

# $K^+$ 浓度对潮土和褐土钾吸附 动力学的影响\*

龙怀玉

(中国农业科学院土壤肥料研究所, 北京 100081)

李韵珠 蒋以超

(中国农业大学资源和环境学院, 北京 100094)

**摘要** 研究了潮土、褐土在五种  $K^+$  浓度下吸附  $K^+$  的动力学, 结果表明: 不同浓度下的表观吸附过程均可用一级反应动力学方程描述; 表观吸附速率常数  $k_a$  及其与表观平衡吸附量  $q_{\infty}$  的乘积与淋洗液  $K^+$  浓度之间均表现为极显著的直线正相关; 表观平衡吸附量与浓度之间的关系符合 Langmuir 或 Freundlich 等温吸附公式。依据试验结果对土壤钾吸附动力学进行了讨论与推导, 找到四个动力学参数  $n, k_1, k_2, q_{max}$ , 通过这些动力学参数可以计算表观吸附动力学参数  $k_a, q_{\infty}$  和平衡常数  $K$  及吸附过程中的自由能变  $\Delta G$ , 在一定条件下, 还可以用来判断等温吸附的类型、估算等温吸附参数。

**关键词** 浓度, 吸附动力学,  $K^+$ , 等温吸附, 潮土, 褐土

**中图分类号** S153

Sparks 等<sup>[1]</sup>将流动代换法 (Miscible displacement) 引入到土壤动力学研究后, Sparks 和 Jardine 运用此法研究了大西洋滨海平原三种土壤的表层、亚表层以及高岭石、蒙脱石、蛭石等纯粘土矿物的钾吸附动力学<sup>[2]</sup>。薛泉宏等<sup>[3]</sup>用  $0.06 \text{ mol L}^{-1}$  KCl 作为代换液研究了我国北方广泛存在的黄土性土壤的钾吸附动力学。其他学者也采用这种方便的方法对土壤钾的吸附或者释放动力学进行了研究<sup>[4~8]</sup>。然而, 在这些钾吸附动力学研究中很少有人直接考虑外界钾离子浓度对动力学过程的影响, Sparks 的综述也未提到浓度对动力学的影响<sup>[6]</sup>。另外, 在前人的研究中, 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。在现实中, 土壤溶液中的钾离子浓度时时刻刻处于变化之中, 土壤被一种离子饱和的情况也是不可能存在的。为了使土壤钾的吸附动力学更加接近现实, 同时考虑到潮土和褐土是中国北方两个主要的土类, 本文将两种土壤只经过去离子水淋洗后, 运用流动代换法测试它们在不同  $K^+$  浓度代换液下的吸附动力学参数。

\* 龙怀玉在中国农业大学土壤系完成的博士论文的部分内容, 国家自然科学基金“华北平原节水农业应用基础研究” (49391600) 资助

收稿日期: 1999-11-23; 收到修改稿日期: 2000-12-08

# 1 材料与方 法

## 1.1 材 料

供试土壤取自北京市温泉乡白家滩村的小洪积扇。潮土取自扇缘, 取样深度为 0~30cm, 基本理化性状为: pH8.2, 交换性钾 48.85 mg kg<sup>-1</sup>, 有机质 12.5 g kg<sup>-1</sup>, 粘粒 175.0 g kg<sup>-1</sup>, 阳离子代换量 11.96 cmol kg<sup>-1</sup>。褐土取自小洪积扇中部, 取样深度为 0~24 cm, 基本理化性状为: pH7.9, 交换性钾 67.03 mg kg<sup>-1</sup>, 有机质 6.71 g kg<sup>-1</sup>, 粘粒 216.1 g kg<sup>-1</sup>, 阳离子代换量 12.52 cmol kg<sup>-1</sup>。土壤自然风干后过 1 mm 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连续流动代换法测得。试验温度为 25℃。自动取样器为 Fraction Collector 100。称 0.5000 g 土壤置于用微孔过滤器改制而成的代换柱中, 铺成小于 1.2 mm 的土层。先用去离子水自上而下以 1 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> 的流速流经土柱, 检验流出液中 K<sup>+</sup> 的浓度, 直到检测不到 K<sup>+</sup> 为止。将土柱中多余水分抽干后, 用 KCl 溶液自上而下以 1 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> 的流速流经土柱。在 0~15, 16~50, 51~280 min 的时间段内取样, 时间间隔分别为 1, 2.5, 5 min。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等于 1.000 g cm<sup>-3</sup>)。到 k 时段时的累计吸附量 q<sub>k</sub> (mmol g<sup>-1</sup>) 与反应时间 t<sub>k</sub> 可用(1)式计算。

