

不同土壤对钾的选择吸附特性

胡全才 卢朝东

(山西省农科院土壤肥料研究所, 太原 030031)

J. K. Syers

(Department of Agriculture and Environment, University of Newcastle upon Tyne, U. K.)

摘要 用 K-Ca 交换平衡法对砖红壤、红壤、 土、黑土和水稻土 K 的选择吸附特性研究表明: K_G 和 K_V 系数随着 K-Ca 平衡体系中吸附相中钾与钙比率的变化而改变, 其曲线特征说明土壤胶体存在着对 K 亲和力不同的吸附点位。在低钾饱和度时, 土壤对 K 的高选择吸附主要归于粘粒矿物楔形区域电荷点位吸附, 五种土壤楔形区域相对吸附点位顺序为: 黑土 > 土 > 水稻土 > 红壤 > 砖红壤, 该相对吸附点位顺序与土壤含有风化云母和蛭石有关。在高钾饱和度时, 五种土壤对 K 的吸附主要发生于粘粒矿物的晶层表面电荷点位, 粘粒矿物的晶层表面电荷起源也许起决定作用, 此时 K_G 选择系数的大小顺序为: 砖红壤 > 红壤 > 黑土 > 土 > 水稻土。

关键词 K 选择吸附, K-Ca 交换平衡, Gapon 系数, Vanselow 系数

中图分类号 S153

阳离子交换是土壤中普遍存在的现象, 土壤溶液中和胶体上吸附的各种离子比例和反应过程对植株营养是极其重要的。K 和 Ca 不仅是植株必需的两种营养元素, 同时在土壤中频繁经历着固液相间的相互交换, 相对于钙来说, 土壤对 K 的选择吸附不仅影响 K 的有效性, 同时关系到 K 在土壤中的去向, 研究 K-Ca 平衡体系中 K 的选择吸附特性, 对维持土壤中钾的营养平衡和评价土壤供钾能力都具有重要的理论和实践意义。

土壤对 K 的选择性吸附研究一直受到国外学者的关注, 研究主要集中在土壤对钾的亲合力与矿物组成的关系^[1-3], 不同阳离子比率对 K 的选择性影响^[4], K 的选择性与电荷密度的关系^[1], 以及各种选择系数方程的拟合性^[5,6], 而国内在土壤对钾的选择吸附特性的研究报道不多, 本文目的是用 Gapon 和 Vanselow 方程评价我国不同土壤 K 的选择吸附特性和探讨 K 的选择吸附与土壤其他特性的关系。

1 材料与方法

1.1 材料

试验所用土壤为砖红壤、红壤、 土、黑土、水稻土, 其理化性质见表 1。

表 1 供试土壤的物理和化学性质
Table 1 Physical and chemical properties of soils studied

编号 No.	土壤 Soil	采地 Site	母质 Parent material	层次 Horizon	深度 Depth (cm)	pH _(水) (1.5)	颗粒组成 Particle size distribution (g kg ⁻¹)			有机质 O M (g kg ⁻¹)	CaCO ₃ (g kg ⁻¹)	阳离子 交换量 CEC (cmol kg ⁻¹)				粘粒矿物 ^① Clay mineral	
							sand	silt	clay			K _{a1}	Ca ₁	M ₁	V _{e2}		
																	G ₁
1	砖红壤	海南	花岗岩	AP	0~20	4.64	493	304	263	28.8	2.3	K _{a1}	Ca ₁	G ₁	V _{e3}	Ve ₃	
2	红壤	浙江	花岗岩	AP	0~20	4.54	632	221	147	11.7	2.6	K _{a1}	Ca ₁	Ca ₃	Ve ₃	Mi ₃	
3	黄土	陕西	黄土	AP	0~20	7.98	227	532	241	17.9	93	15.0	Mi ₁	Ve ₂	Mo ₂	Ka ₂	Ch ₃
4	黑土	吉林	河积	AP	0~20	6.84	384	316	300	23.3	19.7	Mi ₁	Ve ₂	Mo ₂	Ka ₂		
5	水稻土	浙江	海积	AP	0~20	7.48	520	380	100	28.1	34	7.0	Mi ₁	Ve ₂	Mo ₂	Ka ₂	Ch ₃

