

# 土壤中含钾矿物的研究

## I. 含钾矿物中钾的形态及其释放\*

蒋梅茵 罗家贤

(中国科学院南京土壤研究所)

土壤中的含钾矿物含有大量的钾,这些钾素是植物营养的可能给源,早已引起农业化学家的注意。土壤中的主要含钾矿物有黑云母、白云母、伊利石和长石等。研究土壤中含钾矿物的种类及其性质,对充分利用土壤中的钾素及合理施用钾肥具有一定的指导意义。本文着重研究四种含钾矿物的一些物理化学特性。

### 一、供试样品和试验方法

供试含钾矿物有黑云母、白云母、伊利石和正长石四种。黑云母采自甘肃省高台县;白云母采自江苏省东台县;伊利石采自南京市沧波门;正长石由地质部博物馆供给。黑云母和白云母经过球磨过100目,伊利石和正长石经过研磨过100目。用沉降法提取供试样品中<2、2—10、10—50、50—100微米四个粒级的标本。

阳离子交换量用醋酸铵法;交换性钾用1N醋酸铵提取测定;缓效性钾用1N硝酸煮沸10分钟后提取测定;全钾用氢氟酸-过氯酸消化法测定。钾的测定都用火焰光度法。

钾的释放试验:用稀盐酸和氢氧化钠配制各种pH值(1至8)的水溶液。0.2克样品加20毫升上述各种pH值的水溶液,在保温箱中(30℃)培育10天,然后离心分离,取清液测定钾和pH。

温室育苗试验:把四种含钾矿物作钾源,在砂盆中种植小麦,直至麦苗出现缺钾症状(30天),收割,风干后测定植株及根的含钾量。

### 二、试验结果和讨论

#### (一) 四种含钾矿物的性质

土壤矿物的种类不同,对于土壤性质及其肥力都有很大的影响。土壤中含云母很多,大部分来自土壤母质,只有小部分是在成土过程中形成的。晶序良好的云母多存于火成岩及变质岩中,有二八面体的白云母 $[KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2]$ 及三八面体的黑云母 $[K(Mg \cdot Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2]$ 。本试验所用的白云母 $K_2O$ 含量为10.3%,黑云母为8.4%,白云母含铝较多(24.64%),而黑云母含镁较多(22.87%),它们的硅铝率都在3.5

\* 本工作得到许冀泉同志的指导。

左右(表 1)。

表 1 矿物全量分析结果 (%)

样 品	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	总量
黑云母	38.64	17.82	1.81	1.79	2.06	22.87	8.41	0.17	5.13	0.86	99.56
白云母	50.62	24.64	3.47	1.52	0.44	3.47	10.34	0.10	4.56	0.62	99.78
伊利石	66.42	20.20	0.96	0.29	0.58	1.09	4.25	0.51	3.93	1.80	100.03
正长石	58.54	17.65	0.80	0.81	4.90	0.56	8.58	2.58	4.73	0.45	99.60

据 Radoslovich (1975) 的研究, 云母构造中硅氧四面体环的六个四面体并非六角形排列, 而为双三角对称。由于每四个 Si<sup>4+</sup> 中有一个 Si<sup>4+</sup> 为 Al<sup>3+</sup> 所置换, 晶层表面的电荷密度增高。白云母晶胞电荷为 2, 并有 2 克分子 K 补偿电荷而紧结于晶层间。这种层间离子不能与溶液中的离子交换, 晶层间距约 10 Å, 在水或极性液中不扩展。

云母和其它原生矿物的风化可形成伊利石, 它是云母向蛭石和蒙脱石过渡的中间矿物。在多数情况下, 伊利石是一种混合层结构的矿物, 多属云母和蛭石或蒙脱石的无序混层结构。伊利石包括有水化白云母 [(K·H<sub>2</sub>O)Al<sub>2</sub>(SiAl<sub>4</sub>)O<sub>10</sub>·(OH)<sub>2</sub>] 和水化黑云母 [(K·H<sub>3</sub>O)(Mg·Fe)<sub>3</sub>(SiAl<sub>4</sub>)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>], 它们含 K<sub>2</sub>O 比云母少, 一般是 6% 左右, 硅铝率为 2.5—3.0。本试验用的伊利石属二八面体, 其 SiO<sub>2</sub> 含量很高(66.42%), K<sub>2</sub>O 含量较低, 只有 4.25%。

