

温度对潮土和褐土钾吸附动力学的的影响

龙怀玉¹, 李韵珠², 张维理¹, 蒋以超²

(¹ 中国农业科学院土壤肥料研究所, 北京 100081; ² 中国农业大学资源与环境学院, 北京 100094)

摘要: 研究了潮土、褐土在 3 种温度下吸附 K⁺ 的动力学。结果表明, 当 K⁺ 浓度恒定时, 在不同温度下一级动力学方程均是描述 K⁺ 吸附表现动力学过程的最优模型, 温度对其适宜性没有明显影响, Elovich 方程的适宜性随着温度的升高而变好, 幂函数方程和抛物线扩散方程的适宜性随着温度的升高而变差; 一级动力学的表现平衡吸附量 q_{∞} 随温度的升高而减小, 表现吸附速率常数 k_s 及其与 q_{∞} 的乘积随温度升高而增大; 温度对 K⁺ 浓度项的反应级数和吸附位的反应级数均没有明显影响, 皆为 1, 如果同时考虑浓度和吸附位, 潮土和褐土对 K⁺ 的吸附为二级反应动力学; 潮土、褐土吸附 K⁺ 的自由能变在 $-4\ 444.56 \sim -2\ 450.63\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间, 而且随着温度升高而增大; 潮土、褐土对 K⁺ 的吸附是放热过程和熵减过程, 其表现吸附活化能不随温度变化而变化, 但 $0.1\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ K⁺ 浓度下的表现吸附活化能是 $1.0\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ K⁺ 浓度下的 2.4~2.7 倍。不依赖 K⁺ 浓度的吸附活化能、解吸附活化能、焓变、熵变也不随温度变化而变化, 对于所试潮土、褐土, 吸附活化能分别为 $1\ 730.93$ 和 $3\ 260.81\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, 解吸附活化能分别为 $22\ 918.97$ 和 $18\ 088.91\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, 焓变分别为 $-21\ 188.04$ 和 $-14\ 828.10\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, 熵变分别为 -60 和 $-36\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

关键词: 温度; 吸附动力学; K⁺; 潮土; 褐土; 吸附热力学

K⁺ Adsorption Kinetics of Fluvo-Aquic and Cinnamon Soil Under Different Temperature

LONG Huai-yu¹, LI Yun-zhu², ZHANG Wei-li¹, JIANG Yi-chao²

(¹ Soil and Fertilizer Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081;

² College of Resources and Environmental Sciences, China Agricultural University, Beijing 100094)

Abstract: The K⁺ adsorption kinetics of Fluvo-aquic soil and Cinnamon soil under different temperature were studied. The results showed: 1) the first order equations were the most suitable for fitting the adsorption under various temperature, with temperature increasing, the suitability of Elovich equation increased, while those of power equation and parabolic diffusion equation decreased; 2) the apparent adsorption rate constant k_s and the product of k_s multiplied by the apparent equilibrium adsorption q_{∞} increased when temperature increased, while q_{∞} reduced; 3) temperature influenced hardly the reaction order, the order of concentration and adsorption site were always 1 respectively under various temperature; 4) the Gibbs free energy change ΔG of potassium adsorption increased with temperature increasing, while enthalpy change ΔH , entropy change ΔS and activation energy E_s were independent of temperature; 5) the sorption were spontaneous process with heat releasing and entropy dropping, Fluvo-aquic soil release more heat than Cinnamon soil.

Key words: Temperature; Adsorption kinetics; Potassium; Cinnamon soil; Fluvo-aquic soil; Thermodynamics

Sparks 等^[1]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 3 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^[2]。薛泉宏等^[3]用 $0.06\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl 作为代换液研究了中国北方广泛存在的黄土性土壤

收稿日期: 2003-12-15

基金项目: 国家自然科学基金“华北平原节水农业应用基础研究”(49391600) 和科技部社会公益性研究专项“数字土壤与农田质量预警”(2001DIA20024)

作者简介: 龙怀玉(1969-), 男, 湖南绥宁人, 苗族, 博士, 主要从事数字土壤与土壤质量、作物生态适宜性、养分能态量化等研究。Tel: 68918704; E-mail: hylong@caas.ac.cn

的钾吸附动力学。付明鑫等^[4]研究了新疆几种耕地土壤钾吸附与解吸特性动力学，王代长等^[5]研究了酸沉降下红壤中的钾吸附动力学。龙怀玉等^[6]研究了只经过去离子水淋洗的褐土和潮土的吸附动力学，着重考虑了外界 K^+ 浓度对动力学过程的影响，并且提出了4个不依赖于测定时外界 K^+ 浓度的动力学参数及其测定方法。其他学者也采用流动代换法研究了土壤钾的吸附或者释放动力学^[7~11]。但很少有文献报道温度对土壤吸附钾素动力学的影响^[12]。农作物生长季节的土壤温度一般在10~40℃之间，且时刻处于变化之中，为了使土壤钾的吸附动力学更加接近现实和便于在土壤-植物系统的钾素周转研究中应用，同时考虑到潮土和褐土是中国北方2个主要的土类，故将2种土壤只经过去离子水淋洗后，在不同温度条件下，运用流动代换法研究它们的吸附动力学特征。