1) K_a-高岭石, Cl_h-绿泥石, M₁-云母, M₂-蒙脱石, G₁-三水铝石, V_e-蛭石。
1-丰富, 2-较丰, 3-较少。

1.2 方法

1.2.1 土壤特性分析 pH 用水浸法(1.5), 有机质采用 K₂C₂O₇ 氧化法^[7], 颗粒含量用吸管法^[8], 粘粒矿物分析用 X-射线衍射分析^[9,10], CEC 用 Gillman 法^[11], CaCO₃ 用酸中和法。

1.2.2 K-Ca 平衡体系 首先对含有 CaCO₃ 的土和水稻土用 NaOAc 和 HOAc 除去 CaCO₃ 以便消除 CaCO₃ 溶解对平衡的影响, 由于溶液中离子强度影响各离子的活度, 所以在两个不同系列的 KCl 和 CaCl₂ 混合溶液中分别保持 Cl⁻ 离子的浓度为 0.01 mol L⁻¹ 和 0.1 mol L⁻¹, 其中配制的混合溶液中 K 与 Ca 的摩尔比率为 0.05, 0.10, 0.20, 0.50, 1.00, 1.50, 1.70, 1.90。0.1 mol L⁻¹ Cl⁻ 溶液为促进平衡系列溶液, 0.01 mol L⁻¹ Cl⁻ 溶液为平衡体系溶液。称取相当 2.5g 105℃ 烘干土重的各种风干土, 装入有标量的 50 ml 离心管, 重复两次, 在 25℃ 条件下, 先将 0.1 mol L⁻¹ Cl⁻ 为促进平衡液分别加入相应的离心管并平衡 1 小时, 然后用 0.01 mol L⁻¹ Cl⁻ 的平衡液连续平衡、离心, 直至达到平衡(当离心清液中的 Ca 和 K 浓度与原平衡液浓度一致时), 倾掉清液, 称离心管重, 然后用 1 mol L⁻¹ NH₄Cl 提取液提取 Ca 和 K, Ca 和 K 分别用原子吸收和火焰光度计测定, 测定值再用离心管中的残留液校正。

1.2.3 阳离子交换方程及选择系数 一价和二价阳离子交换反应为:



式中, X 为携负电荷胶体的一个电荷单元, A 为一价阳离子, B 为二价阳离子, s 为胶体, aq 表示溶液, 则平衡常数为:

$$K_{ex} = (a_{AX}^2 a_B) / (a_{BX_2} a_A^2) \quad (2)$$

式中, K_{ex} 为平衡常数, a 为离子的活度。

在这个方程中, BX_m 的复合物以金属离子 B 为中心离子和 X 为配位体, Vanselow 将此体系以热力学处理, 以摩尔浓度表示吸附离子的活度, 则 Vanselow 系数表达为:

$$K_v = (N_A^2 a_B) / (N_B a_A^2) \quad (3)$$

式中, K_v 为 Vanselow 系数 (mol L⁻¹)⁻¹, N 为摩尔浓度, a 为离子活度。

将交换反应方程(1) 写为 Gapon 方程, 则反应方程为:



方程(4) 以阴离子为中心离子, 金属离子为配位体, Gapon 系数表达为:

$$K_G = E_{AX} (a_B)^{1/2} / E_{B_{1/2}X} a_A \quad (5)$$

式中, K_G 为 Gapon 系数 (mol L^{-1})^{-1/2}, E 为吸附阳离子的当量^[1], a 为溶液离子活度。

由于交换反应依赖溶液离子活度, 只有保持溶液中相同的离子强度, 胶体对不同离子的吸附才能比较。在下面两个条件下计算非选择性交换等温线, 1) 交换反应自由能变化为零 ($G_{\alpha}^0 = 0$), 2) 交换性各离子的活度系数和理想溶液中各离子活度系数的值一致, 则一价阳离子与二价阳离子交换反应的非选择性等温线计算^[4]如下:

$$E_i = [1 + 2/rTN(1/e_i^2 - 1/e_j)]^{1/2} \quad (6)$$

被吸附单价离子的摩尔数, E_i ; 平衡溶液中单价离子的摩尔数, e_i ; 阳离子 A、B 的活度系数, $r = r_A^2/r_B$; 总阳离子浓度 (mol L^{-1}), TN 。

