植物营养与肥料学报 1999,5(3):214～220
Plant Nutrition and Fertilizer Science

我国北方主要土壤吸附外源钾的动力学①

程明芳　金继运
(中国农业科学院土壤肥料研究所,北京 100081)

摘要　应用动力学的原理和自行研制的连续流动交换仪,研究了从我国北方12个主要土类采集的25个土壤样品对外源钾吸附过程的动力学。结果表明,开始时土壤对外源钾的吸附速率最大,随着时间的推移,吸附速率越来越低,至一定时间后吸附达到饱和。该吸附过程可以较好地用一级反应方程拟合。不同土壤的吸附动力学参数差异很大。吸附持续时间、总吸附量、最大吸附速率、平均吸附速率变幅分别为150～720min、138.7～2549.6mg·kg^{-1}、6.5～17.4mg·kg^{-1}·min^{-1}和0.92～3.54mg·kg^{-1}·min^{-1}。土壤对外源钾的吸附动力学参数与土壤粘粒含量、有机质含量及阳离子交换量之间有显著或极显著的相关性。土壤吸附钾的能力按取土地点自西向东呈明显增强的趋势。

关键词　土壤;外源钾;吸附;动力学

近年来,随着作物产量的不断提高及种植的多样化,北方土壤施钾增产的报道逐渐增多[1～5]。钾肥的施用效果受许多因素的影响,其中之一是土壤对钾的吸附固定能力。在农业实践中,钾素的固定是一个与合理施肥有关的重要问题。不同土壤施钾后,固定量可相差很大。固钾作用会大大降低钾肥的有效性,因此有人认为,施用的钾肥只有先满足固定需要以后才会发挥增产作用。钾的固定也有它的两重性,它可以减少钾的淋溶损失,固定了的钾在一定条件下还会再释放出来[6]。国际上以Sparks为主,在土壤对钾的吸附、解吸动力学方面进行了较多的研究,表明这两个过程是扩散控制过程,可以较好地用一级反应方程拟合[7]。薛泉宏等用连续流动交换法研究了陕西5种黄土性土壤吸附、解吸钾的动力学性质,表明一级反应方程和Elovich方程分别为描述K^+吸附、解吸反应的最优模型[8]。但有关我国北方大多数土壤对外源钾吸附的动力学过程尚未见报道。金继运等应用自行研制的连续流动交换仪研究了取自不同类型的19个土壤样品的钾素释放动力学及其供钾特征,表明不同土壤钾的释放差异很大,释放速率主要受交换位上钾离子饱和度的影响[9]。本研究采用连续流动吸附的方法,研究了我国北方主要土壤对外源钾吸附的动力学过程,获得了一系列土壤吸附外源钾的动力学参数,并揭示了这些参数间及其与土壤性质之间的内在联系和土壤吸附钾的能力上的地带性变化趋势,为我国北方地区钾肥的合理分配和施用提供了理论依据。

1　材料与方法

1.1　供试土壤来源及基本理化性质

从我国北方13个省(市、区)的12个主要土类中采集25个耕层(0～20cm)土样,其基本理化性质及矿

① 国家自然科学基金及加拿大钾磷研究所资助项目。本研究在农业部植物营养学重点开放实验室完成。
收稿日期:1998-05-20

物学性质见表 1。其中阳离子交换量(CEC)用草酸铵＋氯化铵交换法测定；粘土矿物组成用 X 射线衍射分析；土壤质地用吸管法；全钾用 HCl-$HClO_4$ 消煮提取，原子吸收分光光度计测定；其他性质均用国内常用的方法测定。

