# 陕西省几种代表性土壤 NH<sup>+</sup> 吸附、 解吸动力学特征研究

薛泉宏 尉庆丰 高 彦 石 辉 曲 东

### 摘 要

采用连续液流法测定了五种土壤吸附、解吸 NH<sup>+</sup> 的动力学性质。研究表明: (1) NH<sup>+</sup> 吸附、解吸平衡时间及反应速率,平衡时的吸附、解吸量及吸附平衡常数均随土壤粘粒和 CEC 不同而变化; (2) 不同动力学模型及同一模型对不同土壤的拟合性不同。 NH<sup>+</sup> 吸附、解吸反应的最佳模型分别为一级反应方程及 Elovich 方程; (3) NH<sup>+</sup> 穿过水膜的扩散速度控制 NH<sup>+</sup> 的吸附-解吸速率; (4) 升高温度 NH<sup>+</sup> 解吸明显加快。

**关键词** 土壤化学动力学, $NH_4^+$  吸附动力学, $NH_4^+$  解吸动力学, $NH_4^+$  吸附, $NH_4^+$  解 吸

 $NH_4^+$  是土壤有效氮的重要组分。土壤中  $NH_4^+$  的吸附、解吸过程十分活跃,调节着土壤溶液的  $NH_4^+$  水平,且受土壤胶体表面性质制约。研究土壤中  $NH_4^+$  交换动力学性质,对于了解交换性离子在土壤固相表面的作用机制,评价土壤对氮素的保蓄和供应能力均有重要意义。

土壤  $NH_4^+$ -N 研究近年多集中在固定态铵的数量、剖面分布、有效性<sup>[1,3]</sup>及  $NH_4^+$  等温 吸附<sup>[2]</sup>等方面,而对  $NH_4^+$  的交换动力学性质研究很少。本文研究目的在于: (1)供试土壤  $NH_4^+$  交换的速率特征; (2)  $NH_4^+$  交换的动力学模型; (3) 影响  $NH_4^+$  交换速率的因素; (4)  $NH_4^+$  在土壤固相表面的作用机制。

# 1 材料与方法

#### 1.1 材料

供试土壤为陕西省五种代表性土类,其基本性质(表1)用常规法测定[4.5]。

钙、铵饱和土样制备: 称过 1mm 筛风干土约 100g, m 1mol/L  $CaCl_2200ml$ , 搅拌、静置,澄清后弃去上清液,反复操作至溶液中无  $K^+$ 检出 (四苯硼钠法检验),风干磨碎过 1mm 筛即为钙饱和土样。用 1mol/L  $NH_4Cl$  代替 1mol/L  $CaCl_2$  按上法处理制得铵饱和土样。

### 1.2 方法

### 表 1 供试土壤理化性质

Table 1	physical	and ch	emical	properties of	of the	soils studied

采样点 Site		壤 ils	Pa	质 rent erial	层次 Horizon	深度 (cm) Depth (cm)	编号 No.	pH (水) pH (H <sub>2</sub> O)	q <sub>o</sub> <sup>2)</sup> cmol (+) / kg	CEC cmol(+) / kg	粘 粒 (<0.005 mm) Clay (g/kg)	有机质 O.M. (g / kg)	CaCO <sub>3</sub> (g/kg)
陕西杨陵	埁	土.	黄	.±.	A <sub>p</sub>	0—20	1	8.05	8.67	12.9	334.0	12.1	52.4
					$\mathbf{B}_{t}$	80—100	2	8.04	10.54	16.9	510.0	9.3	2.0
陕西洛川	黑	土.	黄	土.	$A_p$	0—20	3	8.05	7.68	10.5	402.0	16.3	53.8
					$\mathbf{A}^{(1)}$	.50—70	4	8.09	8.12	11.8	430.0	14.9	48.6
陕西米脂	黄组	帛土	黄	土	$A_p$	0—20	5	8.45	3.66	4.5	175.0	5.5	81.2
陕西宁陕	黄衫	易土	黄土	状土	$A_p$	0—20	6	6.70	9.44	16.7	503.0	6.2	0
陕西榆林	砂黑	垆土	风点	成砂	$\mathbf{A}_{l}$	0-20	7		5.40	7.4	251.0	8.5	8.7