2 结果与分析

利用本试验设置的系列平衡溶液和 Vanselow 和 Gapon 方程, 计算了各种土壤的 K_V 和 K_G 系数与相应的吸附相中 K 与 Ca 的摩尔比率, 其变化曲线如图 1。图 1 显示了五种土壤的 K_V 和 K_G 系数随着吸附相中 K 与 Ca 的比率增加表现出一致的降低趋势, 由此说明, 土壤对 K 的选择性吸附随吸附相中 K 的比率而改变, 此结果与 Shaviv^[3] 等人的研究结果相一致。五种土壤选择系数曲线形状的变化特征表明土壤在不同 K 饱和度时存在着不同的吸附 K 的电荷点位, 在 K 低比率时, 不同土壤对钾都表现出较高选择性, 但在 K 的高比率时, K_V 和 K_G 较小, 并且逐渐趋于常数。Knibbe 和 Thomas^[12] 对 K_G 选择性曲线形状的解释归于粘粒矿物对钾的吸附存在三种不同的吸附点位, 即楔形区域吸附, 边缘吸附和层表面吸附。许多学者认为在低 K 饱和度时, 高选择性 K 主要由于楔形区域电荷点位的吸附^[13, 14], 本研究进一步证明了这一研究结论。楔形区域电荷点位主要发生在水化云母或蛭石矿物上^[13, 15], 随着吸附相中 K 的比率的增加, 楔形区域特殊吸附点位被钾占据, 交换反应进一步发生在粘粒矿物晶格层面和边缘电荷点位, 而这些电荷点位对钾的选择性吸附大大减弱, 选择系数趋于稳定。

从图 2 可以看出, 在交换 K 量较低时, K_G 突然增加, 出现了较明显的高选择性吸附转折点, 我们用吸附转折点相应的交换 K 量来表示楔形区域电荷点位的相对量, 则黑土、土、水稻土、红壤和砖红壤的楔形区域电荷相对量分别为 35 1, 24 9, 19 6, 5 46, 4 88 mmol kg^{-1} , 黑土、土和水稻土楔形区域电荷相对量明显高于砖红壤和红壤, 这与三种土壤含有较多的风化云母和蛭石有关, 砖红壤和红壤只含少量蛭石或风化云母(表 1)。由于风化云母和蛭石是产生楔形区域的主要粘粒矿物, 所以云母和蛭石多少决定着楔形区域吸附交换性 K 量, 楔形区域电荷量的多少直接影响土壤中 K 的化学行为, 可以视为判断土壤保持或固定 K 能力强弱的参数。

比较 K-Ca 交换等温线与非选择性等温线(图 3), 所有的 K-Ca 交换等温线都处在非选择等温线之上, 对 Ca^{2+} 而言, 表明五种土壤对 K 都具有选择性吸附现象, 这种现象可以用离子的去水化作用和矿物的特殊构型来解释, K 离子的水化能 ($113.4 \text{ kJ mol}^{-1}$) 低于 Ca 离子的水化能 ($310.8 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[16], 所以 K 离子比 Ca 离子更易于被去水化, 去水化后较小半径的 K 离子更易被某些矿物楔形区域和晶层表面的晶穴所吸附, 从而提高钾离子的选择