表 1　供试土壤的基本理化性质

Table 1　Basic physical and chemical properties of selected soils

土壤来源和类型 Soil source and type	有机质 O.M. (%)	pH	CEC (cmol/kg)	速效钾 Avail. K (mg/kg)	缓效钾 Slowly avail. K (mg/kg)	粘粒 Clay (%)	质地 Texture	主要粘土矿物[1] Predominant clay minerals
新疆昌吉灰漠土	1.81	8.8	15.45	223.5	809.0	20.4	砂质粘壤土	M, K, V, Q
新疆泽普田灌淤土	1.13	9.1	7.88	172.0	1805.5	13.3	砂质壤土	M, V, Ch, Q
青海乐都栗钙土	1.16	9.1	8.72	152.5	1700.0	13.7	砂质壤土	M, Ch, Q, K, V
青海农科院栗钙土	1.89	8.7	13.77	184.0	1486.0	21.0	粘壤土	M, Ch, Q, V
甘肃兰州灌淤土	1.92	8.7	14.30	187.5	1162.5	22.2	粘壤土	M, Mt, Ch, Q, V
宁夏宁川灌淤土	1.21	8.9	10.82	124.5	920.5	19.3	粘壤土	M, K, Q, Ch, V
陕西杨陵搂土	1.17	8.8	16.18	172.0	1238.0	26.7	壤质粘土	M, Ch, Q
山西临汾褐土	1.35	8.9	14.82	145.0	1050.0	16.3	粘壤土	M, Mt, Ch, Q
河北栾城褐土	1.29	9.0	13.77	97.0	910.5	18.7	砂质粘壤土	M, K, Q, Ch
河北辛集潮土	1.66	8.8	15.24	102.5	895.0	18.9	砂质粘壤土	V, M, Ch, Q, K
天津水高庄潮土	2.98	8.6	15.24	232.0	948.0	34.4	壤质粘土	Mt, M, Ch, Q
天津张窝潮土	2.11	8.9	5.57	168.5	1016.5	25.9	壤质粘土	M, Ch, V, K, Q
河南漯河潮土	1.79	8.2	15.66	122.5	1070.0	16.9	粘壤土	M, V, Mt, K, Q
河南洛阳褐土	1.44	8.7	15.55	135.5	1034.5	16.2	粘壤土	M, Mt, Ch, Q
河南驻马店砂姜黑土	1.34	7.1	22.60	121.0	576.5	29.6	壤质粘土	Mt, K, M, Q
山东淄博褐土	1.29	8.5	15.87	196.0	1191.5	15.9	粘壤土	V, M, K, Q
山东临沂棕壤	1.73	8.4	19.23	107.5	885.0	20.3	粘壤土	Mt, M, K, Q
辽宁农科院草甸土	1.67	6.2	14.61	87.5	767.5	15.3	砂质粘壤土	M, Q, K, V
辽宁法库棕壤	1.51	6.2	14.50	115.0	600.0	18.5	砂质粘壤土	M, K, Q, V
辽宁苏家屯水稻土	2.99	5.3	23.44	141.0	669.0	32.2	粉(砂)质粘土	M, K, Q, V
吉林刘房子黑土	2.22	6.7	21.60	138.5	779.0	24.9	粘壤土	V, M, K, Q
吉林陶家屯黑土	2.65	6.6	28.27	154.5	655.5	36.3	壤质粘土	M, Q, K, Mt
黑龙江红兴隆草甸土	3.51	6.5	28.48	298.5	999.0	43.6	壤质粘土	M, K, V, Q
黑龙江赵州黑钙土	3.74	8.5	24.28	210.0	757.5	23.7	砂质粘壤土	Mt, M, V, K, Q
黑龙江双城黑土	3.00	8.5	26.38	168.0	642.0	28.8	砂质壤土	Mt, M, Ch, Q

1) M—水云母，K—高岭石，V—蛭石，Mt—蒙脱石，Ch—绿泥石，Q—石英。

1.2　试验方法

采用自行研制的连续流动交换仪及微孔滤膜滤器进行本项研究。称取过 1mm 筛的风干土样 2.000 克，小心置于已备有微孔薄膜(孔径为 0.45μm、直径为 50mm)的滤膜滤器中，固定好后摇匀，使土壤成一均匀薄层。将滤膜滤器上端进液口与连续流动交换仪的下端出液口接通，在 25℃ 的温度下用含钾为 40mg/L 的 KCl 溶液匀速地(1 mL/min)连续流动通过土样，使溶液中的钾被土壤吸附。溶液经土壤吸附、滤膜过滤后到达滤膜滤器下端出液口，然后，在不同的时间段(0、2.5、5、10、20、30、40、50、60、90、120、150、180、210、240、270、300、330、360、390、420、480、540、600、660、720min)用 80mL 塑料瓶连续接收。随着吸附过程的进行，土壤中的钾吸附位点越来越少，其吸附速率也越来越低。当土壤被钾彻底吸附饱和时，滤液中的钾浓度等于进入土壤前的浓度，停止吸附过程。

