

褐土和潮土 K^+ 吸附动力学研究

龙怀玉 蒋以超 李韵珠

(中国农业大学资源和环境学院, 北京 100094)

STUDY ON K^+ ADSORPTION KINETICS OF CHAO AND CINNAMON SOILS

Long Huai-yu Jiang Yi-chao Li Yun-zhu

(China Agricultural University, Beijing 100094)

关键词 潮土、褐土, 钾, 吸附动力学

中图分类号 S153

土壤中钾离子的去向取决于不同形态钾之间的动态平衡, 由于植物吸收的钾主要直接来源于土壤溶液钾, 因此研究土壤对钾的吸附、解吸附动力学尤其重要。自八十年代以来, 国外对此进行了较多的研究^[1~5], 国内一些学者也做了一定的工作^[6, 7]。然而前人的研究中, 土壤往往经过一定的预处理, 被制成某种离子(一般是钙离子或镁离子)的饱和土壤, 显然其研究结果不能代表土壤的自然过程。只经过水淋洗的土壤其性状较接近土壤的自然性状, 为此本文将研究只经过去离子水淋洗的土壤的钾吸附动力学特征。

在前人的工作中, 对土壤剖面中不同土壤层次 K^+ 吸附动力学的研究不多, 褐土、潮土是华北平原两大类农业土壤, 本文将在这方面进行一些试探性的工作。

1 材料与方 法

1.1 材 料

供试潮土和褐土分别取自北京市温泉乡白家滩村的小洪积扇中部和边缘, 其基本理化性状见表 1。土壤自然风干后过 1mm 筛。

1.2 方 法

溶液中钾离子的浓度用火焰光度计测定。

土壤钾的吸附曲线用流动法测得。称 0.5000g 土壤置于用微孔过滤器改制而成的交换柱中, 铺成小于 1.2mm 的土层。先用去离子水自上而下以 $1\text{cm}^3/\text{min}$ 的流速流经土柱, 检验流出液中 K^+ 的浓度, 直到

表1 供试土壤的理化性质

土壤号	层次	深度 (cm)	pH	交换性钾 (mg/kg)	有机质 (g/kg)	粘粒 (g/kg)	CEC cmol/kg	粘土矿物组成(%)						
								Q	An	Ca	D _o	S	I	K
潮土A1	Ah1	0~10	7.8	73.15	21.6	162.0	12.10	35	28	3	2	14	10	8
潮土A2	Ah2	10~30	8.2	48.85	12.5	175.0	11.96	33	29	3	2	14	10	8
潮土A3	BA	30~50	8.2	50.88	6.40	140.5	9.36	34	31	3	2	11	10	9
潮土A4	Bt	50~70	8.0	37.51	5.11	172.1	12.83	35	29	2	2	14	10	9
潮土A5	Bws	>70	8.0	46.80	3.50	266.8	15.72	32	30	2	2	16	10	7
褐土B1	Ah	0~24	7.9	82.06	11.50	203.2	12.11	34	30	1	3	12	12	8
褐土B2	AhB	24~50	7.9	67.08	6.71	216.1	12.52	33	27	1	3	18	10	8
褐土B3	BA	50~60	7.9	52.90	4.61	218.1	15.38	36	29	1	3	13	11	8
褐土B4	B	60~110	7.9	44.39	5.42	186.6	11.68	35	29	1	3	13	11	8
褐土B5	BAb	>110	7.6	52.91	5.63	179.9	9.69	36	33	1	3	12	10	7

注：pH用水浸法(1:1)，有机质用K₂Cr₂O₇法，交换性钾用NH₄OAc浸提-火焰光度计法，CEC用醋酸钠法，粘粒用吸管法，粘土矿物组成由中国地质大学X光室测定。Q为石英/quartz，A_n为长石/feldspar，C_a为方解石/calcite，D_o为白云石/dolomite，S为蒙脱石/montmorillonoid，I为伊利石/illite，K为高岭石/kaolinite。

检测不到K⁺为止。将土柱中多余水分抽干后，用0.1mmol/L KCl自上而下以1cm³/min的流速流经土柱。在0~15，16~50，51~200min的时间段内取样时间间隔分别为1，2.5，5min。为了防止流入液中的气泡和滴落过程中液体蒸发带来的误差，在测定前用万分之一的天平精确测定流出液的体积(经实验测得流出液的密度约等于1.000g/cm³)。到k时段时的累计吸附量q_k(mmol/g)可用(1)式计算。

$$q_k = \frac{1}{W} \sum_{i=1}^{i=k} (C_0 - C_i) \cdot V_i$$

(1)