(1) 尽管摩尔已成为国际标准单位, 但为了符合原始的 Gapon 方程定义, 此处仍然采用当量单位。

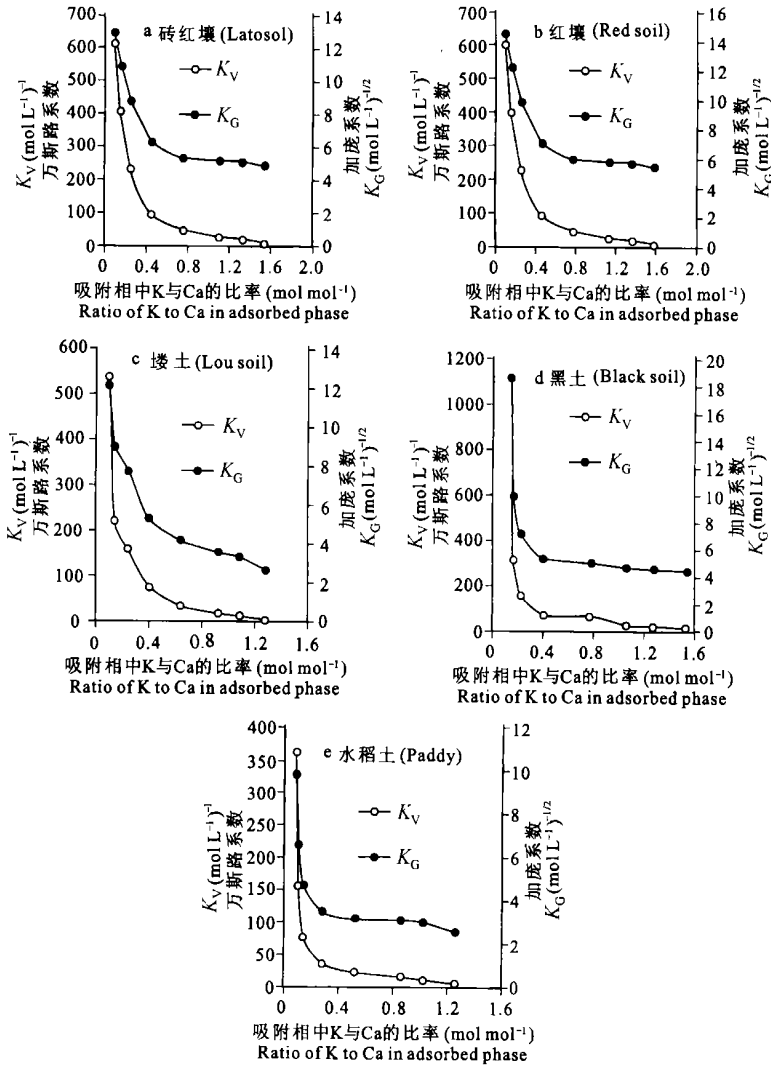


图 1 加庞系数和万斯路系数随吸附相中钾与钙的比率变化曲线
(a 砖红壤、b 红壤、c 土、d 黑土、e 水稻土)

Fig. 1 Changes of K_G and K_V selectivity coefficients with the ratio of K to Ca in adsorbed phase
(a Latosol, b Red soil, c Lou soil, d Black soil, e Paddy soil)

吸附性。

Shaviv^[3]等人在 K 高饱和度时,利用准常数 K_G 值来评价不同土壤对 K 的吸附特性,这时的 K_G 系数的大小反映了土壤粘粒矿物晶格层表面的电荷点位对 K 的选择吸附特征,在本实验中,对砖红壤、红壤、黑土、土和水稻土来说,当吸附相中 K 与 Ca 的摩尔比率分别超过 0.46, 0.44, 0.40, 0.22 和 0.15 时, K_G 系数突然降低到较低水平,其曲线趋于平缓(图 1),对曲线趋于平缓后的 K_G 值进行平均计算,发现五种土壤 K_G 值以下列顺序降低: 砖红壤(5.23) > 红壤(5.19) > 黑土(4.77) > 土(3.47) > 水稻土(2.91),这与 Carson