滤液含钾量用原子吸收分光光度计测定，每个塑料瓶接收滤液前后分别称重。求得土壤对外源钾的

吸附持续时间、最大吸附速率、平均吸附速率、累计吸附量和总吸附量等吸附参数，评价不同土壤对外源钾的吸附特征和吸附能力。用动力学方程拟合不同土壤对钾的吸附过程。

2 结果与讨论

2.1 土壤对外源钾的吸附过程

土壤吸附钾的能力与其持钾供钾能力关系密切，对钾肥施入土壤后的去向及利用率影响很大。本研究表明，在连续流动交换过程中，开始时土壤对外源钾的吸附速率最大，总吸附量增长快，以后吸附速率越来越低，总吸附量增长缓慢，至一定时间后吸附达到饱和，总吸附量不再增加(图1)。这一结果与其他研究者的结果相一致[8]。这是因为开始时土壤含钾量较低，未被占据的吸附位点相对较多，因而吸附速率较高；随着时间的延长，土壤中未被占据的吸附位点越来越少，因而吸附速率也越来越低。当土壤中所有的吸附位点被钾占据时，吸附达到饱和，吸附速率降为零。

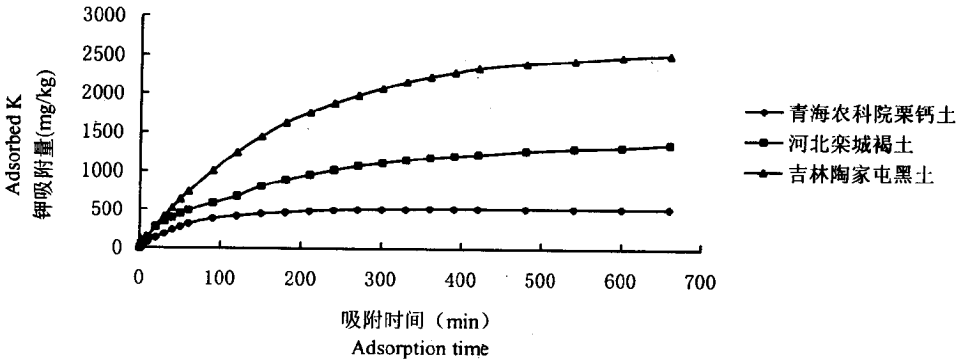

图1 三个土壤对外源钾的累计吸附量

Fig.1 Accumulative adsorption to applied K of three selected soils

2.2 吸附的动力学参数

不同土壤吸附外源钾至饱和所需的时间(吸附持续时间)、吸附速率、总吸附量差异很大(表2)。用含钾40mg/L的KCl溶液连续流动通过25个供试土壤，吸附持续时间变幅为150～720min，最长与最短相差4.8倍，以新疆泽普田灌淤土最短。最大吸附速率变幅为6.5～17.4mg·kg^{-1}·min^{-1}，最高与最低相差2.7倍，以青海乐都栗钙土最低，天津张窝潮土最高。平均吸附速率变幅为0.92～3.54mg·kg^{-1}·min^{-1}，最高与最低相差3.8倍，以新疆泽普田灌淤土最低，吉林陶家屯黑土最高。总吸附量变幅为138.7～2549.6mg·kg^{-1}·min^{-1}，最高与最低相差18.4倍，也以新疆泽普田灌淤土最低，吉林陶家屯黑土最高。说明这两个土壤对外源钾的吸附能力差异十分悬殊，这与土壤的理化性质有关。

在连续流动吸附过程中，大多数供试土壤对外源钾的吸附持续时间长，吸附能力强。有16个土壤的吸附持续时间达到或超过了660min，占全部供试土壤的64%；有17个土壤的总吸附量超过了1000mg/kg，占全部供试土壤的68%。土壤对外源钾的吸附动力学参数表

现出明显的地带性变化趋势。一般来说,取自西北的土壤吸附持续时间较短,总吸附量及吸附速率较低;取自华北的土壤上述吸附动力学参数居中;而取自东北的土壤吸附持续时间较长,总吸附量及吸附速率较高(表 2)。