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。潮土取自洪积扇缘，取样深度为0~10 cm，基本理化性状为：pH 7.8，交换性钾 73.15 mg·kg⁻¹，有机质 21.6 g·kg⁻¹，粘粒 162.0 g·kg⁻¹，阳离子代换量 12.10 cmol·kg⁻¹。褐土取自洪积扇中部，取样深度为0~24 cm，基本理化性状为：pH 7.9，交换性钾 82.06 mg·kg⁻¹，有机质 11.50 g·kg⁻¹，粘粒 203.2 g·kg⁻¹，阳离子代换量 12.11 cmol·kg⁻¹。土壤自然风干后过1 mm筛。

1.2 方法

溶液中 K^+ 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。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 cm³·min⁻¹的流速流经土柱，检验流出液中 K^+ 的浓度，直到检测不到 K^+ 为止。将土柱中多余水分抽干后，用KCl溶液自上而下以1 cm³·min⁻¹的流速流经土柱。在0~15、16~50和51~280 min的时间段内取样间隔分别为1、2.5和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⁻³)。置换液和土柱的温度用精度为0.1℃的超级恒温水浴器控制，

3个试验温度为15、25、35℃，2个 K^+ 浓度为：0.1、1.0 mmol·L⁻¹ KCl。到 k 时段时的累计吸附量 q_k (mmol·g⁻¹)与反应时间 t_k 可用(1)式计算。

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

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

式中 C_0 为流入液的浓度(mmol·L⁻¹)， C_i 为第 i 个时段流出液的浓度(mmol·L⁻¹)， V_i 为第 i 个时段流出液的体积(L)， W 为土样重(g)。

1.3 数据处理

已有研究^[6,14]表明，只经过去离子水淋洗的潮土和褐土的 K^+ 表观吸附动力学符合一级反应动力学方程，而抛物线扩散方程、幂函数方程和Elovich方程不适合描述此吸附过程。因此本文在讨论温度对动力学方程适宜性的基础上，重点讨论温度对一级反应动力学方程参数的影响。其表观平衡吸附量 q_∞ 和表观吸附速率常数 k_a 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，吸附速率根据龙怀玉等的方法确定^[13]。

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

式中： q 即为(1)式中的 q_k ， t 为(1)式中的 t_k ， q_∞ 为表观平衡吸附量。

2 结果与分析

2.1 温度对吸附曲线和吸附速率曲线的影响

从图1可看出温度对吸附曲线有一定的影响。在1.0 mmol·L⁻¹ K^+ 的潮土和0.1 mmol·L⁻¹ K^+ 的褐土上，在开始一段时间内，温度高的吸附曲线在温度低的吸附曲线之上，当吸附过程继续进行，这种秩序将反过来。在0.1 mmol·L⁻¹ K^+ 的潮土和1.0 mmol·L⁻¹ K^+ 的褐土上，温度的影响是逐渐显示出来的，即温度低的吸附曲线在温度高的吸附曲线之上。表1中的数据表明，在不同温度与浓度下，吸附量与吸附速率均表现为显著直线负相关，即可用一级反应动力学方程去描述潮土、褐土 K^+ 吸附过程。另外，图1也表明置换液中 K^+ 浓度对吸附曲线和吸附速率的影响和以往的研究结果^[6]相一致，置换液中 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。