<sup>1)</sup> 黑垆土埋藏腐殖质层。 2) 铵饱和土样交换性 NH<sup>+</sup> 含量。

NH4 吸附、解吸动力学测定用连续液流法,装置见图 1。

交换柱填充: 在长 70mm、内径 20mm 的有机玻璃柱内装酸洗无  $NH_4^+$  石英砂至柱高 1/3,再装 2.0g 土样与 4.0g 石英砂的混合物,其上装石英砂近满,再放三层慢速滤纸,加螺口盖旋紧密封。

 $NH_4^+$  吸附测定: 称钙饱和土样 2.0g 装柱并按图 1 连接, 交换柱在恒温水浴中预热 30 分钟后开启蠕动泵, 使 0.05mol/L  $NH_4$ Cl(pH=6)以 1ml/分钟的恒定流速通过交换柱。待第一滴滤液流出输出导管时准确计时, 1-10、11-13 号滤液的收集时间分别为 4 分、10 分。滤液含  $NH_4^+$  量用  $NH_3$  电极法测定<sup>[4]</sup>。土壤吸附  $NH_4^+$  量由输入、输出端  $NH_4^+$  浓度差计算。将土壤各时段时间的吸  $NH_4^+$  量按时间顺序累加, 即得土壤在第 4、8、12、16、20、24、28、32、36、40、50、60 分钟时的吸  $NH_4^+$  量。

 $NH_4^+$ 解吸测定: 用  $NH_4^+$ 饱和土样装柱, 解吸交换液为 0.04 mol/L  $CaCl_2(pH=6)$ , 步骤同吸附测定。 吸附、解吸测定均重复两次。

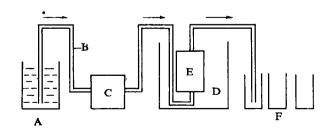


图 1 连续液流法测定装置示意图

A.交换液; B.乳胶管; C.蠕动泵; D.恒温水浴; E.交换柱; F.滤出液承接管

Fig.1 continuous fluid flow apparatus for kinetics measurement

# 2 结果与讨论

### 2.1 NHL 吸附、解吸动力学性质

2.1.1 平衡时间与吸附、解吸量 从图 2 看出,不同土壤达到吸附、解吸平衡需要的时间及平衡时的吸附、解吸量不同。在 25℃时,吸附平衡时间(分)及平衡吸附量 (cmol/kg)分别按 4 号 (40) > 6 号 (36) > 2 号、7 号 (32) > 1 号、3 号 (28) > 5 号 (20) 及 2 号 (18.4) > 4 号 (11.9) > 6 号 (11.8) > 1 号 (10.8) > 3 号 (10.4) > 7 号 (8.5) > 5 号 (2.5) 排列。25℃时解吸平衡时间(分)及平衡解吸量(cmol/kg)分别按 6 号 (70) > 2 号、4 号 (60) > 1 号、3 号 (50) > 7 号 (20) > 5 号 (12) 及 1 号、6 号 (6.8) > 2 号 (6.3) > 4 号 (4.0) > 3 号 (3.6) > 7 号 (3.2) > 5 号 (1.6) 排列。上述排序与表 1 中粘粒及 CEC 的大小顺序近似,即粘粒含量较高且 CEC 较大的土壤达到吸附、解吸平衡需要较长的时间,平衡时的吸附、解吸量也较大。少数土样在平衡时间及平衡吸附、解吸量序列中的位置与在粘粒、CEC 序列中的位置不尽一致,说明除了粘粒及 CEC 外还有其它因素影响着  $NH_4^+$  吸附、解吸平衡时间与平衡时的吸附、解吸量。45℃时的平衡时间及吸附、解吸量排序与25℃时类似。

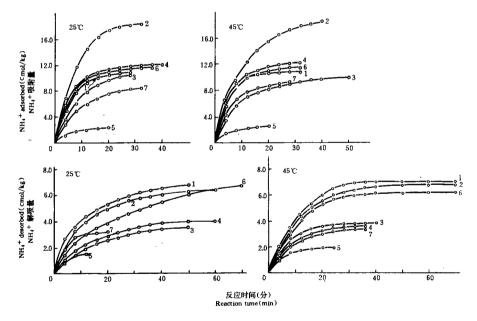


图 2 NH<sub>4</sub> 吸附、解吸动力学曲线

Fig.2 curves of NH<sub>4</sub> adsorption and desorption kinetics

2.1.2 吸附、解吸速度  $NH_4^+$  吸附、解吸速度 (V) 指单位时间内 (t)、单位质量土壤吸附、解吸的  $NH_4^+$  量 (q),即

 $V(\text{cmol / kg} \cdot \text{min}) = q(\text{cmol / kg}) / t(\text{min})$ 

实验表明,在 $NH_4^+$ 与土壤反应的不同阶段, $NH_4^+$ 吸附、解吸速度不同,呈现出随时间延长和平衡状态接近反应速度逐渐减小的趋势。不同反应阶段吸附、解吸速度(V)与时