表 2　供试土壤吸附外源钾的动力学参数

Table 2　Kinetics parameters of potassium adsorption in selected soils

土壤来源和类型 Soil source and type	吸附持续时间 Time lasted (min)	总吸附量 Total amount ($mg \cdot kg^{-1}$)	平均吸附速率 Average rate	最大吸附速率 Maximum rate
			$mg \cdot kg^{-1} \cdot min^{-1}$	
新疆昌吉灰漠土	720	991.0	1.38	11.8
新疆泽普田灌淤土	150	138.7	0.92	7.5
青海乐都栗钙土	300	287.8	0.96	6.5
青海农科院栗钙土	360	517.3	1.44	8.7
甘肃兰州灌淤土	390	627.3	1.61	11.1
宁夏宁川灌淤土	240	493.9	2.06	10.1
陕西杨陵塿土	660	1198.5	1.82	14.0
西北土壤平均	403	607.8	1.46	10.0
山西临汾褐土	360	740.4	2.06	9.1
河北栾城褐土	660	1359.7	2.06	14.5
河北辛集潮土	720	1317.5	1.83	10.8
天津水高庄潮土	660	1878.3	2.85	16.3
天津张窝潮土	720	1408.7	1.96	17.4
河南漯河潮土	540	1017.1	1.88	16.8
河南洛阳褐土	720	1360.0	1.89	12.7
河南驻马店砂姜黑土	720	1699.3	2.36	14.3
山东淄博褐土	720	1192.2	1.66	7.8
山东临沂棕壤	360	791.7	2.20	13.6
华北土壤平均	618	1276.5	2.07	13.4
辽宁农科院草甸土	420	1128.7	2.69	14.1
辽宁法库棕壤	660	1568.3	2.38	14.0
辽宁苏家屯水稻土	660	1589.8	2.41	16.0
吉林刘房子黑土	720	1565.7	2.17	16.8
吉林陶家屯黑土	720	2549.6	3.54	16.2
黑龙江红兴隆草甸土	720	2256.3	3.13	12.1
黑龙江赵州黑钙土	720	1905.8	2.65	15.0
黑龙江双城黑土	660	1981.5	3.00	16.0
东北土壤平均	660	1818.2	2.75	15.0

2.3　土壤对外源钾的吸附动力学参数与土壤性质之间的关系

土壤对外源钾的吸附动力学参数间是相互联系的(表 3)。一般来说,总吸附量高的土壤,不仅吸附持续时间长,吸附速率也高;平均吸附速率高的土壤,最大吸附速率也高。总吸附量与吸附持续时间、平均吸附速率、最大吸附速率之间的相关系数分别为 0.8215、0.8657、0.6938;最大吸附速率与吸附持续时间、平均吸附速率的相关系数分别为 0.5972 和

0.7042,均达到了极显著的水平。平均吸附速率与吸附持续时间的相关系数为0.4797,也达到了显著水平。

表3 土壤吸附外源钾动力学参数间及其与土壤性质的相关系数

Table 3 Correlation between potassium adsorption kinetics parameters and their relationship with some soil properties

项目 Item	总吸附量 Total amount adsorbed	吸附持续时间 Adsorption time lasted	平均吸附速率 Average adsorption rate	最大吸附速率 Maximum adsorption rate
总吸附量		0.8215**	0.8657**	0.6938**
平均吸附速率	0.8657**	0.4797*		0.7042**
最大吸附速率	0.6938**	0.5972**	0.7042**	
CEC	0.7658**	0.5132**	0.7535**	0.4324*
粘粒含量	0.7681**	0.5093**	0.7024**	0.5144**
有机质含量	0.6981**	0.4365**	0.6790**	0.5115**