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

$$t_k = \sum_{i=1}^{i=k} \Delta t_i \quad (1,b)$$

式中 C<sub>0</sub>: 流入液的浓度 (mmol · L<sup>-1</sup>)      C<sub>i</sub>: 第 i 个时段流出液的浓度 (mmol · L<sup>-1</sup>)

V<sub>i</sub>: 第 i 个时段流出液的体积(L)      W: 土样重(g)

五种钾离子浓度为: 0.1 mmol L<sup>-1</sup> KCl, 0.4 mmol L<sup>-1</sup> KCl, 0.6 mmol L<sup>-1</sup> KCl, 0.8 mmol L<sup>-1</sup> KCl 和 1.0 mmol L<sup>-1</sup> KCl。

## 1.3 数 据 处 理

我们的研究已经表明: 只经过去离子水淋洗的潮土和褐土的钾吸附动力学符合一级反应动力学方程, 而抛物线扩散方程、指数方程和 Elovich 方程不适合描述此吸附过程<sup>1)</sup>。因此本文只讨论浓度对一级反应动力学方程参数的影响。流动代换研究法取得的数据有以下特点: (1) 累积吸附量在一般情况下是时间的不减函数; (2) 数据量大, 一次实验可以获得近百个数据点; (3) 取样时间间隔即时间步长非常稳定且精确, 可以精确到 0.1 min。因此可以运用数据平滑工具—五点三次多项式求算各数据点的吸附速率 v<sub>i</sub>, 在每个数据点 (q<sub>i</sub>, t<sub>i</sub>) 前后各取两点, 即 (q<sub>i-2</sub>, t<sub>i-2</sub>), (q<sub>i-1</sub>, t<sub>i-1</sub>) 和 (q<sub>i+1</sub>, t<sub>i+1</sub>), (q<sub>i+2</sub>, t<sub>i+2</sub>), 用三次多项式对这五点数据进行拟合, 拟合方程在 (q<sub>i</sub>, t<sub>i</sub>) 处关于 t 的导数便是吸附速率 v<sub>i</sub>, 再根据一级反应动力学方程的微分式(2)通过最小二乘法确定一级动力学的表观平衡吸附量 q<sub>∞</sub> 和表观吸附速率常数 k<sub>a</sub><sup>[9]</sup>。

$$v_i = \frac{dq}{dt} = q_{\infty} \cdot k_a - k_a q \quad (2)$$

1) 褐土和潮土K吸附动力学研究。土壤学报, 待刊

式中:  $q$  即为(1)式中的  $q_k$ ,  $t$  即为(1)式中的  $t_k$

## 2 结果与分析

### 2.1 不同浓度下吸附速率与吸附量之间的关系

从图 1 可看出: 淋洗液中  $K^+$  浓度越大, 表观平衡吸附量越大, 吸附过程越快, 达到平衡的时间也就越短。当溶液中  $K^+$  浓度为  $0.1 \text{ mmol L}^{-1}$  时, 吸附时间即使达到了 280 分钟也未达到平衡, 而当溶液中  $K^+$  浓度为  $1.0 \text{ mmol L}^{-1}$  时, 在  $70 \sim 80 \text{ min}$  便达到了所谓的平衡。从图 1 同样可看出: 随着吸附量的增大, 吸附速率逐渐变小。表 1 中的数据表明: 在不同的浓度条件之下, 吸附量与吸附速率均表现为显著的负相关, 即可用一级反应动力学方程去描述所试潮土、褐土  $K^+$  吸附过程, 从图 1 可看到: 一级动力学计算出的累计吸附量和实测值是比较吻合的。

