

黄土性土壤 K⁺ 吸附、解吸动力学研究

薛泉宏 尉庆丰 李宝安 赵 翀

(西北农业大学, 712100)

摘 要

采用连续液流法研究了 5 种黄土性土壤吸附、解吸 K⁺ 的动力学性质。结果表明: (1) 供试土壤 K⁺ 吸附、解吸反应分别在 16—24 及 26—60 min 达到平衡。吸附平衡时间及平衡吸附量与 CEC 及粘粒含量有关。(2) 平衡前不同时间段的吸附解吸速度及吸附解吸率与反应时间 $\ln t$ 间存在极显著的线性关系。其中反应速度直线和解吸率直线的斜率、初始反应速度及初始解吸率均与 CEC 及粘粒含量密切相关。(3) 一级反应方程和 Elovich 方程分别为描述 K⁺ 吸附、解吸反应的最优模型。(4) K⁺ 的吸附、解吸以快、中、慢不同速率进行, 反映出土壤固相表面存在不同能态的 K⁺ 吸附点。(5) 土壤对 K⁺ 的吸附、解吸是扩散控制过程。

关键词 土壤钾吸附, 土壤钾解吸, 土壤化学动力学

土壤水溶性 K⁺ 和交换性 K⁺ 是土壤钾库中最活跃的组分。K⁺ 在固液相间的转化速率与数量取决于 K⁺ 与土壤固相表面的作用方式, 并决定着肥料 K⁺ 进入土壤后的去向和土壤固 K⁺ 能力。研究 K⁺ 在土壤固液相间转化的动力学性质, 对了解阳离子型养分在土壤固相表面的作用机理及评价土壤保持、供应钾素能力有重要的理论与实践意义。

土壤与 K⁺ 作用的动力学性质已引起了国外研究者的注意。Sparks 和 Martin 分别研究了交换性 K⁺ 吸附、解吸及非交换性 K⁺ 释放的动力学特征^[6-8]。国内已有关于土壤与 H₂PO₄⁻¹ 等作用的动力学研究报道^[3-4], 但对土壤吸附解吸 K⁺ 的动力学性质研究不多, 特别是对中国北方广泛分布的黄土性土壤中 K⁺ 在固液相间转化动力学了解更少。本文旨在在这方面进行初步探讨。

1 材料与方 法

1.1 材 料

供试土壤为发育于黄土母质上的塬土、黑垆土、黄绵土、黄褐土, 其理化性质见表 1。

钾、钙饱和土样制备: 分别用 1 mol/L KCl 和 1 mol/L CaCl₂ 反复处理(搅拌、静置、弃去上清液)通过 1 mm 筛的风干土, 至上清液无 Ca⁺²(铬黑 T 法检验)、无 K⁺(四苯硼钠比浊法)时用去离子水淋洗至无 Cl⁻¹(AgNO₃ 法), 风干磨碎过 1 mm 筛后分别为钾、钙饱和土样。

1.2 方 法

K⁺ 吸附、解吸测定用连续液流法。溶液含 K⁺ 量用火焰光度计法^[2]。

收稿日期: 1994-03-30; 收到修改稿日期: 1996-09-14

表1 供试土壤理化性质¹⁾

Table 1 Physical and chemical properties of the soils studied

编号 No.	土壤 Soil	采地 Site	母质 Parent material	层次 Horizon	深度 Depth (cm)	pH(水) pH(H ₂ O)	粘粒 (<0.005 mm) Clay (<0.005 mm)	有机质 O. M.	CaCO ₃	阳离子 交换量 CEC cmol/kg
1	瘠土	陕西杨陵	黄土	A _p	0—20	8.05	334.0	12.1	52.4	12.9
2	瘠土	陕西杨陵	黄土	B _i	80—100	8.04	510.0	9.3	2.0	16.9
3	黑垆土	陕西洛川	黄土	A ₂ ²⁾	50—70	8.09	430.0	14.9	48.6	11.8
4	黄绵土	陕西米脂	黄土	A _p	0—20	8.45	175.0	5.5	81.6	4.5
5	黄褐土	陕西宁陕	黄土性土	A _p	0—20	6.70	502.0	6.2	0	16.7

1) pH用水浸法(1:1)^[2], 粘粒含量用吸管法^[1], 有机质用 K₂Cr₂O₇ 氧化法^[2], CaCO₃用气量法^[2], CEC用醋酸钠法^[2]; 2)埋藏腐殖质层。

