

土壤中含钾矿物的研究

II. 湖南省一些土壤的含钾矿物含量 及其与缓效钾的关系*

罗家贤 蒋梅茵

(中国科学院南京土壤研究所)

土壤中的含钾矿物是土壤的主要自然钾源。土壤矿物中交换性钾是作物直接可利用的钾素形态,但这部份钾在土壤中数量有限,往往反映不出土壤中钾的真正供给力。土壤中矿物全钾含量也不能反映其真正的供给力,有很多土壤全钾含量并不低,而钾素的供给力却不足,所以不少研究者对缓效性钾给予很大的重视。所谓缓效性钾是指用 1N HNO₃ 提取出的钾,这种钾与作物实际吸取的钾有密切的关系^[3,6]。

为了阐明土壤含钾矿物与缓效性钾的关系,本文用湖南省九个土壤样本作了研究。

一、供试样本和方法

土样采自湖南省的汉寿、邵阳、湘潭、湘乡,涟源和衡阳等县。湘 1、9 和 35 代表受涟水和沅江支流冲积物影响的母质所发育的土壤,湘 46 是湘江冲积物发育的土壤,湘 41 代表第四纪红色粘土发育的水稻土,湘 47 属丘陵红壤,湘 25 是受石灰岩影响的土壤,湘 20 是代表洞庭湖湖积物在一年前新垦的土壤,湘 32 是属紫色砂页岩发育的土壤。所有这些样本都采自耕层(0—20 厘米),据当地反映,除紫色砂页岩和湖积物发育的土壤外,其余土壤都对作物反应出不同程度的缺钾症状。

土壤样本用稀盐酸脱钙,继用过氧化氢氧化有机质,最后用 2% 碳酸钠煮沸并加搅拌分散,用沉降法提取各粒级。土壤全钾是先用 HF-HClO₄ 消化试样,后用火焰光度计测定;交换性钾是用 1N 中性醋酸铵提取;缓效性钾是用 1N HNO₃ 煮沸 10 分钟提取,并用火焰光度计测定^[8,7]; < 2 微米部份的粘土矿物组成是用镁离子饱和的试样经甘油水溶液扩展,制成薄片,在 Philips X 射线衍射仪上以 CuK α 辐射进行分析;土壤的阳离子交换量用 EDTA-铵盐快速法测定^[1]。

二、分析结果和初步讨论

(一) 试样的一般性质

从表 1 可看出,粘粒(<2 微米)含量一般都很高,紫色砂页岩发育的大眼泥中粘粒高

* 本工作得到许冀泉同志的指导,谨表谢意。

表1 供试土壤的一般性质
Table 1 Characteristics of investigated soils

样品号 No. of sample	母质 Parent material	土名 Soil name	采集地点 Locality	颗粒组成(粒径: μ) (%) Particle composition					全钾 (K ₂ O%) Total K	交换性钾* (毫克/100克土) Exchangeable K (mg/100g soil)	阳离子交换量 (毫克当量/100克土) CEC (meq/100g soil)	pH
				<2	2-10	10-50	50-100	>100				
湘1 Xiang 1	河流冲积物 Alluvial deposits	黄泥田	汉寿 Hanshou	36.2	24.3	39.1	0.1	0.3	2.10	6.2	10.9	5.2
湘9 Xiang 9	河流冲积物 Alluvial deposits	黄泥夹田	汉寿 Hanshou	20.8	24.4	44.2	3.2	7.4	1.75	5.2	6.7	5.2
湘20 Xiang 20	湖积物 Lacustrine deposits	沙质壤土	汉寿 Hanshou	29.9	19.8	45.2	4.3	0.7	2.68	15.6	10.9	7.6
湘25 Xiang 25	石灰岩风化物 Weathering product from limestone	黄夹泥	邵阳 Shaoyang	34.6	26.7	35.3	0.8	2.6	1.54	7.3	11.8	7.6
湘32 Xiang 32	紫色砂页岩 Purple shale	大眼泥	衡阳 Hengyang	63.3	18.7	16.8	0.8	0.4	3.66	22.2	25.1	8.4
湘35 Xiang 35	河流冲积物 Alluvial deposits	砂泥土	涟源 Lianyuan	38.5	21.5	31.6	2.0	6.4	1.56	5.8	12.4	5.7
湘41 Xiang 41	第四纪红色粘土 Quaternary red clay	青夹泥田	湘乡 Xiangxiang	33.5	17.6	28.0	2.1	18.7	1.50	7.0	12.7	6.9
湘46 Xiang 46	河流冲积物 Alluvial deposits	黄夹泥	湘潭 Xiangtan	41.3	20.7	30.7	2.6	4.8	1.46	10.9	12.2	6.8
湘47 Xiang 47	砂页岩 Sand shale	丘陵红壤	湘潭 Xiangtan	31.1	19.8	37.8	6.1	5.3	1.9	6.8	12.5	6.2