正长石是含钾的铝硅酸盐 [K(AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)], 属单斜晶系。本试验用的正长石含钾量一般偏低, 只有 8.58%。正长石广布于酸性火成岩中。在硅酸盐矿物中, 长石族矿物是地壳中分布最广的矿物, 约占地壳总重量的 50%, 它们在风化过程中经过一系列阶段, 可转变成绢云母、水化云母、蒙脱石、高岭石。但也可不经过其它阶段, 直接风化成蒙脱石或高岭石(李庆逵等, 1961; Пчелкин, 1966)。

## (二) 含钾矿物中钾的形态

各种形态钾的含量及其相对的活性, 决定了土壤中钾素对植物的有效性。不同的含钾矿物, 其各种形态的钾的含量不同(表 2)。从表 2 可看出, 水溶钾含量的顺序是黑云母 > 白云母 > 正长石 > 伊利石, 而交换钾含量的顺序是白云母 > 黑云母 > 正长石 > 伊利石。经超声波处理后四种含钾矿物的交换钾的含量都有所增加。用 1 N HNO<sub>3</sub> 提取

表 2 各种形态的钾 (100 目)

样 品	全 钾 K <sub>2</sub> O (%)	水 溶 钾 K <sub>2</sub> O (毫克/100 克)	交换钾 K <sub>2</sub> O (毫克/100 克)		缓效钾 (1 N HNO <sub>3</sub> )		
			1 N NH <sub>4</sub> OAc 提取	1 N NH <sub>4</sub> OAc 加超声波*	提取次数	K <sub>2</sub> O (%)	占全钾 (%)
黑 云 母	8.54	345.0	485.0	810.3	17	8.19	95.9
白 云 母	10.34	165.0	625.1	1088.1	19	2.39	23.1
伊 利 石	4.25	26.8	51.7	76.6	19	0.98	23.1
正 长 石	8.58	60.2	80.4	129.3	8	0.34	4.0

\* 用 CSF-1A 型超声波发生器(21.5 千赫芝, 300mA) 超声半小时。

缓效钾,提取次数是以最后二次提取液的钾含量在 1ppm 以下时截止,其顺序是黑云母 > 白云母、伊利石 > 正长石。对黑云母来说,经过 17 次提取,总共提取出的钾量占全钾量的 95.9%,而白云母及伊利石只提出 23.1%,正长石为 4.0%。

X 射线衍射分析与电子显微镜照相所得的证据与矿物缓效钾的含量相符合(图 1-4)。长石和伊利石变化不大,白云母的 10 Å 峰的高度有所降低,而黑云母的变化最明显。当黑云母用硝酸提取 6 次后,10 Å 峰的高度比未处理的要降低一半多,在提取 9 次以后,10 Å 峰的高度只有原来峰高的六分之一,随着硝酸提取次数的增加,10 Å 峰的高度逐渐降低,提取 17 次后,10 Å 的峰已完全消失。

从图版 I 照片 1 也可看出,黑云母经过 17 次的 1N HNO<sub>3</sub> 煮沸提取后,晶体大部分受到破坏;白云母经过 19 次提取后,有所破坏,但不严重;伊利石与白云母相似,正长石用 1N HNO<sub>3</sub> 提取 8 次,提取出的钾量极少,因而照片中并没有反映出什么变化。这说明缓效钾含量与矿物本身结晶构造有密切关系。

