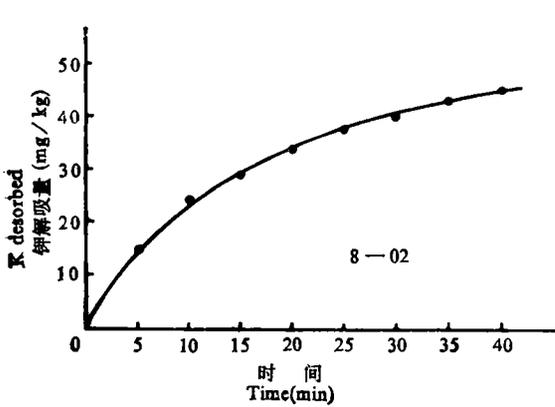


图 1 钾解吸量与时间的关系

Fig. 1 Relationship between K desorption and time

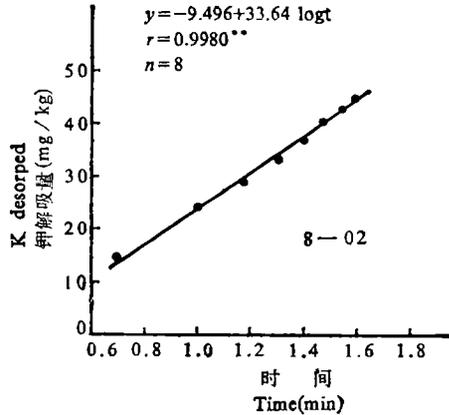


图 2 钾解吸的 Elovich 方程

$$(y = a + b \log t)$$

Fig. 2 Elovich ($y = a + b \log t$) equation of K desorption

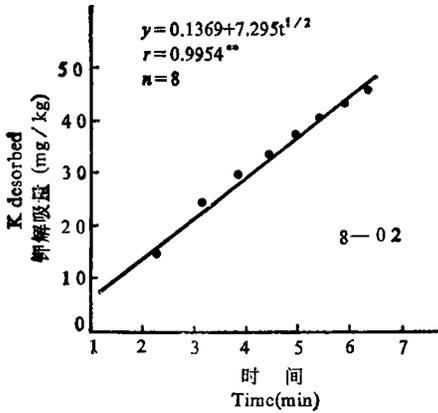


图 3 钾解吸的抛物线扩散方程 ($y = a + bt^{1/2}$)

Fig. 3 Parabolic diffusion ($y = a + bt^{1/2}$) equation of K desorption

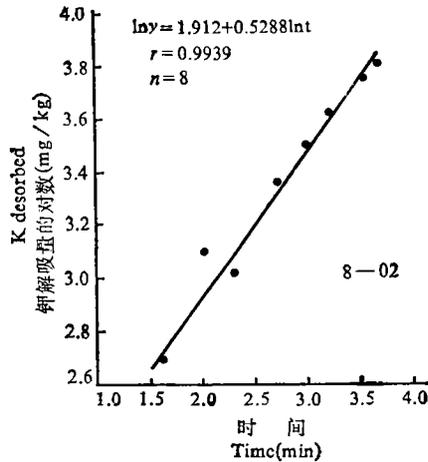
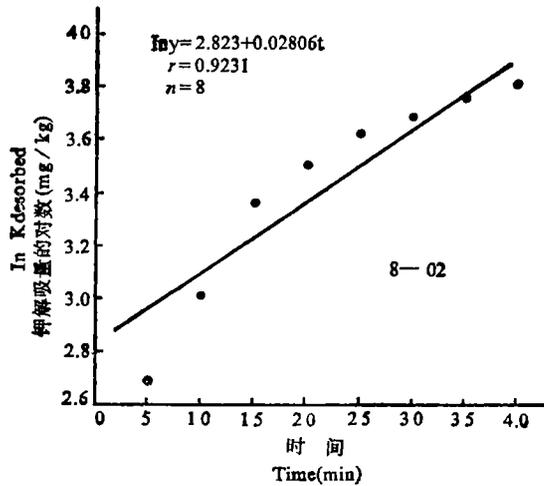


图 4 钾解吸的权函数方程 ($\ln y = \ln a + b \ln t$)

Fig. 4 Power function equation ($\ln y = \ln a + b \ln t$) of K desorption

图 5 钾解吸的指数方程 ($\ln y = \ln a - bt$)Fig. 5 Exponential ($\ln y = \ln a - bt$) equation of K desorption