1.2.1 K⁺ 吸附测定 称 2.000 g 钙饱和土样与 4.0 g 酸洗至无 K⁺ 的石英砂, 混匀后装入有机玻璃交换柱。用 0.06 mol/L KCl 在蠕动泵推动下以 1 ml/min 的恒定流速自下而上通过交换柱, 液相 K⁺ 与固相吸附态 Ca²⁺ 在 25±0.5℃ 下进行交换。待第 1 滴滤出液流出时准确计时, 以每 4 min 收集一个滤液样的速度在 40 min 内连续收集 10 个滤样, 至交换柱输入、输出端溶液含 K⁺ 量相同为止。

1.2.2 K⁺ 解吸测定 用钾饱和土样装柱, 0.03 mol/L CaCl₂ 为解吸交换液。滤出液仍采用连续收集法收集, 1—10 号滤样及 11—16 号滤样的收集时间分别为每个样品 4 min 及每个样品 10 min, 解吸时间共 100 min。其余步骤同 K⁺ 吸附测定。吸附、解吸反应时间(40 min 或 100 min)均据预实验平衡时间确定。

吸附、解吸量计算: 各段时间的吸附、解吸量(Δq)用下式计算

$$\Delta q(\text{cmol/kg}) = \frac{\Delta C \times V \times \Delta t}{W}$$

式中 ΔC、Δt、V 及 W 分别为交换前后溶液 K⁺ 浓度差、滤液收集时间、蠕动泵流速及土样重。按时间顺序将各段时间的吸附、解吸量(Δq)逐一累加即得到供试土壤在第 4、8、12、16、20、24、28、32、36、40、50、60、70、80、90 及 100 min 时间的吸附(解吸)量。

2 结果与讨论

2.1 平衡时间与吸附、解吸量

从图 1 看出, 黄土性土壤吸附 K⁺ 很快。供试土壤在实验条件下的吸附平衡时间为 16—24 min, 平衡后延长反应时间(1、5 号延至 28 min, 3 号延至 40 min)吸附量不变(1、3、5 号土)或增加很少(2、4 号土)。K⁺ 解吸至平衡需要较长时间(28—60 min)。平衡后延长反应时间至 60—80 min, 1、5 号土的解吸量未增加, 2 号土以极慢速度增加(0.005 cmol/kg·min), 而腐殖质含量较高的 3 号及质地较粗的 4 号土仍有 K⁺ 缓慢

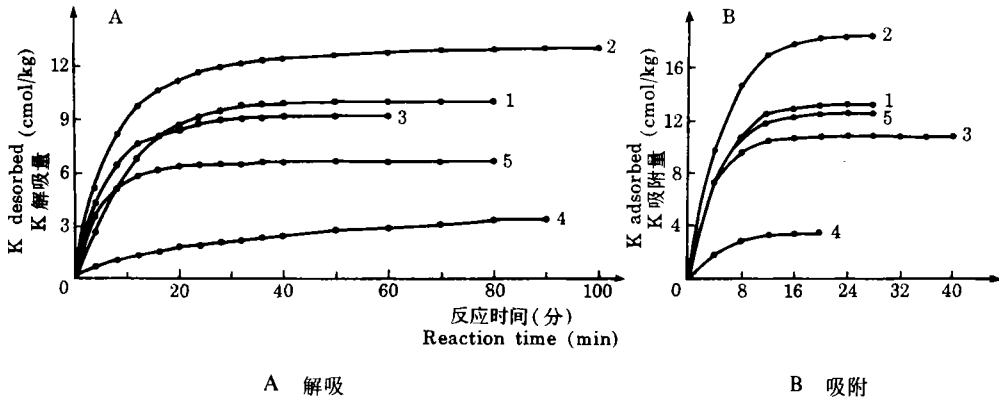
图1 K⁺ 吸附、解吸动力学曲线

Fig.1 Kinetic Curves of K adsorbing-desorbing

解吸, 其速度分别为 0.009 及 0.013 cmol/kg · min。

图1还表明, 不同土壤的 K⁺ 平衡吸附量、解吸量和平衡时间差异很大, 其吸附、解吸量为 3.5—18.4 和 2.9—12.7 cmol/kg, 吸附、解吸平衡时间为 16—24 和 24—60 min。土壤阳离子交换量 CEC 及粘粒含量是影响吸附平衡时间及平衡吸附量的重要因素, CEC 与吸附平衡时间及 CEC 与平衡吸附量的相关系数分别为 $r=0.980^{**}$ 及 $r=0.935^{*}$, 粘粒与吸附平衡时间的相关系数为 $r=0.957^{*}$, 达到显著或极显著水平 ($P<0.05-0.01$)。在解吸反应中, CEC 及粘粒对平衡时间及平衡解吸量的影响未达到显著水平, 说明还有其它因素影响 K⁺ 解吸过程。