间(t)的关系可用 Elovich 方程( $V=a+b\ln t$ )描述(表 2)。式中 a、b 为常数,其中方程斜率 b 是反应速度随时间延长下降快慢的量度(下降率),b 愈小,反应速度下降愈快。由表 2 可知, $NH_4^+$  吸附、解吸速度与  $\ln t$  间存在良好的线性关系;不同土壤吸附、解吸速度的下降率不同,表现出粘粒较高土壤吸附速度下降较快,解吸速度下降较慢的趋势。25℃时,粘粒含量与吸附、解吸速度下降率 b 的相关性分别达到显著( $r=-0.850^*$ ,p<0.05)及相关( $r=0.741^+$ ,p<0.10)水平,表明粘粒含量是影响反应速度下降快慢的因素之一。不同粘粒含量土壤吸附速度随反应时间延长的下降趋势见图 3。

表 2  $NH_4^+$  吸附、解吸速度与 Elovich 方程中 lnt 的相关系数 $^{(1)}(r)$  及吸附、解吸速度的下降率(b)

**Table 2** Correlation coefficients (r) between NH<sub>4</sub><sup>+</sup> adsorbing—desorbing speed and the lnt of Elovich equation and the decline rate of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> adsorbing—desorbing speeg(b)

项目	土壤编号 Soil No.							
Item		1	2	3	4	5	6	7
W 0.5%	r	-0.984 * * *	-0.991 * * *	-0.998***	-0.939***	-0.981 * * *	-0.953 * * *	-0.991 * * *
及 25℃	b	6.61	8.65	4.79	5.60	1.71	5.99	3.39
4.6°0	r	-0.967***	-0.981 * * *	-0.961 * * *	-0.971 * * *	-0.957*	-0.971 * * *	-0.974***
付 45℃	b	8.67	5.51	3.32	7.47	1.95	7.21	5.43
= 0.5°C	r	-0.959***	-0.962***	-0.989***	-0.989***	-0.980	-0.933***	-0.943*
驿 25℃	b	2.07	1.77	0.84	0.94	2.52	1.08	3.23
7 45%	r	-0.999***	-0.958***	-0.992 * * *	-0.973 * * *	-0.977	-0.960***	-0.933
及 45℃	b	2.23	2.13	2.06	1.60	2.53	2.48	4.34

<sup>1) \* \* \*</sup> 指 p < 0.001。

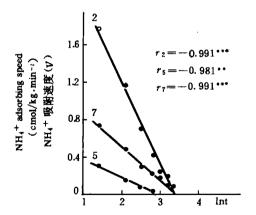


图 3 NH<sup>+</sup> 吸附速度(V)与 lnt 的关系 Fig.3 Relation between NH<sup>+</sup> adsorbing speed (V) and lnt for three typical soils

### 2.2 四种动学力模型及不同土样的拟合性

2.2.1 动力学模型的拟合性 拟合性指动力学模型对实验资料的符合程度。模型拟合性常用相关系数(r)和标准误差(Se)判定

$$r = \sqrt{1 - \frac{\sum (q_{t} - \hat{q}_{t})^{2}}{\sum (q_{t} - \hat{q}_{t})^{2}}}$$

$$Se = \sqrt{\frac{\sum (q_{t} - \hat{q}_{t})^{2}}{n - 2}}$$

式中 $q_i$ 、 $\hat{q}_i$ 及n分别为吸附(或解吸) 量的测定值、计算值及测定次数。r愈大,Se愈小,拟合愈好。

Havlin (1985)等人用 Elovich 方程、双常数方程、扩散方程及一级反应方程描述石灰性土壤中 K<sup>+</sup>的释放过程,拟合较好<sup>[6]</sup>。这

