

DOI: 10.11766/trxb201510230472

# 四种常规方法提取伊利石有效钾的机制比较\*

李 婷<sup>1, 2</sup> 王火焰<sup>2†</sup> 陈小琴<sup>2</sup> 周健民<sup>2</sup>

(1 四川农业大学资源学院, 成都 611130)

(2 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008)

**摘 要** 采用化学分析、X射线衍射、中红外光声光谱以及原子力显微镜的方法, 比较了 0.2 mol L<sup>-1</sup>四苯硼钠法、1 mol L<sup>-1</sup>沸硝酸法、2 mol L<sup>-1</sup>冷硝酸法和 2 mol L<sup>-1</sup>热盐酸法浸提伊利石中有效钾的机制。结果表明, 四苯硼钠法浸提时, 伊利石中钾素释放量达到全钾量的 59.5%, 且基本均通过层间交换反应予以释放, 结构离子铁、铝和硅释放量极低; 采用三种酸溶液浸提时, 其钾素释放量仅占全钾量的 1.53% ~ 2.46%, 通过层间交换反应释放的钾量占释放量的比例为 88.4% ~ 94.0%。四苯硼钠浸提时伊利石层间距扩大, 产生次生过渡矿物, 并形成富硅表层, 但在伊利石表面无溶蚀特征; 三种酸溶液浸提时伊利石结构无改变, 但其结晶度降低, 且表面有明显的溶蚀特征。因此, 土壤矿物层间钾是作物可利用有效钾的主要来源, 三种酸溶液浸提方法一方面低估了有效钾容量, 另一方面提取了一部分不能为植物所利用的结构态钾, 不适宜于用来评价伊利石及土壤有效钾库容量。

**关键词** 有效钾; X射线衍射(XRD); 中红外光声光谱(FTIR-PAS); 原子力显微镜(AFM); 伊利石

中图分类号 S153.6 文献标识码 A

土壤中氮、磷和钾作为作物生长所需的大量矿质营养元素, 是养分元素循环的核心<sup>[1]</sup>, 也是评价土壤肥力水平的重要指标<sup>[2-3]</sup>。随着近几年高产、喜肥和耐肥作物品种的不断引进以及农村劳动力匮乏, 有机肥的投入量减少, 作物对化肥氮、磷和钾的依赖性越来越大; 与氮和磷相比, 钾素因作物吸收量大而施用量少, 导致农田钾素匮乏, 作物可利用有效钾急剧降低<sup>[4-7]</sup>。基于我国农田土壤钾素普遍亏缺并日趋严重的现状, 准确定量评估土壤中有效钾含量, 有利于明确农田土壤钾素耗竭速率, 对于预测我国钾肥的市场需求、指导钾肥的合理分配和平衡施用具有重要的意义<sup>[8]</sup>。

迄今, 较多研究采用不同浓度酸或四苯硼钠法(NaTPB)对土壤有效钾进行定量估算<sup>[9-12]</sup>。其中硝酸法(HNO<sub>3</sub>)和盐酸法(HCl)提取土壤中有

效钾时是利用高浓度的H<sup>+</sup>交换提取矿物中的K<sup>+</sup>, 但同时极低的pH条件会引起矿物晶格的溶解, 促使一部分晶格钾释放<sup>[13-15]</sup>。因此, 该方法中土壤有效钾的估算包含了一部分不能为植物所利用的结构态钾。四苯硼钠法被认为是通过与土壤溶液中的K<sup>+</sup>生成沉淀, 而将土壤中的K<sup>+</sup>提取出来<sup>[11-12, 16-17]</sup>。然而, 酸溶液浸提土壤矿物中钾素时, 通过层间交换或者结构溶解反应所释放的具体比例仍不清楚, 四苯硼钠浸提土壤矿物中钾素时是否会导致矿物结构的崩塌也不明确。

本文以土壤中分布最为广泛的含钾矿物伊利石为材料, 采用化学分析、X射线衍射(XRD)、中红外光声光谱(FTIR-PAS)以及原子力显微镜(AFM)的方法, 探讨常规方法浸提有效钾的机制, 以期为土壤钾素的定量评估提供理论依据。

\* 国家自然科学基金项目(40971176)、公益性行业(农业)科研专项(201203013)和国际钾肥所(IPI)中国项目资助  
Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 40971176), the Special Fura for Agro-scientific Research in the Public Interest of China (No. 201203013) and the International Potash Institute (IPI) China Project

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: hywang@issas.ac.cn

作者简介: 李 婷(1982—), 女, 四川广元人, 博士研究生, 副教授, 研究方向为土壤肥力。E-mail: lt\_sicau@163.com

收稿日期: 2015-10-23; 收到修改稿日期: 2015-12-03

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

供试伊利石购于美国黏土矿物学会。该矿物为2:1型(TOT)的层状硅酸盐矿物,即晶体结构由两个四面体片(T)夹着一个八面体片(O)组成。八面体片主要被Al和Fe填充,四面体主要是Si

元素,亦有少量Al通过同晶置换填充于四面体结构中,K<sup>+</sup>作为电荷平衡离子存在层间域以维持矿物结构的稳定。本文采用X射线荧光光谱法(XRF)和XRD对伊利石的化学组成进行了鉴定(表1)。矿物依次采用去离子水、丙酮、乙醇和异丙醇进行清洗,以去除杂质及表面附着有机质,然后室内风干后过170目筛备用。

表1 伊利石的化学组成

Table 1 Chemical composition of illite (%)

K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	LOI	H <sub>2</sub> O	合计 Total
9.92	44.20	38.24	0.35	0.052	0.078	0.15	5.26	0.82	99.07