* 我所土壤—植物营养化学室钾组测定

达 63.3%, 其它土壤(湘 9 除外)的粘粒含量也在 30% 以上。而受湖积物(湘 20)和河流冲积物(湘 9)影响的 2—50 微米粒级含量较多。

这些土壤的全钾含量较高, 紫色砂页岩发育的土壤(湘 32)达 3.7%, 湖积物发育的为 2.7%, 受河流冲积物影响的土壤在 1.5—1.8% 之间。交换性钾含量也以紫色砂页岩和湖积物发育的土壤较高, 其它土壤都较低, 在 11 毫克/100 克土以下, 而大部份在 6—7 毫克/100 克土之间。阳离子交换量与粘粒的含量多少和粘土矿物的组成有关, 含蒙脱石多的紫色砂页岩发育的土壤(湘 32), 其交换量高(25.1 毫克当量/100 克土), 质地轻而且含高岭石的河流冲积物(湘 9)交换量最低(6.7 毫克当量/100 克土), 其他样本的阳离子交换量相差不远, 在 12 毫克当量/100 克土左右。

除紫色砂页岩发育的土壤和湘 20、25 样本的 pH 值偏碱性外, 其余都是中性—强酸性反应。

(二) X 射线分析和含钾矿物含量

<2 微米部份的 X 射线衍射峰(图 1)表明, 这些样本都含云母和水云母(10 Å), 紫色砂页岩发育的土壤(湘 32)、湖积物(湘 20)和韶山山谷中的丘陵红壤(湘 47)有很强的 10 Å 衍射峰, 而受涟水支流冲积物影响的砂泥土(湘 35), 10 Å 峰最弱, 其它样本的 10 Å 衍射峰强度差不多。

蒙脱石的衍射峰(17.7 Å)以紫色砂页岩发育的土壤最强, 但受石灰岩影响而发育的土壤(湘 25)和丘陵红壤(湘 47)也有出现, 其它土壤则没有。

湘 1、9、20 和 32 都含有绿泥石(14 Å, 7.1 Å, 4.72 Å, 和 3.53 Å), 而其它土壤则不明显, 但含有高岭石(7.1 Å, 3.56 Å)。从湘 1 和湘 41 的衍射峰可以看出, 湘 1 比湘 41 含有较多的云母、长石和绿泥石, 说明湘 1 可能受冲积物的影响。

土壤中的含钾矿物有黑云母、白云母、金云母、水云母、蛭石、蒙脱石、钾长石、微斜长石、白榴石和霞石等等, 其中最主要的是云母类和含钾的长石类矿物, 因此我们把这两类矿物作为主要研究对象, 用焦硫酸钠熔融法测定^[5], 结果列于表 2。很明显, 这些试样都以含云母类矿物为主要含钾矿物, 含钾的长石并不多。紫色砂页岩发育的土壤(湘 23)和湖积物(湘 20)的含钾矿物高达 25% 以上, 其它样本的含量较低, 在 14—19% 之间。云母和水云母的含量大部份集中在 <2 微米和 2—10 微米两个粒级, 而含钾的长石在这两个粒级很少, 在 10—50 微米部份稍高些。

湘 20(湖积物)和湘 47(丘陵红壤)的云母结晶较良好, 含钾长石也比其它土壤高, 即使在 <2 微米部份仍有较多的长石存在, 说明这两种土壤发育比较年幼。

土壤中含钾矿物的多少与土壤母质及其发育程度很有关系, 紫色砂页岩本身就有许多的云母和水云母, 所形成的土壤自然含云母类矿物多。洞庭湖湖积物上新垦的土壤, 实际上与原湖积物没有多大区别, 其云母类矿物含量较高, 含钾的长石也较高。韶山冲的红壤较其他第四纪红色粘土发育的土壤年轻, 所以其中钾长石较多。

