

几种粘土矿物和一些土壤的钾固定

罗家贤 包梅芬

(中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

6种矿物和10个土壤样本固定的钾随加入的钾浓度增加而增加。所有样本固定的迟缓效钾很低,固定的缓效钾随矿物性质和土壤组成而变化,固定能力的顺序是:高岭石<云母<伊利石<蛭石;砖红壤和赤红壤<红壤<潮土和黄土<黄棕壤。以高岭石和蒙脱石为主并含一定量的伊利石和云母的土壤,其粘粒含量明显地影响土壤的固钾力,含较粗粒蛭石多的土壤,固钾力也明显。根据土壤的固钾率,可计算出5种施钾水平的各类土壤固钾量,为合理施用钾肥提供参考意见。

土壤对钾的固定受粘土矿物的类型和性质的影响很大,50年代初 Van Der Marel^[4] 就认为,荷兰的一些土壤强烈地固定钾,是因为伊利石的晶格楔开,把钾离子收缩其间,以至不能用近中性的缓冲盐类溶液提取。后来 Weir^[6] 研究了各种蒙脱石的层状电荷,指出层状总电荷与固钾量是紧密相关,而四面体的电荷量与固钾量无关。最近 Rühlicke^[5] 测得蛭石的层状负电荷平均约0.75,蒙脱石约0.4,它们虽同属2:1型结构,但蛭石的固钾力比蒙脱石强。Barber^[1] 研究了肯尼亚一些土壤的固钾能力后指出,蒙脱石的固钾能力高于高岭石,干湿交替作用对增加蒙脱石的固钾力影响不大,同时也证实,土壤粘粒含量增加固钾力也增加,但土壤阳离子交换量与固钾量不相关。

考虑到我国红壤地区的土壤缺钾日趋严重,本文从土壤矿物角度研究了红壤及其它一些土壤的固钾性能,为合理利用钾肥提供参考意见。

一、试样和测定方法

供试的矿物样本有苏州阳山的高岭石,江苏溧阳的蒙脱石,江苏新沂的蛭石,南京其林门的伊利石,江苏东海的白云母和四川丹巴的黑云母。土壤样本是,玄武岩发育的砖红壤(广东徐闻),花岗岩-片麻片发育的赤红壤(广东化州),花岗岩发育的红壤(广州和福建光泽),石灰岩发育的红壤(广西来宾),第四纪红色粘土发育的红壤(江西进贤),下属黄土发育的黄棕壤(南京),长江冲积物发育的潮土(上海南汇),黄河冲积物发育的潮土(江苏铜山)和黄土母质发育的黄土(陕西武功)。

试样分原样和粘粒两部份。原样过60目,粘粒(<2微米)的获得是用稀HCl去钙,30% H₂O₂去有机质,然后沉降分离提取。粘粒用1N CaCl₂制成钙质,渗析法除去游离钙,烘干,再过60目,待分析。

上述试样加入40、80、120、180、240ppm的K₂O溶液,室温振荡平衡一周。取一份过60目的试样加入同样浓度的K₂O溶液,60℃平衡一周,再烘干过夜。钾处理后的样本分别用1N中性NH₄OAc和1N HNO₃煮沸10分钟提取,前者提取后仍被固定的钾称固定的缓效钾,后者提取后还被固定的钾称固定的迟缓效钾。土壤矿物测定是用柠檬酸钠-连二亚硫酸钠法除游离铁,镁离子饱和经甘油活化制