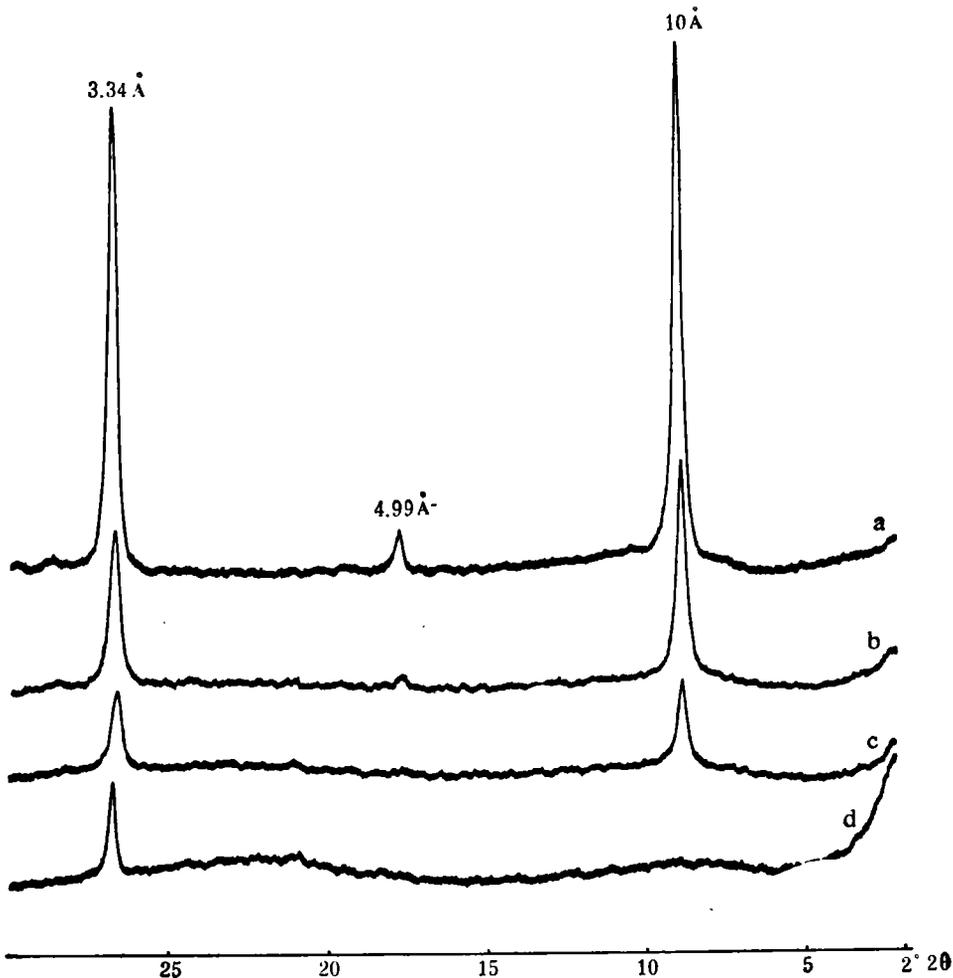


图 1 黑云母(100 目)的 X 射线衍射谱 (CuK $\alpha$ )

a 未处理, b 用 1N HNO<sub>3</sub> 提取 6 次, c 用 1N HNO<sub>3</sub> 提取 9 次, d 用 1N HNO<sub>3</sub> 提取 17 次。