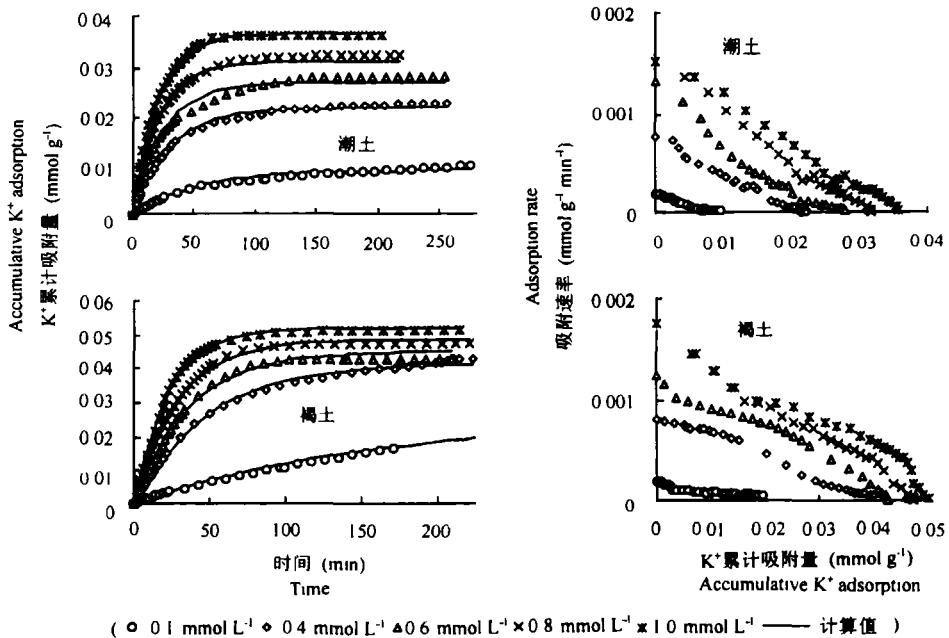


图1 不同浓度下的吸附曲线和吸附速率

Fig.1 The  $K^+$  adsorption curves and rate under different  $K^+$  concentrations

### 2.2 $K^+$ 浓度对表观吸附速率常数 $k_a$ 的影响

从图 2 可看出: 表观吸附速率常数  $k_a$  随淋洗液  $K^+$  浓度 ( $C$ ) 的增大而增大, 两者之间的关系可用以下直线方程描述。

$$\text{潮土: } k_a = 3.576C \times 10^{-2} + 1.835 \times 10^{-2} \quad r^2 = 0.9837^{**} \quad n = 5 \quad (3)$$

$$\text{褐土: } k_a = 4.064C \times 10^{-2} + 0.331 \times 10^{-2} \quad r^2 = 0.9727^{**} \quad n = 5 \quad (4)$$

从图 2 和方程式 (3)、(4) 可看出, 潮土和褐土的表现速率常数差异显著, 在所试的浓度范围内, 潮土的表现速率常数明显地大于褐土的。

表1 不同浓度下吸附速率和吸附量之间的直线相关方程及表观一级动力学参数

Table 1 The linear regressive equations and the apparent parameters of the first order equations under different concentrations

	直线相关方程			表观一级反应动力学参数		
	The linear regressive equations			The apparent parameters of first order equations		
	浓度 Concentration (mmol L <sup>-1</sup> )	斜率 Slope ×10 <sup>2</sup>	截距 Intercept ×10 <sup>4</sup>	决定系数 <sup>2</sup> Determination coefficient	表观速率常数 Apparent velocity coefficient k <sub>a</sub> (min <sup>-1</sup> )×10 <sup>2</sup>	表观平衡吸附量 Apparent equilibrium adsorption q <sub>∞</sub> (mmol g <sup>-1</sup> )×10 <sup>2</sup>
潮土	0.1	-2.0024	1.7973	0.9508**	2.0024	0.8976
	0.4	-3.3630	7.3230	0.9817**	3.3630	2.1775
	0.6	-4.1555	11.1449	0.9449**	4.1555	2.6820
	0.8	-4.9079	15.1639	0.9873**	4.9079	3.0897
	1.0	-5.1158	18.4852	0.9729**	5.1158	3.6134
褐土	0.1	-0.6726	1.6545	0.8223**	0.6726	2.4597
	0.4	-2.0880	8.6221	0.9781**	2.0880	4.1293
	0.6	-2.7644	12.3930	0.9763**	2.7644	4.4830
	0.8	-3.4802	16.8055	0.9836**	3.4802	4.8289
	1.0	-4.4313	22.9197	0.9758**	4.4313	5.1722