(三) 缓效性钾与含钾矿物的相关性

已有不少研究证明, 用 1N HNO₃ 从土壤中提取的缓效性钾与谷类作物、油菜、莴苣、

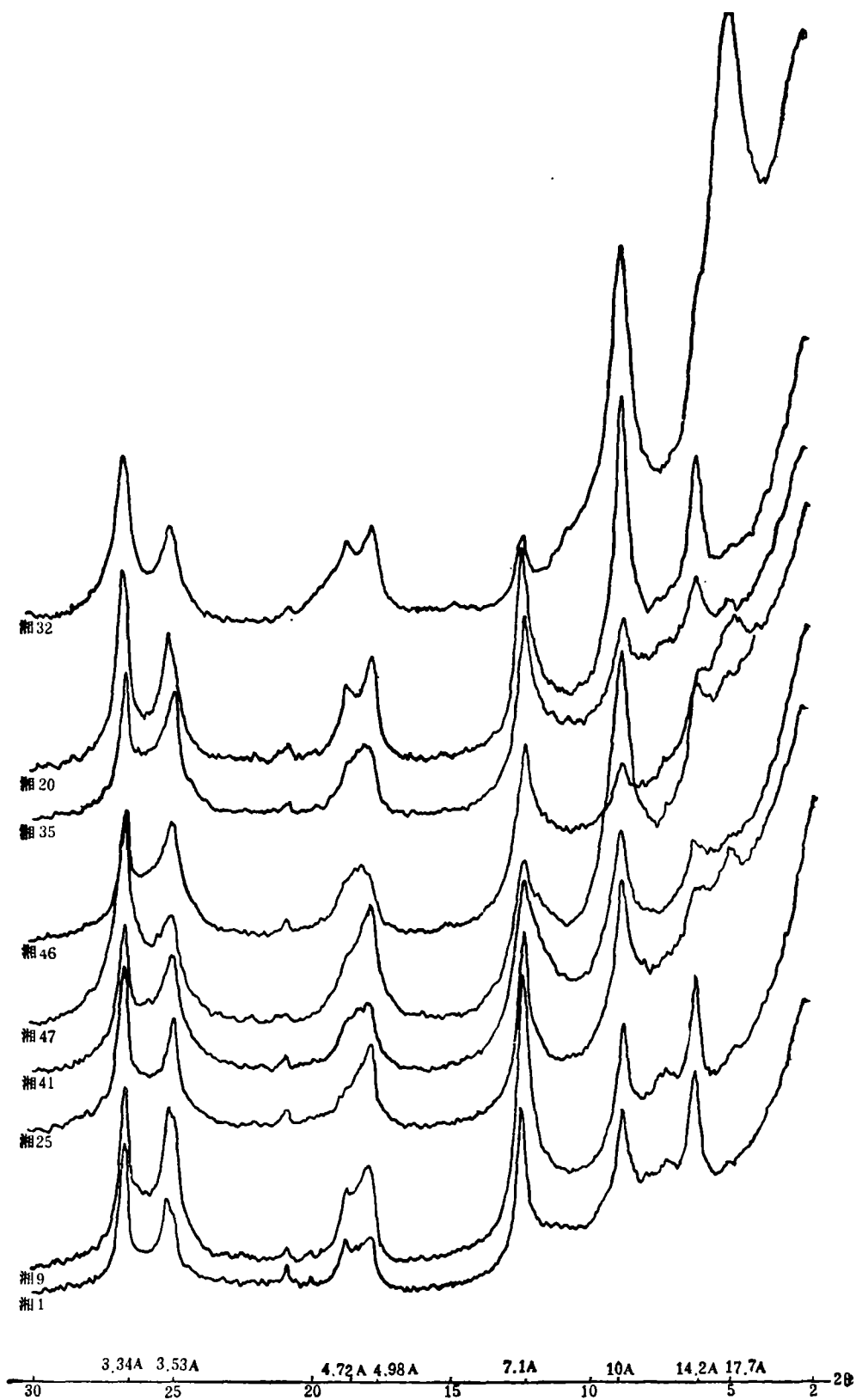


图 1 $< 2\mu$ 部分的 X 射线衍射图 (CuK α)

