

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 NH_4OAc 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 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。

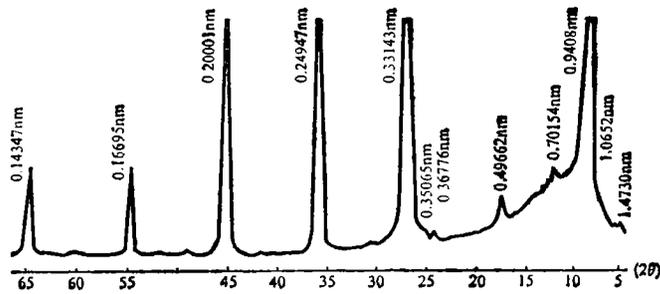


图 1 抚顺黑云母 X 衍射光谱图

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, 0.01mol/L 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 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 2.5000g 装入双层尼龙绸袋内缝口,埋入装有 50g 土壤的小烧杯中,在淹水条件下恒温 30°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 (H_2O)	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 1mol/L NH_4OAc 速效钾降低 $38.4\text{—}39.7\%$, 1mol/L 热 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 ₀ (无肥)	CK ₁ (NP)	CK ₂ (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^[2]。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、P₂O₅、K₂O 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 CK₀、CK₁、CK₂ 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.