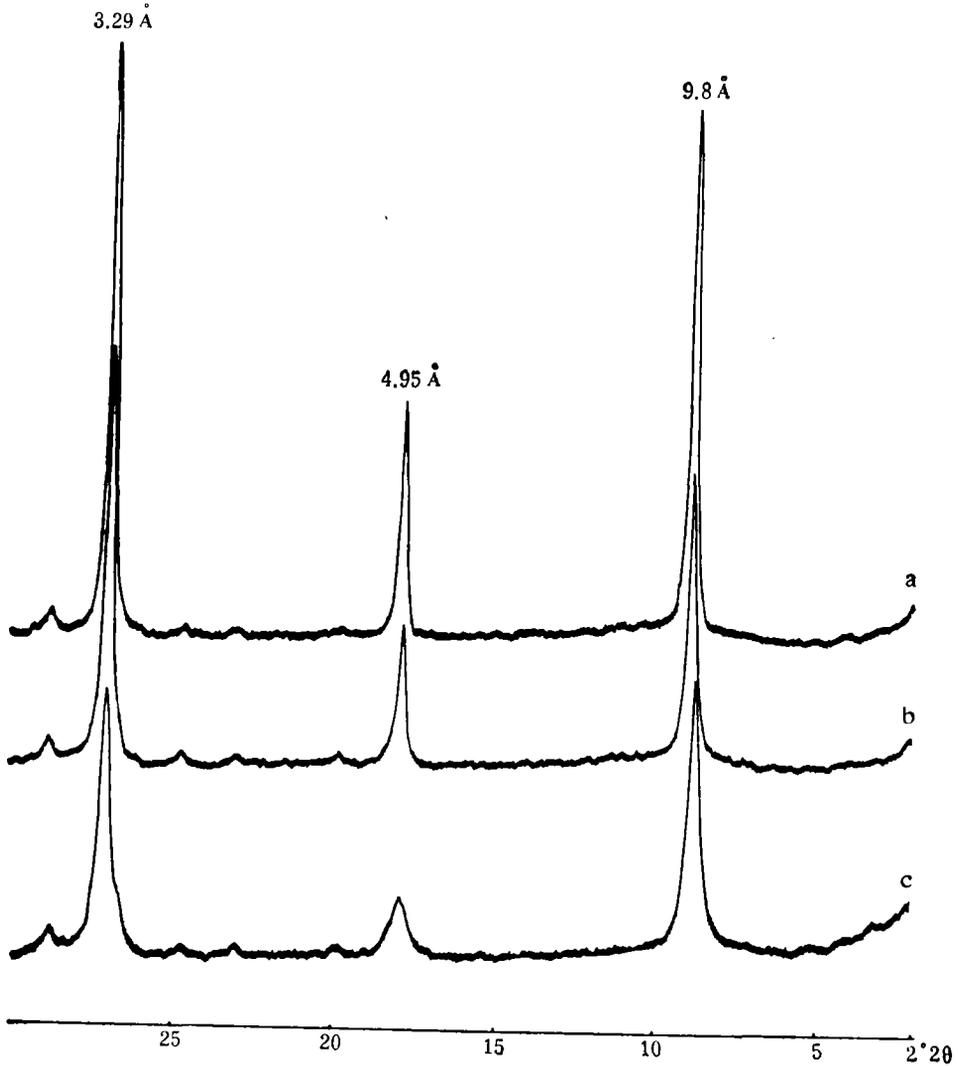


图2 白云母(100目)的X射线衍射谱(CuK $\alpha$ )  
a 未处理, b 用1 N HNO<sub>3</sub>提取10次, c 用1 N HNO<sub>3</sub>提取19次。

### (三) 钾的释放和对作物的有效性

矿物的种类不同,释放钾的能力与特点也不一样,从表3可看出,用1 N HNO<sub>3</sub>提取5次,对于<2微米的粒度来说,从黑云母中提取出的钾占全钾的93.3%,白云母为25.8%,伊利石7.2%,正长石11.5%。黑云母中的钾较白云母中的钾容易释放,这与云母中钾的稳定程度与OH键的定向有关(Bassett, 1960; Rich, 1972)。二八面体的白云母中,OH键与硅片成角度,钾不易被置换;而三八面体的黑云母中,OH键垂直于硅层,钾容易被置换。

云母中的钾远比长石中的钾易于释放,这与原子的键能及结晶构造有关(陈家坊, 1958)。云母是层状构造,钾原子的位置是在层与层之间的解理面上,易为其它阳离子所置换。而长石为骨架构造,钾原子处在晶格内部,以正长石为例,K原子就落在10个氧原