Fig. 1 X-ray diffraction patterns in the fraction $< 2\mu$

表 2 各粒级的含钾矿物含量¹⁾(%)
Table 2 Contents of K-bearing minerals in different particle of soil

样本号 No. of sample	< 2 μ		2—10 μ		10—50 μ		50—100 μ		总含量 total content	
	含钾的长石 K-feldspar	云母 Mica	含钾的长石 K-feldspar	云母 Mica	含钾的长石 K-feldspar	云母 Mica	含钾的长石 K-feldspar	云母 Mica	含钾的长石 K-feldspar	云母 Mica
湘 1 Xiang 1	0.09	10.61	0.67	4.23	1.76	2.15	<0.01	<0.01	2.45	16.99
湘 9 Xiang 9	0.05	6.78	0.05	6.23	0.12	3.98	<0.01	0.01	0.23	17.00
湘 20 Xiang 20	0.19	11.44	0.29	5.66	2.27	4.89	0.24	0.20	2.99	22.19
湘 25 Xiang 25	0.06	11.40	0.27	2.14	0.38	0.81	<0.01	<0.01	0.71	14.35
湘 32 Xiang 32	0.11	28.03	0.55	4.77	0.55	1.65	<0.01	<0.01	1.21	34.45
湘 35 Xiang 35	0.02	10.94	0.25	2.32	0.44	1.07	0.01	0.09	0.72	14.42
湘 41 Xiang 41	0.04	10.66	0.24	2.08	0.48	0.95	0.05	0.03	0.81	13.72
湘 46 Xiang 46	0.26	9.36	0.35	2.01	0.68	1.04	0.04	0.07	0.98	12.48
湘 47 Xiang 47	0.69	10.25	0.21	4.40	0.28	2.46	0.03	0.18	1.21	17.29

1) 计算时,校正因素取其相邻粒级之间的平均值。

1) Calibration factor is obtained from the mean value of adjacent fractions.

苏丹牧草^[3]和苜蓿类作物^[6]以及番茄^[4]等作物从土壤中吸取的钾有极显著的相关性。本试验所用的九个样本也有同样的情况,下面从两方面探讨缓效性钾与土壤中的含钾矿物的关系。

(1) 与含钾矿物种类的关系: 九个土样的缓效性钾测定结果见表 3, 把这些结果与 < 100 微米部份的云母类矿物和含钾的长石类矿物相比较, 求得相关系数列于表 4。不管是用 1N HNO₃ 提取一次的缓效性钾或是五次提取的钾, 与云母类矿物的含量都有极显著的相关性, 一次提取的相关系数为 0.925***, 其回归方程图见图 2, 五次提取的相关系数是 0.957***。但是缓效性钾与含钾的长石含量不显相关性(图 2)。其原因是这些样本的含钾矿物以云母类矿物为主, 并属 2:1 型的层状结构硅酸盐, 补偿电荷的 K 离子位于层

表 3 用 1N HNO₃ 提取土壤中的缓效性钾 (毫克/100 克土)

Table 3 Potassium extracted by 1 N HNO₃ in soils (mg/100g soil)

样本号 No. of sample	提取次数 Extracted times					合计 Sum
	1	2	3	4	5	
湘 1 Xiang 1	27	15	13	12	10	77
湘 9 Xiang 9	15	8	8	8	8	47
湘 20 Xiang 20	48.5	31.5	20	17	15	132
湘 25 Xiang 25	20	10	10	10	10	60
湘 32 Xiang 32	66	52.5	47.5	42	40	248
湘 35 Xiang 35	19.5	12	11	11	9	62.5
湘 41 Xiang 41	22.5	12.5	12	12	12	71
湘 46 Xiang 46	22.5	12	11	11	9	65.5
湘 47 Xiang 47	21	15	10	9	9	64

表 4 九个土样中缓效性钾与各粒级中含钾矿物含量的相关性

Table 4 Correlation between the contents of slowly available K and the K-bearing minerals in various fractions of the soil samples