2.2 反应速度与时间的关系

反应速度指单位时间内单位质量土壤吸附(解吸)的钾量,

$$\bar{V}_a (\bar{V}_d) = \frac{\Delta q_{ia} (\Delta q_{id})}{\Delta t}$$

式中 q_{ia} 、 q_{id} 分别为某段时间内 K⁺ 吸附、解吸量 (cmol/kg), \bar{V}_a 、 \bar{V}_d 为相应时段的平均吸附、解吸速度 (cmol/kg · min), Δt 为反应时间 (min)。

实验表明, 不同反应时段 K⁺ 平均吸附、解吸速度(以下简称吸附、解吸速度)不同。随吸附或解吸平衡状态趋近, 反应速度不断降低。反应速度与反应时间的关系符合方程

$$\bar{V}_a (\bar{V}_d) = A + B \ln t$$

式中 t 为时间, A 、 B 为常数, 其中 B 反映了反应速度随时间降低的快慢趋势, \ln 为自然对数。

由表2可知, 反应速度与时间的自然对数 $\ln t$ 间存在良好的线性关系, 在吸附及解吸反应中, 其相关系数分别为 0.944—0.995 及 0.923—0.972 ($P<0.01-0.001$)。直线截距(常数 A)与 CEC 及粘粒含量的相关性 ($P<0.05-0.10$) 表明, 反应初期(如 $t=1$ min 时) K⁺ 吸附、解吸速度取决于土壤固相表面负电点的数量及粘粒含量高低。 $B<0$ 表示

随时间延长反应速度不断降低。粘粒愈多及 CEC 愈大, B 愈大, 反应速度降低愈快 ($P < 0.05 - 0.10$)。此外, 从表 2 S_e (标准误差) 及 R_{s_e} (相对标准误差) 可知, 粘粒较多和 CEC 较大的土壤, 其解吸速度与反应时间 $\ln t$ 的线性关系较差 ($P < 0.01 - 0.10$); 粘粒愈多, 吸附速度与时间 $\ln t$ 的线性关系愈差 ($P < 0.05$)。

表 2 反应速度(V_a, V_d)与反应时间($\ln t$)的回归方程

Table 2 The regression equation of reaction velocity (V_a, V_d) and reaction time ($\ln t$)

土壤编号 Soil No.	吸附 adsorption					解吸 desorption				
	A	B	r	S_e	$R_{s_e}(\%)$	A	B	r	S_e	$R_{s_e}(\%)$
1	3.31	-1.14	-0.982**	0.16	8.7	1.11	-0.29	-0.965***	0.07	9.6
2	4.17	-1.37	-0.982**	0.20	8.3	1.63	-0.45	-0.923***	0.15	11.7
3	3.19	-1.13	-0.946*	0.28	15.1	1.71	-0.53	-0.972***	0.10	8.9
4	0.91	-0.32	-0.995**	0.02	4.2	0.21	-0.05	-0.951***	0.01	8.1
5	3.09	-1.03	-0.944**	0.26	13.4	1.32	-0.41	-0.942***	0.11	12.2

相关系数(r)	CEC	0.912*	0.890*	—	0.780	0.560	0.818 [±]	0.782	—	0.919*	0.906*
	粘粒	0.874 [±]	0.859 [±]	—	0.882*	0.700	0.903*	0.900*	—	0.965**	0.843 [±]

注: 1) *、**、*** 分别指 $P < 0.10, 0.05, 0.01$ 及 0.001 。以下各表与之相同。2) $R_{s_e}(\%) = (S_e / V_m) \times 100\%$, V_m 为最大反应速度, R_{s_e} 为相对估计标准误差, 用于土壤间线性方程拟合优劣的比较; S_e 为标准误差。

表 3 K^+ 吸附、解吸率随时间的变化

Table 3 The changes of K^+ adsorbing-desorbing percentage with time

时间(分) Time (min)	吸附率 $P_{a,t}(\%)$ adsorption (%)					解吸率 $P_{d,t}(\%)$ desorption (%)				
	土壤编号					Soil No.				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
4	59	53	69	54	60	26	40	48	21	55
8	85	80	89	80	81	50	64	72	34	78
12	95	92	95	97	91	67	76	84	45	89
16	99	97	98	100	95	79	83	92	52	94
20	100	99	100	—	98	85	87	96	59	97
24	—	100	—	—	100	89	91	99	66	98
28						92	94	100	72	100
32						95	95	—	76	—
36						96	97	—	83	—
40						97	98	—	86	—
50						99	99	—	97	—
60						100	100	—	100	—