成趋向薄片, X 射线以 CuK 辐射进行分析。

二、结果和讨论

(一) 矿物 膨胀和非膨胀的粘土矿物对钾离子都有一定的固定作用。Arifin 等^[2]对含高岭石、蒙脱石和风化云母为主的土壤测得,其固钾能力与加入的钾量成正相关。从表 1 可见,无论是固定的缓效钾或固定的迟缓效钾,6 种粘粒矿物都与加入的钾量成明显正相关,说明钾浓度增加对占据矿物的钾选择位的机会增多。但不同矿物的固钾能力不同,图 1-A 表明,高岭石固钾能力很差,而且固定的缓效钾和迟缓效钾只有在加入高浓度时才稍有差异。蒙脱石的固钾力比高岭石高,但在低浓度时两种固定的钾之间无差异。高岭石是 1:1 型的非膨胀性矿物,只能通过表面吸附钾离子,蒙脱石为膨胀性的 2:1 型矿物,不但能通过边缘,而且更主要的是通过层间吸附和固定钾离子,因而对钾的选择位多于高岭石,固钾力比高岭石强。蛭石和伊利石的固钾见图 1-B,它们固定的缓效钾比迟缓效钾高,并且都高于蒙脱石。低浓度(40 ppm)时,蛭石固定的缓效钾比伊利石高近 2 倍,表明在开始接触溶液中的钾时,有较多的钾进入原来已空缺钾离子的蛭石层间。随着溶液浓度增加,蛭石的这种空缺位填充到和伊利石相近,二者的固钾率也基本相同。黑云母和白云母的固钾率在蒙脱石和伊利石之间,但黑云母固定的迟缓效钾率比蒙脱石低。图 1-C 清楚地表明,白云母的二种固钾率随 K 浓度增加而变化不大,黑云母固定的缓效钾随 K 浓度增加而增加,但固定的迟缓效钾变化极微。黑云母在低 K 浓度时固定的缓效钾比白云母低,在中、高浓度时二种云母差异不大,此外黑云母固定的迟缓效钾也比白云母明显地低,这都说明不同八面体结构的云母影响到固钾作用^[3]。

表 1 不同钾浓度⁽¹⁾与粘粒 (<2 μ) 矿物的固钾率之间的相关系数 (r)⁽²⁾

Table 1 Correlation coefficient between different K concentrations and rates of K fixed by clay minerals (<2 μ) (r)

矿 物 Mineral	缓 效 钾 Slowly available K	迟 缓 效 钾 More slowly available K
高岭石	0.975	0.747
蒙脱石	0.977	0.925
蛭 石	0.998	0.999
伊利石	0.963	0.943
白云母	0.995	0.992
黑云母	0.986	0.986

(1) 钾的浓度分别为 40、80、120、180 和 240 ppm K_2O 。

(2) 除高岭石的迟缓效钾外(显著水准为 80%),所有的显著水准均在 90% 以上。

对比粘粒和过 60 目 (<250 微米)的矿物,高岭石和蒙脱石的固钾率相差极少(图 2-A),这说明样本虽过 60 目,但在与溶液振荡平衡过程中,绝大部分已分散成粘粒。两种云母和伊利石的粘粒部份固钾率比粗粒高(图 2-B 和 2-C),但伊利石更明显。除了说明它们的固钾能力受比表面的影响外,也反映出粘粒伊利石的钾选择位比云母多。蛭石的粘粒部分比粗粒的固钾率低(图 2-C),可能是粘粒蛭石成鳞片状,而粗粒蛭石带有“云

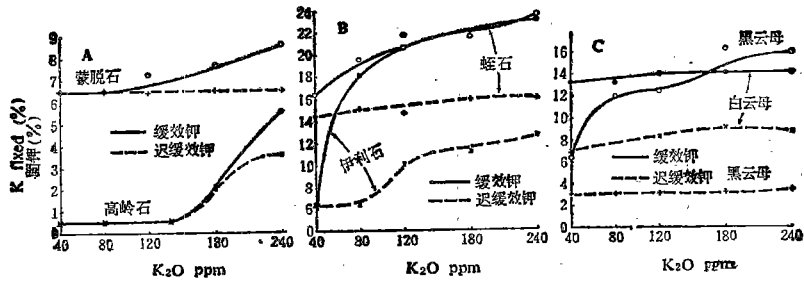


图 1 在不同钾浓度下不同粘土矿物固定的缓效钾和迟缓效钾率

Fig. 1 Rates of slowly available K and more slowly available K fixed by various clay minerals under different K concentrations