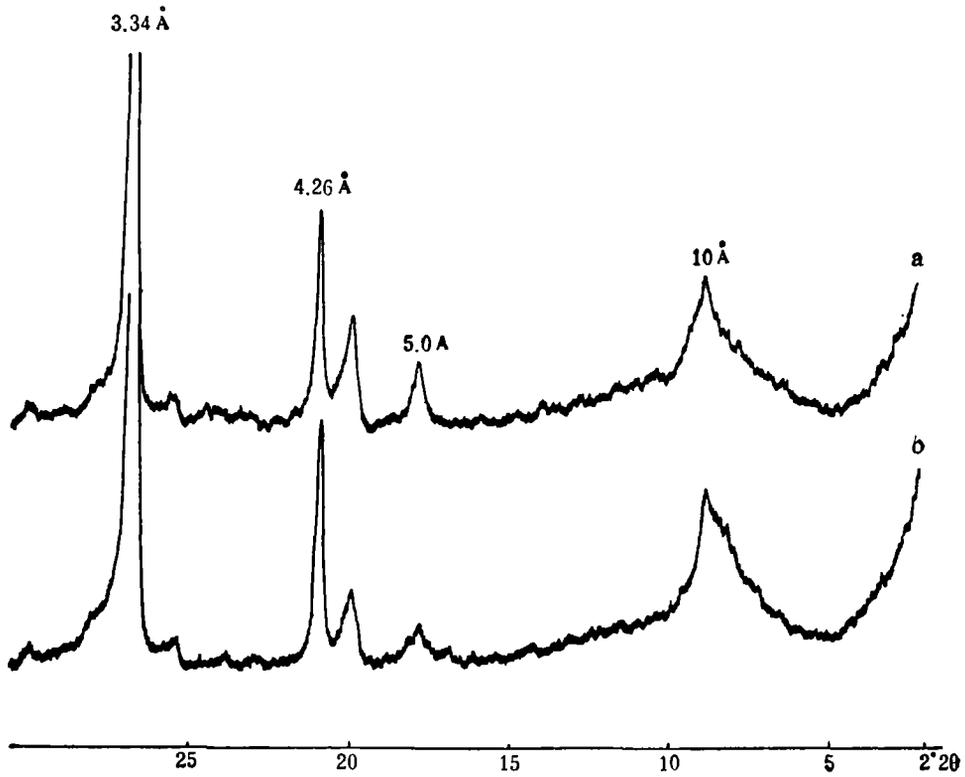


图3 伊利石(100目)的X射线衍射谱(CuK $\alpha$ )  
 a 未处理, b 用1N HNO<sub>3</sub>提取19次

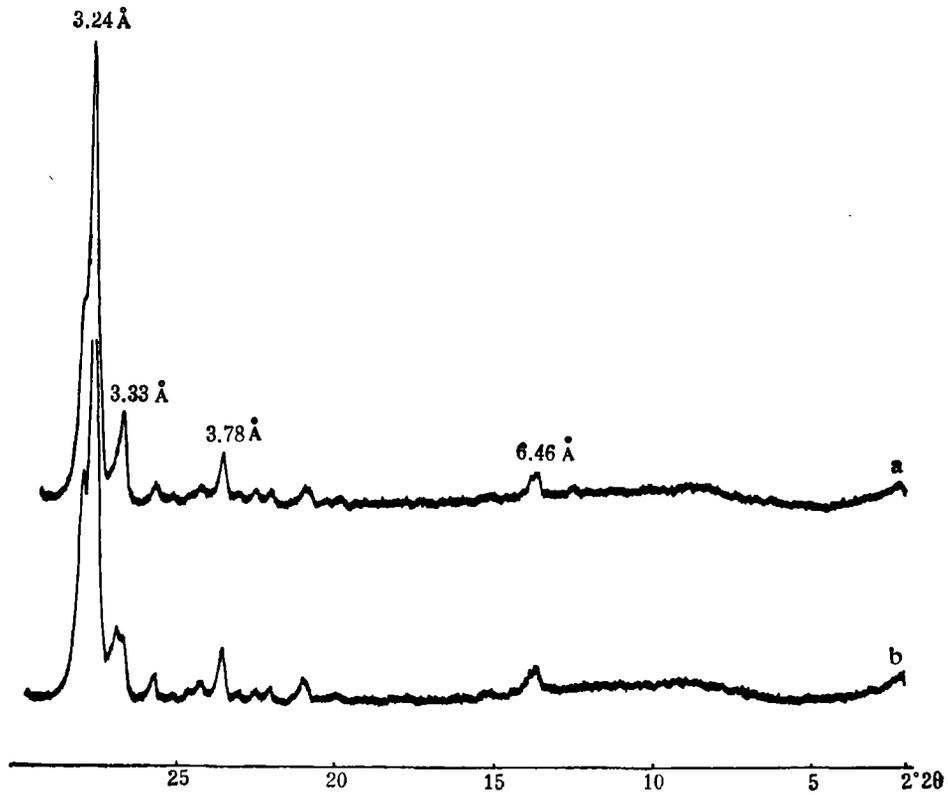


图4 正长石(100目)的X射线衍射谱(CuK $\alpha$ )  
 a 未处理 b 用1N HNO<sub>3</sub>提取8次

子所组成的穴中,与 6 个氧原子相距 2.85 Å,与 4 个氧原子相距 3.1 Å,因此大大阻碍了钾的释放。

表 3 各粒级的交换量和各种形态的钾

样品	粒级 (微米)	交换量 (毫克当量/ 100 克)	全钾 K <sub>2</sub> O (%)	交换性钾 K <sub>2</sub> O (%)	1 N HNO <sub>3</sub> 提取次数					1 N HNO <sub>3</sub> 提取 5 次 K <sub>2</sub> O (%)	缓效钾 占全钾 (%)
					K <sub>2</sub> O %						
					1	2	3	4	5		
黑 云 母	<2	23.00	7.34	0.13	2.61	2.32	1.21	0.60	0.11	6.85	93.22
	2—10	8.09	8.40	0.04	2.26	1.88	1.83	1.17	0.79	7.93	94.40
	10—50	2.63	9.19	0.03	1.30	1.55	1.72	1.21	1.05	6.83	74.32
	50—100	1.24	9.80	0.02	1.07	1.34	1.36	1.06	0.87	5.70	58.16
白 云 母	<2	30.84	9.92	1.01	1.62	0.29	0.21	0.22	0.17	2.51	25.82
	2—10	17.68	9.90	0.49	0.92	0.27	0.26	0.21	0.17	1.83	18.48
	10—50	4.05	9.81	0.09	0.31	0.13	0.12	0.10	0.08	0.74	7.54
	50—100	0.95	9.72	0.03	0.14	0.08	0.07	0.05	0.05	0.39	4.01
伊 利 石	<2	17.17	5.30	0.04	0.14	0.08	0.07	0.05	0.05	0.38	7.17
	2—10	6.92	3.52	0.03	0.06	0.06	0.05	0.05	0.05	0.27	7.67