2.3 K<sup>+</sup>浓度对表观平衡吸附量 q<sub>∞</sub>的影响

图 3.a 表明: 表观平衡吸附量 q<sub>∞</sub>随浓度的增大而增大, 两者之间似乎呈现为 S 形曲线关系。q<sub>∞</sub>是在一定浓度下取得的, 因此它相当于吸附等温线中的平衡吸附量。Langmuir 方程 (5) 和 Freundlich 方程 (6) 是两种常用的等温吸附公式。(5) 式中的 C 为吸附达到平衡时溶液中 K<sup>+</sup> 的浓度, q' 为等温平衡吸附量, q<sub>m</sub> 为最大吸附量, 即当浓度趋向无限大时的吸附量, k 为吸附系数; (6) 式中的 C 和 q' 与 (5) 式相同, Q 和 l 是经验常数, 姜永清将 Q 定义为吸附容量<sup>[10]</sup>, Barrow 将 l 视为亲和力<sup>[11]</sup>。从图 3.b 和 3.c 中可看出: 在所试的两种土壤上, 1 / q' ~ 1 / C 之间及 ln(q') ~ ln(C) 均展示为显著的直线关系, 即所试的潮土和褐土对 K<sup>+</sup> 的等温吸附可用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程描述, 其各自的吸附参数和计算出来的平衡吸附量见表 2。从表 2 可看出: 以上两种等温吸附方程计算出的平衡吸附量与测定平衡吸附量(即一级动力学方程中的表观平衡吸附量 q<sub>∞</sub>) 之间的决定系数很高, 而误差平方和比较小, 说明在本文的试验条件下 Freundlich 方程、Langmuir 方程均可用来描述所试潮土和褐土对 K<sup>+</sup> 的等温吸附。

$$q' = \frac{q_m \cdot C}{k + C} \tag{5}$$

$$q' = Q \cdot C^l \tag{6}$$

从图 3a 和表 1、表 2 可看出, 潮土和褐土的表观平衡吸附量、等温吸附特征差异显著,

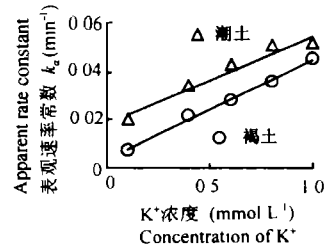


图2 浓度对表观速率常数的影响

Fig.2 The effect of concentration on apparent adsorption rate constant

在所试的浓度范围内, 褐土的表观平衡吸附量或等温吸附量要比潮土的大 30%~60%。

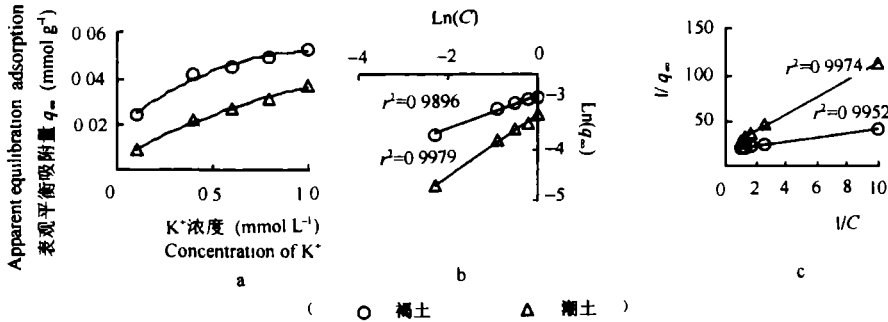


图3 表观平衡吸附量与浓度之间的关系

Fig.3 The relationship between apparent equilibration adsorption and concentration

表2 潮土、褐土的Freundlich、Langmuir等温吸附参数及其计算等温平衡吸附量

Table 2 The parameters of Langmuir of Freundlich equation of Fluvo-aque soil and Cinnamon soil and the calculated isothermal equilibration adsorption