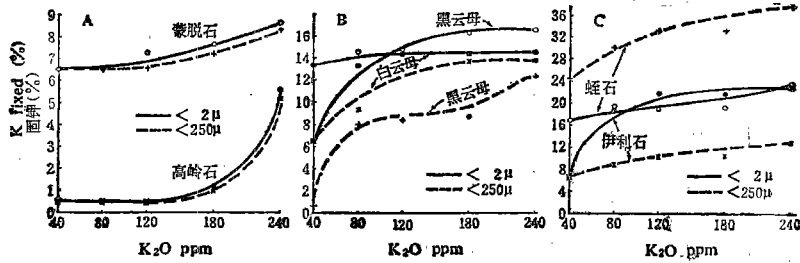


图 2 在不同钾浓度下两个粒级的各种矿物固定的缓效钾率

Fig. 2 Rates of slowly available K fixed by various minerals in two fractions under different K concentrations

表 2 不同钾浓度⁽¹⁾与土壤固钾率之间的相关系数⁽²⁾

Table 2 Correlation coefficient between different K concentrations and rates of K fixed by various soils

土壤 Soil	<2 μ		<250 μ	矿物 Mineral
	缓效钾 Slowly available K	迟缓效钾 More slowly available K	缓效钾 Slowly available K	
砖红壤(徐闻)	0.980	0.980	0.946	高岭石、三水铝石
赤红壤(化州)	0.919	0.975	0.973	高岭石、三水铝石
红壤(广州)	0.993	0.984	0.929	高岭石、伊利石、蒙脱石、蛭石
红壤(来宾)	0.990	0.977	0.973	蛭石、高岭石
红壤(光泽)	0.987	0.954	0.971	高岭石、云母、伊利石、蛭石
红壤(进贤)	0.989	0.999	0.925	高岭石、绿泥石、云母、伊利石
黄棕壤(南京)	0.995	0.994	0.998	伊利石、蛭石、蒙脱石、高岭石
潮土(南汇)	0.986	0.868	0.988	云母、蒙脱石、蛭石、伊利石
潮土(铜山)	0.989	0.978	0.983	云母、蒙脱石、蛭石、伊利石
黄土(武功)	0.990	0.958	0.996	云母、蒙脱石、绿泥石、蛭石、伊利石

(1) 钾的浓度分别为 40, 80, 120, 180 和 240 ppm K₂O。

(2) 显著水准均在 90% 以上。

表 3 不同钾浓度下土壤粘粒 (<2μ) 的固钾率*

Table 3 Rate of K fixed by soil clay (<2μ) in various K concentrations.