注: $P_{a,t}(\%) = (q_{t,d} / q_{x,d}) \times 100\%$, $P_{d,t}(\%) = (q_{t,d} / q_{x,d}) \times 100\%$, $q_{a,t}$, $q_{d,t}$ 及 $q_{oc,d}$, $q_{cc,d}$ 分别为 t 时刻及平衡时的吸附、解吸量。

2.3 K⁺ 吸附、解吸率与时间的关系

某时刻 K⁺ 吸附(解吸)量占平衡吸附(解吸)量的比率称为 K⁺ 的吸附(解吸)率。从表 3 可见, 在 4 min 内 K⁺ 的吸附、解吸量分别为平衡吸附、解吸量的 53—69% 及 21—55%, 吸附、解吸率达到 90% 以上所需时间分别为 12 min 及 16—50 min, 表明 K⁺ 吸附过程快于解吸过程。

由表 4 知 K⁺ 吸附、解吸率与反应时间 $\ln t$ 间也存在良好的线性关系。K⁺ 解吸率直线随时间的上升趋势因土样而异, 其斜率 B 变化在 0.219—0.308 之间, 粘粒含量高及 CEC 较大的土壤其解吸率上升慢 ($P < 0.05$)。在解吸初期 ($t = 1$ min), 常数 $A = P_{1d}(\%)$ 。 A 与 CEC 及粘粒相关性 ($P < 0.01—0.05$) 表明, 粘粒含量高且 CEC 大的土壤在反应初期解吸较快(表 4)。如 1、5 号土在 4 min 时的解吸率分别为 26% 及 55%, 而后者具有较高的粘粒含量(表 3)。

K⁺ 吸附率虽与反应时间 $\ln t$ 间也存在较好的线性关系 ($r = 0.968^{**}—0.990^{**}$), 但直线斜率 B 与 CEC 及粘粒的相关性未达到显著水平, 说明还有其它因素影响吸附率的上升(表 4)。

表 4 K⁺ 吸附、解吸率与反应时间 ($\ln t$) 的回归方程¹⁾

Table 4 The regression equation of K⁺ adsorbing-desorbing percent and reaction time ($\ln t$)

土 壤 Soil No.	吸附 adsorption $P_{1a}(\%)$			解吸 desorption $P_{1d}(\%)$			
	A	B	r	A	B	r	
1	0.265	0.261	0.970**	-0.053	0.261	0.971**	
2	0.210	0.265	0.968**	0.179	0.219	0.969***	
3	0.443	0.196	0.969***	0.136	0.272	0.988***	
4	0.066	0.349	0.990**	-0.290	0.308	0.988***	
5	0.320	0.223	0.982***	0.277	0.229	0.974***	
相关系 数 (r)	CEC	0.520	-0.685	—	0.914*	-0.929*	—
	粘粒	0.638	-0.783	—	0.983**	-0.936*	—

1) $P_{1a}(\%) = A + B \ln t$, $P_{1d}(\%) = A + B \ln t$ 。

2.4 K⁺ 吸附、解吸动力学模型

Sparks 和 Martin 提出了几种动力学模型, 用来描述酸性砂质土吸附、解吸 K⁺ 及非交换性 K⁺ 释放的反应过程^[6—8]。在连续液流条件下, 其中的几种模型对黄土性土壤中 K⁺ 的吸附、解吸过程也有较好且程度不同的拟合性(表 5)。

模型拟合性指由模型所得计算值与实测值的符合程度, 常用相关系数 (r) 和标准误差 (S_e) 及相对标准误差 (R_{se}) 判定, r 愈大, S_e 和 R_{se} 愈小拟合愈好。

从表 5 看出, 在吸附反应中, 4 种模型的 r 值按一级方程 (0.996) > Elovich 方程 (0.975) > 双常数方程 (0.953) > 扩散方程 (0.943) 排列, S_e 及 R_{se} 则按相反顺序排列, 表明一级方程和扩散方程分别为描述 K⁺ 吸附的最优及最差模型。一级方程、扩散方程的 S_e 及 R_{se} 均值分别为 0.11、0.75 cmol/kg 及 1.6%、6.2%。其余两种模型的拟合性介于一级方程与扩散方程之间且差异较小。在解吸反应中, 相关系数 (r) 均值按 Elovich 方程 (0.975) > 双常数方程 (0.948) > 扩散方程 (0.939) > 一级方程 (0.918) 排列, S_e 及 R_{se} 也以相反的顺序排列, 表明 Elovich 方程与一级方程分别为描述 K⁺ 解吸的最优与最差方程, 其 R_{se} 均值分别为 4.4%、7.3%, 双常数与扩散方程的拟合性介于 Elovich 与一级方

表 5 四种模型的相关系数(*r*)、标准误差(*S_e*)及相对标准误差(*R_{se}*)