土壤粒级 Soil particle size	矿物 Mineral	相关系数 r Correlation coefficient r	
		五次提取的钾 K extracted by 5 times	一次提取的钾 K extracted by one time
< 100 μ	云母 Mica	0.957***	0.925***
	含钾的长石 K-feldspar	0.314	0.493
< 2 μ	云母 Mica	0.947***	0.865**
	含钾的长石 K-feldspar	-0.077	-0.052
2-10 μ	云母 Mica	0.326	0.342
	含钾的长石 K-feldspar	0.524	0.532
10-50 μ	云母 Mica	0.095	0.226
	含钾的长石 K-feldspar	0.228	0.418

P<0.01; *P<0.001.

间或吸附在颗粒表面, 容易被 1N HNO₃ 提取, 长石是架状结构硅酸盐, K 离子被包围在结构内部, 不易为 1N HNO₃ 提取出来。

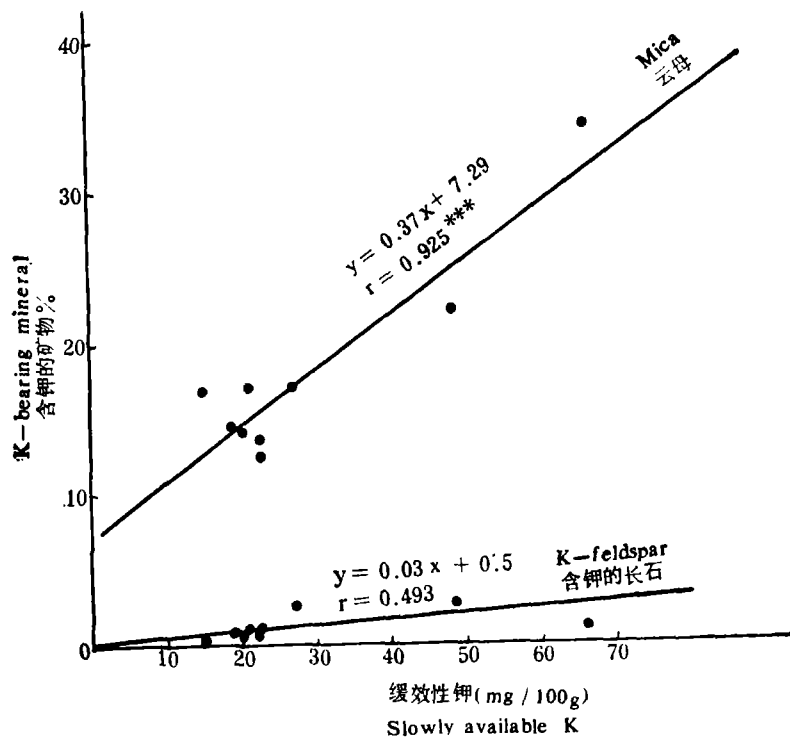


图 2 < 100 微米部分中含钾矿物的含量与缓效钾的关系
Fig. 2 Correlation between the content of K-bearing minerals and slowly available K in the fraction <100 μ

(2) 与含钾矿物的颗粒大小的关系: 颗粒越小, 表面积越大, 1N HNO₃ 与钾离子作用的机会就越多, 因而可以料想得到, 粒级小的部份相关性高, 粒级粗的部份相关性低。从表 4 可以看出, 九个样本中, 缓效性钾与云母之间的相关性只表现在 <2 微米部份, 一次提取的缓效性钾有显著相关 ($r=0.865^{**}$), 五次提取的钾呈极显著相关 ($r=0.947^{***}$)。对其它粒级中的云母不显相关性。

含钾的长石因其本身的结晶构造关系, 能为 1N HNO₃ 提取出的缓效性钾很少, 所以对各个粒级, 无论是一次或五次提取, 都不显相关性。

(四) 土壤中云母种类的判别

如前所述, 土壤中缓效钾与云母类矿物有极显著的相关性。但是, 1N HNO₃ 对黑云母和白云母中钾的提取能力差异很大。对黑云母来说, 可提取其全钾量的 95% 以上, 而且在头几次提取中, 释放出钾的数值也高, 而白云母则不同, 1N HNO₃ 只能提取其全钾的 25% 左右, 并以头一、二次提取时所释放出的钾较多, 其后的释放率低而平稳^[2]。因此, 土壤中云母种类的判别在土壤钾供给能力的研究中是很有意义的。