土壤 Soil	40 ppm		80 ppm		120 ppm		180 ppm		240 ppm	
	缓效钾 Slowly available K	迟缓效钾 More slowly available K	缓效钾 Slowly available K	迟缓效钾 More slowly available K	缓效钾 Slowly available K	迟缓效钾 More slowly available K	缓效钾 Slowly available K	迟缓效钾 More slowly available K	缓效钾 Slowly available K	迟缓效钾 More slowly available K
砖红壤(徐闻)	1.0(0.2)	0.5(0.1)	0.5(0.1)	0.5(0.2)	2.5(1.5)	2.3(1.4)	3.8(3.4)	3.4(3.1)	4.5(5.4)	4.5(5.0)
赤红壤(化州)	1.0(0.2)	0.5(0.1)	0.5(0.1)	0.5(0.2)	10.3(6.2)	5.2(3.1)	11.7(10.5)	7.6(6.8)	10.3(12.4)	7.9(9.5)
红壤(广州)	18.0(3.6)	10.0(2.0)	18.0(7.2)	10.8(4.3)	14.2(8.5)	11.1(6.7)	14.2(12.8)	12.0(10.8)	12.3(14.7)	12.0(14.4)
红壤(来宾)	18.0(3.6)	7.0(1.40)	18.0(7.2)	7.3(2.9)	18.1(13.2)	10.7(6.4)	19.4(17.5)	10.9(9.8)	22.0(21.7)	11.3(13.6)
红壤(光泽)	18.0(3.6)	8.0(1.6)	18.0(7.2)	8.3(3.3)	14.2(8.5)	8.7(5.2)	14.2(12.8)	8.9(8.0)	12.3(14.7)	9.3(11.2)
红壤(进贤)	18.0(3.6)	2.5(0.5)	12.3(4.9)	3.6(1.4)	10.3(6.2)	3.9(2.3)	11.6(10.4)	4.7(4.2)	10.3(12.4)	5.1(6.1)
黄棕壤(南京)	88.5(17.7)	3.5(0.7)	68.3(28.3)	4.6(1.6)	53.2(31.9)	6.4(3.8)	48.0(43.2)	8.6(7.7)	45.4(54.5)	11.2(13.4)
潮土(铜山)	30.0(5.9)	2.5(0.1)	12.3(4.9)	0.8(0.3)	14.2(8.5)	1.7(1.0)	14.2(12.8)	2.1(1.9)	16.2(19.4)	3.5(4.2)
潮土(南汇)	18.0(3.6)	2.5(0.5)	23.8(9.4)	3.3(1.3)	22.0(13.2)	3.9(2.3)	16.8(15.1)	4.2(3.8)	18.1(21.7)	3.6(4.3)
黄土(武功)	18.0(3.6)	0.5(0.1)	12.3(4.9)	0.5(0.2)	14.2(8.5)	2.0(1.2)	11.6(10.4)	2.3(2.1)	12.3(14.7)	3.3(4.0)

* 括号内的数字为固定 K₂O 的量,以 mg/100g 土表示

表 4 各种土壤在不同钾浓度下的固钾百分数

Table 4 K percent fixed in various soils under different K concentrations

土 壤 Soil	40 ppm		80 ppm		120 ppm		180 ppm		240 ppm	
	缓效钾 Slowly available K	迟缓效钾 More slowly available K	缓效钾 Slowly available K	迟缓效钾 More slowly available K	缓效钾 Slowly available K	迟缓效钾 More slowly available K	缓效钾 Slowly available K	迟缓效钾 More slowly available K	缓效钾 Slowly available K	迟缓效钾 More slowly available K
	砖红壤(徐闻)	0.5	0.4	0.5	0.4	0.5	0.5	2.6	1.5	2.5
赤红壤(化州)	2.0	0.5	0.8	0.5	2.5	2.3	2.6	2.3	2.5	2.3
红壤(广州)	1.0	0.5	0.5	0.5	0.3	0.5	2.6	2.4	2.5	2.4
红壤(来宾)	2.0	1.5	0.8	1.0	2.5	1.5	2.6	2.0	2.5	2.2
红壤(光泽)	1.5	1.0	0.8	1.0	2.2	1.5	3.4	2.3	4.1	2.5
红壤(进贤)	5.5	1.5	3.0	2.5	2.2	2.5	4.9	3.6	4.8	4.0
黄棕壤(南京)	70.5	2.4	71.0	3.5	72.0	4.4	65.0	4.7	66.8	6.7
潮土(南汇)	6.5	2.1	9.5	3.7	12.3	4.3	14.2	4.4	18.2	5.0
潮土(铜山)	6.5	1.0	6.5	1.0	10.3	1.2	11.6	1.9	15.1	2.5
黄土(武功)	12.5	0.8	12.3	1.0	14.3	1.5	14.2	2.0	16.1	2.9