Table 5 Correlation coefficients (*r*), standard errors (*S_e*) and relative standard errors (*R_{se}*) of four kinetic models

土壤 Soil No.	一级方程 First-order equation			Elovich 方程 Elovich equation			双常数方程 Two-Constant equation			扩散方程 Parabolic diffusion equation		
	$\ln\left(1 - \frac{q_{t,a}}{q_{\infty,a}}\right) = -K'_a t$			$q_{t,a}(q_{t,a}) = A + B \ln t$			$q_{t,a}(q_{t,a}) = At^b$			$q_{t,a}(q_{t,a}) = A + B\sqrt{t}$		
	<i>r</i>	<i>S_e</i> (cmol/kg)	<i>R_{se}</i> (%)	<i>r</i>	<i>S_e</i> (cmol/kg)	<i>R_{se}</i> (%)	<i>r</i>	<i>S_e</i> (cmol/kg)	<i>R_{se}</i> (%)	<i>r</i>	<i>S_e</i> (cmol/kg)	<i>R_{se}</i> (%)
1	0.999***	0.14	1.1	0.968**	0.62	5.0	0.941*	0.84	6.7	0.933*	0.89	7.1
2	0.999***	0.07	0.4	0.968**	0.94	5.1	0.942**	1.26	6.8	0.928*	1.40	7.6
3	0.999***	0.07	0.6	0.969**	0.39	3.6	0.939**	0.56	5.2	0.936**	0.56	5.2
4	0.983*	0.17	4.9	0.989*	0.13	3.7	0.979*	0.18	5.1	0.970**	0.20	5.7
5	0.998***	0.13	1.0	0.981***	0.42	3.3	0.936**	0.58	4.5	0.949*	0.69	5.3
平均	0.996	0.11	1.6	0.975	0.50	4.1	0.953	0.68	5.7	0.943	0.75	6.2
1	0.893***	1.10	10.8	0.970***	0.59	5.8	0.909***	1.02	10.0	0.930*	0.92	9.0
2	0.872***	1.16	9.1	0.967***	0.60	4.7	0.930***	0.87	6.9	0.897*	1.05	8.3
3	0.958***	0.52	5.8	0.988***	0.29	3.3	0.964***	0.49	5.5	0.956*	0.53	6.0
4	0.994***	0.08	2.8	0.987***	0.12	4.1	0.993***	0.09	3.1	0.996**	0.06	2.1
5	0.874***	0.52	8.0	0.965***	0.28	4.3	0.942***	0.36	5.5	0.916*	0.43	6.6
平均	0.918	0.68	7.3	0.975	0.38	4.4	0.948	0.57	6.2	0.939	0.60	6.4

注: 1) 解吸时, 一级方程为 $\ln\left(1 - \frac{q_{td}}{q_0}\right) = -K'_d t$, K'_a 和 K'_d 分别为表观吸附、解吸速率常数, 单位为 min^{-1} .

2) $r = \sqrt{1 - \frac{\sum(\hat{q}_i - \hat{q}_i)^2}{n-2}}$; $S_e = \sqrt{1 - \frac{\sum(\hat{q}_i - \hat{q}_i)^2}{n-2}}$; $R_{se} (\%) = [S_e / q_{\infty,a}(q_{\infty,a})] \times 100\%$. \hat{q}_i, \hat{q}_i 分别为 *t* 时刻吸附(解吸)量测定值和计算值, *n* 为测定次数. 3) *, **, *** 分别指 $P < 0.05, 0.01$ 及 0.001 . 4) $q_{t,a}, q_{td}$ 和 $q_{x,a}, q_{x,d}$ 分别为 *t* 时刻和平衡时的吸附、解吸量, q_0 为解吸开始前的土壤吸附量, *A, B* 为常数, *t* 为反应时间.

程之间, 其 R_{se} 分别为 6.2%、6.4%, 差异很小, 均可用于描述 K^+ 解吸反应。

由表 5 还看出, 同一模型对不同土样的拟合性不同。如对 K^+ 吸附拟合最优的一级方程中, 5 种土样的 S_e 及 R_{se} 分别变化在 0.07—0.17 cmol/kg 及 0.4—4.9% 之间, 差异很大, 即一级方程对 2 号土的 K^+ 吸附拟合最优, 对 4 号土拟合最差。在其它吸附及解吸模型中, 土样间拟合性的显著差异均存在。此外, 同一模型对吸附、解吸两种相反过程的拟合性不同。如一级方程对吸附及解吸的拟合性差异很大, 其 S_e 均值分别为 0.11 及 0.68, R_{se} 均值分别为 1.6% 及 7.3%。其它 3 种模型对吸附、解吸两种过程的拟合性差异较小。以上分析表明, 模型种类、土样性质及反应类型均影响动力学模型对实验数据的拟合性。