和 0.9858—0.9999 之间, 相关系数平均值分别高达 0.9935、0.9966 和 0.9953, 标准差分别为 6.21×10^{-3} 、 3.46×10^{-3} 和 3.94×10^{-3} ; 而指数方程的相关系数变幅为 0.9005—0.9681, 平均值为 0.9334, 标准差为 0.0188。如以相关系数和标准差作为检验动力学方程拟合程度好坏的标准, 那么 Elovich、抛物线扩散和权函数方程具有小的相关系数变幅和标准差(不同土壤之间重现性好)以及很高的相关系数平均值, 说明拟合程度很好。由此可见, 上述三种方程能很好地描述恒电场下土壤钾的解吸行为; 而指数方程的相关系

表 1 动力学方程的相关系数、平均值和标准差

Table 1 Correlation coefficients, average values and standard errors for kinetic equation of K desorption

土壤编号 Soil No.	相 关 系 数 Correlation coefficient $r(n=8)$			
	Elovich $y = a + b \log t$	抛物线扩散方程 Parabolic diffusion $y = a + bt^{\frac{1}{2}}$	权函数方程 Power function $\ln y = \ln a + b \ln t$	指数方程 Exponential $\ln y = \ln a - bt$
8—02	0.9980	0.9954	0.9933	0.9231
8—05	0.9795	0.9986	0.9994	0.9681
8—06	0.9951	0.9990	0.9966	0.9163
8—07	0.9967	0.9924	0.9942	0.9242
8—08	0.9908	0.9999	0.9989	0.9445
8—09	0.9931	0.9993	0.9993	0.9474
8—10	0.9918	0.9997	0.9951	0.9427
8—11	0.9982	0.9957	0.9936	0.9220
8—12	0.9999	0.9894	0.9858	0.9005
8—13	0.9845	0.9997	0.9999	0.9556
8—14	0.9993	0.9931	0.9943	0.9243
8—15	0.9961	0.9975	0.9937	0.9316
X + SE	$0.9935 \pm 6.21 \times 10^{-3}$	$0.9966 \pm 3.46 \times 10^{-3}$	$0.9953 \pm 3.94 \times 10^{-3}$	0.9334 ± 0.0188

数变幅大,标准差高,以及相对低的相关系数平均值其拟合程度不够理想,故在本研究中不适宜应用。图 2—5 也直观地反映了上述结果。图中看出 Elovich、抛物线扩散和权函数方程是一条拟合程度很好的直线,而指数方程的 $\ln y - t$ 图显然不能用一条直线来拟合。本文采用电场解吸钾,肯定了 Elovich 方程的适用性,这同 Havlin 和 Martin 等用树脂提取土壤非交换钾过程得出的 Elovich 方程的适用性是有区别的^[4,6],其原因与钾动力学研究所采用的方法以及所研究的钾素形态的不同是有一定关系的。Elovich、抛物线扩散和权函数方程的常数(斜率和截距)列于表 2。

表 2 钾解吸动力学方程的常数

Table 2 Kinetic equation constants of potassium desorption

土壤编号 Soil No.	$y = a + b \log t$		$y = a + bt^{\frac{1}{2}}$		$\ln y = \ln a + b \ln t$	
	a	b	a	b	a	b
8-02	-9.496	3.364	0.1369	7.295	6.764	0.5258
8-05	-5.870	1.623	-1.577	3.597	2.764	0.5517
8-06	-9.235	2.515	-3.225	5.789	3.610	0.6094
8-07	-6.393	5.311	-9.952	11.18	16.72	0.4283
8-08	-7.867	1.977	-2.435	4.337	2.797	0.5982
8-09	-9.647	3.495	-0.0561	7.644	7.458	0.5086
8-10	-18.69	4.928	-0.5095	10.80	7.323	0.5943
8-11	-11.35	3.576	-1.113	7.755	6.421	0.5505
8-12	-13.58	4.618	0.0097	9.934	8.611	0.5462
8-13	-9.047	2.113	-3.372	4.665	2.731	0.6156
8-14	-3.365	2.291	3.280	4.950	6.632	0.4499
8-15	-9.875	2.862	-2.802	6.521	4.430	0.5937