注:“LOI”表示烧失量 Note:“LOI” indicates the loss on ignition

### 1.2 有效钾浸提方法与浸提液成分测定

0.2 mol L<sup>-1</sup>四苯硼钠法:采用Cox等<sup>[11]</sup>和Wang等<sup>[12]</sup>的方法。称取0.50 g矿物样于50 ml的离心管中,一式四份,准确加入3 ml 0.2 mol L<sup>-1</sup>NaTPB与1.7 mol L<sup>-1</sup>NaCl及0.01 mol L<sup>-1</sup>EDTA的混合剂,在振荡80 d后,加入25 ml终止剂(0.5 mol L<sup>-1</sup>NH<sub>4</sub>Cl+0.14 mol L<sup>-1</sup>CuCl<sub>2</sub>),摇匀后置于沸水浴中煮沸60 min,离心管冷却后于5 000 r min<sup>-1</sup>离心5 min,加入1 ml 6 mol L<sup>-1</sup>的HCl后过滤储存备用。浸提后矿物在离心管内用乙醇清洗4次,再用去离子水清洗2次后风干备用。

1 mol L<sup>-1</sup>沸硝酸法:采用Srinivasa Rao等<sup>[14]</sup>及Wood和de Turk<sup>[18]</sup>的方法。称取2.50 g矿物样品一式四份于100 ml消煮管中,加入1 mol L<sup>-1</sup>硝酸溶液25 ml,插入弯颈小漏斗,在消煮炉上煮沸10 min。然后趁热滤入100 ml容量瓶中,用0.1 mol L<sup>-1</sup>硝酸溶液洗涤4~5次,冷却后定容储存备用。浸提后矿物收集到50 ml离心管内用去离子水清洗5次后风干备用。

2 mol L<sup>-1</sup>冷硝酸法:采用鲍士坦和史瑞和<sup>[19]</sup>的方法。称取矿物1.25 g一式四份于50 ml离心管内,加入2 mol L<sup>-1</sup>硝酸溶液25 ml,在复式振荡机上以200 r min<sup>-1</sup>转速振荡30 min,于5 000 r min<sup>-1</sup>离心5 min后过滤储存备用。浸提后矿物于离心管内用去离子水清洗5次后风干备用。

2 mol L<sup>-1</sup>热盐酸法<sup>[15]</sup>:称取矿物1.00 g于50 ml离心管内,一式四份,加入2 mol L<sup>-1</sup>HCl 25 ml,热水浴120 min,并在第30、60和90 min时摇晃离

心管1 min,热水浴120 min时取出放入冷水中冷却至常温,于5 000 r min<sup>-1</sup>离心5 min后过滤储存备用。浸提后离心管内矿物用去离子水清洗5次后风干备用。

浸提液成分测定:采用火焰光度计测定浸提液中钾含量,并采用ICP-AES(IRIS-Advantage, Thermo Elemental, MA, 美国)测定浸提液中Si、Al和Fe的含量。

本文根据伊利石中结构离子Si浸提量与总量的比值及K元素的含量来估算通过结构溶解反应释放钾素的比例,即通过结构溶解和层间交换反应释放K离子的计算方式如下:

$$A_{(K-D)} = \frac{A_{(Si-R)}}{A_{(Si-T)}} \times A_{(K-T)} \quad (1)$$

$$A_{(K-E)} = A_{(K-R)} - A_{(K-D)} \quad (2)$$

式中, $A_{(K-D)}$ 为通过结构溶解反应浸提K元素的量(mmol kg<sup>-1</sup>), $A_{(Si-R)}$ 为Si元素的浸提量(mmol kg<sup>-1</sup>), $A_{(Si-T)}$ 为未经处理伊利石中Si元素的含量(mmol kg<sup>-1</sup>), $A_{(K-T)}$ 为未经处理伊利石中K元素的含量(mmol kg<sup>-1</sup>), $A_{(K-E)}$ 为通过层间交换反应浸提K元素的量(mmol kg<sup>-1</sup>), $A_{(K-R)}$ 为伊利石中K元素的浸提量(mmol kg<sup>-1</sup>)。

### 1.3 矿物结构分析

X射线衍射分析:将未经浸提及浸提风干后的矿物样品装入铝合金试样盘中,轻轻压紧,采用X射线衍射仪(Ultima IV, 日本理学, 日本)在CuK $\alpha$ 辐射、石墨单色滤波器、40 kV、30 mA、

步长为 $0.02^\circ$ 条件下测定, 根据所得的衍射数据( $d$ 值和相对强度)与矿物的标准数据(国际衍射数据中心ICDD, 粉末衍射文件PDF)对比进行矿物种类鉴定<sup>[20]</sup>。

中红外光声光谱分析: 采用傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet 6700, 美国)和光声附件(MTEC model 300, 美国)对矿物成分进行测定。测定时将样品放入圆柱形铝质样品池(直径5 mm, 高3 mm), 氦气吹扫10 s, 密封后扫描。仪器设置的参数为: 扫描区域为中红外区域( $500 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ ), 分辨率为 $4 \text{ cm}^{-1}$ , 设置 $0.16 \text{ cm s}^{-1}$ 和 $0.64 \text{ cm s}^{-1}$ 两个动镜速率, 连续进行32次重复扫描, 每小时扫描一次炭黑背景<sup>[21-22]</sup>。

#### 1.4 矿物表面形态观察

表面形态观察所用仪器为原子力显微镜(AFM, Dimension edge, Bruker, 德国), 配备E型三维压电扫描管和不锈钢反应池。轻敲模式(Tapping mode), 探针型号MESP(Sb doped Si)、扫描频率300 kHz。将未经浸提及浸提风干后的矿物样品采用手动粉末压片机压制直径为13 mm、厚度为2~3 mm的薄片, 将该薄片粘帖到铁质基片上, 并置于原子力显微镜样品台上, 空气中观察和扫描<sup>[23]</sup>。

#### 1.5 数据处理

化学分析试验数据统计分析和作图利用SPSS Statistics 19.0软件和Excel软件; 光谱数据处理软件采用Origin 8.0, 并利用Adjacent-Averaging功能进行数据平滑和滤波处理; AFM图像收集和前期处