K <sup>+</sup> 浓度 C(mmol L <sup>-1</sup> )	计算等温平衡吸附量q'(mmol g <sup>-1</sup> ) Calculated isothermal equilibration adsorption			
	潮土 Fluvo-aque soil		褐土 Cinnamon soil	
	Langmuir	Freundlich	Langmuir	Freundlich
0.1	0.00894	0.00910	0.02452	0.02508
0.4	0.02281	0.02092	0.04228	0.03923
0.6	0.02756	0.02669	0.04597	0.04471
0.8	0.03077	0.03172	0.04808	0.04905
1.0	0.03308	0.03627	0.04944	0.05271
1) 决定系数r <sup>2</sup>	0.9795**	0.9969**	0.9839**	0.9871**
2) 误差平方和	1.10×10 <sup>-5</sup>	1.46×10 <sup>-6</sup>	7.55×10 <sup>-6</sup>	6.09×10 <sup>-6</sup>
等温吸附参数	k=0.42845 q <sub>m</sub> =0.04725	l=0.60027 Q=0.03627	k=0.12730 q <sub>m</sub> =0.05573	l=0.32254 Q=0.05271

注: 1) 决定系数指计算值与测定值(即一级动力学中的表观平衡吸附量q<sub>∞</sub>)之间的决定系数

2) 误差平方和指计算值和测定值之间的误差平方和

### 2.4 K<sup>+</sup> 浓度对表观平衡吸附量与表观吸附速率常数乘积(q<sub>∞</sub> · k<sub>a</sub>)的影响

从方程(2)可知: q<sub>∞</sub> · k<sub>a</sub>即为表1中的截距项。表1中的数据表明: q<sub>∞</sub> · k<sub>a</sub>随浓度的增大而增大。对 q<sub>∞</sub> · k<sub>a</sub>和浓度进行相关分析可发现: 两者之间存在极显著的直线相关, 对于潮土为 q<sub>∞</sub> · k<sub>a</sub> = 18.623 × 10<sup>-4</sup> · C, r<sup>2</sup> = 0.9914\*\*; 对于褐土为 q<sub>∞</sub> · k<sub>a</sub> = 21.85 × 10<sup>-4</sup> · C, r<sup>2</sup> = 0.9907\*\*。

## 3 讨 论

### 3.1 关于土壤 K<sup>+</sup> 吸附动力学的基本方程

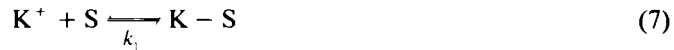
本文的结果清楚地说明土壤吸附 K<sup>+</sup> 的表观一级动力学参数与淋洗液中的 K<sup>+</sup> 浓度是

密切相关的。在吸附动力学研究中,不同研究者所采用的浓度往往不相同,那么不同研究者在不同浓度条件下取得的研究结果就很难具有可比性,能否找到一些吸附动力学参数与淋洗液浓度之间的关系呢?

Sparks 等的研究表明:被钙饱和土壤所吸附的钾离子,至少有 97% 可以重新解吸下来,因此可以假定土壤对 K<sup>+</sup> 的吸附、解吸在一定条件下是一个可逆过程<sup>[1]</sup>。另外,根据土壤学知识可知,土壤对外界环境的变化具有一定缓冲性,因此可以假定在一定范围内,土壤对 K<sup>+</sup> 吸附量的增减不会显著地改变土壤对 K<sup>+</sup> 的总体吸附性能,即  $\frac{\partial S}{\partial q} \approx 0$ , S 代表土壤

对 K<sup>+</sup> 的吸附性能, q 为 K<sup>+</sup> 在土壤上的吸附量。这个假设可衍生出一个推论:一定温度下,土壤上 K<sup>+</sup> 的吸附位是一定的,与其他离子及钾离子吸附量的多少无关。

另外,前人的许多研究表明在不考虑浓度影响的情况下,土壤对 K<sup>+</sup> 的吸附符合一级动力学方程<sup>[2~6,12]</sup>,说明土壤钾吸附位项的反应级数为 1。又设在吸附过程中 K<sup>+</sup> 的浓度为 C,浓度项的反应级数为 n,吸附位的饱和度为  $\theta$ ,  $\theta = \frac{q}{q_{\max}}$ , 其中 q 为土壤钾吸附位对 K<sup>+</sup> 的吸附量 (mmol g<sup>-1</sup>), q<sub>max</sub> 为土壤钾吸附位对 K<sup>+</sup> 的最大吸附量 (mmol g<sup>-1</sup>)。因此根据以上两个假设和推论,土壤吸附 K<sup>+</sup> 的过程可以表达成 (7) 式。



k<sub>1</sub>: 为吸附速率常数, k<sub>2</sub>: 解吸速率常数, S: 土壤胶体表面 K<sup>+</sup> 的吸附位, K-S: 吸附着 K<sup>+</sup> 的吸附位。