些模型对 NH4 的吸附、解吸过程也具有良好的拟合性(表 3)。

从表 3 + r 和 Se 的均值看出,吸附反应中 r 值按一级方程 (0.993) > Elovich 方程 <math>(0.979) > 双常数方程 (0.949) > 扩散方程 (0.938) 排列,Se 排序与之相同,表明一级方程 对  $NH_4^+$  吸附反应拟合最优,Elovich 方程次之,其余两种模型的拟合性略差。解吸反应中 r 按 Elovich 方程 (0.981) > 双常数方程 (0.958) > 扩散方程 (0.942) > 一级方程 (0.911) 排列,Se 以 Elovich 方程最小,其余三种模型差异不大。说明 Elovich 及一级反应方程分别为解吸反应的最优、最差模型,其它两种模型介于其间。一级反应方程及 Elovich 方程 对代表性土样的  $NH_4^+$  吸附、解吸反应的拟合情况见图 4。

表 3 四种模型<sup>1)</sup>的相关系数(r)和标准误差(Se)25℃

Table 3 Correlation coefficients (r) and standard error (Se) of four kinetic models 25°C

项 目 Item	土 壤 编 号 No.	$-级反应$ First—equal $\log\left(1 - \frac{q_{i}}{q_{\infty}}\right)$	order	Elovic Elovic equa $q_t = a$	vich ution	双常 <b>数</b> TWO-c rate eq $q_t$ =	constant uation	扩散 Parabolic equa $q_i = a$	ciffusion tion
		r	Se	r	Se	r	Se	r	Se
	1	0.996	2.64	0.974	5.22	0.944	8.03	0.933	8.33
	2	0.997	4.02	0.972	9.40	0.933	15.49	0.921	15.59
*	3	0.987	3.18	0.995	2.67	0.961	7.83	0.974	6.08
NH <sup>‡</sup> 吸附	4	0.997	1.74	0.974	4.82	0.946	7.27	0.924	8.11
HN	5	0.999	0.23	0.989	0.76	0.969	1.33	0.956	1.52
-	6	0.992	2.49	0.958	5.96	0.922	8.49	0.890	9.45
	7	0.986	4.46	0.993	2.39	0.968	5.53	0.966	5.30
	平均	0.993	2.68	0.979	4.46	0.949	7.71	0.938	7.77
	1	0.934	3.96	0.989	2.16	0.955	4.77	0.940	5.01
,	2	0.918	4.47	0.992	1.75	0.957	4.49	0.948	4.46
	3	0.910	2.90	0.991	1.21	0.955	2.99	0.952	2.75
NH <sup>‡</sup> 解吸	4	0.929	3.07	0.993	1.13	0.962	3.00	0.961	2.71
HZ	5	0.835	0.86	0.946	0.63	0.930	0.71	0.889	0.28
	6	0.993	1.83	0.990	2.29	0.997	1.28	0.997	1.32
	7	0.861	1.62	0.967	1.06	0.949	1.35	0.907	1.75
	平均	0.911	2.67	0.981	1.46	0.958	2.66	0.942	2.61

<sup>1)</sup> 四种模型中的  $q_t$  及 t 分别为 t 时刻的吸附(或解吸)量及反应时间, a、b 为常数。

<sup>2)</sup> 一级方程中的  $q_{\infty}$ 及  $k'_{\alpha}$ 分别为平衡吸附量及表观吸附速率常数。在解吸反应中,一级方程为  $\ln(q_{t}/q_{0})$  =  $-k'_{\alpha}t$ ,式中  $q_{0}$  为解吸开始时的吸附量, $k'_{\alpha}$  为表观解吸速率常数。

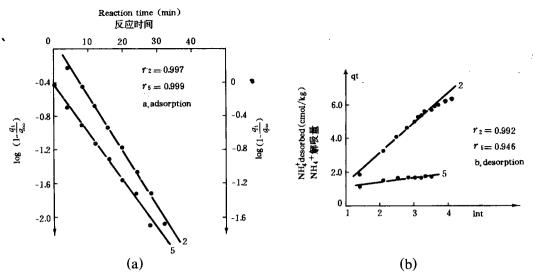


图 4 NH<sup>+</sup> 吸附一级反应方程图(a)和解吸 Elovich 方程图(b),25℃

Fig. 4 First-order equation (a) and Elovich equation (b) for NH<sub>4</sub><sup>+</sup> adsorption and desorption, respectively, in two typical soils, 25°C