C₀为流入液的浓度(mmol/L)，C_i为第i时段流出液的浓度(mmol/L)，V_i为第i时段流出液的体积(L)，W为土样重(g)。

2 结果与讨论

2.1 不同动力学方程的适用性比较

经常用来描述土壤钾吸附解吸动力学的方程主要有以下几种^[2,4,8,9]。

- (1) Elovich 方程
- $$q_t = a + b \ln(t)$$
- (2) 指数方程
- $$q_t = at^b$$
- (3) 抛物线扩散方程
- $$q_t = a + bt^{1/2}$$
- (4) 一级动力学方程
- $$\ln(1 - q_t/q_\infty) = k_a t$$

式中t为时间，q_t为t时间内累积吸附量，a、b为动力学方程的参数(在不同方程中其含义不同)，k_a为一级反应动力学的表观速率常数，q_∞表观平衡吸附量。

图1是潮土、褐土表层土壤的不同动力学方程拟和的比较，其余层次土壤类似。从图中可看出，ln(1 - q/q_∞)~t呈现为一过原点的直线，两者高度相关，决定系数R²潮土为

0.9991, 褐土为 0.9993, 说明所试潮土和褐土对钾的吸附过程是一个比较简单的过程。抛物线方程认为钾的吸附或解吸附反应的速度由钾离子在土壤矿物表面与土壤矿物内层之间的扩散或钾离子在土壤溶液与土粒表面之间的膜扩散所控制。Sparks 等^[2]证明: 当反应主要受控于前一扩散形式时, 抛物线方程可以非常成功地描述整个过程, 而当反应发生在 p 位上时, 反应主要受控于膜扩散形式, 抛物线方程则不能成功地描述整个过程。从图 1 中可看出, $q \sim \sqrt{t}$ 的关系呈现为扁平的“S”形, 即使不考虑开始时的几个点, 其曲线亦可以划分为两段直线, 即抛物线方程不能成功地描述本文中潮土和褐土吸附钾的整个过程。 $q \sim \sqrt{t}$ 未能呈现成一条完整直线的事实说明: 在本文实验条件下, 钾离子在土壤矿物表面与土壤矿物内层之间的扩散不是主要过程, 或者没有发生此过程。这是与对实验材料的处理相符合的, 所研究的土壤只经过浸提能力远不如 $1\text{mol/L NH}_4\text{Cl}$ 的去离子水的淋洗, 因此土壤对钾的吸附理应主要发生在 p 位上。Elovich 方程最早是用来描述气体在固体表面的化学吸附过程, 被引入到土壤钾的吸附、解吸附动力学后, 在大部分的情况下, 它所反映的将不再是单纯的吸附或解吸附过程, 而是反映包含了土体膨胀、吸附位活化、表面扩散等许多因素的复杂过程^[2]。指数方程同样是用来描述复杂过程的, 然而从图 1 中可看出, $q \sim \ln(t)$ 及 $\ln(q) \sim \ln(t)$ 的关系曲线可以明显地划分为两段直线, 这同样说明了本文所研究潮土和褐土对钾的吸附过程是一个比较简单的过程。

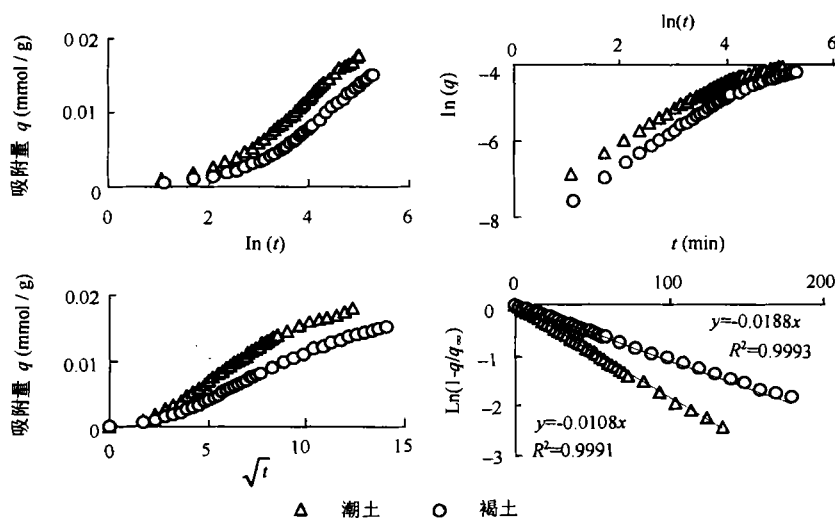


图1 不同吸收动力学方程比较(表层)