理采用软件NanoScope software 5.12b48。通过最小显著性差异法(LSD)进行试验数据的差异显著性水平( $p < 0.05$ )检验。

## 2 结果

### 2.1 伊利石中主要元素释放量

采用四苯硼钠法、沸硝酸法、冷硝酸法和热盐酸法进行浸提时, 伊利石中主要元素 $\text{K}^+$ 、 $\text{Si}^{4+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}$ 的释放规律存在差异(表2)。四苯硼钠浸提时, 以 $\text{K}^+$ 释放量最大, 达 $1\,252 \text{ mmol kg}^{-1}$ , 其次是四面体结构离子 $\text{Si}^{4+}$ ( $7.0 \text{ mmol kg}^{-1}$ )和八面体填充离子 $\text{Al}^{3+}$ ( $3.8 \text{ mmol kg}^{-1}$ ), 而 $\text{Fe}^{3+}$ 释放量低于其检测值。沸硝酸法和冷硝酸法浸提时, 伊利石中各元素释放规律一致, 释放量大小为 $\text{Al}^{3+} > \text{K}^+ > \text{Si}^{4+} > \text{Fe}^{3+}$ 。热盐酸法浸提时, 伊利石中 $\text{K}^+$ 释放量为 $51.9 \text{ mmol kg}^{-1}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 和 $\text{Si}^{4+}$ 释放量接近。对比三种酸溶液浸提方法, 除 $\text{Al}^{3+}$ 外, 热盐酸浸提时伊利石中各元素释放量最大, 其次为沸硝酸法, 冷硝酸法的释放量最低(表2)。

四种有效钾浸提方法中, 四苯硼钠法提取钾量显著高于三种酸溶液浸提释放量( $p < 0.05$ ), 达伊利石全钾的59.5%, 其次为热盐酸法和沸硝酸法, 分别提取了全钾的2.46%和2.14%, 冷硝酸法仅提取了全钾的1.53%(表2)。而伊利石四面体结构离子 $\text{Si}^{4+}$ 以热盐酸法的浸提量最高( $p < 0.05$ ), 但也仅占全量的0.29%, 四苯硼钠法和冷硝酸法浸提量最低, 分别占全量的0.10%和0.09%。

表2 不同浸提方法下伊利石主要元素释放情况

Table 2 Releases of major elements in illite relative to extraction method

提取方法 Extraction method	释放量Released amount ( $\text{mmol kg}^{-1}$ )				占相应元素总量的比例 % of total amount of the respective elements			
	钾K	硅Si	铝Al	铁Fe	钾K	硅Si	铝Al	铁Fe
四苯硼钠 NaTPB	$1\,252 \pm 101 \text{ a}$	$7.0 \pm 0.7 \text{ c}$	$3.8 \pm 1.6 \text{ d}$	ND	$59.5 \pm 4.78$	$0.10 \pm 0.01$	$0.05 \pm 0.03$	ND
沸硝酸 Boiling $\text{HNO}_3$	$45.1 \pm 1.3 \text{ b}$	$13.5 \pm 0.4 \text{ b}$	$99.1 \pm 4.3 \text{ b}$	$5.7 \pm 0.2 \text{ b}$	$2.14 \pm 0.06$	$0.18 \pm 0.01$	$1.32 \pm 0.06$	$13.2 \pm 0.44$
冷硝酸 Cold $\text{HNO}_3$	$32.3 \pm 3.1 \text{ b}$	$6.7 \pm 0.5 \text{ c}$	$46.1 \pm 3.1 \text{ c}$	$5.1 \pm 0.7 \text{ b}$	$1.53 \pm 0.14$	$0.09 \pm 0.01$	$0.61 \pm 0.04$	$11.8 \pm 1.51$
热盐酸 Hot HCl	$51.9 \pm 1.6 \text{ b}$	$21.1 \pm 0.7 \text{ a}$	$23.6 \pm 3.1 \text{ a}$	$23.6 \pm 1.6 \text{ a}$	$2.46 \pm 0.08$	$0.29 \pm 0.01$	$1.76 \pm 0.04$	$54.51 \pm 3.75$

注: 表中数值为四个平行处理的平均值 $\pm$ 标准差; 同一列不同小写字母表示浸提方法间存在显著性差异( $p < 0.05$ ); “ND”表示元素含量低于检测值; 下同 Note: Data are the means  $\pm$  standard deviations of four replicates. The different lower case letters in the same column indicate significant differences between extraction methods ( $p < 0.05$ ). “ND” indicates that the element was below detection in concentration. The same below

## 2.2 伊利石结构表征

X射线衍射分析：未经处理伊利石矿物的X射线衍射图谱存在1.00、0.45、0.37、0.34和0.31 nm五个大的衍射峰和一些小的衍射峰（图1）。四苯硼钠浸提后伊利石粉末的衍射图谱变化较大，在1.00 nm处衍射峰消失，却在1.06 nm处形成了新的衍射峰，表明四苯硼钠浸提导致了伊利石的层间距

加大，有明显的脱钾现象，并产生了新的过渡矿物。沸硝酸、冷硝酸和热盐酸浸提后伊利石衍射图谱与原始矿物相比，无新的衍射峰产生，仅导致伊利石原有的衍射峰峰强降低，其中以热盐酸法浸提后峰强降低最多，其次为沸硝酸法，冷硝酸法浸提后伊利石衍射图谱最为接近原始矿物的衍射图谱。