2.5 反应速率差异及反应阶段划分

图 1 K^+ 吸附、解吸曲线可分为陡峭、较平缓及平缓 3 段, 分别代表快、中、慢反应阶段, 但 3 个阶段的转折点不明显。当分别用对 K^+ 吸附及解吸拟合最差的扩散及一级方程作图时, K^+ 的吸附、解吸过程表现为 2—3 段斜率明显不同、线性关系很好且转折点明显的直线(图 2、3, 表 6、7)。由此看出, 拟合差的模型对反应过程中的速率

变化比较“敏感”，能够把吸附或解吸速率不同的几个阶段从表观上区分开，这对离子在固液界面反应机制的深入探讨有重要的指示意义。图 2、3 中斜率由大到小的 2—3 段直线代表 K⁺ 在土壤固相表面进行的快、慢或快、中、慢反应，表明土壤固相表面存在高、中、低不同能态的吸附点。实际上，快、中、慢反应间并无截然界线，快中有慢或慢中有快的现象是存在的，根据动力学模型图划分的反应阶段只是真实反应过程对外显示的整体上的表观结果。据动力学模型图划分的反应阶段可计算出各反应的速率常数、反应时间及吸附、解吸量。

2.5.1 K⁺ 吸附的快、慢反应 从图 2 看出，供试土壤 K⁺ 的吸附过程表现为两段斜率大小不同的直线，分别表示土壤高、低能吸附点上的快、慢吸附 K⁺ 反应。供试土壤快、慢速吸 K⁺ 直线的斜率 B_1 、 B_2 分别为 1.0—6.0 及 0.1—1.1，差异很大，所需时间及吸附量分别为 8—12 min、8—16 min 及 3.4—16.8 cmol/kg、0.1—2.4 cmol/kg，其吸附量分别为平衡吸附量的 81—97% 及 3—19%，表明快反应为土壤吸 K⁺ 的主要反应，高能吸附点数量大于低能吸附点(表 6)。

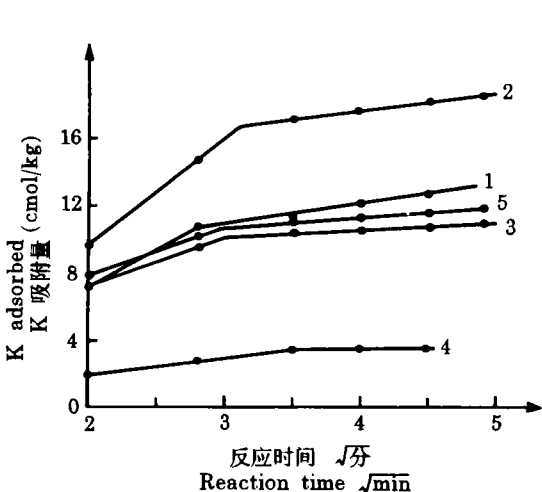


图 2 K⁺ 吸附扩散方程曲线

Fig.2 The parabolic diffusion equation curves of K⁺ adsorption

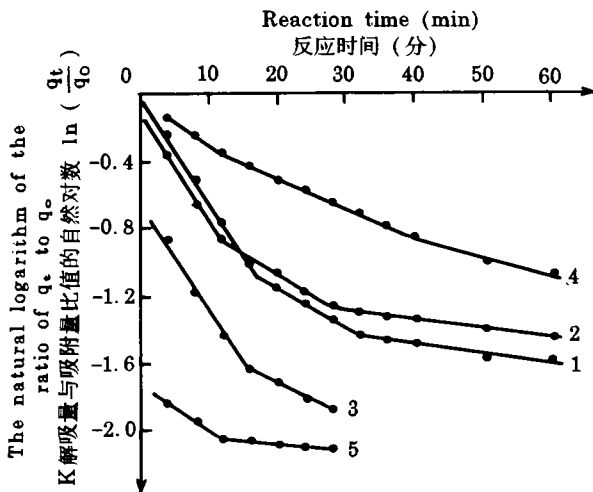


图 3 K⁺ 解吸一级方程曲线

Fig.3 The first-order equation curves of K⁺ desorption

2.5.2 K⁺ 解吸快、中、慢反应 从图 3 及表 7 看出，K⁺ 的解吸过程表现为 2—3 段斜率不同且线性关系相当好的直线 ($r=0.945—0.9996$)，分别代表土壤固相表面不同能态位点上吸附态 K⁺ 解吸的快、中、慢反应，其斜率为表观速率常数 K_d' 。

