

# 黑云母的释钾能力及其生物有效性研究\*

梁成华 金耀青 宋 菲 田蕴辉

(沈阳农业大学土化系, 110161)

## STUDY ON THE POTASSIUM-RELEASING POTENTIAL OF BIOTITE AND ITS BIOAVAILABILITY

Liang Chenghua, Jin Yaoqing, Song Fei and Tian Yunhui

(Department of Soil Agrochemistry, Shenyang Agricultural University, 110161)

**关键词** 黑云母, 释钾能力, 生物有效性, 模拟试验

辽宁省农田土壤缺钾日益明显, 施用钾肥已迫眉睫。黑云母是典型的 2:1 型含钾矿物, 本身存在着供钾能力及其施入土壤后的无害性。国外 40 年代早有研究和应用的报道, 国内无此资料, 为此立题研究。现将部分模拟、生物测定结果整理如下。

### 一、供试材料和研究方法

黑云母矿石采自抚顺市清原县南口前, 系采蛭石矿后的废弃物。粉碎过 60 目筛, 供分析与试验用。为研究其释钾性能和生物有效性, 主要进行化学分析、溶浸试验、模拟试验和盆栽试验。钾素测定均用火焰光度计和原子吸收光谱仪进行。

### 二、结果和讨论

#### (一) 黑云母试样类型及钾素本底值

X 衍射显示出 0.941nm 波峰下有一 1.473nm 波峰, 确定试样系蛭石化的黑云母(图 1)。用碱熔法处理, 测得黑云母矿粉全钾 (K, 下同) 为 65g/kg, 相当于草木灰的含钾量; 用 1mol/L  $\text{NH}_4\text{OAc}$  液提取的速效钾 1276 $\mu\text{g/g}$ , 为富钾土壤同形态钾的 10 倍; 用 1mol/L 热  $\text{HNO}_3$  提取的缓效钾 15,844 $\mu\text{g/g}$ , 为富钾土壤同形态钾的 20 倍。上述定性定量的测定结果说明, 抚顺黑云母具有较强的释钾性能。

#### (二) 黑云母在液相中的释钾性能

1. 浸提剂类型对黑云母释钾的影响 称取黑云母矿粉 2.000g, 以液: 固 = 50:1 的

\* 本文承蒙唐耀先教授指导和斧正, 特此致谢。

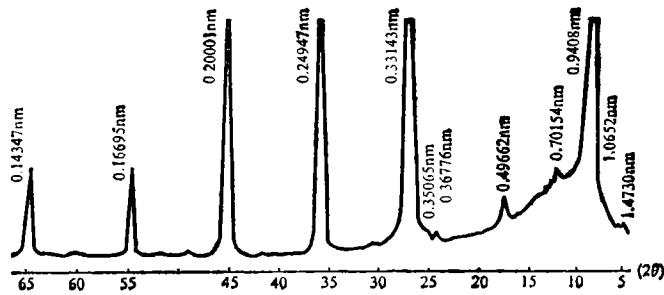


图1 抚顺黑云母X衍射光谱图

0.1mol/L 各种氯化物的溶液中振荡 30 分钟,用离心法分离浸出液,并测定其溶出钾量。连续进行 10 次,获得总提取量(表 1)。结果表明,同一浓度不同类型氯化物对黑云母钾的溶浸力差异极大,分次浸出钾量均呈递减趋势。相比之下,0.1mol/L HCl 的溶浸力最强,显然是由于酸度及  $H^+$  交换作用所致;二价金属阳离子液溶浸力强于一价金属液,我们认为后者表面电荷密度及电场强度均显著低于两价阳离子所致。值得注意的是 0.1mol/L 的  $NH_4Cl$  液溶浸力仅为去离子水溶浸力的 40.5%,究其原因  $NH_4^+$ 、 $K^+$  离子半径相似,介质中  $NH_4^+$  的存在,使固、液相之间  $K^+$  浓度梯度差减小,从而有碍于黑云母层间非交换态  $K^+$  向液相迁移。而去离子水作为介质,层间  $K^+$  与液相的浓度梯度差极大,致使其外释。从表 1 可知,0.1mol/L HCl 溶液 10 次提取量占黑云母全钾量的 74.3%,如此低浓度酸竟然可将蛭石化黑云母轻易地浸出。这说明试样钾的有效性较高,在酸性土壤中可望表现出比在石灰性土壤中更高的钾素肥效。若向黑云母矿粉加入少量工业用酸,亦可使黑云母的非交换钾转化成速效钾,为黑云母矿粉的简易加工提供了依据。