(三) 动力学方程与小麦钾肥反应和土壤钾素状况之间的关系

本文建立了动力学方程,并对其适用性进行了检验,并就能否用动力学方程对作物的施肥反应以及土壤本身的钾素状况的内在联系指导农业生产进行了研究。初步建立了动

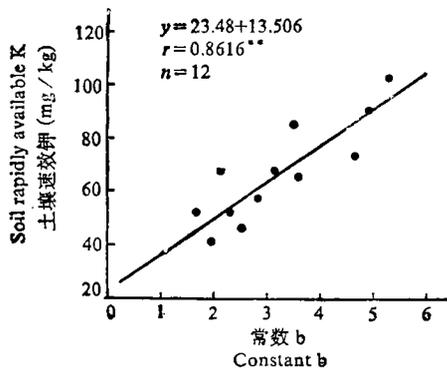


图 6 $y = a + b \log t$ 方程常数 b 与土壤速效钾的关系

Fig. 6 Relationship between the constant b of Elovich ($y = a + b \log t$) equation and soil rapidly available

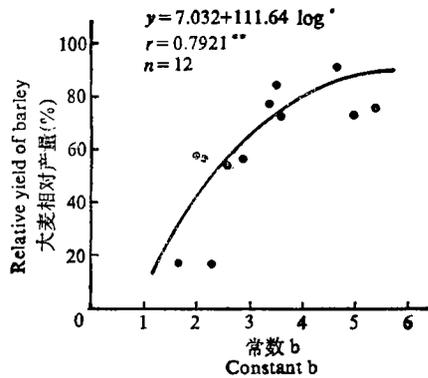


图 7 Elovich 方程 ($y = a + b \log t$) 常数 b 与小麦相对产量的关系

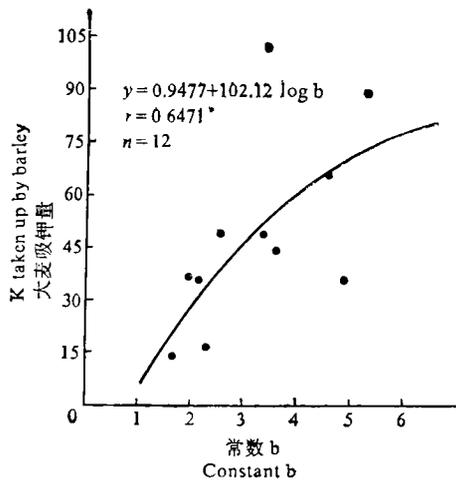
Fig. 7 Relationship between the constant b of Elovich ($y = a + b \log t$) equation and the relative yield of barley

表 3 动力学方程常数与土壤速效钾和大麦钾肥反应的关系

Table 3 Relationships between kinetic equation constants and soil rapidly K and the K-fertilizer response of barley

	$y = a + b \log t$ b	$r(n = 12)$
土壤速效钾 (mg/kg)	$y = 23.48 + 13.50b$	0.8616**
大麦相对产量(%)	$y = 7.032 + 111.64 \log b$	0.7921**
大麦吸钾量 (kg/ha)	$y = -0.9477 + 102.12 \log b$	0.6471*
	$y = a + b t^{\frac{1}{2}}$ b	$r(n = 12)$
土壤速效钾 (mg/kg)	$y = 22.24 + 6.359b$	0.8509**
大麦相对产量(%)	$y = -24.38 + 100.74 \log b$	0.7115**
大麦吸钾量 (kg/ha)	$y = -38.37 + 105.27 \log b$	0.6469*
	$\ln y = \ln a + b \ln t$ a	$r(n = 12)$
土壤速效钾 (mg/kg)	$y = 41.58 + 3.999a$	0.8120**
大麦相对产量(%)	$y = 22.51 + 51.41 \log a$	0.5141
大麦吸钾量 (kg/ha)	$y = -2.504 + 68.250 \log a$	0.6255*

力学方程常数与土壤速效钾、大麦相对产量和无钾处理大麦吸钾量之间的相关关系(表3)。由表可见, Elovich 方程的常数 b 与土壤速效钾和大麦相对产量之间达极显著相关, 相关系数分别为 0.8616** 和 0.7921**, 与大麦吸钾量达显著相关 ($r = 0.6471^*$), 图 6—8 中也清楚地看出 Elovich 方程的常数 b 与土壤速效钾及大麦钾肥反应之间的内在联系。抛物线扩散方程常数 b 与土壤速效钾和大麦相对产量之间也达极显著相关, 相关系数分别为 0.8509** 和 0.7115**, 与大麦吸钾量达显著相关 ($r = 0.6469^*$)。权函数方程的常数 a 与土壤速效钾达极显著相关 ($r = 0.8120^{**}$), 与大麦吸钾量达显著相关 ($r = 0.6255^*$), 但与大麦相对产量之间并无显著相关性(表3)。