* 表示相关系数达0.05显著水平; ** 表示相关系数达0.01显著水平。

土壤对外源钾的吸附能力和吸附特性受许多因素的综合影响,其中包括土壤理化性质、钾素状况和粘土矿物组成等。本研究结果表明,土壤的阳离子交换量(CEC)、粘粒含量、有机质含量与土壤对外源钾的总吸附量、吸附持续时间及吸附速率之间均有较好的相关性,相关系数达到了显著或极显著的水平(表3)。例如,总吸附量与CEC、粘粒含量和有机质含量之间的相关系数分别为0.7658、0.7681和0.6981,均达到了0.01的显著水平。在取自西北的土壤中,陕西杨陵楼土的CEC和粘粒含量最高,总吸附量最高,吸附时间较长,吸附速率也较高。新疆泽普田灌淤土在所有供试土壤中有机质含量、粘粒含量最低,CEC也只有7.88 cmol/kg,总吸附量和平均吸附速率最低,吸附持续时间最短(表2)。在取自华北的土壤中,天津水高庄潮土的有机质含量最高,粘粒含量也最高,而且粘粒中含有较多的蒙脱石,它的总吸附量及平均吸附速率也最高;河南驻马店砂姜黑土的CEC和粘粒含量较高,粘粒中含有较多的蒙脱石,在取自华北的土壤中总吸附量及平均吸附速率仅次于天津水高庄潮土而居第二位。辽宁苏家屯水稻土、吉林刘房子黑土、吉林陶家屯黑土、黑龙江红兴隆草甸土、黑龙江赵州黑钙土和黑龙江双城黑土的有机质含量、CEC和粘粒含量均较高,变幅分别为2.22%~3.74%、21.60~28.48 cmol/kg和23.7%~43.6%,总吸附量、吸附速率大,吸附持续时间长(660min以上)。这也是取自东北的土壤吸附外源钾的能力强的主要原因之一。

土壤对外源钾的吸附过程可以用一个一级反应方程来拟合:$\log(K_t/K_0)=K_a't$,式中K_0和K_t分别为开始时和时间t时可以被土壤胶体吸附的钾,K_a'为表观吸附速率常数(图2)。25个供试土壤吸附外源钾的一级反应方程的回归系数R值在0.9345~0.9987之间,均达到了极显著水平;K_a'在-1.5×10^{-3}~$-1.38\times10^{-2}min^{-1}$之间(表4)。说明土壤对外源钾的吸附过程是扩散控制过程。

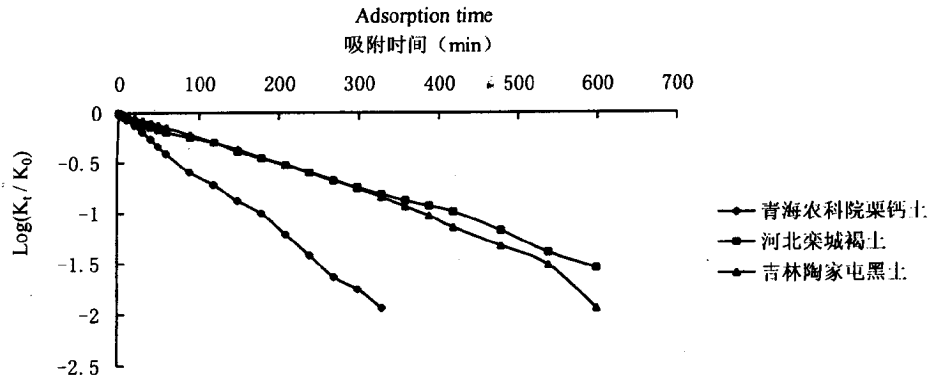

图 2　三个土壤吸附外源钾的单一一级反应

Fig.2　Single first order reaction of potassium adsorption in three selected soils