从表 7 可知 K⁺ 解吸快、中、慢反应的 K_d' 差异很大，其值分别变化在 $(19.2—72.5) \times 10^{-3} / \text{min}$ 、 $(12.0—23.3) \times 10^{-3} / \text{min}$ 及 $(2.5—6.3) \times 10^{-3} / \text{min}$ 之间。1、2 及 3、5 号土分别有 3 条及 2 条斜率明显不同的直线，而 4 号土 3 段直线差异较小。供试土样间 K⁺ 解吸曲线条数、长度及斜率差异反映了土壤固相表面性质及负电性吸附点在能态、数量上的不同。由图 3 分段结果可知，供试土壤快、中、慢解吸 K⁺ 反应时间分别为 12—40、12—20 及 16—32 min，解吸量为 2.5—9.7、0.4— . 及

表6 K⁺ 吸附快慢反应比较Table 6 Comparison between fast and slow adsorption reactions of K⁺

土壤 Soil No.	快速反应 Fast reaction				慢速反应 Slow reaction			
	B	t (min)	q (cmol/kg)	P (%)	B	t (min)	q (cmol/kg)	P (%)
1	4.1	8	10.7	86	1.1	12	1.8	14
2	6.0	10	16.8	91	1.0	14	1.6	9
3	2.7	9	10.0	93	0.4	15	0.8	7
4	1.0	12	3.4	97	0.1	8	0.1	3
5	3.4	8	10.8	81	0.8	16	2.4	19

注: t 、 q 、 p 分别为反应时间、吸附(解吸)量及其占平衡吸附(解吸)量的比率, B 为反应速率常数 ($\text{mol/kg} \cdot \sqrt{\text{min}}$)。

0.5—0.7 cmol/kg, 分别为平衡解吸量的 76—92%、8—19% 及 5—11%, 可见快反应是土壤解吸 K⁺ 的主要反应(表 8)。

表7 K⁺ 解吸快、中、慢反应的相关系数(r)和表观解吸速率常数(K'_d)¹⁾Table 7 Correlation coefficients (r) and apparent rate constants (K'_d) of K⁺ desorption reaction

土壤 Soil No.	快速反应 Fast reaction			中速反应 Medium reaction			慢速反应 Slow reaction		
	r	n	$K'_d \times 10^{-3} / \text{min}$	r	n	$K'_d \times 10^{-3} / \text{min}$	r	n	$K'_d \times 10^{-3} / \text{min}$
1	0.9996***	4	63.3	0.9996***	4	23.3	0.985*	4	6.3
2	0.997*	3	63.8	0.988**	5	18.0	0.972**	5	4.7
3	0.995***	4	72.5	0.986**	4	19.8	—	—	—
4	0.997***	10	19.2	0.972	3	12.0	—	—	—
5	0.978	3	23.8	—	—	—	0.945*	5	2.5

1) K'_d 据一级反应方程计算。

表8 K⁺ 解吸快、中、慢反应比较Table 8 Comparison among the fast, medium and slow K⁺ desorbing reactions

土壤 Soil No.	快反应 Fast reaction			中速反应 Medium reaction			慢反应 Slow reaction		
	t (min)	q (cmol/kg)	p (%)	t (min)	q (cmol/kg)	p (%)	t (min)	q (cmol/kg)	p (%)
1	16	8.1	79	16	1.6	16	28	0.5	5
2	12	9.7	76	16	2.4	19	32	0.6	5
3	16	8.2	92	12	0.7	8	—	—	—
4	40	2.5	86	20	0.4	14	—	—	—
5	12	5.8	89	—	—	—	16	0.7	11

注: t 、 q 、 p 分别为反应时间、解吸量及其占平衡解吸量的比率。

表9 K⁺ 吸附、解吸速率常数与土壤 CEC 及粘粒含量的相关系数(*r*)Table 9 Correlation coefficients (*r*) between K⁺ adsorption-desorption rate constants and soil CEC and clay content

土壤性质 Soil properties	吸 附 adsorption		解 附 desorption	
	K'_a (1/min)	K_a (kg/cmol · min)	B (cmol/kg · min)	A (cmol/kg)
CEC	-0.883*	-0.941*	-0.927*	0.891*
粘 粒	-0.933*	-0.911*	-0.986**	0.941*
模 型	$\log \left(1 - \frac{q_{t_0}}{q_{\infty a}} \right) = -k'_a t = -k_a q_{\infty a} t$		$\log q_{t_0} = A + B \log t$	

2.6 K⁺ 吸附、解吸机制讨论

K⁺ 吸附、解吸速率常数反映了反应速度的快慢。表9表明, 粘粒愈多及 CEC 愈大, 吸附、解吸速率常数愈小 ($P < 0.01 - 0.05$)。据此可以认为:

2.6.1 K⁺ 的吸附、解吸是扩散控制过程 土壤颗粒表面存在电场和剩余力场, 因而会形成一层特殊的非自由态膜状水层。CEC 愈大、颗粒愈细及粘粒含量愈高, 非自由态水膜愈厚且膜状水愈多。土壤胶体双电层的反离子层就分布在膜状水中。土壤吸附 K⁺ 是自由液相 K⁺ 通过膜内外 K⁺ 浓度梯度作用进入膜状水层, 并与水膜内反离子层中 Ca⁺² 进行交换的过程。K⁺ 解吸则是自由液相 Ca⁺² 通过水膜内外浓度梯度作用进入水膜内与反离子层 K⁺ 交换的过程。吸附时 K⁺ 进入和 Ca⁺² 逸出水膜及解吸时 Ca⁺² 进入和 K⁺ 逸出水膜均通过扩散完成。水膜愈厚, 膜状水愈多, 扩散阻力愈大, 吸附、解吸速率就愈小。粘粒含量与 K⁺ 吸附、解吸速率常数的显著负相关(表9)正好说明了这一点。至于 CEC 与 K⁺ 吸附、解吸速率常数的显著负相关(表9)可看作是 CEC 与粘粒含量呈显著正相关($r = 0.948^*$, $P < 0.05$)的反映, 其详细机制尚待深入研究。

2.6.2 K⁺ 在土壤固相表面的吸附存在能级上的差异 K⁺ 吸附的快、慢反应及解吸时的快、中、慢反应可看作土壤固相表面存在不同能级吸附位点的证据。高能态吸附点吸附快而解吸慢, 低能吸附点与之相反。Mengel (1983)认为 2:1 型粘土矿物吸附 K⁺ 时存在表面(p位)、边面(e位)和层间(i位)3种结合位¹⁾。谢鹏等(1988)也提出土壤胶体吸附 NH₄⁺ 时存在高、低能结合点^[5]。本研究提供了不同能态吸附位点存在的动力学证据。

参 考 文 献

1. 中国科学院南京土壤研究所, 1978: 土壤理化分析。上海科学技术出版社。
2. 南京农业大学主编, 1981: 土壤农化分析。农业出版社。
3. 王光火, 1988: 土壤和高岭石与磷酸根反应动力学。浙江农业大学学报, 第14卷4期, 364—370页。
4. 何振立、袁可能、朱祖祥, 1989: 我国几种代表性土壤磷酸根释放动力学的初步研究。土壤通报, 第20卷6期, 256—260页。
5. 谢鹏、蒋剑敏、熊毅, 1988: 我国几种主要土壤胶体的 NH₄⁺ 吸附特征。土壤学报, 第25卷2期, 175—183页。

1) K. Mengel, 1983: 植物营养与施肥原理。农牧渔业部教育司、西北农业大学铅印, 70—71。

6. Sparks, D. L. et al., 1980a: Kinetics of potassium exchange in a Paleudult from the coastal plain of Virginia. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44: 37—44.
7. Sparks, D. L. et al., 1980b: Kinetics of potassium desorption in soil using Miscible Displacement. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44: 1205—1208.
8. Martin, H. W. et al., 1983: Kinetics of nonexchangeable potassium release from two coastal plain soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47: 883—887.

STUDY ON K^+ ADSORBING—DESORBING KINETICS OF LOESSIAL SOIL

Xue Quanhong Wei Qingfeng Li Baoan and Zhao Chong

(*Northwest Agricultural University, 712100*)

Summary

The characteristics of K^+ adsorbing—desorbing kinetics of five loessial soils were studied by the liquid flow technique. The results indicated that: ① K^+ adsorption and desorption equilibrated in 16—24 and 24—60 min, respectively, and the time and the capacity of K^+ equilibrium adsorption were closely related with soil clay content and CEC; ② there was a linear relationship between the K^+ adsorbing—desorbing velocity and the reaction time $\ln t$, and the slop of reaction velocity regression equation and K^+ desorbing percentage regression equation, the original reaction velocity and the original desorbing percentage were closely related with soil clay and CEC; ③ First—order and Elovich equations were the best modles for K^+ adsorption and desorption, respectively; ④ it is demonstrated that there were different energy level sites of K^+ adsorption at the surface of soil colloid by the fast, medium and slow reactions of K^+ adsorbing—desorbing; and ⑤ the K^+ adsorption and desorption were controlled by the diffusion process.

Key words K^+ adsorption, K^+ desorption, Soil chemical kinetics