土壤上钾非饱和位的速率方程为:

$$\frac{d(1-\theta)}{dt} = -k_1 C^n (1-\theta) + k_2 \theta \quad (8.1)$$

由 (8.1) 式可得:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_1 C^n - (k_1 C^n + k_2) \theta \quad (8.2)$$

$$\frac{dq}{dt} = q_{\max} k_1 C^n - q(k_1 C^n + k_2) \quad (8.3)$$

$$\text{令: } k_1 C^n + k_2 = a \quad (9.1)$$

$$q_{\max} k_1 C^n = b \quad (9.2)$$

$$\text{有: } \frac{dq}{dt} = b - aq \quad (10)$$

### 3.2 动力学参数 n、k<sub>1</sub>、k<sub>2</sub>、q<sub>max</sub> 的基本运用

将 (10) 式和 (2) 式进行对比可以发现: (9) 式、(10) 式中的 a 即为一级动力学方程的表观吸附速率常数 k<sub>a</sub>; b 即为一级动力学方程的表观平衡吸附量与表观速率常数的乘积 q<sub>∞</sub> · k<sub>a</sub>。因此土壤吸附 K<sup>+</sup> 的表观一级动力学参数可通过参数 n、k<sub>1</sub>、k<sub>2</sub>、q<sub>max</sub> 以及浓度 C 计算得到。通过试验测出与某一浓度相对应的 q<sub>∞</sub>、k<sub>a</sub>, 便可得到两个包含 n、k<sub>1</sub>、k<sub>2</sub>、q<sub>max</sub> 四个未知数的方程, 只要测出两个浓度下的一级吸附动力学的表观吸附特征, 求出以上四

个动力学参数后,便可:(1)计算平衡常数  $K\left(K = \frac{k_1}{k_2}\right)^{[12]}$  和吸附过程中的自由能变  $\Delta G$  ( $\Delta G = -RT \ln(K)$ ),由于吸附速率常数  $k_1$  和解吸速率常数  $k_2$  是在完全相同的条件下取得的,因此求算平衡常数时应该更加可靠和方便;(2)通过(9)式,还可计算其他浓度下的表观动力学参数。本文测定了五种浓度下的表观吸附动力学参数,采用多目标优化法求算了以上四个参数(表3)。

表3 动力学参数  $n, k_1, k_2, q_{\max}$  及吸附自由能变  $\Delta G$

Table 3 The kinetics parameters  $n, k_1, k_2, q_{\max}$  and the free energy change  $\Delta G$

土壤 Soil	$n$	$k_1$	$k_2$	$q_{\max}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	平衡常数 $K$ Equilibrium constant	自由能变 $\Delta G$ (J mol <sup>-1</sup> ) Free energy change
潮土	1.018	0.037856	0.016419	0.049525	2.3056	-2069.6
褐土	1.122	0.040803	0.003643	0.053048	11.2014	-5985.9

依据表3中的动力学参数通过(9)式计算了所试土壤在不同浓度的表观动力学参数。结果发现:5种浓度下,潮土  $k_a$  测定值与计算值之间的相对误差,平均不到5%, $q_{\infty}$  测定值与计算值之间的相对误差,平均只有4.6%;褐土  $k_a$  测定值与计算值之间的相对误差,平均不到4%, $q_{\infty}$  测定值与计算值之间的相对误差,平均只有2.7%。这说明用  $n, k_1, k_2, q_{\max}$  估算表观动力学参数是可靠的。

表4 计算表观一级动力学参数及其与测定值之间的相对误差

Table 4 The calculated apparent parameters of the first order equations and the relative error between them and the tested