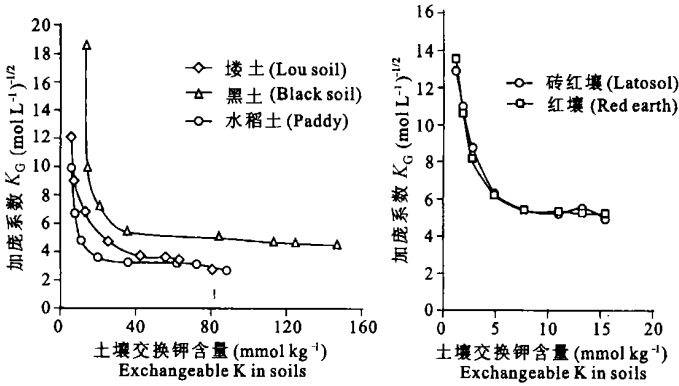


图 2 加庞系数与交换钾含量的关系

Fig. 2 K_G selectivity coefficients as a function of exchangeable K in soils

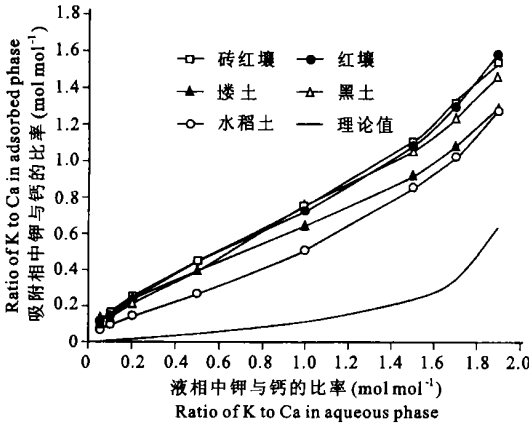


图 3 不同土壤钾的交换等温线与非选择性等温线的比较

Fig. 3 Comparison of K exchange isotherms with non-preferential isotherm in soils

and Dixon^[2] 研究的 20 种土壤的 K_G 范围相类似(2.2~6.8)。

从五种土壤粘粒矿物的 X-射线衍射分析看(表 1), 粘粒矿物晶层表面电荷的起源也许在 K 的选择性吸附方面起着重要作用, 在 壤土、黑土和水稻土中均含有蒙脱石粘粒矿物, Shainberg^[6] 等人对蛭石、蒙脱石等粘粒矿物研究表明蒙脱石对 K 较低的选择吸附是由于产生负电荷的同晶置换作用大多发生在八面体晶层中, 电荷距晶层表面距离较远, 这些点对 K 没有特殊选择吸收, 对 K 的吸附能就不是特别的高^[17]。而砖红壤和红壤主要含有高岭石粘粒矿物和少量蛭石, 负电荷主要产生于粘土矿物晶格的硅氧四面体晶层, 后者比前者对 K 离子具有较高的选择吸收特性, 所以在 K 较高浓度时, 土壤对 K 离子选择吸附在一定程度上取决于粘粒矿物类型中负电荷的不同起源。

对于砖红壤和红壤来说, 在钾高饱和度情况下, 土壤中交换 Al 离子和 Al 离子复合体存在也许是两种土壤对钾具有高选择性吸附的另一原因, 因为 Al 离子和 Al 离子的复合体更容易与 Ca 离子竞争吸附点位^[18], 从而减少 Ca 离子的有效吸附点位, 另外, $Al(OH)_x$