	10—50	8.35	3.85	0.03	0.06	0.06	0.06	0.06	0.05	0.29	7.53
正 长 石	<2	15.70	6.44	0.07	0.32	0.12	0.10	0.10	0.10	0.74	11.49
	2—10	4.85	6.34	0.04	0.14	0.08	0.06	0.06	0.06	0.40	6.31
	10—50	1.75	7.22	0.03	0.06	0.03	0.02	0.02	0.02	0.15	2.08
	50—100	1.21	8.01	0.03	0.04	0.02	0.02	0.02	0.02	0.12	1.50

钾的释放速度还与矿物颗粒大小有关, <2 微米粒级释放出的钾都比其它粒级多,以黑云母为例, <2 微米粒级前二次提取的钾量占整个提取量的 72%, 但 10—50 微米粒级的前二次提取的钾量只占 42%。这说明颗粒越细, 作用越快, 而粗颗粒作用慢, 要逐步进行分解, 才能释放出钾来。

Scott (1968) 在研究颗粒大小对云母层间钾交换的影响的试验中也得到类似的结果。在开始提取时, 随着云母颗粒的减小, 交换速度显著加快, 对于磨碎的白云母的细粒部分, 交换作用在几天内即完成, 而对于粗粒部分, 则持续数月。

四种含钾矿物对溶液的酸度反应各不相同, 黑云母释放出的钾量随 pH 值降低而显著增加, 白云母略有增加, 而正长石和伊利石中钾的释放量却随 pH 的变化不明显(图 5)。这归倭于长石的骨架结构, 强力的抵抗了由于水合氢离子而引起的钾的释放。

在 pH 1—8 之间, 黑云母释放出的钾量比白云母多。特别是在 pH 值 3 以下时, 差异更为明显。其原因是一方面 pH 小于 2—3 时, 氧化电位有利于亚铁离子转化为高铁离子, 导致矿物晶格的不稳定; 另一方面在微酸和碱性的情况下, 二八面体和三八面体中阳离子的释放也不一样, 其顺序是 MgO > FeO > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 黑云母含 Mg<sup>++</sup> 和 Fe<sup>++</sup> 多, 而白云母含 Al<sup>+++</sup> 多, 所以黑云母释放的钾量比白云母多。

我们用这四种含钾矿物做了麦苗培育试验, 结果(表 4)表明, 麦苗从黑云母中吸钾最多, 麦苗的风干重比对照要增加一倍, 而从伊利石吸取的钾最少。这可能由于本研究中的