2.2.2 不同土壤的拟合性 从表 3 看出,同一模型对不同土壤的拟合性不同,特别是 Se 差别很大。如吸附反应中,最佳模型一级反应方程的相关系数 r 及标准误差 Se 分别为 0.986—0.999 及 0.23—4.46,其中 5 号土拟合最佳,其 r 及 Se 分别为 0.999 及 0.23,3 号、7 号土拟合较差,其 r 及 Se 分别为 0.987、0.986 及 3.18、4.46。在拟合最差的扩散方程中,土样间的拟合结果差异更大,其 r 及 Se 值分别为 0.890—0.974 及 1.52—15.59。解吸反应的拟合结果与吸附类似。由此可知,动力学模型对 NH<sup>+</sup> 吸附、解吸反应的拟合性随模型种类、反应类型(吸附或解吸)及土壤性质而变化。

### 2.3 影响 NH4 吸附、解吸反应的因素

2.3.1 土壤粘粒含量及 CEC  $NH_4^+$  在土壤固相表面吸附是表面负电荷静电引力所致。与表面电荷数量密切相关的粘粒含量及 CEC 对  $NH_4^+$  吸附、解吸速率常数(表 4),反应平衡时间(表 5),平衡时的吸附、解吸量(表 6)及吸附平衡常数(表 7)有显著影响。

# 表 4 NH<sub>4</sub> 吸附、解吸速率常数 $(k_a, \beta)^{1}$ 与土壤粘粒及 CEC 的相关系数 $(r)^{2}$

**Table 4** Correlation coefficients (r) between adsorbing—desorbing rate constant  $(k_{\alpha}, \beta)$  on the one hand and soil clay and CEC on the other

项目 Item <sub>.</sub>	kα(吸附	速率常数)	β(解吸退	<b>基率常数</b> )
	kα(adsorbing	rate constant)	$\beta$ (desorbing rate constant)	
-	25℃	45℃	25℃	45℃
CEC	-0.813*	-0.757*	-0.877 * *	-0.919 * *
粘粒含量	-0.845*	-0.780*	-0.854*	-0.861*
$q_0$	_	<del></del>	-0.920 * *	-0.963**

<sup>1)</sup>  $k_x$ ,  $\beta$  分别为一级动力学方程及 Elovich 方程的速率常数。2) \* 及 \* \* 分别指 p < 0.05 及 0.01。

Elovich 方程  $q_t = a + b \ln t$  中,  $b = 1 / \beta$ , 故  $\beta$  与解吸速率呈反相关。表 4 表明, 粘粒含

量愈高,CEC 愈大,NH<sup>+</sup><sub>4</sub> 吸附愈慢,解吸愈快;反应开始时土壤吸附的交换性 NH<sup>+</sup><sub>4</sub>( $q_0$ )愈多,解吸愈快。两种温度下的解吸平衡时间与粘粒含量及 CEC 的显著正相关(p<0.05、0.01 及 0.001)以及粘粒含量与 25℃时吸附平衡时间的相关(p<0.10)表明,粘粒较多且 CEC 较大的土壤达到解吸平衡需要较长的时间,吸附平衡时间与粘粒间虽有类似关系,但相关性较差(表 5)。NH<sup>+</sup><sub>4</sub> 吸附平衡常数( $k_{eq}$ )反映 NH<sup>+</sup><sub>4</sub> 吸附的难易程度, $k_{eq}$  愈大,吸附愈容易。土壤 CEC 愈大,粘粒愈多,土壤吸 NH<sup>+</sup><sub>4</sub> 愈难以进行(表 7)。CEC 愈大且粘粒较多的土壤,在反应平衡时吸附、解吸的 NH<sup>+</sup><sub>4</sub> 较多(表 6)。表 4、5、7 及表 6 说明土壤 CEC 及粘粒含量决定着土壤吸附、解吸 NH<sup>+</sup><sub>4</sub> 的速率、难易程度及吸附、解吸量。

# 表 5 吸附、解吸平衡时间与土壤粘粒含量及 CEC 的相关系数 (r)

Table 5 Correlation coefficients (r) between adsorbing—desorbing equilibrium time on the one hand and soil clay and CEC on the other

项目	吸附 Ad	sorption	解吸 De	esorption
Item	25℃	45℃	25℃	45℃
<u></u> 粘粒	0.698#	0.631	0.955* * *	0.794*
CEC	0.602	0.489	0.926**	0.925 * *

<sup>1) \* 、\* \* 、\* \*</sup> 及#分别指 p < 0.05、0.01、0.001 及 0.10.