根据反应动力学原理, 在溶解过程中, 当矿物与溶剂的比例很大, 溶剂的浓度变化相

当小时, 溶解速率仅与矿物中的金属离子有关, 所以可把这一溶解过程作为一级反应处理。如果把 1N HNO₃ 提取云母中的钾离子当作溶解过程来处理, 其溶解速度用下式表示:

$$\frac{dM}{dt} = -KM$$

式中 M 为云母中待测钾离子在溶解次数 t (提取次数) 时未溶解部份的浓度; K 为表观溶解速率常数。上式移项并积分后可得:

$$\ln M = B - Kt \quad (1)$$

以 M_0 表示溶解开始时云母中待测钾离子的浓度(在 $t = 0$ 时的 M 值), 即(1)式中积分常数 $B = \ln M_0$, 代入(1)式, 得:

$$\ln M = \ln M_0 - Kt$$

$$\text{或} \quad \lg M = \lg M_0 - \frac{Kt}{2.3} \quad (2)$$

按(2)式可作图表示, 以浓度 M 的对数为纵坐标, 提取次数 t 为横坐标, 得到的是直线, 其斜率的 2.3 倍即为 K 值。考虑到所分析的样本已通过 100 目, 所以用 <150 微米的黑云母(采于甘肃省高台)和白云母(采于江苏省东海)作试验, 结果如图 3 所示。在五次提取中, 黑云母只有一个斜率的直线, 而白云母有两个斜率, 第三次提取后溶解速率降低。根据这样的结果对比土壤试样所得的图(图 4)可以看出, 紫色砂页岩发育的土壤(湘 32)和湖积物(湘 20)与黑云母相似, 但是每次提取的浓度点与直线间的偏离比黑云母多, 说明这两种土壤的含钾矿物除大量的黑云母外还有少量他种云母。由表 3 可以看出, 其余土

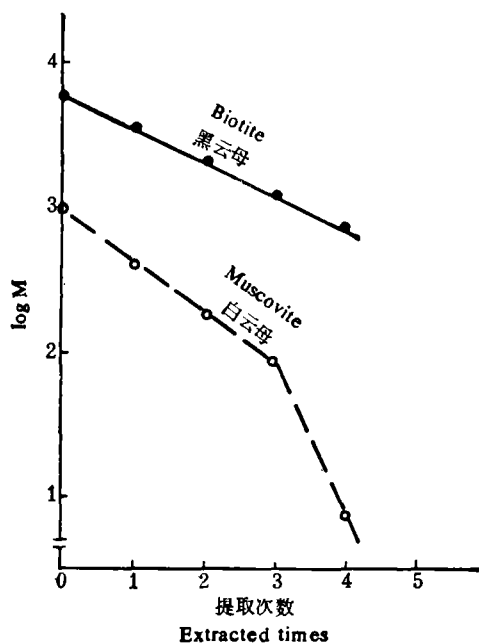


图 3 云母中的钾在 1N HNO₃ 中的释放速率
Fig. 3 The rate of release of potassium from micas in 1N HNO₃ solution

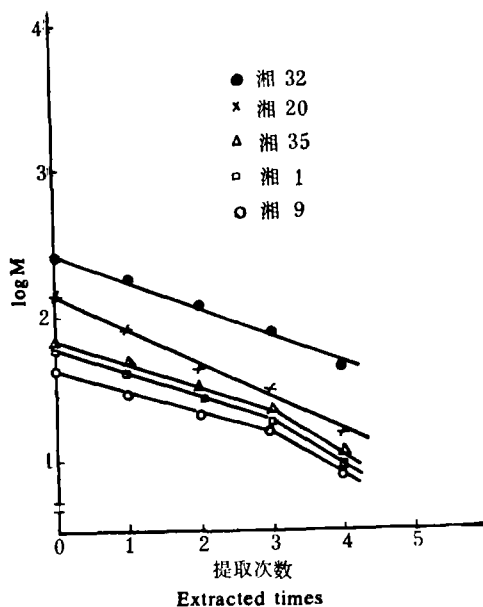


图 4 土壤试样中的钾在 1N HNO₃ 中的释放速率
Fig. 4 The rate of release of potassium from soils in 1N HNO₃ solution