2.2 温度对吸附动力学方程适用性的影响

经常用来描述土壤钾吸附解吸表观动力学的方

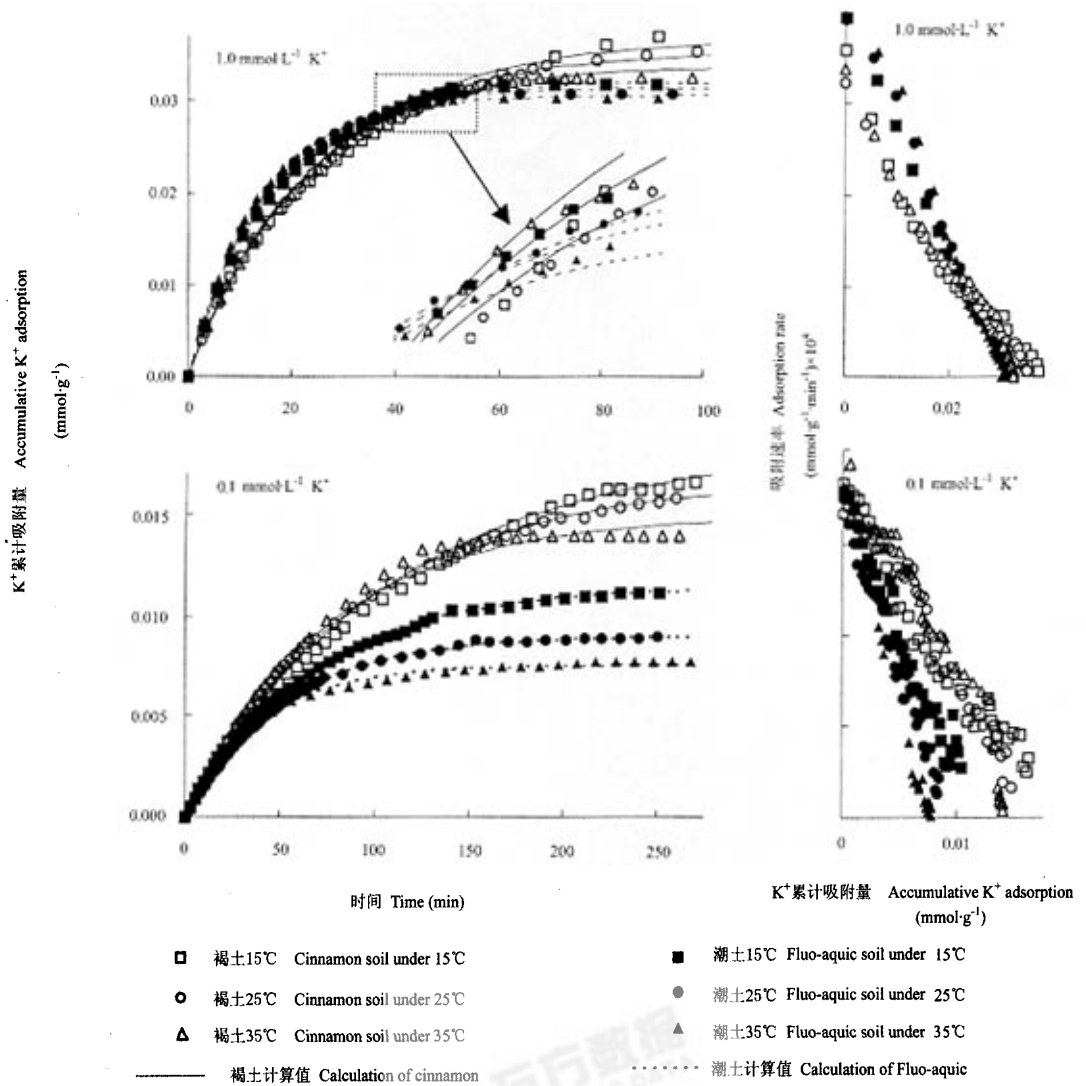


图1 不同温度条件下的吸附曲线和吸附速率
 Fig.1 The K⁺ adsorption curve and rate under various temperature

程主要有以下几种^[2, 4, 6, 15, 16]。

- 1、Elovich 方程 $q_t = a + b \ln(t)$
- 2、幂函数方程 $q_t = at^b$
- 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 表观速率常数, q_∞ 表观平衡吸附量。

表1表明,一级动力学拟合的SE随着温度的变化没有表现出一致的变化趋势,彼此之间的差异很小,其 R^2 亦如此。而Elovich方程拟合的SE随着

温度的升高而减小, R^2 随着温度的升高而增大;幂函数方程和抛物线扩散方程拟合的SE随着温度的升高而增大,其 R^2 随着温度的升高而减小。因此从对实验数据的拟合情况来看,温度对一级动力学方程描述褐土、潮土钾吸附动力学过程的适宜性没有明显影响,而Elovich方程的适宜性随着温度的升高而改善,幂函数方程和抛物线扩散方程的适宜性随着温度的升高而变差。

用去离子水淋洗土壤、置换液为 $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ K}^+$ 以及室温的条件下,一级动力学方程是描述本文所试土壤 K^+ 吸附动力学过程的最优模型,其次为抛

表1 不同温度下不同动力学方程拟合标准差(SE)和决定系数(R²)¹⁾

Table 1 The determination coefficients(R²) and the standard error(SE) fitted by various equations

	浓度 Concentration (mmol·L ⁻¹)	温度 Temperature (°C)	一级动力学方程		Elovich方程		幂函数方程		抛物线方程	
			First-order equation		Elovich equation		Power equation		Parabolic diffusion equation	
			SE × 10 ²	R ²	SE × 10 ²	R ²	SE × 10 ²	R ²	SE × 10 ²	R ²
潮土	0.1	15	0.99	0.9996	3.61	0.8164	3.10	0.9669	1.71	0.9907
Fluvo-aquic soil	0.1	25	0.77	0.9996	2.84	0.9139	2.78	0.9436	1.94	0.9764
	0.1	35	1.48	0.9976	2.27	0.9641	3.33	0.8939	2.80	0.9081
	1.0	15	1.87	0.9986	5.35	0.8785	6.59	0.7708	7.01	0.6359
	1.0	25	1.92	0.9986	5.52	0.8510	6.67	0.7403	7.08	0.5860
	1.0	35	1.63	0.9990	5.52	0.8343	6.29	0.7532	6.96	0.5633
	褐土	0.1	15	1.76	0.9981	4.30	0.8795	2.84	0.9879	1.91
Cinnamon soil	0.1	25	0.99	0.9996	4.20	0.8743	3.51	0.9661	2.24	0.9878
	0.1	35	1.90	0.9974	4.12	0.8840	3.79	0.9448	2.73	0.9738
	1.0	15	3.08	0.9926	4.65	0.9608	6.67	0.8743	6.58	0.8354
	1.0	25	2.17	0.9977	4.51	0.9415	6.77	0.8084	6.58	0.7361
	1.0	35	2.50	0.9939	4.79	0.9286	6.42	0.7973	6.20	0.7843
	全部平均 Average			1.75	0.9977	4.31	0.8939	4.90	0.8706	4.48
15°C平均										
Average of 15°C's			1.92	0.9972	4.48	0.8838	4.80	0.9000	4.30	0.8641
25°C平均										
Average of 25°C's			1.46	0.9989	4.27	0.8952	4.93	0.8646	4.46	0.8216
35°C平均										
Average of 35°C's			1.88	0.9970	4.17	0.9027	4.96	0.8473	4.67	0.8074