表 2 是不同动力学方程计算累计吸附量与实测累计吸附量之间的相关分析, 从表中可看出, 各层次土壤的相关系数 r 均以一级动力学的为最大, 标准误差 SE 则以一级动力学的为最小。同时也可观察到, 除了两、三个层次的土壤外, 抛物线扩散方程的 r 要大于 Elovich 方程和指数方程, 而 SE 则小于 Elovich 方程和指数方程; Elovich 方程和指数方程在 r 、SE 上没有明显的差别。因此从对实验数据的拟合情况来看, 一级动力学方程是描述褐土、潮土钾吸附动力学的最优模型, 其次为抛物线扩散方程, 而 Elovich 方程和指数方程不适合描述褐土和潮土对钾的吸附过程。

表2 四种动力学方程拟合标准差(SE)、相关系数(r)和一级反应动力学参数

		潮土					褐土				
		A1	A2	A3	A4	A5	B1	B2	B3	B4	B5
Elovich方程	$SE \times 10^4$	4.66	4.42	40.90	14.00	25.70	11.40	18.70	8.65	15.00	15.8
	r	0.9792	0.9905	0.9893	0.9662	0.9225	0.9655	0.9916	0.9877	0.9484	0.9503
抛物线扩散方程	$SE \times 10^4$	3.61	11.50	6.15	5.36	8.06	4.06	29.5	5.02	3.45	3.11
	r	0.9877	0.9346	0.9756	0.9954	0.9933	0.9960	0.9789	0.9965	0.9978	0.9986
指数方程	$SE \times 10^4$	7.74	13.20	10.50	14.00	4.93	12.30	46.10	11.50	53.2	63.60
	r	0.9696	0.9430	0.9650	0.9834	0.9980	0.9825	0.9684	0.9871	0.9965	0.9967
一级动力学方程 ¹⁾	$SE \times 10^4$	1.14	2.37	1.39	1.12	4.09	1.03	8.08	4.11	1.35	1.75
	r	0.9996	0.9979	0.9989	0.9999	0.9993	0.999	0.9989	0.9997	0.9998	0.9996
表观平衡吸附量	$q_{\infty} \times 10^3$	4.55	8.99	9.46	19.40	29.40	16.80	18.30	20.70	20.10	21.00
表观吸附速率常数	$k_a \times 10^2$	1.95	1.87	2.04	1.02	0.575	1.08	1.08	1.03	0.676	0.728

1) 一级动力学方程的参数运用数值微分法直接依靠速率数据求算^[10], q_{∞} 的单位为: mmol/g, k_a 的单位为: min⁻¹

2.2 表观吸附特征与土壤性质的关系

2.2.1 表观吸附特征与土壤性状的简单相关性 从图 2 可看出, q_{∞} 随土壤有机质含量、交换性钾含量的增大而减小, 随粘粒含量、阳离子交换量增加而增大; k_a 随土壤有机质含量、交换性钾含量的增大而增大, 随粘粒含量、阳离子交换量的增大而减小。 q_{∞} 、 k_a 与以上土壤性质之间的简单关系可用方程 (2) 式加以描述。图 2 和 (2) 式表明土壤对钾的吸附动力学参数与土壤的理化性质有着密切的关系, 这和文献上的一些报道比较类似, Sharma