浓度 (mmol l <sup>-1</sup> ) Concentration	潮土 Fluvo-aquic soil				褐土 Cinnamon soil			
	表观平衡吸附量 $q_{\infty}$		表观速率常数 $k_a$		表观平衡吸附量 $q_{\infty}$		表观速率常数 $k_a$	
	计算值 (mmol g <sup>-1</sup> )	相对误差 <sup>1)</sup> (%)	计算值 (min <sup>-1</sup> )	相对误差 (%)	计算值 (mmol g <sup>-1</sup> )	相对误差 (%)	计算值 (min <sup>-1</sup> )	相对误差 (%)
0.1	2.0048	0.12	0.8965	0.12	0.6723	0.00	2.4319	1.13
0.4	3.1309	6.90	2.3553	8.17	1.8242	12.63	4.2455	2.82
0.6	3.8921	6.34	2.8633	6.76	2.6650	3.60	4.5797	2.16
0.8	4.6580	5.09	3.2068	3.79	3.5411	1.75	4.7591	1.45
1.0	5.4275	6.09	3.4543	4.40	4.4446	0.30	4.8700	5.84
平均		4.91		4.65		3.66		2.68

1) 相对误差 = |测定值 - 计算值| / 测定值 × 100, 测定值见表1

从表3可知,潮土和褐土计算出的  $n$  均接近于1,因此可以认为潮土和褐土  $n$  的理论值为1,即在吸附过程中浓度项的反应级数是1。在不考虑浓度影响的情况下,土壤对  $K^+$  的吸附符合一级动力学方程<sup>[2~6,12]</sup>,即在吸附过程中钾吸附位项的反应级数也是1,那么根据反应动力学的一般命名法则,如果同时考虑浓度和钾吸附位在吸附过程中的作用,所试潮土和褐土对  $K^+$  的吸附过程应该为2级反应动力学。

如表3所示,所试潮土、褐土吸附  $K^+$  的自由能变均为负值,即这个过程是一个放热过程。由于本文的试验是在恒温、等压下进行的,负的自由能变也说明了所试潮土、褐土对  $K^+$  的吸附是一个自发过程。

### 3.3 动力学参数 $n, k_1, k_2, q_{\max}$ 与等温吸附方程的联系

依据前边的讨论可知:  $q_{\infty} = \frac{b}{a}$ , 联合(8)式有:

$$q_{\infty} = \frac{q_{\max} k_1 C^n}{k_1 C^n + k_2} = \frac{q_{\max} C^n}{C^n + \frac{k_2}{k_1}} \quad (11)$$

通过对比不难发现: (11)式中的  $q_{\infty}, q_{\max}$  分别相当于等温吸附方程(5)、(6)式中的  $q'$  和  $q_m$ ; 如果  $n = 1$ , 则(11)式与 Langmuir 等温吸附公式达到了形式上的统一; 如果  $n \neq 1$ , 但  $C \ll \frac{k_2}{k_1}$ , 则(11)式与 Freundlich 等温吸附公式达到了形式上的统一。这说明: 在一定条件下, 根据  $n, k_1, k_2, q_{\max}$  可以粗略判断土壤等温吸附的类型、估算等温吸附线中的吸附参数。根据前边的分析: 所试潮土、褐土的  $n = 1$ , 即可用动力学参数  $q_{\max}, k_1, k_2$  来估算 Langmuir 等温吸附的参数, 潮土  $q_m, k$  估算值分别为  $0.04953 \text{mmol g}^{-1}, 0.43373 \text{mmol L}^{-1}$ , 与测定值(表 2)相差 4.8%、1.2%; 褐土  $q_m, k$  的估算值分别为  $0.05305 \text{mmol g}^{-1}, 0.08928 \text{mmol L}^{-1}$ , 与测定值相差 4.8%、29.8%, 可见估算值和测定值比较吻合, 说明本文所试潮土、褐土的 Langmuir 等温吸附参数, 可以用动力学参数  $n, k_1, k_2, q_{\max}$  来估算。同时因为  $n = 1$ , 且不具备  $C \ll \frac{k_2}{k_1}$ , 所以不能用动力学参数  $n, k_1, k_2, q_{\max}$  估算所试潮土、褐土的 Freundlich 等温吸附参数。