¹⁾ 表中的所有 R² 均达到了极显著水平, 每个 R² 参与计算的数据个数为 38~40 个
All R² in the table are significant, and the numbers for reckoning R² are 38-40

物线扩散方程, 而 Elovich 方程和幂函数方程不适合描述它们对 K⁺ 的吸附过程^[14]。从表 1 中的数据看来, 在本文各种条件下, 均以一级动力学方程拟合的 SE 为最小, 而其 R² 为最大; 幂函数方程拟合的 SE 在绝大部分条件下是最大的。因此, 本试验结果总体仍然支持上述结论, 但是抛物线扩散方程拟合的 SE 只有在 0.1 mmol·L⁻¹ K⁺ 的条件下才是次最小的, 而在 1.0 mmol·L⁻¹ K⁺ 的条件下, Elovich 方程

拟合的 SE 是次最小的。可见置换液中 K⁺ 浓度对抛物线扩散方程、Elovich 方程的适宜性具有一定的影响, 相对而言, 前者适合描述低浓度条件下的吸附过程, 而后者适合描述高浓度条件下的吸附过程。

2.3 温度对表观吸附速率常数 k_a 和表观平衡吸附量 q_∞ 的影响

从表 2 可看出, 在 2 种置换液 K⁺ 浓度下, 温度与 k_a 均表现为直线正相关。在 1.0 mmol·L⁻¹ K⁺

表2 不同温度与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 2 The linear regressive equations and the apparent parameters of the first order equations under different temperatures and 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 of K ⁺ (mmol·L ⁻¹)	温度 Temperature (°C)	斜率 Slope ×10 ²	截距 Intercept ×10 ⁴	决定系数 R ² Determination coefficient	表观速率常数 Apparent velocity coefficient k _a (min ⁻¹) × 10 ²	表观平衡吸附量 Apparent equilibrium adsorption q _∞ (mmol·g ⁻¹) × 10 ²
潮土	0.1	15	-1.5181	1.7497	0.9663	1.5181	1.1526
Fluvo-aquic soil	0.1	25	-1.8814	1.7104	0.9703	1.8814	0.9091
	0.1	35	-2.4274	1.8493	0.9901	2.4274	0.7618
	1.0	15	-6.0129	19.2299	0.9904	6.0129	3.1981
	1.0	25	-6.6395	20.8010	0.9940	6.6395	3.1329
	1.0	35	-7.1690	21.8624	0.9879	7.1690	3.0496
	褐土	0.1	15	-0.9356	1.7102	0.9488	0.9356
Cinnamon soil	0.1	25	-1.0955	1.8375	0.9718	1.0955	1.6773
	0.1	35	-1.3599	2.0368	0.9577	1.3599	1.4978
	1.0	15	-3.9452	14.4993	0.9451	3.9452	3.6752
	1.0	25	-4.2490	15.0099	0.9833	4.2490	3.5325
	1.0	35	-4.5987	15.5498	0.9762	4.5987	3.3813

下, 温度每升高 10℃, 潮土的 k_a 增加 7.7%~9.9%, 褐土的 k_a 增加 7.4%~7.9%。在 0.1 mmol·L⁻¹ K⁺ 下, 温度每升高 10℃, 潮土的 k_a 增加 21.3%~25.3%, 褐土的 k_a 增加 15.7%~21.5%。这些数据也表明温度对 k_a 的相对影响在低浓度下更加明显。从表 2 中也可看出, 在 2 种置换液浓度下, 潮土的表现吸附速率常数明显地大于褐土的。

褐土、潮土 K⁺ 表现平衡吸附量 q_{∞} 随温度的增大而减小, 在 1.0 mmol·L⁻¹ K⁺ 下, 温度每升高 10℃, 潮土的 q_{∞} 减小 2.1%~2.7%, 褐土的 q_{∞} 减小 4.0%~4.4%。在 0.1 mmol·L⁻¹ K⁺ 下, 温度每升高 10℃, 潮土的 q_{∞} 减小 17.6%~23.6%, 褐土的 q_{∞} 减小 8.6%~11.3%。这也表明温度对 q_{∞} 的相对影响在低浓度下更加明显。在 2 种置换液浓度下, 褐土的表现平衡吸附量明显地大于潮土的。