### 表 6 NH4 吸附、解吸量与土壤 CEC 及粘粒含量的相关系数 (r)10

Table 6 Correlation coefficients (r) between NH<sub>4</sub> adsor bed and desorbed on the one hand and soil CEC and clay content on the other

项目 Item	NH <sub>4</sub> 吸附量 ]	NH <sub>4</sub> adsorbed	NH <sub>4</sub> 解吸量 NH <sub>4</sub> desorbed		
65.6	25℃	45°C	25℃	45℃	
CEC	0.874**	0.866*	0.910**	0.881 * *	
粘粒	0.883**	0.865*	0.713#	$0.680^{#}$	

<sup>1) \*、\* \*、\* \*</sup> 及#分别指 p<0.05,0.01,0.001 及 0.10。

## 表 7 NH $_{\bullet}^{+}$ 吸附平衡常数 $(k_{so})^{1}$ 与土壤 CEC 及粘粒含量的相关系数 $(r)^{2}$

Table 7 Correlation coefficients (r) between NH<sub>4</sub><sup>+</sup> adsorbing equilibrium constant ( $k_{eq}$ ) on the one hand and soil CEC and clay content on the other

项目 Item	25℃	45°C
CEC	-0.759*	-0.774*
粘粒	-0.637	-0.770*

<sup>1)</sup>  $k_{eq} = k_a / k_\alpha$ 、 $k_a$ 、 $k_\alpha$  分别为一级动力学方程的吸附、解吸速率常数。2) \* 指 p < 0.05。

### 2.3.2 温度 NH<sub>4</sub> 解吸一级反应方程为:

$$\ln\left(\frac{q_{t}}{q_{0}}\right) = -k'_{\alpha}t,$$

式中  $q_t$ 、 $q_0$  分别为 t 时刻及 t=0 时土壤胶体交换位上的  $NH_4^+$  吸附量, t 为反应时间,  $k'_{\alpha}$  为表观速率常数。由表 8 看出, 随着温度升高  $k'_{\alpha}$  增大 (p < 0.01),  $NH_4^+$  解吸加快。

### 表 8 不同温度下 $NH_4^+$ 解吸表观速率常数 $(k'_a)$ , $k'_a \times 10^{-2}$ min

Table 8	Apparent NH <sub>4</sub>	desorbing rate constant	$(k'_{\alpha})$ , at different	temperatures
---------	--------------------------	-------------------------	--------------------------------	--------------

项目	土壤编号 Soil No.								
Item	1	2	3	4	5	6	7		
45℃	0.86	0.61	0.63	0.54	0.66	0.84	0.54		
25°C	0.81	0.52	0.30	0.41	0.31	0.70	0.42		
$\Delta k'_{\alpha}$	+0.05	+0.09	+0.33	+0.13	+0.35	+0.14	+0.12		
t 检验		$t = 3.871^{**} > t_{0.01}(3.707)$							