## 4 结 论

1. 所试潮土、褐土在不同  $K^+$  浓度下对  $K^+$  的表现吸附过程均可用一级反应动力学方程来描述, 而且表现吸附速率常数  $k_a$  及其与表现平衡吸附量  $q_{\infty}$  的乘积与浓度之间的关系均表现为极显著的线性正相关。

2. 表现平衡吸附量与浓度之间的关系可用 Langmuir 或 Freundlich 等温吸附公式描述。

3. 测定两个  $K^+$  浓度下的  $K^+$  表现吸附动力学参数, 便可得到四个动力学参数  $n, k_1, k_2, q_{\max}$ , 同时可以计算平衡常数  $K$  及吸附过程中的自由能变  $\Delta G$ 。其他浓度下的表现吸附动力学参数, 亦可通过  $n, k_1, k_2, q_{\max}$  计算出来。

4. 动力学参数  $n, k_1, k_2, q_{\max}$  在一定条件下, 可以用来判断等温吸附的类型、估算等温吸附参数。

### 参 考 文 献

1. Sparks D L, Zelazny L W, Martens D C. Kinetics of potassium desorption in soil using miscible displacement. Soil Sci. Soc. Am. J., 1980, 44: 1205~1208
2. Sparks D L, Jardine P M. Comparison of kinetic equations to describe K-Ca exchange in pure and mixed systems. Soil Sci., 1984, 138: 115~122
3. 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
4. Sparks D L, Recheigl 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
5. Jardine P M, Sparks D L. Potassium-calcium exchange in a multi-reactive soil system: I. Kinetics. Soil Sci.



- Soc. Am. J., 1984, 47: 39~45
6. Sparks D L. Potassium dynamics in soils. In: Stewart B A, ed. *Advances in Soil Science*. New York: Springer-Verlage New York. Inc., 1987. 6: 1~62
  7. 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. *植物营养与土壤肥料学报*, 1994, 试刊(1): 39~48
  8. 程明芳, 金继运, 黄邵文. 我国北方主要土壤非交换性钾释放速率的研究. *土壤学报*, 1999, 36(2): 218~224
  9. 龙怀玉, 李韵珠, 蒋以超. 一种求算土壤流动研究中动力学参数的数值微分法. *中国农业大学学报*, 2000, 5(1): 88~92
  10. 姜永清. 几种土壤对磷酸盐的吸附. *土壤学报*, 1983, 20(4): 394~404
  11. Barrow N J. The description of phosphate adsorption curves. *Soil Science*, 1978, 29:447~462
  12. Sparks D L, Jardine P M. Thermodynamics of potassium exchange in soil using a kinetics approach. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1981, 45: 1094~1099

## K<sup>+</sup> ADSORPTION KINETICS OF FLUVO-AQUIC AND CINNAMON SOIL UNDER DIFFERENT K<sup>+</sup> CONCENTRATIONS

Long Huai-yu

(Soil and Fertilizer Institute, CAAS, Beijing 100081)

Li Yun-zhu Jiang Yi-chao

(China Agricultural University, Beijing 100094)

### Summary

The K<sup>+</sup> adsorption kinetics of Fluvo-aquic soil and Cinnamon soil under different K<sup>+</sup> concentration were studied. The results showed: (1) adsorption rate decreased with the increase in adsorption, and the relationship between them could be described with significant linear regressive equations, indicating the adsorption were fit for the first order equations; (2) the apparent adsorption rate constant  $k_a$  and the product of  $k_a$  multiplied by the apparent equilibrium adsorption  $q_\infty$  were significantly linearly correlated to K<sup>+</sup> concentration C; (3) the relationship between  $q_\infty$  and C conformed to Langmuir and Freundlich isothermal adsorption equations. Based on those results the K<sup>+</sup> adsorption kinetics was deduced, leading to four kinetics parameters  $n, k_1, k_2, q_{\max}$  independent of C. With  $n, k_1, k_2, q_{\max}$  the apparent parameters and free energy change  $\Delta G$  of adsorption could be worked out, and under certain conditions  $n, k_1, k_2, q_{\max}$  could also be used to judge isothermal adsorption and reckon its parameters.

**Key words** Concentration, Adsorption kinetics, Potassium, Isothermal adsorption, Fluvo-aquic soil, Cinnamon soil