壤大致都是第一次或第二次提取出的钾高,其后各次突然变低,并接近平衡,因此,可认为它们的含钾矿物属白云母类型,图 4 中湘 1、9 和 35 的曲线可作为代表。

综上所述,紫色砂页岩发育的土壤和湖积物不仅含钾矿物含量较高,颗粒偏细,而且以黑云母为主,因此有较高的供钾能力。其余土壤不仅含钾矿物的含量较低,先天不足,而且以白云母为主,所以对作物表现出不同程度的缺钾反应。

三、小 结

从湖南省的九个土壤样本的研究可以看出,土壤含钾矿物的含量与成土母质来源有关:紫色砂页岩发育的土壤最高,达 35% 以上,洞庭湖湖积物居次,为 25%,其它土壤的含钾矿物在 14—19% 之间。这些土样的缓效性钾与云母含量有极显著的相关性 ($r = 0.957^{***}$),与含钾的长石不显相关性。用 1N HNO₃ 一次提取的缓效性钾和五次提取的钾与 < 2 微米部份的云母呈明显的相关性,与其它粒级的云母不显相关性。从反应动力学方面判别,九个试样中,紫色砂页岩发育的土壤和新垦的洞庭湖湖积物中以三八面体的黑云母为主,其余土壤中以二八面体的白云母为主。黑云母对土壤缓效性钾的贡献大于白云母。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院南京土壤研究所, 1977: 土壤理化分析法。174—176 页, 上海科学技术出版社。
- [2] 蒋梅茵、罗家贤, 1979: 土壤中含钾矿物的研究 I. 含钾矿物中钾的形态及其释放。土壤学报, 第 16 卷第 4 期, 414—422 页。
- [3] Garman, W. L., 1957: Potassium release characteristic of several soils from Ohio and New York. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 21: 52—58.
- [4] Hons, F. M., Dixon, J. B. and Matocha, J. E., 1976: Potassium sources and availability in a deep sandy soil of East Texas. Soil Sci. Soc. Amer. Jour., 40: 370—373.
- [5] Kiely, P. V., and Jackson, M. L., 1965: Quartz, feldspar, and mica determination for soils by sodium pyrosulfate fusion. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 29: 159—163.
- [6] Pope, A. and Cheney, H. B., 1957: The potassium supplying power of several Western Oregon soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 21: 75—79.
- [7] Pratt, P. F., 1951: Potassium removal from Iowa soils by greenhouse and laboratory procedures. Soil Sci., 72: 107.
- [8] Wood, L. K. and De Turk, E. E., 1940: The adsorption of potassium in soils in non-replaceable forms. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 5: 152.

STUDIES ON POTASSIUM-BEARING MINERALS IN SOILS

II. THE RELATIONSHIP BETWEEN THE CONTENTS OF POTASSIUM-BEARING MINERALS AND SLOWLY AVAILABLE POTASSIUM IN SOME SOILS OF HUNAN PROVINCE

Luo Jia-xian and Jiang Mei-yin

(*Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing*)

Summary

The composition of clay minerals and the contents of K-bearing minerals and slowly available potassium of nine samples were determined by chemical and X-ray diffraction methods. The results showed that the clay minerals present in the clay fraction ($<2\mu$) of all these samples were hydromica, chlorite, kaolinite and montmorillonite etc. The content of K-bearing minerals was very high (35%) in the soil derived from the purplish shale, and followed by that in the soil derived from lacustrine deposits (25%), while those in the other soils ranged only from 14—19%.

Statistic data from the results revealed that there was no correlation between the amounts of slowly available potassium extracted by 1 N HNO₃ and the content of potash feldspar, but the former was well correlated with the content of mica ($r = 0.957$). However, the amounts of the slowly available potassium extracted with 1 N HNO₃, either by one time or by five times was significantly correlated with the mica content in the clay fraction $< 2\mu$ of soil, but not correlated with the mica content in other fractions.

The kinetic investigation appears to indicate that the mica in the soils both derived from purplish shale and lacustrine deposits look like trioctahedral biotite, while that in the other soils generally belong to dioctahedral muscovite.