表 1 浸提剂类型对黑云母释钾的影响

浸提剂 (0.1mol/L)	10 次提取总量 (K, mg/100g)	提取总量占黑云母全钾量 (%)
HCl	4829.6	74.3
$MgCl_2$	2388.7	36.8
$CaCl_2$	1623.4	25.0
NaCl	1452.3	22.3
$H_2O$	238.5	3.7
$NH_4Cl$	94.6	1.5

2. 黑云母在含有  $NH_4^+$ 、 $K^+$  液相中的释钾能力 考虑到  $NH_4^+$  和  $K^+$  有相似的离子半径,以及土壤或肥料中经常出现这两种离子,会不会对黑云母钾的释放发生影响,特设此模拟试验。在 50ml 三角瓶中加入 5.000g 黑云母矿粉,在其 10 倍量的盐溶液中进行 30℃ 恒温培养 15 天,培养期间每天上下午振荡各一次,每次 30 分钟。过滤后检测滤液中  $NH_4^+$ 、 $K^+$  量,再用差减法算出黑云母溶出(吸收)钾量。盐溶液模拟土壤溶液,以 0.01mol/L  $CaCl_2$  做支持介质,配以不同浓度的氯化物、 $NH_4^+$  和  $K^+$  组合。 $NH_4^+$ 、 $K^+$  采用两因素三水平完全设计,离子浓度均按 0, 50, 100  $\mu g/g$  互配,即  $N_0K_0$ ,  $N_0K_{50}$ ,  $N_0K_{100}$ ,  $N_{50}K_0$ ,  $N_{50}K_{50}$ ,  $N_{50}K_{100}$ ,  $N_{100}K_0$ ,  $N_{100}K_{50}$ ,  $N_{100}K_{100}$  等 9 个组合处理,另设一去离子水空间处理,

二次重复。

为表征黑云母矿粉在上述溶液中的释(吸)钾能力,我们采用二元二次多项式:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_1x_2 + b_4x_1^2 + b_5x_2^2 \text{ 模拟。}$$

式中  $y$  为黑云母释钾量 ( $K$ ,  $\mu\text{g/g}$ ),  $x_1$  为液相中  $[K^+](\mu\text{g/g})$ ;  $x_2$  为液相中  $[NH_4^+](\mu\text{g/g})$ 。将所测结果进行回归统计得:

$$\hat{y}_K = 764.187 - 1.136x_1 - 1.165x_2 + 0.01167x_1x_2 - 0.01875x_1^2 - 0.00965x_2^2$$

$$r = 0.9923^{**} \quad n = 9 \quad F = 38.346 > F_{0.01} = 12.06$$

拟合度极显著,说明理论值与实测值十分吻合;  $F$  值极显著,结果可供讨论。

由回归式可知,当液相中  $K^+(x_1)$ 、 $NH_4^+(x_2)$  各为零时,  $0.01\text{mol/L}$   $\text{CaCl}_2$  溶液可使黑云母溶出钾  $764.187\mu\text{g/g}$ 。  $x_1$  和  $x_2$  的一次项各为负值,说明液相中  $K^+$ 、 $NH_4^+$  存在,会影响黑云母释钾,相比之下,  $NH_4^+$  抵制黑云母释钾的作用略大于  $K^+$ 。假设土壤溶液中  $[K^+]$ 、 $[NH_4^+]$  各存在  $100\mu\text{g/g}$  时,代入回归式,则黑云母释钾量将以  $764.187\mu\text{g/g}$  降到  $559.787\mu\text{g/g}$ , 减少  $204.4\mu\text{g/g}$ 。这一结果说明,土壤溶液中存在  $K^+$  和  $NH_4^+$  确实会影响黑云母释钾,但并不耽心黑云母钾的无效,它至少仍能释钾  $559.787\mu\text{g/g}$ , 远高于一般土壤中水溶性钾的含量。事实上,土壤中  $NH_4^+$  将被消化成  $\text{NO}_3^-$ , 或被胶体吸附,很少可能保持在  $100\mu\text{g/g}$  水平;水溶性  $[K^+]$  也不会超过  $20\mu\text{g/g}$ , 故可预料,黑云母仍可释出相当数量的钾。

### (三) 黑云母在土壤中的释钾能力

黑云母矿粉在液相中虽表现出相当强的释钾能力,但在土壤中不一定有上述行为,因为土壤是一个复杂的系统。为此设计一培培试验,称取黑云母矿粉  $2.5000\text{g}$  装入双层尼龙绸袋内缝口,埋入装有  $50\text{g}$  土壤的小烧杯中,在淹水条件下恒温  $30^\circ\text{C}$  培养 15 天后,取出测定黑云母矿粉中速效钾和缓效钾的变化,结果如表 2 所示。

表 2 黑云母矿粉在水饱和土壤中的释钾能力 ( $K \mu\text{g/g}$ )