伊利石的光声光谱特征：图2是伊利石在0.16

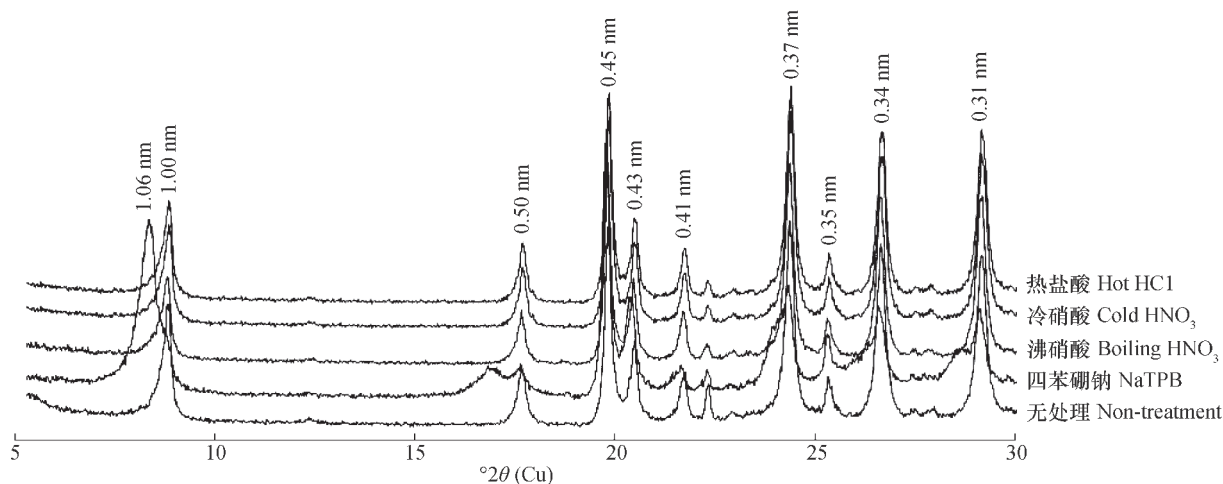


图1 伊利石X射线衍射分析

Fig. 1 X-ray diffraction for illite

$0.16 \text{ cm s}^{-1}$ 和 $0.64 \text{ cm s}^{-1}$ 两种动镜速率下的光声光谱图。动镜速率为 $0.16 \text{ cm s}^{-1}$ 时扫描速度慢，材料的扫描深度较深，动镜速率为 $0.64 \text{ cm s}^{-1}$ 时的扫描速度快，深度较浅<sup>[24]</sup>。两种动镜速率下伊利石的中红外光声光谱在 $500 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 区域范围内分别出现的两个吸收峰是由Al-O-Al和Si-O-Si共同作用的结果<sup>[21, 24]</sup>。未经浸提的伊利石与经过化学方法浸提后伊利石的吸收特征明显不同（图2）。在

$0.16 \text{ cm s}^{-1}$ 动镜速率下，四苯硼钠浸提导致伊利石在Si-O振动峰处的吸收峰峰强和峰面积均明显增加，其峰面积为未经处理伊利石吸收峰面积的1.9倍；沸硝酸、冷硝酸和热盐酸浸提后伊利石在Si-O振动峰与原始未经处理伊利石类似；在Al-O振动峰处，四种化学方法浸提后伊利石的吸收峰面积大小顺序为热盐酸法 > 四苯硼钠法 > 沸硝酸法 > 冷硝酸法。在 $0.64 \text{ cm s}^{-1}$ 动镜速率下，四苯硼钠法浸提

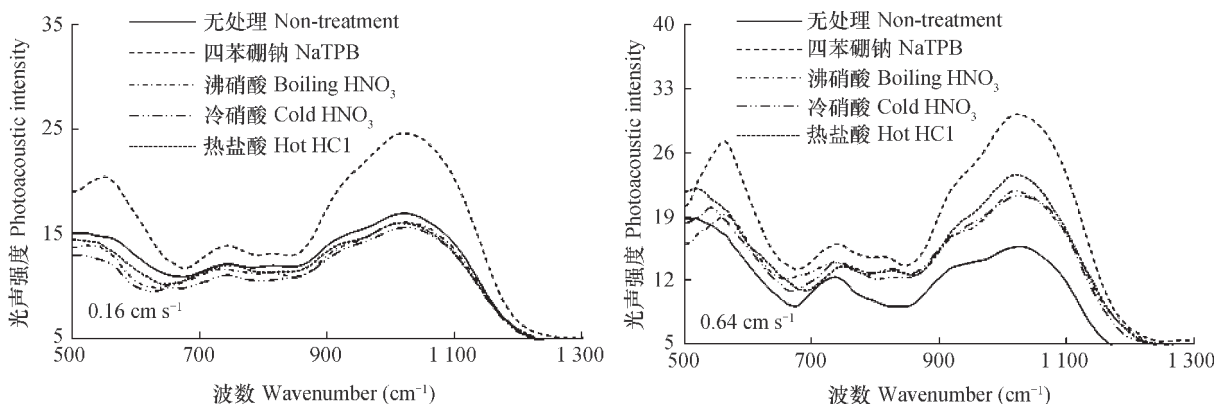


图2 两种动镜速率下伊利石的红外光声光谱

Fig. 2 FTIR-PAS spectra of illite at two moving mirror velocities



导致伊利石在Si-O振动峰处的吸收峰面积为原始未经处理伊利石吸收峰面积的2.2倍；热盐酸法、沸硝酸法和冷硝酸法浸提后伊利石吸收峰面积也均高于未经处理伊利石吸收峰面积，分别为其1.46倍、1.33倍和1.28倍；在Al-O振动峰处，四苯硼钠法浸提后伊利石的吸收峰面积与原始矿物吸收峰面积无差异；沸硝酸法、冷硝酸法和热盐酸法浸提后伊利石吸收峰面积为原始矿物吸收峰面积的0.63倍、0.85倍和0.79倍。表明经化学浸提后，伊利石表面形成了Si的富集，并可能产生无定型Si的矿物，而Al含量有明显减少。