2.4 温度对表现平衡吸附量与表现吸附速率常数乘积 ($q_{\infty} \cdot k_a$) 的影响

从方程(2)可知: $q_{\infty} \cdot k_a$ 即为表 2 中的截距项。 $q_{\infty} \cdot k_a$ 是一个非常重要的中间参数, 对于更深入研究吸附过程的本质有关键作用^[6]。表 2 中的数据表明, 2 种浓度下的褐土和 1.0 mmol·L⁻¹ K⁺ 下的潮土, $q_{\infty} \cdot k_a$ 在 15~25℃ 之间的增量和 25~35℃ 之间的增量相差不大, $q_{\infty} \cdot k_a$ 与温度之间呈现出线性增加关系。0.1 mmol·L⁻¹ K⁺ 的潮土, 25℃ 的 $q_{\infty} \cdot k_a$ 要比 15℃ 的小, 但相差不大, 而 35℃ 的 $q_{\infty} \cdot k_a$ 很明显地大于 25℃ 的和 15℃ 的, 因此总体也表现出 $q_{\infty} \cdot k_a$ 随温度的增大而增大的趋势。

2.5 温度对动力学参数 n 、 k_1 、 k_2 、 q_{max} 的影响

龙怀玉等^[6]的试验结果表明表现一级动力学参数与置换液中的 K⁺ 浓度密切相关, 并且结合 Sparks 等的研究, 提出了不依赖于置换液浓度条件的动力学参数 n 、 k_1 、 k_2 、 q_{max} , 其分别为: 置换液中 K⁺ 浓度项的反应级数、吸附速率常数、解吸速率常数和土壤钾吸附位对 K⁺ 的最大吸附量, 它们与表

观动力学参数 q_{∞} 、 k_a 的关系可以用(3)式表示:

$$k_1 C^n + k_2 = k_a \tag{3.1}$$

$$q_{max} k_1 C^n = q_{\infty} \cdot k_a \tag{3.2}$$

根据(3)式, 只要测定了两种浓度条件的表现动力学参数和 $q_{\infty} \cdot k_a$ 便可以计算出以上 4 个参数。据此, 求算了不同温度条件下的 n 、 k_1 、 k_2 、 q_{max} 。从表 3 可知, 不同条件下的 n 均接近于 1, 在物理化学中的动力学反应级数一般为整数, 因此可以认为置换液浓度项的反应级数的理论值为 1, 而且温度对其没有明显影响。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^[2~9, 12, 14], 在本试验条件下的褐土、潮土对 K⁺ 的表现吸附仍然符合一级动力学方程, 即在吸附过程中钾吸附位项的反应级数也是 1, 而且温度对之没有明显影响。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的作用, 在所试温度范围内, 潮土和褐土对 K⁺ 的吸附过程应该为二级反应动力学。

潮土的 q_{max} 随温度升高而明显地表现出增加趋势, 温度每升高 10℃, q_{max} 就增加 3%~5%。褐土 15℃ 的 q_{max} 比 25℃ 的仅大 1.7%, 而 25℃ 的和 35℃ 的几乎相等, 因此可以认为褐土的 q_{max} 随温度的变化没有表现出明确的变化趋势。温度对 q_{max} 的影响在两种土壤上有所不同, 这很可能是由于两种土壤的粘粒含量和有机质含量的差异造成的, 只经过去离子水淋洗的土壤的钾吸附位主要位于粘粒上^[6], 有机质和土壤粘粒结合在一起时会减少钾吸附位的数量^[6]。当温度升高时, 有机质和土壤粘粒的结合会部分解开, 使得有机质对钾吸附位的负面影响减少。本文中的潮土的有机质是褐土的 1.9 倍, 因此它的 q_{max} 受温度的影响要比褐土受温度的影响明显。除了潮土 35℃ 的 k_1 与 25℃ 的 k_1 几乎相等外, 总体而言, k_1 、 k_2 随温度的升高而增大, 在 15~35℃ 范围内, k_1 、 k_2 与温度呈正相关。

表 3 动力学参数 n 、 k_1 、 k_2 、 q_{max} 及吸附自由能变 ΔG 、熵变 ΔS

Table 3 The kinetics parameters n , k_1 , k_2 , q_{max} and the free energy change ΔG , entropy change ΔS

土壤 Soil	温度 Temperature (℃)	n	k_1 $\times 10^2$	k_2 $\times 10^2$	q_{max} $\times 10^2$ (mmol·g ⁻¹)	平衡常数 K Equilibrium constant	自由能变 ΔG Free energy change (J·mol ⁻¹)	熵变 ΔS Entropy change (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
潮土	15	1.041	4.945	1.068	3.889	4.629	-3669.25	-60.83
Fluvo-aquic soil	25	1.085	5.184	1.455	4.012	3.563	-3147.93	-60.54
	35	1.073	5.180	1.989	4.221	2.604	-2450.63	-60.84
褐土	15	0.928	3.412	0.533	4.249	6.399	-4444.56	-36.05
Cinnamon soil	25	0.912	3.593	0.656	4.177	5.481	-4215.28	-35.61
	35	0.883	3.727	0.872	4.172	4.275	-3720.41	-36.06