表 4　土壤吸附外源钾的一级反应回归方程

Table 4　First order reaction of potassium adsorption in selected soils

土壤来源和类型 Soil source and type	回归方程 regression equation	回归系数 R	K_a' ($\times 10^{-3}\cdot min^{-1}$)
新疆昌吉灰漠土	Y = -0.0022X	0.9612	-2.2
新疆泽普田灌淤土	Y = -0.0138X	0.9855	-13.8
青海乐都栗钙土	Y = -0.0054X	0.9839	-5.4
青海农科院栗钙土	Y = -0.0059X	0.9987	-5.9
甘肃兰州灌淤土	Y = -0.0053X	0.9974	-5.3
宁夏宁川灌淤土	Y = -0.0100X	0.9704	-10.0
陕西杨陵塿土	Y = -0.0024X	0.9784	-2.4
山西临汾褐土	Y = -0.0048X	0.9893	-4.8
河北栾城褐土	Y = -0.0025X	0.9974	-2.5
河北辛集潮土	Y = -0.0019X	0.9731	-1.9
天津水高庄潮土	Y = -0.0028X	0.9934	-2.8
天津张窝潮土	Y = -0.0029X	0.9918	-2.9
河南漯河潮土	Y = -0.0033X	0.9345	-3.3
河南洛阳褐土	Y = -0.0020X	0.9877	-2.0
河南驻马店砂姜黑土	Y = -0.0025X	0.9380	-2.5
山东淄博褐土	Y = -0.0015X	0.9877	-1.5
山东临沂棕壤	Y = -0.0063X	0.9647	-6.3
辽宁农科院草甸土	Y = -0.0055X	0.9659	-5.5
辽宁法库棕壤	Y = -0.0030X	0.9795	-3.0
辽宁苏家屯水稻土	Y = -0.0033X	0.9819	-3.3
吉林刘房子黑土	Y = -0.0027X	0.9944	-2.7
吉林陶家屯黑土	Y = -0.0026X	0.9952	-2.6
黑龙江红兴隆草甸土	Y = -0.0021X	0.9886	-2.1
黑龙江赵州黑钙土	Y = -0.0020X	0.9837	-2.0
黑龙江双城黑土	Y = -0.0030X	0.9422	-3.0

注：$Y = \log(K_t/K_0)$，$X = t$

参考文献

1 中国农业科学院土壤肥料研究所和加拿大钾磷研究所. 北方土壤钾素和钾肥效益. 北京: 中国农业科技出版社, 1994, 1～151.

2 左余宝, 李书田, 谢晓红, 林葆. 夏玉米施用钾肥的增产效果及氮、钾、锌配合施用技术. 土壤肥料, 1995, 2:27～31.

3 陈同斌, 陈世庆, 项月琴. 富钾土壤施钾效应研究. 植物营养与肥料学报, 1995, 1(3/4):79～83.

4 周艺敏, 景海春, 兰耀龙, 朱静华. 钾与其他元素配合施用对几种作物产量和品质的影响. 土壤肥料, 1995, 1:18～21.

5 侯雪坤, 程岩, 陈魁卿. 不同氮钾肥用量对黑龙江烤烟产量质量的影响. 土壤肥料, 1996, 4:22～25.

6 谢建昌. 土壤钾素研究的现状和展望. 土壤学进展, 1981, 1:1～16.

7 Jardine PM and Sparks DL. Potassium-calcium exchange in a multireactive soil system: I. Kinetics. Soil Sci. Soc. Am. J., 1984, 48:39～45.

8 薛泉宏, 尉庆丰, 李宝安, 赵翀. 黄土性土壤 K^+ 吸附、解吸动力学研究. 土壤学报, 1997, 34(2):113～122.

9 金继运, 高广领, 王泽良, 王莲池, 张乃凤. 不同土壤钾素释放动力学及其供钾特征的研究. 植物营养与肥料学报, 1994, 试刊第1期:39～48.

KINETICS OF POTASSIUM ADSORPTION IN SELECTED SOILS FROM NORTHERN CHINA

Cheng Mingfang Jin Jiyun

(*Soil and Fertilizer Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing* 100081)

Abstract The kinetics of potassium adsorption was studied, by using a self-developed continuous flow apparatus, for 25 soil samples from 12 soil types of northern China. The adsorption rate to applied potassium was highest in the beginning, and accumulative amount of potassium adsorbed increased rapidly. It became lower and lower as this process proceeded, and soil was completely saturated by potassium after a certain time. This adsorption process can be well simulated by one first order reaction. The adsorption parameters varied a lot among different soils. The period of adsorption lasted, total amount of potassium adsorbed, maximum and average rates of potassium adsorption ranged from 150 to 720min, 138.7～2549.6 $mg \cdot kg^{-1}$, 6.5～17.4 $mg \cdot kg^{-1} \cdot min^{-1}$ and 0.92～3.54 $mg \cdot kg^{-1} \cdot min^{-1}$, respectively. All these adsorption parameters are closely correlated with soil clay content, organic matter content and cation exchange capacity. There was a clear tendency that, by moving from west to east in terms of the location of the soil samples, the K adsorption power of the soils gradually increased.

Key words Soil; Potassium applied; Adsorption; Kinetics