### 2.3 伊利石表面形态观察

四种化学方法浸提后伊利石与未浸提伊利石的表面形态有明显差异（图3）。原始未经浸提伊利石表面起伏度很小，线性剖面图高差为42.6 nm（图3a），观测面（5 μm × 5 μm）范围内粗糙度为15.0 nm。四苯硼钠法浸提导致伊利石表层结构胀裂明显，结合XRD分析结果，表明四苯硼钠浸提后伊利石深层亦逐渐隆起并引起周边区域产生裂缝，导致其表面起伏度增加，线性剖面图高差达264.5 nm，观测面（5 μm × 5 μm）范围内粗糙度增加至33.0 nm（图3b）。沸硝酸法和冷硝酸法浸提后伊利石表面产生明显的蚀坑（图3c和

图3d），蚀坑的平均深度分别为214 nm和190 nm（为5 μm × 5 μm观测范围内4个蚀坑深度的平均值）。因此，伊利石表面粗糙度增加，分别达到39.8 nm和40.9 nm，其线性剖面图高差分别为92.6 nm和155.4 nm。热盐酸浸提后伊利石表面发生明显的溶解现象，存在明显的条带状蚀沟，表面粗糙度与未处理伊利石相比无明显差异，然而其线性剖面图高差增加，为71.2 nm（图3e）。

### 2.4 伊利石中有效钾释放机制

不同化学方法浸提黑云母中钾素时，一方面通过层间离子交换，另一方面是由层间膨胀导致结构破坏而释放出钾离子，同时会导致四面体结构离子Si的释放，因此，Si<sup>4+</sup>被认为是铝硅酸盐矿物结构崩解的指示性离子<sup>[25-27]</sup>。由此，本文根据伊利石中结构离子Si浸提量与总量的比值及K元素的含量来估算通过结构溶解反应释放钾素的比例（表3）。结果表明，四苯硼钠法浸提时，通过层间交换反应释放的钾素为1 250 mmol kg<sup>-1</sup>，占总提取钾量的99.9%，由结构溶蚀释放的钾素仅为1.91 mmol kg<sup>-1</sup>。沸硝酸法、冷硝酸法和热盐酸法浸提时，伊利石通过层间交换反应释放钾素的比例分别为91.4%、94.0%和88.4%，由结构溶蚀而释放的钾素占提取总量的比例分别为8.6%、6.0%和11.6%。

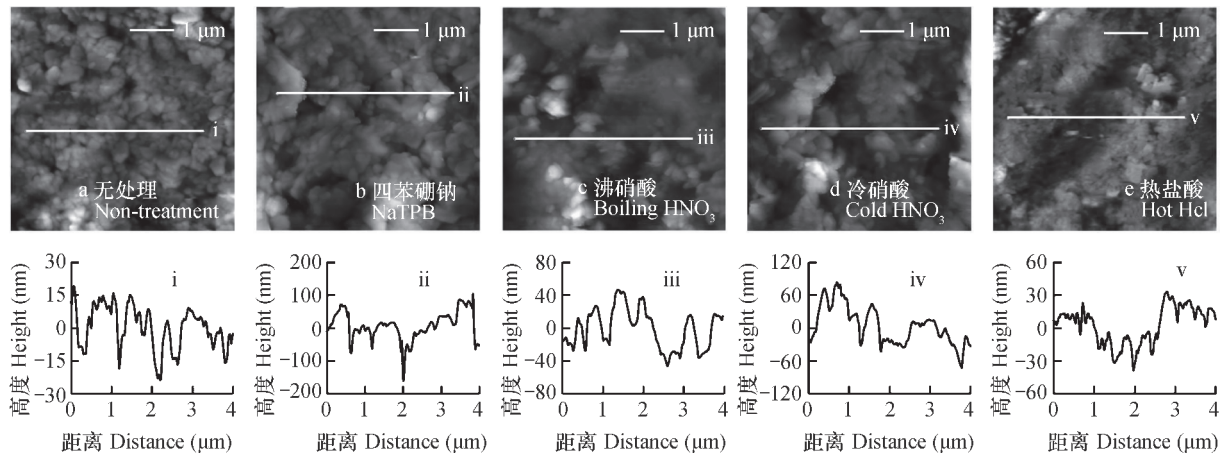


图3 不同化学方法浸提后伊利石的表面形态（a-e：高度图；i-v：线性剖面图）

Fig. 3 Morphological surface of chemical methods extracted illite (a-e: height images; i-v: linear sections)

## 3 讨论

采用四苯硼钠浸提和酸溶液浸提时伊利石中主要元素释放规律不同。四苯硼钠浸提时以K<sup>+</sup>的释放为主，结构离子仅少量释放，而酸溶液浸提

时，结构离子和K<sup>+</sup>均会释放（表2），这是由其浸提原理决定的。四苯硼钠法提取钾时，Na<sup>+</sup>先扩散进入并置换层间K<sup>+</sup>，使之成为活动的K<sup>+</sup>离子，然后TPB<sup>-</sup>与K<sup>+</sup>形成KTPB沉淀，促使溶液中K<sup>+</sup>浓度降低，活动K<sup>+</sup>与外部溶液间的浓度差提供了K<sup>+</sup>扩

表3 伊利石中通过层间交换反应和结构溶解释放钾素的含量及比例

提取方法 Extraction method	结构溶蚀释放钾 K released through structure dissolution		层间交换反应释放钾 K released through cation-exchange reaction	
	释放量Released amount (mmol kg <sup>-1</sup> )	占释放总量比例 % of total released K	释放量Released amount (mmol kg <sup>-1</sup> )	占释放总量比例 % of total released K
	四苯硼钠法 NaTPB	1.91	0.1	1 250
沸硝酸法 Boiling HNO <sub>3</sub>	3.86	8.6	41.25	91.4
冷硝酸法 Cold HNO <sub>3</sub>	1.93	6.0	30.37	94.0
热盐酸法 Hot HCl	6.04	11.6	45.83	88.4