图 8 $y = a + b \log t$ 方程常数 b 与
大麦吸钾量的关系Fig. 8 Relationship between the constant b of
Elovich ($y = a + b \log t$) equation and the K
uptake by barley

至于 Elovich 方程和抛物线扩散方程的常数 a 及权函数方程的常数 b 与土壤速效钾和大麦钾肥反应之间不存在显著的相关关系。表 3 的结果还明确三种方程的常数与土壤速效钾之间呈线性关系, 而与大麦相对产量和吸钾量之间却呈对数曲线关系。一般而言, Elovich 和抛物线扩散方程的常数 b 及权函数方程的常数 a 值大, 土壤的钾素肥力和大麦相对产量就高, 吸钾量也就相应地大, 反之, 土壤钾素肥力和大麦相对产量就低, 大麦的吸钾量也就小。这就把动力学方程的常数与土壤的钾素状况和大麦的钾肥反应密切地联系起来, 因此也就可以用动力学方程

的常数来评价土壤的供钾能力,使土壤动力学研究由理论上升到实践应用的高度。

三、结 论

Elovich、抛物线扩散和权函数方程可以很好地描述恒电场下土壤钾解吸的动力学。三种方程的常数与土壤速效钾、大麦相对产量和无钾处理大麦吸钾量之间存在着极显著或显著的相关关系;动力学方程的常数可以反映土壤钾素状况,用来评价土壤的供钾能力。用指数方程来描述钾解吸特性是不够理想的。

参 考 文 献

1. Grimme, H., 1979: The use of rate equation for a quantitative desorption of K desorption form soils in an external electric field. *Z. Pflanzennaehr. Bodenkd.* 142:57-68.
2. Grimme, H., 1982: K desorption in an external electric field as related to clay content. *Plant and Soil.* 64: 49-54.
3. Havlin, J.L., and D.G. Westfall., 1985: Potassium release kinetics and plant response in calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49: 366-370.
4. Havlin, J.L., D.G. Westfall, and S. R. Olsen., 1985: Mathematical models for potassium release kinetics in calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49: 371-276.
5. Lü Xiao-Nan and Lu Yun-Fu. 1992: Kinetics of K desorption from soils in a constant electric field and its application. *Pedosphere.* 2: 201-208.
6. Martin, H.W., and D. L. Sparks., 1983: Kinetics of nonexchangeable potassium release from two Coastal plain soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47: 883-887.
7. Sparks, D. L. 1985: Kinetics of ionic reactions in clay and soils. *Advances in Agronomy.* 38: 231-266.
8. Sparks, D.L., and P. M. Huang., 1985: Physical chemistry of soil potassium. In "potassium in Agriculture".201-276, UAS.
9. Sparks, D.L., and P.M. Jardine., 1984: Comparison of kinetics equations to describe potassium-calcium exchange in pure and in mixed systems. *Soil Sci.*, 138:115-122.
10. Sparks, D. L., L.W. Zelazny, and D.C. Martens., 1980: Kinetics of potassium desorption in soil using Miscible displacement. *Soil Sci. Soc. Am.J.* 44: 1205-1208.
11. Sivasubramaniam, S., and O. Talibudeen. 1972. Potassium aluminum exchange in acid soils. I.Kinetics. *J. Soil Sci.*, 23: 163-176.

RELATIONSHIP BETWEEN POTASSIUM DESORPTION KINETIC EQUATIONS AND BARLEY RESPONSE

Lü Xiaonan and Lu Yunfu

(*Institute of Soil and Fertilizer, Zhejiang Academy of Agricultural Sciences, 310021*)

Summary

Elovich, parabolic diffusion, power function and exponential equations were used to describe K desorption kinetics of 12 soils in a constant electric field of EUF. Results showed that the Elovich, parabolic diffusion and power function equation could describe K desorption kinetics well, owing to the high correlation coefficients and low standard errors; but the exponential was not suitable to be used in this experiment, due to the relatively low correlation coefficients and relatively high standard errors. This paper established successfully the relationships between the kinetic equations and the barley responses to K fertilizer in the field experiments and K status of soils, the constants (slope or intercept) of Elovich, parabolic diffusion and power function equations were highly significantly or significantly correlated to the soil exchangeable K, relative yield of barley ($\frac{NP}{NPK}100\%$) and K uptake by barley in the NP plot. It was suggested that the kinetic equation constants could be used to evaluate K-supplying power of soil.

Key words Potassium desorption, Electro-Ultrafiltration (EUF), Kinetic equation, Barley