供试土壤				黑云母速效钾			黑云母缓效钾		
名 称	pH ( $\text{H}_2\text{O}$ )	速效钾	缓效钾	培养前	培养后	变化率 (%)	培养前	培养后	变化率 (%)
黄土性母质	6.90	98	777	1276	769	-39.7	15844	2200	-86.1
重壤质棕壤									
冲积性母质	8.30	73	622	786	-38.4	4040	-74.5		
壤质碳酸盐草甸土									

表 2 数据表明,黑云母矿粉在土壤中确有释钾能力,其中  $1\text{mol/L}$   $\text{NH}_4\text{OAc}$  速效钾降低  $38.4\text{—}39.7\%$ ,  $1\text{mol/L}$  热  $\text{HNO}_3$  缓效钾降低  $74.5\text{—}86.1\%$ , 这是由于黑云母中速效、缓效钾与土壤中同类形态钾存在浓度梯度造成的,势必趋向于化学位的平衡所致。相比之下,黑云母钾在棕壤中释钾量大于在碳酸盐草甸土中的释钾量,似乎有悖于黑云母钾与土壤钾之间的浓度梯度扩散规律,我们认为这是供试土壤 pH 值差异所造成的。

表 3 黑云母钾与化学钾肥对春小麦生物量和吸钾量的影响(盆栽)

处理	CK <sub>0</sub> (无肥)	CK <sub>1</sub> (NP)	CK <sub>2</sub> (NPK)	NP+ 0.5 黑云母 K	NP+ 1.0 黑云母 K	NP+ 1.5 黑云母 K
春小麦生物量 (g/盆)	2.68	6.40	7.98	7.68	7.46	7.28
春小麦吸钾量 (mg/盆)	47.7	71.9	160.1	143.2	163.7	171.1
钾素利用率 (%)			61.1	71.3	45.9	33.1
土壤残留速效钾 (μg/g)	53.8	44.4	68.7	51.8	79.7	113.8

注: (1)处理间生物量  $F = 14.61 > F_{0.01} = 10.97$ , 重复间生物量  $F = 4.06 < F_{0.05} = 6.61$ ;

(2) 钾素利用率用差减法计算而得;

(3) 原土速效钾为  $73\mu\text{g/g}$ 。

#### (四) 黑土母钾的生物有效性及其在土壤中的残留

本研究的砂培试验已证实了黑云母矿粉中钾的生物有效性, 其全钾量的 35.65—65.69% 可被春小麦幼苗吸收<sup>[2]</sup>。1991 年又进行了土培试验, 供试作物仍是春小麦, 土壤 pH 为 8.30, 速效钾  $73\mu\text{g/g}$  的壤质碳酸盐草甸土。每盆装土 1kg, 密集栽培小麦 20 株。共设 6 个处理, 重复 2 次。施肥处理每公斤加 N、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、K<sub>2</sub>O 各为 0.2g, 黑云母加入量按其全钾 65g/kg 计算分不同倍量施用。小麦生育期用无离子水灌溉, 于抽穗后扬花时刈其地上部、测其干物重和吸钾量, 另外又测定了栽培后土壤中速效钾的残留量, 结果如表 3 所示。

经生物统计, 重复间差异不显著, 处理间差异极显著。结果表明, 在土壤速效钾  $73\mu\text{g/g}$  的碳酸盐草甸土上, 施用钾肥或黑云母钾均有增产作用。三个黑云母钾处理的小麦生物量虽低于 NPK 处理, 但小麦吸钾量并不亚于或甚至超过化学钾肥处理。从栽培后土壤速效钾看, 凡 CK<sub>0</sub>、CK<sub>1</sub>、CK<sub>2</sub> 和 0.5 等钾量黑云母处理的均低于原土  $73\mu\text{g/g}$ , 而施 1.0—1.5 等钾量黑云母处理的土壤速效钾均高于栽培前水平。本试验进一步证实了黑云母钾的生物有效性不低于化学钾肥, 而在保持土壤速效钾水平方面, 黑云母则比化学钾肥要优越。

#### 参 考 文 献

1. 蒋梅茵等, 1979: 土壤含钾矿物的研究 I. 含钾矿物中钾的形态及其释放. 土壤学报, 第 16 卷 4 期, 414—421 页。
2. 梁成华等, 1991: 辽宁清原黑云母钾素释放及其生物有效性试验. 土壤地质论文集, 农业出版社。
3. Feigenbaum S. et al., 1981: Release rate of potassium and structural cations from micas to ion exchangers in dilute solution. Soil Sci. Soc. Am. J., 45:501—506.
4. Dhillon S. K., 1989: Release of potassium from some benchmark soil of India. The Journal of Soil Science, 40:783—798.
5. Shaviv A. 1985: Potassium fixation characteristics of fire southern California soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 49:569—573.