酸溶液浸提时，一方面通过H<sup>+</sup>扩散进入并置换层间钾，使之成为活动的K<sup>+</sup>；另一方面H<sup>+</sup>与矿物表面的Si-O-Si或Al-O-Al反应，使其水解并释放出K<sup>+</sup>，H<sup>+</sup>中和了矿物结构中由同晶代换产生的电荷，使得原来平衡电荷的K<sup>+</sup>释放出来，进入到溶液中<sup>[23, 25-26, 29]</sup>。四苯硼钠浸提和酸溶液浸提原理的不同也导致被浸提后伊利石结构的不同，四苯硼钠浸提后伊利石层间距明显扩大（图1），形成富Si表层（图2），但矿物表面无溶解特征（图3）；酸溶液浸提后伊利石无新的衍射峰产生，表层Si富集不明显，但矿物表面具有明显的溶解特征，这与Li等<sup>[29]</sup>在黑云母和白云母上的研究结果较为一致。

三种酸溶液浸提时，与Bibi等<sup>[26]</sup>和Köhler等<sup>[30]</sup>的研究结果类似，伊利石主要的结构离子Al<sup>3+</sup>的释放量大于Si<sup>4+</sup>的释放量。究其原因，一方面是由于伊利石中Al-O键比Si-O键更易于断裂<sup>[30]</sup>；另一方面则是由于在伊利石四面体结构中Si<sup>4+</sup>为主，仅有少部分被Al<sup>3+</sup>替代，然而，八面体填充离子基本被Al<sup>3+</sup>占据，仅有少量的Fe<sup>3+</sup>和Mg<sup>2+</sup>，伊利石溶解时需要获取质子以促使原有的键发生断裂，由于Al-O键比Si-O键更易于断裂，因此，Al<sup>3+</sup>的释放量大于Si<sup>4+</sup>的释放量<sup>[31]</sup>，最终形成富含Si离子的表层<sup>[25-26, 30]</sup>。本文中伊利石的光声光谱特征分析很好地证明了这一点，即在三种酸溶液浸提后伊利石表层Al-O振动峰处的吸收峰面积均有不同程度的减小，而Si-O振动峰处的吸收峰面积则均有增加，表明在伊利石表层产生了Si的无定型矿物，然而，深层扫描结果则表明三种酸溶液浸提仅对伊利石Al-O振动峰有较小影响，即伊利石深层仍有Al-O键的断裂发生，但Si-O键的断裂仅发生在

表面。

已有研究表明，随着酸溶液的pH降低和浸提温度升高，黏土矿物中元素释放量会增加，且黏土矿物表面溶解特征更明显<sup>[32]</sup>。对比三种酸溶液浸提法，以热盐酸法和冷硝酸法pH最低，热盐酸法沸水浴2 h，温度为100℃，冷硝酸法浸提温度25℃，仅振荡30 min，沸硝酸法虽然浸提温度为100℃，然而其沸腾时间仅仅为10 min。因此在使用三种酸溶液浸提时，以2 mol L<sup>-1</sup>热盐酸法浸提时各元素释放量最大，其次是1 mol L<sup>-1</sup>沸硝酸法，2 mol L<sup>-1</sup>冷硝酸法浸提能力最低（表2）。同时，三种酸溶液浸提后，以热盐酸法对伊利石结构的影响更为明显，其次为沸硝酸法，冷硝酸法仅导致伊利石结晶度变差。

一般农田土壤pH的范围为4~8，远低于1 mol L<sup>-1</sup>硝酸、2 mol L<sup>-1</sup>硝酸和2 mol L<sup>-1</sup>盐酸的酸度，农作物虽然也会分泌有机酸产生质子从而交换部分矿物中的钾素以供生长利用<sup>[33]</sup>。然而，其高pH和常温决定了从矿物中能获取的钾素会远低于常规有效钾浸提方法——1 mol L<sup>-1</sup>的沸硝酸、2 mol L<sup>-1</sup>的冷硝酸和2 mol L<sup>-1</sup>的热盐酸浸提的钾量，且绝大部分会来源于层间钾。同时常规酸溶液浸提法与四苯硼钠法相比，低估了含钾矿物中有效钾的含量。

## 4 结 论

土壤有效钾常规浸提方法浸提伊利石中钾素的机制不同，0.2 mol L<sup>-1</sup>四苯硼钠法浸提时伊利石中钾素大量释放，结构离子仅少量释放，该法浸提时会导致伊利石层间距加大，产生次生过渡矿物，在矿物上会形成富Si表层，伊利石中钾素基本都通