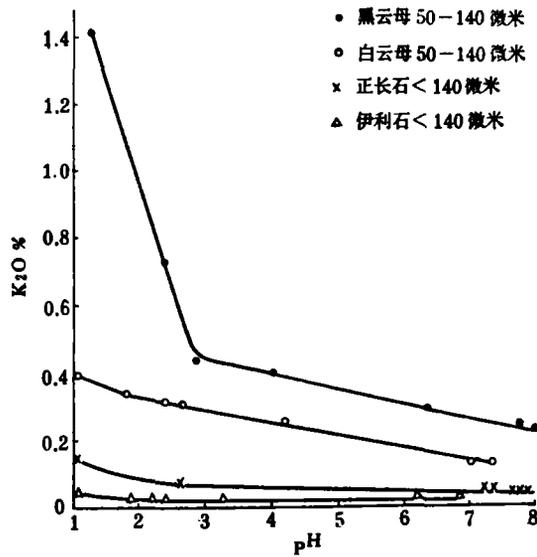


图5 pH值对含钾矿物中钾释放的影响

表4 麦苗对矿物中钾的吸收

处 理 (每盆加5克)	5克矿物含钾量		每盆植物 风干重 (克)	每盆植物中 K <sub>2</sub> O (毫克)	减去对照后 每盆植物中 K <sub>2</sub> O(毫克)	植物从矿物 中吸收的钾 占全钾(%)
	全 钾 K <sub>2</sub> O (毫克)	交 换 钾 K <sub>2</sub> O (毫克)				
黑 云 母	427	24	2.1	50.4	43.6	10.2
白 云 母	517	31	1.4	25.0	18.2	3.5
伊 利 石	213	3	0.9	7.6	0.8	0.4
正 长 石	429	4	1.2	8.9	2.1	0.5
对 照	—	—	1.1	6.8	—	—

这种伊利石本身释放出的钾很少。

### 三、结 语

1. 水溶性钾含量的顺序是黑云母 > 白云母 > 正长石 > 伊利石; 而交换钾含量的顺序是白云母 > 黑云母 > 正长石 > 伊利石。用 1 N HNO<sub>3</sub> 反复多次提取的缓效钾含量顺序是黑云母 > 白云母、伊利石 > 正长石。

2. 用 1 N HNO<sub>3</sub> 提取四种含钾矿物的缓效钾时, 不管哪一粒级, 开始的一、二次提取出的最多, 其后各次趋于平衡。不同粒级释放出的缓效钾也不同, <2 微米部分释放的最多, 粒级越粗, 释放出的缓效钾越少。

3. 黑云母和白云母中钾的释放量随 pH 降低而增加, 在 pH < 3 时, 释放出的钾最多。pH 值对正长石和伊利石中钾的释放影响不大。

4. 麦苗从含钾矿物中吸取的钾素是: 黑云母 > 白云母 > 正长石 > 伊利石。

## 参 考 文 献

- 李庆远等, 1961: 我国红壤区某些主要土类钾的含量状态以及含钾矿物的转化规律。土壤学报, 第9卷, 1—2期, 22—35页。
- 陈家坊, 1958: 土壤中的钾。土壤通报, 第1期, 51—55页。
- Bassett, W. A., 1960: Role of hydroxyl orientation in mica alteration. Bull. Geol. Soc. Am. 71 (4), 449—456.
- Huang, P. M., Crosson, L. S., Rennie, D. A., 1968: Chemical dynamics of potassium release from potassium minerals common in soil. 9th International Congress of Soil Science. II. p. 705—711.
- Radoslovich, E. W., 1975: Micas in macroscopic forms. in Soil Components. (Ed. by John. E. Gieseking) 2:27—57. Springer-Verlag Berlin.
- Rieh, C. L., 1972: Potassium in soil minerals. in Potassium in soil. Proceedings of the 9th Colloquium of the International Potash Institute. p. 15—31.
- Scott A. D., 1968: Effect of particle size on interlayer potassium exchange in micas. 9th International Congress of Soil Science. II. p. 649—660.
- Пчелкин, В. У., 1966: Почвенный Калий и Калийные удобрения. Изд. Колос.

## STUDY ON THE POTASSIUM BEARING MINERALS IN SOIL

### (1) THE FORMS AND RELEASE OF POTASSIUM

Jiang Mei-ying and Luo Jia-xian

(Nanjing Institute of Soil Science, Academia Sinica)