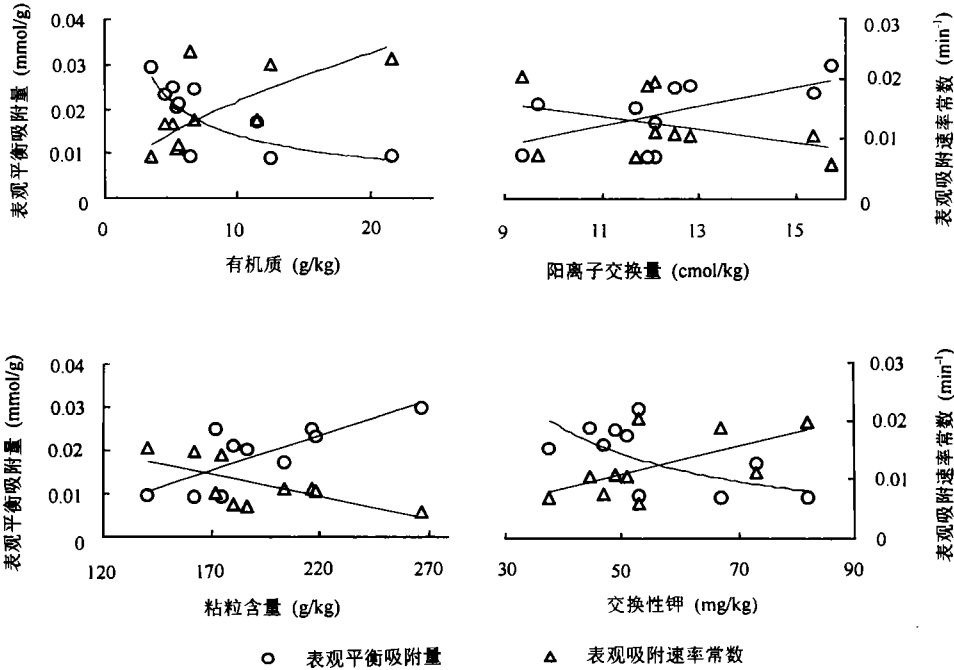


图2 表观动力学参数与土壤性质的关系

等^[11]的研究表明土壤对钾的吸附速率常数极显著地受到粘土矿物的含量和类型的影响, Sharpley^[5]用他自己提出的可以体现水分影响的指数方程研究土壤钾的解吸动力学时发现所有动力学参数与阳离子交换量的对数成极显著的线性相关, Elkhatab^[1]的研究也表明土壤钾素的一级解吸动力学速率常数与粘土矿物含量、交换性钾含量有着显著的相关性。

$$\begin{aligned}
 q_{\infty} &= 0.0836OM^{-0.8744} & r &= -0.8673^* & n &= 10 \\
 q_{\infty} &= 8.5287ExK^{-1.5881} & r &= -0.6873^* & n &= 10 \\
 q_{\infty} &= 0.0022CEC - 0.0079 & r &= 0.5916 & n &= 10 \\
 q_{\infty} &= 0.0016clay - 0.0141 & r &= 0.7855^* & n &= 10 \\
 k_a &= 0.0035OM^{0.5899} & r &= 0.7204^* & n &= 10 \\
 k_a &= 0.0001ExK^{1.1695} & r &= 0.6231^* & n &= 10 \\
 k_a &= -0.0011CEC + 0.0254 & r &= 0.4039 & n &= 10 \\
 k_a &= -0.0001clay + 0.0423 & r &= -0.6877^* & n &= 10
 \end{aligned} \tag{2}$$

式中 OM 、 ExK 、 $clay$ 、 CEC 分别代表土壤有机质、土壤交换性钾含量、粘粒含量、阳离子交换量。

2.2.2 表观吸附特征与土壤性状的综合关系 从(2)式可知: q_{∞} 、 k_a 与土壤有机质、土壤交换性钾含量、粘粒含量等土壤性质均达到了显著相关,说明钾的吸附动力学参数是受多种土壤性质共同影响的,但是(2)式中的相关方程只表明了动力学参数与单个土壤性质之间的简单相关性。根据统计学原理,受多种因素影响的变量与单个因素的简单相关性并不一定能反映客观实际,因此(2)式不能用来预报钾的吸附动力学参数。为了考究动力学参数究竟主要受哪些因素影响,在这里运用逐步多元回归和多元相关的方法分析土壤理化性质对土壤钾吸附动力学的影响。其结果表明:在土壤有机质、土壤交换性钾含量、粘粒含量、阳离子交换量等四个土壤性质中,土壤有机质、粘粒含量与 q_{∞} 有极显著的偏相关性,对 q_{∞} 的回归作用达到极显著水准, q_{∞} 可以用它们通过方程(3)进行预报;粘粒含量、土壤交换性钾含量与 k_a 有极显著的偏相关性,对 k_a 的回归作用达到显著水准, k_a 可以用它们通过(4)式进行预报。

$$q_{\infty} = 1.138 \times 10^{-4}clay - 7.569 \times 10^{-4}OM - 1.295 \times 10^{-3} \tag{3}$$

$$k_a = 2.033 \times 10^{-4}ExK - 9.324 \times 10^{-4}clay + 1.865 \times 10^{-2} \tag{4}$$

对于土壤钾的吸附过程,通常以为其计量系数为1,半衰期 $t_{1/2} = 0.6923k_a^{-1}$,因此交换性钾含量越大,达到平衡的时间也就越短,而粘粒含量越大,达到平衡的时间也就越长。