3 讨论

吸附动力学的平衡常数 $K(K = \frac{k_1}{k_2})$ [12] 和吸附过程中的自由能变 $\Delta G(\Delta G = -RT \ln(K))$ 是研究土壤吸附过程热力学特征的重要参数, 如表 3 所示, 在所试温度条件下, 潮土、褐土吸附 K^+ 的 ΔG 均为负值, 而且随着温度的升高而增大。由于试验是在恒温、等压下进行的, 负的 ΔG 说明潮土、褐土对 K^+ 的吸附是一个自发过程, 温度越低 K^+ 吸附越容易自发进行。

热力学中的 Arrhenius 定律的导数形式为:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (4)$$

E 为阿氏活化能, k 为反应的速度常数, R 为理想气体常数, T 为开氏温度。

根据以上 Arrhenius 指数定律, 对于一个可逆反应, 有以下方程:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (5)$$

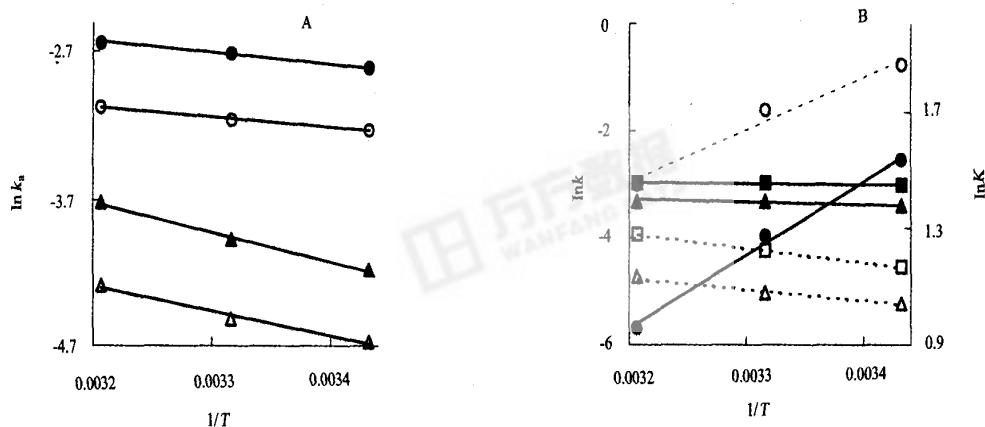
K 为平衡常数, ΔH 为吸附过程中的焓变。

求算 E 和 ΔH 的一种基本工具是绘制 Arrhenius 图, 即 $\ln k$ 与 $1/T$ 之间的关系图。从图 2 可看出, 表现速率常数 k_a 以及 k_1 、 k_2 、 K 的自然对数与 $1/T$

之间关系基本呈现为直线关系, 说明在 $15 \sim 35^\circ\text{C}$ 范围内所试土壤的钾素吸附表观活化能 E_a 、不依赖置换液 K^+ 浓度的吸附活化能 E_1 、解吸附活化能 E_2 以及焓变 ΔH 不随温度的变化而变化, 据此和 (4)、(5) 式, 计算了它们的具体数值, 如表 3。从中可看出 E_1 小于 E_2 , ΔH 为负数, 因此所试潮土和褐土吸附 K^+ 的过程为一个放热过程, 而且相同质量的土壤吸附相同质量的 K^+ , 潮土放出的热量要大于褐土放出的热量。表 3 中的数据同时表明, 浓度对 E_a 有着显著的影响, $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} K^+$ 浓度下的 E_a 是 $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} K^+$ 浓度下的 2.4~2.7 倍。

在热力学中有一个 Gibbs-Helmholtz 公式, 即 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ 。根据此公式和已经得到的 ΔG 和 ΔH 计算得到 ΔS (在表 3 中), 结果表明 ΔS 基本上不随温度的变化而变化, 潮土大约为 $-60 \text{ J}\cdot\text{k}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, 褐土大约为 $-36 \text{ J}\cdot\text{k}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, 负的熵值说明钾素吸附是一个熵减少的过程。如果 ΔH 不随温度变化而变化的结论在其它温度范围仍然成立, 那么可以计算出: 当温度升高到 80°C (潮土) 或者升高到 138°C (褐土), 而且保持气压不变时, 土壤对 K^+ 的吸附不再是一个自发过程。