#### Summary

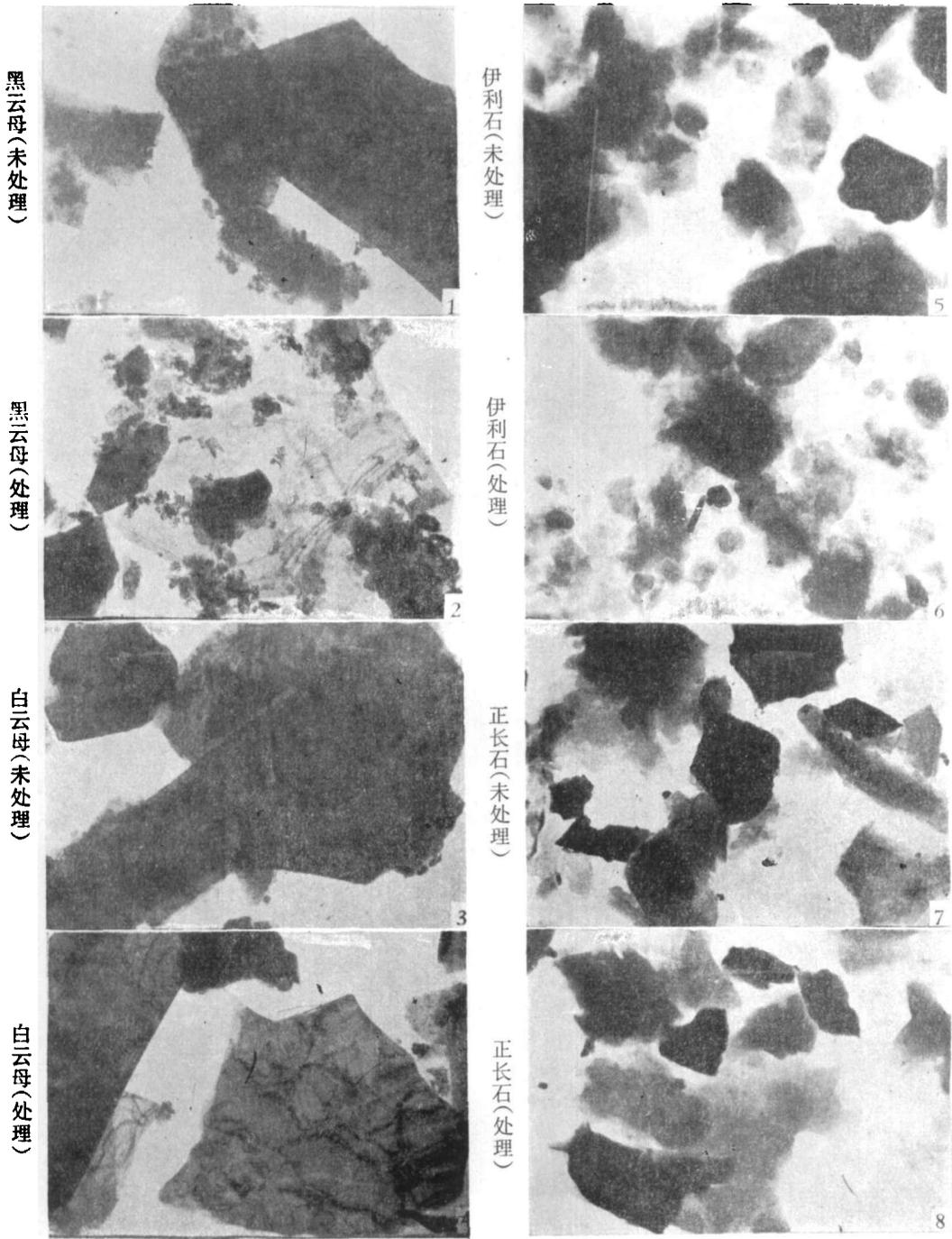
Investigation on biotite, muscovite, illite and orthoclase was made by chemical analysis, X-ray diffraction and electron microscopy. The results obtained are summarized as follows:

1. The content of water soluble K was: biotite > muscovite > orthoclase > illite; that of exchangeable K was: muscovite > biotite > orthoclase > illite; and that of slowly available K was: biotite > muscovite > illite > orthoclase.

2. The slowly available K was determined by boiling 1N HNO<sub>3</sub>. The largest amount was released in the initial two treatments, and a constant rate of potassium release was reached at the final stage. The total amount of slowly available K released from the minerals varied with the particle size, and the largest amount was released from the fraction < 2 $\mu$ .

3. The effect of pH on the amount of soluble potassium for biotite and muscovite was remarkable with the maximum at pH < 2. The effect of pH on orthoclase and illite was insignificant.

4. In seedling experiment, the amount of potassium taken up by wheat from these minerals was: biotite > muscovite > orthoclase > illite.



照片 1 用 1 N HNO<sub>3</sub> 提取前后的电镜照片, ×10,000

(由电镜组顾新运同志分析)