2.3 讨论

2.3.1 钾的吸附位主要在粘粒上 通常以为土壤的阳离子交换位主要来自土壤粘粒和土壤有机质,然而(3)式表明 q_{∞} 与有机质显著负相关,土壤有机质每增加一个单位(g/kg), q_{∞} 便减小 7.6×10^{-4} mol/kg; q_{∞} 与粘粒呈显著直线正相关,粘粒每增加一个单位(g/kg), q_{∞} 便增加 1.1×10^{-4} mol/kg,这说明交换性钾的吸附位主要在粘粒上,而不在有机质上。有机质对 q_{∞} 的显著影响是由于土壤中的有机质有52%~98%同粘粒结合在一起^[12],覆盖了部分钾吸附位,致使钾吸附量减小,或者是有机质所能提供的钾吸附位不足以抵消它所覆盖的粘粒上的钾吸附位所致。

2.3.2 p 位上钾的吸附不是扩散控制过程 大多数文献主张钾的吸附过程是扩散控制过

程,而且扩散过程主要是钾离子在土壤矿物表面与土壤矿物内层之间的扩散和钾离子在土壤溶液与土粒表面之间的膜扩散,以为土粒表面的非自由态水膜对钾的吸附形成了阻力,粘粒含量越大、颗粒越细、阳离子交换量越大,水膜就越厚,阻力越大,吸附速率也就越小,达到平衡的时间也就越长。本实验中粘粒含量与 k_d 显著负相关似乎也支持这一观点。但是如果吸附过程是扩散控制的,那么 $\ln(1-q/q_\infty) \sim t$ 曲线将有一个向下弯曲的部分^[10],然而从图1可看出 $\ln(1-q/q_\infty) \sim t$ 呈现为一条很好的直线, r^2 达到了0.9991。在2.1中说明了在本文的条件下,钾离子在土壤矿物表面与土壤矿物内层之间的扩散过程基本不存在,土壤对钾的吸附主要发生在p位上,以上互相矛盾的结论说明扩散过程不是本文中p位上钾吸附过程的控速步骤,或者说明在本文所描述的吸附过程中扩散和吸附步骤不是简单的单向连串反应,即土粒表面水膜的厚薄只对吸附过程的快慢产生一定影响,而还未成为控制因素。

参 考 文 献

1. Elkhatib E A, Hern J L. Kinetics of potassium desorption from Appalachian soils. *Soil Science*, 1988, 145(1):11~19
2. Sparks D L, Jardine P M. Comparison of kinetic equations to describe K-Ca exchange in pure and in mixed systems. *Soil Sci.*, 1984, 138:115~122
3. Sparks D L, Rechigl J E. Comparison of batch and miscible displacement techniques to describe potassium adsorption kinetics in Delaware soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1982, 46:875~877
4. Sparks D L, Zelazny L W, Martens D C. Kinetics of potassium exchange in a paleudult from the coastal plain of Virginia. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1980, 44:37~40
5. Sharpley A N. The kinetics of soil potassium desorption. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1987, 51:912~917
6. 金继运, 高广领, 王泽良等. 不同土壤钾素释放动力学及其供钾特征的研究. *植物营养与土壤肥科学报*, 1994, 试刊(1):39~48
7. 薛泉宏, 尉庆丰, 李宝安等. 黄土性土壤 K^+ 吸附、解吸动力学研究. *土壤学报*, 1997, 34(2):113~122
8. 蒋以超, 刘继芳. 金属离子在土壤中吸附动力学几个模型的比较. *土壤学报*, 1993, (增刊):38~43
9. Sparks D L. Potassium dynamics in soils. In Stewart B A. ed. *Advances in Soil Science*, 1987, 6:1~62
10. 李航, 薛家骅. 离子扩散与交换的一级动力学方程中平衡吸附量的讨论与确定. *土壤学报*, 1997, 34(4):353~358
11. Sharma V K, Mishra M K. Potassium adsorption kinetics in soils differing in clay content and mineralogy. *Journal of Potassium Research.*, 1991, 7(3):176~181
12. Greenland D J. Interaction between clays and organic compounds in soil: II. Adsorption of soil organic compounds and its effects on soil properties. *Soil Fert.*, 1965, 28:521~532

欢迎订阅《山西农业科学》

《山西农业科学》是山西省农业科学院主办的大农业学术性期刊,主要刊载农作物育种栽培、耕作及土壤肥料、植物保护、果树蔬菜、畜牧兽医、农产品贮藏与加工等学科的研究报告、学术论文及综合述评等,同时也刊登水平较高的调查报告,高产经验总结及学术讨论文章。

《山西农业科学》为季刊,大16开本,64页码。每期定价4.00元,全年16.00元。国内统一刊号CN14-1113/S,邮发代号22-24。

地址:太原市长风街2号 邮政编码:030006