Sparks 等 [12] 运用流动代换法研究了 2 种土壤在钙饱和体系中的热力学参数, 发现 ΔG 在 $-5.41 \sim$



A. k_a 的 Arrhenius 图 Arrhenius plot of k_a
 ○ 褐土 $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} K^+$ Cinnamon soil $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} K^+$ ● 潮土 $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} K^+$ Fluvo-Aquis soil $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$
 ▲ 褐土 $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} K^+$ Cinnamon soil $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} K^+$ ▲ 潮土 $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} K^+$ Fluvo-Aquis soil $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$
 B. k_1 、 k_2 、 K 的 Arrhenius 图 Arrhenius plot of K_1 , K_2 and K
 □ 褐土 k_1 k_1 of Cinnamon soil ■ 潮土 k_1 k_1 of Fluvo-Aquis soil
 ▲ 褐土 k_2 k_2 of Cinnamon soil ▲ 潮土 k_2 k_2 of Fluvo-Aquis soil
 ○ 褐土 K K of Cinnamon soil ● 潮土 K K of Fluvo-Aquis soil

图 2 表现速率常数 k_a 以及 k_1 、 k_2 、 K 的 Arrhenius 图

Fig. 2 The Arrhenius plotting of apparent rate constant, k_1 , k_2 and K

表4 活化能与焓变

Table 4 The activation energy and enthalpy change ΔH

土壤 Soil	不依赖置换液浓度的热力学参数 Non-temperature-effected parameters			表观活化能 E_a Apparent activation (J·mol ⁻¹)	
	吸附活化能 E_1 Activation energy of adsorption (J·mol ⁻¹)	解吸附活化能 E_2 Activation energy of desorption (J·mol ⁻¹)	焓变 ΔH Enthalpy change (J·mol ⁻¹)	0.1 mmol·L ⁻¹ K ⁺	1.0 mmol·L ⁻¹ K ⁺
	潮土 Fluvo-aquic soil	1 730.93	22 918.97	-21 188.04	17 284.45
褐土 Cinnamon soil	3 260.81	18 088.91	-14 828.10	13 760.21	5 647.73

4.83 J·mol⁻¹之间, ΔH 在-1.42~-7.07 J·mol⁻¹之间, ΔS 在-2.43~-6.02 J·mol⁻¹之间, 这些数据和本文测得的 ΔG 、 ΔH 、 ΔS 相差较大, 这除了有土壤性质差别的原因外, 很可能与试验方法的不同也有一定的关系。在 Sparks 等的研究中, 吸附速率常数和解吸附速率常数分别用钙饱和土壤和钾饱和土壤分开进行, 而表观动力学参数与置换液中 K⁺浓度密切相关^[6], Sparks等只测定了一种浓度条件下的吸附动力学参数。在本文中的土壤只经过去离子水的淋洗, 吸附速率常数和解吸附速率常数同步取得^[6], 而且理论上它们不受试验时的置换液 K⁺浓度的影响。Teist 等运用 Argersinger 平衡法测得一些英国土壤的 ΔG 在 25℃时在-7 406~-14 310 J·mol⁻¹之间, 而在 50℃时在-5 188~-12 594 J·mol⁻¹之间。这些数据和本文测试数据相差不大, 而且 ΔG 也随温度的升高而增大, 这也许与采用的方法有一定的关系。尽管 Argersinger 平衡法是一种费时费力、目前很少有人采用的方法, 但其所取得的平衡常数不依赖于外界 K⁺浓度, 这一点上和本文中 k_1 、 k_2 、 K 的相一致。

4 结论

4.1 K⁺浓度恒定时, 一级动力学方程是描述褐土、潮土 K⁺表观吸附动力学过程的最优模型, 温度对其适宜性没有明显影响, 而 Elovich 方程的适宜性随着温度的升高而变好, 幂函数方程和抛物线扩散方程的适宜性随着温度的升高而变差。

4.2 表观一级动力学吸附速率常数 k_a 随温度的增大而增大, 潮土的 k_a 明显地大于褐土的。表观平衡吸附量 q_{∞} 随温度的增大而减小, 褐土的 q_{∞} 明显地大于潮土的。 $q_{\infty} \cdot k_a$ 也表现出随温度的增大而增大的趋势。

4.3 温度对 K⁺浓度项的反应级数没有明显影响, 皆为 1, 在所试 15~35℃的温度范围内, 潮土和褐土万方数据

土对 K⁺的吸附过程为二级反应动力学。

4.4 潮土、褐土吸附 K⁺的自由能变 ΔG 在-4 444.56~-2450.63 J·mol⁻¹之间, 而且随着温度的升高而增大。潮土、褐土对 K⁺的吸附是一个自发过程, 温度越低 K⁺吸附越容易自发进行。

4.5 在所试 15~35℃的温度范围之内, 潮土、褐土吸附 K⁺的表观吸附活化能 E_a 不随温度的变化而变化, 但 K⁺浓度对其有着显著的影响, 0.1 mmol·L⁻¹ K⁺浓度下的 E_a 是 1.0 mmol·L⁻¹ K⁺浓度下的 2.4~2.7 倍。