在粘粒矿物晶层之间起到 岛 的支撑作用,也可以提高 K 的选择吸附性^[13]。

参 考 文 献

- 1 Levy G J, Vander Watt H V H, Shainberg I. Potassium-calcium and sodium-calcium exchange on kaolinite and kaolinitic soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1988, 52: 1259~ 1264
- 2 Carson C D, Dixon J B. Potassium selectivity in certain montmorillonite soil clays. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1972, 36: 838 ~ 843
- 3 Shaviv A, Mattigod S V, Pratt P F. Potassium exchange in five southern California soils with high potassium fixation capacity. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1985, 49: 1128~ 1133
- 4 Spósito G, Hotzclaw K M, Juang C. Cation selectivity in sodium-calcium, sodium-magnesium and calcium-magnesium exchange on Wyoming bentonite at 298 K. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1983, 47: 917~ 921
- 5 Sparks D L, Liebhardt W C. Temperature effects on potassium exchange and selectivity in Delaware soils. *Soil Sci.*, 1982, 133: 10~ 17
- 6 Shainberg I, Alperovitch N I, Keren R. Charge density and Na-K-Ca exchange on smectites. *Clays and Clay Min.*, 1987, 35: 38~ 73
- 7 Hesse P R. A Textbook of Soil Chemical Analysis. London: Murry, J. Ltd., 1971
- 8 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析. 上海: 上海科学技术出版社, 1978
- 9 Whiting L D, Allardice W R. X-ray diffraction techniques. In: Arnold Klute *et al.* ed. *Methods of Soil Analysis. Part I. Physical and Mineralogical Methods.* Am. Soc. Agron., Soil Sci. Soc. Am., Madison, Wis. 1986, 331~ 362
- 10 Brown G. Tables for the determination of d in A from 2θ for the K α and K β radiations of copper, cobalt and iron. In: Brindley G W, Brown G. *ed.* *Crystal Structures of Clay Mineral and Their X-ray Identification.* Min. Soc., London. 1980
- 11 Gillman G P, Sumpter E A. Modification to the compulsive exchange method for measuring exchange characteristics of soils. *Aust. J. Soil Res.*, 1986, 24: 61~ 66
- 12 Knibble W G J, Thomas G W. Potassium-calcium coefficients in clay fractions of some vertisols. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1972, 36: 568~ 572
- 13 Sparks D L, Huang P M. Physical chemistry of soil potassium. In: Munson R E. *ed.* *Potassium in Agriculture.* Am. Soc. Agron., Crop Sci. Soc. Am., Soil Sci. Soc. Am., Madison, WI. 1985, 201~ 276
- 14 Jackson M L. Interlaying of expansible layer silicates in soils by chemical weathering. *Clays and Clay Min.*, 1963, 11: 29~ 46
- 15 Dolcater D L, Lotse E G, Syers J K. Cation exchange selectivity of some clay-sized minerals and materials. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1968, 32: 795~ 798
- 16 Shainberg I, Kemper W D. Hydration status of adsorbed cations. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1966, 30: 707~ 713
- 17 Bar A, Barin A, Chen Y. Adsorption and exchange of K in multi zonic soil systems as affected by mineralogy. In: International Potash Institute *ed.* *Methodology in Soil-K Research.* Bern, Switzerland, 1987, 155~ 170
- 18 Delvaux B, Dufey J E, Vielvoye L. Potassium exchange behavior in a weathering sequence of volcanic ash soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1989, 53: 1679~ 1684

SELECTIVITY OF POTASSIUM ADSORPTION BY SOILS

Hu Quan-cai Lu Chao-dong

(*Institute of Soil Science and Fertilizer, Shanxi Academy of Agricultural Science, Taiyuan 030031*)

J. K. Syers

(*Department of Agriculture and Environment, University of Newcastle upon Tyne, U. K.*)

Summary

Selectivity of K adsorption was studied using an approach of K-Ca exchange equilibrium on soils with a range of chemical and physical properties, including Latosol, Red soil, Lou soil, Black soil, and Paddy soil. The results indicated that the values of K_C and K_V varied with the ratios of K to Ca in adsorbed phase. The phases of curves suggested that sites differing in affinity for K existed on soil colloids. At low K saturation, the high selectivity for K can be attributed to wedge sites existing in the clay minerals. The number of wedge sites increased in the order of Black soil > Lou soil > Paddy soil > Red soil > Latosol. The number of sites was related to the occurrence of weathered mica and vermiculite. At high K saturation, the K_C increased in the order of Latosol > Red soil > Black soil > Lou soil > Paddy soil, which was greatly influenced by the origin of charges on colloids.

Key words K-Selectivity, K-Ca exchange equilibrium, Coefficient of Gapon, Coefficient of Vanselow