### 2.4 NH; 吸附、解吸机理的推论

- 2.4.1 水膜厚度影响  $NH_4^+$  吸附速率 土壤颗粒表面带有负电荷,在颗粒周围形成一个带正电的反离子层和一定厚度的水膜。水膜厚度与颗粒大小呈反相关,颗粒愈细,水膜愈厚。土壤吸  $NH_4^+$  时,自由液相中的  $NH_4^+$  在膜内外浓度梯度作用下通过膜扩散取代反离子层的  $Ca^{2+}$ 。  $NH_4^+$  的扩散阻力取决于水膜厚度。水膜愈厚,阻力愈大,表现为粘粒含量与吸附速率常数、吸附平衡常数的显著负相关 (p<0.05) 及吸附平衡时间的正相关 (p<0.10)。
- 2.4.2 膜内外浓度梯度影响  $NH_4^+$  解吸速率  $NH_4^+$  解吸时自由液相的  $Ca^{2+}$ 进入反离子层及层中  $NH_4^+$  与  $Ca^{2+}$ 交换后进入自由液相均须通过膜扩散完成,水膜厚度理应仍是控制解吸速率之因素。但 CEC 及粘粒含量与  $\beta$  的显著负相关(表 4)表明,水膜厚度并不是  $NH_4^+$  解吸速率的决定因素。 $q_0$  与  $\beta$  的显著负相关(p<0.01)表明, $NH_4^+$  解吸速率的控制因子是解吸开始时土壤胶体上交换位点的  $NH_4^+$  吸附量( $q_0$ )。 $q_0$  大的土壤,反离子层与自由液相  $NH_4^+$  的浓度梯度大, $NH_4^+$  向外扩散快,并有利于膜外  $Ca^{2+}$  向膜内反离子层扩散,以达到电性平衡。扩散速率决定着解吸速率。至于 CEC 及粘粒含量与  $\beta$  的显著负相关,实质是  $q_0$  与  $\beta$  关系的反映。CEC 与  $q_0$  (r=0.976\*\*\*, p<0.001) 及粘粒与  $q_0$  (r=0.937\*\*, p<0.01) 的高度相关证明了这一点。由此可知膜内外  $NH_4^+$  浓度梯度是控制解吸速率的因素。

综上所述, NH<sup>+</sup> 的吸附、解吸反应是扩散控制过程。水膜厚度、膜内外浓度梯度均影响 NH<sup>+</sup> 的扩散速度, 进而影响 NH<sup>+</sup> 的吸附、解吸速率。

# 3 结论

- 1. NH<sup>+</sup> 吸附、解吸平衡时间及反应速率,平衡时的吸附、解吸量及吸附平衡常数均受土壤粘粒含量和 CEC 制约, NH<sup>+</sup> 进出水膜的扩散速度决定着反应速率。
- 2. 不同模型及同一模型对不同土壤的拟合性不同。一级反应方程及 Elovich 方程分别为 NH<sup>+</sup> 吸附、解吸反应的最优模型。
  - 3. 温度对 NH<sub>4</sub> 解吸速率有明显影响。

### 参 考 文 献

- 文启孝、张晓华、杜丽娟、吴顺龄,1988:太湖地区主要土壤中的固定态NH,及其有效性。土壤学报,第25卷1期,22 、一30页。
- 2. 谢鹏, 蒋剑敏、熊毅, 1988: 我国几种主要土壤胶体的NH<sub>4</sub>吸附特征。土壤学报, 第25卷2期, 175—183页。
- 3. 樊小林、李昌纬、K·Mengel, 1990: 埃土中非代换铵(固定态)的有效性。土壤学报,第27卷3期,301—307页。
- 4. 南京农业大学主编,1980;土壤农化分析。54—55页,农业出版社。
- 5. 中国科学院南京土壤研究所,1978:土壤理化分析。132-481页,上海科学技术出版社。
- Havlin, J. L. and Westfall, D. G. 1985: Potassium release kinetics and plant response in calcareous soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 49: 365—370.

# KINETIC CHARACTERISTICS OF NH<sup>+</sup> ADSORPTION-DESORPTION FOR FIVE MAJOR SOILS IN SHAANXI PROVINCE -

Xue Quanhong Wei Qingfeng Gao Yan Shi Hui and Qu Dong
(Northwest Agricultural University. 712100)

### **Summary**

The kinetic characteristics of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> adsorption—desorption for five major soils in shaanxi province were studied by using the continuous fluid flow method. NH<sub>4</sub><sup>+</sup> adsorbing—desorbing equilibrium time and reaction rate, equilibrium adsorbing—desorbing capacity and adsorbing equilibrium constants changed with the soil clay content and CEC. Different kinetic models showed different fitting results to the data of experiment. First—order equation and Elovich equation were the best models for fitting to the data of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> adsorbing and desorbing reactions respectively. NH<sub>4</sub><sup>+</sup> diffusion speed was the factor controlling the NH<sub>4</sub><sup>+</sup> adsorbing and desorbing rates. NH<sub>4</sub><sup>+</sup> desorbing rate increased significantly with raising temperature.

**Key words** Soil chemical kinetics,  $NH_4^+$  adsorbing kinetics,  $NH_4^+$  desorbing kinetics,  $NH_4^+$  adsorption,  $NH_4^+$  desorption