4.6 所试潮土和褐土对不依赖于浓度的吸附活化能 E_1 、解吸附活化能 E_2 、焓变 ΔH 、熵变 ΔS 基本上不随温度的变化而变化, 吸附活化能分别为 1 730.93 和 3 260.81 J·mol⁻¹, 解吸附活化能分别为 22 918.97 和 18 088.91 J·mol⁻¹, 焓变 ΔH 分别为-21 188.04 和 -14828.10 J·mol⁻¹, 熵变 ΔS 分别为-60 和 -36 J·k⁻¹·mol⁻¹。潮土、褐土对 K⁺的吸附是放热过程和熵减过程, 潮土放出的热量要大于褐土放出的热量。

References

- [1] Sparks D L, Zelazny L W, Martens D C. Kinetics of potassium desorption in soil using miscible displacement. *Soil Science Society of America Journal*, 1980, 44: 1 205-1 208.
- [2] Sparks D L, Jardine P M. Comparison of kinetic equations to describe K-Ca exchange in pure and in mixed systems. *Soil Science*, 1984, 138: 115-122.
- [3] 薛泉宏, 尉庆丰, 李宝安, 赵 琳等. 黄土性土壤 K⁺吸附、解吸动力学研究. *土壤学报*, 1997, 34(2): 113-122.
Xue Q H, Wei Q F, Li B A, Zhao C. Study on K⁺ adsorbing-desorbing kinetics of Loessial soil. *Acta Pedologica Sinica*, 1997, 34(2): 113-122. (in Chinese)
- [4] 付明鑫, 刘 骅, 张小玲. 新疆几种耕地土壤钾吸附与解吸特性研究. *西北农业学报*, 2001, 10(3): 45-50.
Fu M X, Liu H, Zhang X L. The research on the adsorption and desorption kinetics characteristics of potash in some cropland soils of Xinjiang. *Acta Agriculturae Boreali-occidentalis Sinica*, 2001, 10 (3): 45-50. (in Chinese)
- [5] 王代长, 蒋 新, 卞永荣, 郎印海, 王 芳, 贺纪正. 酸沉降下红壤对 K⁺吸附特征及反应动力学. *中国环境科学*, 2003, 23(2): 171-175.
Wang D Z, Jiang X, Bian Y R, Lang Y H, Wang F, He J Z. K⁺

- adsorption characteristics and reaction kinetics in red soil under acid deposition. *China Environmental Science*, 2003, 23(2):171-175. (in Chinese)
- [6] 龙怀玉, 李韵珠, 蒋以超. K⁺ 浓度对潮土和褐土钾吸附动力学的影响. *土壤学报*, 2001, 38(2):226-234.
Long H Y, Li Y Z, Jiang Y C. K⁺ adsorption kinetics of fluvo-aquic and cinnamon soil under different K⁺ concentrations. *Acta Pedologica Sinica*, 2001, 38(2):227-234. (in Chinese)
- [7] Sparks D L, Recheigl J E. Comparison of batch and miscible displacement techniques to describe potassium adsorption kinetics in Delaware soils. *Soil Science Society of America Journal*, 1982, 46:875-877.
- [8] Jardine P M, Sparks D L. Potassium-calcium exchange in a multi-reactive soil system: I. Kinetics. *Soil Science Society of America Journal*, 1984, 47:39-45.
- [9] 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.
- [10] 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. *植物营养与土壤肥料学报*, 1994, 试刊(1):39-48.
Jin J Y, Gao G L, Wang Z L, Wang L C, Zhang N F. Kinetic of native potassium release and potassium supplying characteristics in selected soils. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 1994, 1:39-48. (in Chinese)
- [11] 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.
Cheng M F, Jin J Y, Huang S W. Release rates of non-exchangeable potassium in selected soils from northern China. *Acta Pedologica Sinica*, 1999, 36(2):218-224. (in Chinese)
- [12] Sparks D L, Jardine P M. Thermodynamics of potassium exchange in soil using a kinetics approach. *Soil Science Society of America Journal*, 1981, 45:1094-1099.
- [13] 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.
Long H Y, Li Y Z, Jiang Y C. A numerical differential method for solving the parameters in soil kinetic study with displacement technic. *Journal of China Agricultural University*, 2000, 5(1):88-92. (in Chinese)
- [14] 龙怀玉, 蒋以超, 李韵珠. 潮土和褐土钾 K⁺ 吸附动力学研究. *土壤学报*, 2000, 37(1):563-568.
Long H Y, Jiang Y C, Li Y Z. Study on K⁺ adsorption kinetics of Fluvo-aquic and Cinnamon soil. *Acta Pedologica Sinica*, 2000, 37(1):563-568. (in Chinese)
- [15] Sparks D L, Zelazny L W, Martens D C. Kinetics of potassium exchange in a paleudult from the coastal plain of Virginia. *Soil Science Society of America Journal*, 1980, 44:37-40.
- [16] 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, 30(增刊):38-43.
Jiang Y C, Li G F. Comparison among some kinetic models for metal ion adsorption in soil. *Acta Pedologica Sinica*, 1993, 30(Suppl.):38-43. (in Chinese)

(责任编辑 李云霞)