过层间交换反应进行释放; 1 mol L<sup>-1</sup> 沸硝酸法、2 mol L<sup>-1</sup> 冷硝酸法和2 mol L<sup>-1</sup> 热盐酸法浸提时伊利石中钾素释放量小, 但仍以层间释放为主, 伊利石内部结构无破坏, 但在表面会产生溶蚀特征。因此, 在弱酸、常温和常压的环境条件下, 土壤矿物层间钾才是作物能利用有效钾素的主要来源。常规酸溶液浸提法一方面低估了伊利石中有效钾的含量, 另一方面还包含了一部分不能为植物所利用的结构态钾, 不适宜于用来评价伊利石的有效钾库容量。以此类推, 常规酸溶液浸提法亦可能低估土壤有效钾含量, 不宜用来评价土壤有效钾库容量。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Havlin J L, Beaton J D, Tisdale S L, et al. Soil fertility and fertilizers: An introduction to nutrient management. 7th ed. Upper Saddle River, New Jersey: Pearson Prentice Hall, 2005
- [ 2 ] 白军红, 邓伟, 朱颜明, 等. 霍林河流域湿地土壤碳氮空间分布特征及生态效应. 应用生态学报, 2003, 14 ( 9 ) : 1494—1498
- Bai J H, Deng W, Zhu Y M, et al. Spatial distribution characteristics and ecological effects of carbon and nitrogen of soil in Huolin River Catchment wetland ( In Chinese ). Chinese Journal of Applied Ecology, 2003, 14 ( 9 ) : 1494—1498
- [ 3 ] 连纲, 郭旭东, 傅伯杰, 等. 黄土高原小流域土壤养分空间变异特征及预测. 生态学报, 2008, 28 ( 3 ) : 946—954
- Lian G, Guo X D, Fu B J, et al. Spatial variability and prediction of soil nutrients in a small catchment of the Loess Plateau ( In Chinese ). Acta Ecologica Sinica, 2008, 28 ( 3 ) : 946—954
- [ 4 ] 谢建昌, 周健民, Hardter R. 钾与中国农业. 南京: 河海大学出版社, 2000
- Xie J C, Zhou J M, Hardter R. Potassium in Chinese agriculture ( In Chinese ). Nanjing: Hohai University Press, 2000
- [ 5 ] Öborn I, Andrist-Rangel Y, Askegaard M, et al. Critical aspects of potassium management in agricultural systems. Soil Use and Management, 2005, 21 ( s1 ) : 102—112
- [ 6 ] Römheld V, Kirkby E A. Research on potassium in agriculture: Needs and prospects. Plant and Soil, 2010, 335 ( 1 ) : 155—180
- [ 7 ] Zörb C, Senbayram M, Peiter E. Potassium in agriculture—status and perspectives. Journal of Plant Physiology, 2014, 171 ( 9 ) : 656—669
- [ 8 ] 王火焰, 朱树国, 周健民, 等. 常规方法准确测定土壤有效钾素变化可能性的探讨. 土壤通报, 2006, 37 ( 5 ) : 954—960
- Wang H Y, Zhu S G, Zhou J M, et al. A discussion on the possibility of accurate quantifying the variation of available K in the soils by common methods ( In Chinese ). Chinese Journal of Soil Science, 2006, 37 ( 5 ) : 954—960
- [ 9 ] 杨振明, 周文佐, 鲍士旦, 等. 我国主要土壤供钾能力的综合评价. 土壤学报, 1999, 36 ( 3 ) : 377—386
- Yang Z M, Zhou W Z, Bao S D, et al. Comprehensive evaluation on potassium supplying potential of main soils in China ( In Chinese ). Acta Pedologica Sinica, 1999, 36 ( 3 ) : 377—386
- [ 10 ] 张洋洋, 鲁剑巍, 王笋, 等. 不同提取方法测定的土壤钾的有效性比较研究. 土壤学报, 2014, 51 ( 3 ) : 600—608
- Zhang Y Y, Lu J W, Wang Z, et al. Comparison between soil potassium determination methods in availability of the potassium they extracted ( In Chinese ). Acta Pedologica Sinica, 2014, 51 ( 3 ) : 600—608
- [ 11 ] Cox A E, Joern B C, Brouder S M, et al. Plant-available potassium assessment with a modified sodium tetraphenylboron method. Soil Science Society of America Journal, 1999, 63 ( 4 ) : 902—911
- [ 12 ] Wang H Y, Sun H X, Zhou J M, et al. Evaluating plant-available potassium in different soils using a modified sodium tetraphenylboron method. Soil Science, 2010, 175 ( 11 ) : 544—551
- [ 13 ] Reed M G, Scott A D. Flame photometric methods of determining the potassium in potassium tetraphenylboron. Analytical Chemistry, 1961, 33 ( 6 ) : 773—775
- [ 14 ] Srinivasa Rao C, Subba Rao A, Singh S P. Extraction of nonexchangeable potassium from soils with boiling one molar nitric acid: Evaluation of different modes of boiling the soil-acid suspension. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2000, 31 ( 7/8 ) : 905—911
- [ 15 ] Andrist-Rangel Y, Simonsson M, Öborn I, et al. Acid-extractable potassium in agricultural soils: Source minerals assessed by differential and quantitative X-ray diffraction. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 2013, 176 ( 3 ) : 407—419
- [ 16 ] Darunontaya T, Suddhiprakarn A, Kheoruenromne I, et al. The kinetics of potassium release to sodium tetraphenylboron solution from the clay fraction of highly weathered soils. Applied Clay Science,

- 2010, 50 (3) : 376—385
- [ 17 ] 王火焰, 朱树国, 周健民, 等. 运用四苯硼钠法准确测定土壤有效钾素变化的初步探讨. 土壤, 2007, 39 (2) : 231—237
- Wang H Y, Zhu S G, Zhou J M, et al. Accurate quantification of variation of available K in soil with NaBPh<sub>4</sub> extraction method ( In Chinese ). Soils, 2007, 39 (2) : 231—237
- [ 18 ] Wood L K, de Turk E E. The absorption of potassium in soils in non-replaceable forms. Soil Science Society of America Journal, 1941, 5: 152—161
- [ 19 ] 鲍士旦, 史瑞和. 土壤钾素供应状况的研究 II. 土壤供钾状况与水稻吸钾间的关系. 南京农业大学学报, 1984 (4) : 70—78
- Bao S D, Shi R H. Researches on the potassium supply of soils II. The potassium supply of soils and its relation to the uptake by rice ( In Chinese ). Journal of Nanjing Agricultural College, 1984 (4) : 70—78
- [ 20 ] Kahle M, Kleber M, Jahn R. Review of XRD-based quantitative analyses of clay minerals in soils: The suitability of mineral intensity factors. Geoderma, 2002, 109 (3) : 191—205
- [ 21 ] 杜昌文, 周桂勤, 邓晶, 等. 基于中红外光谱的土壤矿物表征及其鉴定. 农业机械学报, 2009, 40 (S1) : 154—158
- Du C W, Zhou G Q, Deng J, et al. Characterization of soil clay minerals using mid-infrared spectroscopy and the application in soil identification ( In Chinese ). Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2009, 40 (S1) : 154—158
- [ 22 ] Shao H B, Ray J R, Jun Y S. Effects of salinity and the extent of water on supercritical CO<sub>2</sub>-induced phlogopite dissolution and secondary mineral formation. Environmental Science & Technology, 2011, 45 (4) : 1737—1743
- [ 23 ] Li J F, Zhang W J, Li S Y, et al. Effects of citrate on the dissolution and transformation of biotite, analyzed by chemical and atomic force microscopy. Applied Geochemistry, 2014, 51: 101—108
- [ 24 ] Du C W, Zhou G Q, Wang H Y, et al. Depth profiling of clay-xanthan complexes using step-scan mid-infrared photoacoustic spectroscopy. Journal of Soils and Sediments, 2010, 10 (5) : 855—862
- [ 25 ] Turpault M P, Trotignon L. The dissolution of biotite single crystals in dilute HNO<sub>3</sub> at 24°C: Evidence of an anisotropic corrosion process of micas in acidic solutions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, 58 (13) : 2761—2775
- [ 26 ] Bibi I, Singh B, Silvester E. Dissolution kinetics of soil clays in sulfuric acid solutions: Ionic strength and temperature effects. Applied Geochemistry, 2014, 51: 170—183
- [ 27 ] Rozalen M, Ramos M E, Fiore S, et al. Effect of oxalate and pH on chrysotile dissolution at 25°C: An experimental study. American Mineralogist, 2014, 99 (4) : 589—600
- [ 28 ] Carey P L, Metherell A K. Rates of release of non-exchangeable potassium in New Zealand soils measured by a modified sodium tetraphenyl-boron method. New Zealand Journal of Agricultural Research, 2003, 46 (3) : 185—197
- [ 29 ] Li T, Wang H Y, Zhou Z J, et al. A nano-scale study of the mechanisms of non-exchangeable potassium release from micas. Applied Clay Science, 2015, 118: 131—137
- [ 30 ] Köhler S J, Dufaud F, Oelkers E H. An experimental study of illite dissolution kinetics as a function of pH from 1.4 to 12.4 and temperature from 5 to 50°C. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2003, 67 (19) : 3583—3594
- [ 31 ] Oelkers E H. General kinetic description of multioxide silicate mineral and glass dissolution. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2001, 65 (21) : 3703—3719
- [ 32 ] Nagy K L. Dissolution and precipitation kinetics of sheet silicates. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 1995, 31: 173—233
- [ 33 ] Hinsinger P, Plassard C, Tang C X, et al. Origins of root-mediated pH changes in the rhizosphere and their responses to environmental constraints: A review. Plant and Soil, 2003, 248 (1) : 43—59



## Mechanisms of Four Conventional Methods Extracting Available Potassium in Illite

LI Ting<sup>1, 2</sup> WANG Huoyan<sup>2†</sup> CHEN Xiaoqin<sup>2</sup> ZHOU Jianmin<sup>2</sup>

(1 College of Resources, Sichuan Agricultural University, Chengdu 611130, China)

(2 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

**Abstract** Measurement of available potassium (AK) is commonly used to assess potassium (K) status of a soil, and studies in the past have shown that release of AK from 2 : 1 K-bearing minerals was triggered by chemical extraction methods of exchanging adjacent interlayer  $K^+$  with hydrated cations and the dissolving minerals. However, there is still a great deal of uncertainty in and variation between these batch experiments with respect to respective contribution of the exchange and dissolution to K release budget, which has certain important implications for predicting soil sustainability. Mechanisms of AK released from illite were studied using 2 : 1 K-bearing mineral dominant in soil, and four extracting methods, i.e. 0.2 mol L<sup>-1</sup> sodium tetraphenylboron (NaTPB), 1 mol L<sup>-1</sup> boiling nitric acid (HNO<sub>3</sub>), 2 mol L<sup>-1</sup> cold HNO<sub>3</sub> and 2 mol L<sup>-1</sup> hot hydrochloric acid (HCl) methods. X-ray diffraction (XRD), fourier transform infrared photoacoustic spectroscopy (FTIR-PAS) and atomic force microscopy (AFM) were used to investigate changes in structure and surface morphology of the mineral. Results show that released K accounted for 59.5% of the total K in illite in amount and basically through interlayer exchanging reaction when extracted with NaTPB, but for 1.53% ~ 2.46% when extracted with acid solutions and 88.4% ~ 94.0% of the released K was released through interlayer exchanging reaction. A very limited amount of structure elements of Fe, Al and Si was released into the solution of NaTPB, but the situations in the acid solutions were just reverse. When NaTPB was used to extract K from illite, the surface of the illite became blurry and the interlayer space was expanded, forming a silicon-rich surface of secondary transition mineral, but did not show any solution phenomena. However, when acid solutions were used to extract  $K^+$  from illite, the mineral did not change much in structure, but lowered in crystallinity and displayed apparent solution phenomena. In the presence of boiling HNO<sub>3</sub> and cold HNO<sub>3</sub>, a small number of elliptical dissolution pits were found randomly distributed on the surface of illite. When extracted with hot HCl, the illite showed channel dissolution on the surface, and fine mineral particles attached on large grains were dissolved in the hot HCl solution. All the findings indicate that  $K^+$  is released from illite mainly through cation-exchange reaction in both acid and salt solutions, and interlayer  $K^+$  in the K-bearing minerals is the main pool of K available to plants. The acid extracting methods, on the one hand, may underestimate soil AK supply capacity; on the other hand, they extract some structural K that is not available to plants. Thus, the 1 mol L<sup>-1</sup> boiling nitric acid (HNO<sub>3</sub>), 2 mol L<sup>-1</sup> cold HNO<sub>3</sub> and 2 mol L<sup>-1</sup> hot hydrochloric acid (HCl) methods are not suitable to assessment of soil AK pools.

**Key words** Available potassium (AK); X-ray diffraction (XRD); Fourier transform infrared photoacoustic spectroscopy (FTIR-PAS); Atomic force microscopy (AFM); Illite

(责任编辑: 陈荣府)