表 5 粘粒含量与钾固定的关系⁽¹⁾

Table 5 Correlation between clay content and K fixation

土 壤 Soil	粘粒含量 ($<2\mu$, %) Clay content	粘粒的固钾量 (mg/100g土) Amount of K fixed by clay ($<2\mu$)	土壤固钾量 (mg/100g土) Amount of K fixed by soil	
			测定值 Determined	计算值 Calculated
砖红壤(徐闻)	80.6	5.4	3	4.3
赤红壤(化州)	20.9	12.4	3	2.6
红壤(广州)	31.8	14.7	3	4.7
红壤(来宾)	24.5	21.7	3	5.3
红壤(光泽)	29.4	14.7	3.7	4.3
红壤(进贤)	51.7	12.4	5.7	6.4
黄棕壤(南京)	37.9	54.5	28.1	20.7
潮土(南汇)	40.8	27.7	21.8	11.3
潮土(铜山)	34.3	29.4	18.1	10.1
黄土(武功)	35.2	24.7	19.3	8.7

(1) 按每 100 克土加入 120 毫克 K_2O 平衡后所固定的缓效钾。

母中心体”的楔形片状造成的。Rühlicke^[5] 从电子显微镜发现,一颗粘粒蛭石有 50—100 层,带有“云母中心体”的蛭石有 10—20 层,然而,层表面固钾比既有层表面又有楔形间层的固钾少得多,因此较粗粒的蛭石固钾相对多。

(二) 土壤 10 个土壤样本的粘粒和粗粒部份固定的缓效钾和迟缓效钾率与加入的 5 个钾浓度之间都有很好的相关性,显著水准均在 90% 以上(表 2)。然而各种土壤的固钾力与矿物成份紧密相关,从表 2 和 3 可见,砖红壤和赤红壤的粘粒部份因含高岭石为主,所以固钾率低,固定的缓效钾 1—12%,迟缓效钾 0.5—8%。红壤除含高岭石外还有一定量的蛭石、云母和伊利石,固钾率有明显增加,固定的缓效钾 10—22%,迟缓效钾

表 6 在不同 K_2O 浓度下从室温到 $60^\circ C$ 时土壤固钾增加的百分数Table 6 Increase percentage of K fixed by soil from room temperature to $60^\circ C$ in different K_2O concentrations

土 壤 Soil	40 ppm	80 ppm	120 ppm	160 ppm	240 ppm
砖红壤(徐闻)	1.5	2.7	2.6	3.4	6.3
赤红壤(化州)	4.0	4.0	5.3	6.9	6.7
红 壤(广州)	7.7	8.5	8.9	9.5	9.8
红 壤(来宾)	8.1	12.4	15.6	17.4	18.2
红 壤(光泽)	3.3	5.3	9.1	10.4	9.2
红 壤(进贤)	4.6	6.0	8.3	9.8	10.5
黄棕壤(南京)	8.9	11.9	15.0	19.9	22.5
潮 土(南汇)	5.8	14.4	16.0	15.4	16.1
潮 土(铜山)	5.2	15.7	20.1	19.9	19.0
黄 土(武功)	5.7	17.3	18.8	18.0	20.4

3—14%。黄棕壤含伊利石和蛭石较多,固钾率较高,固定的缓效钾 45—89%,但固定的迟缓效钾只有 4—11%。潮土和黄土含云母和蒙脱石较多,固定的缓效钾高于红壤,低于黄棕壤,为 12—30%,固定的迟缓效钾很低,仅 0.5—4%。

作物不仅吸收水溶钾和交换钾,而且在土壤溶液中钾浓度低时也能利用缓效钾。土壤固定的缓效钾实际上是把土壤溶液中较多的一部份钾“保存”着,待在一定条件下供作物利用,所以固定的缓效钾高,土壤的钾缓冲性能也较高。固定的迟缓效钾是作物较难利用的,只有在合适条件下向缓效钾转移才得以利用,试验结果表明,这部份钾很低(表 3),对因固定作用而减少了外加入钾的利用无多大影响。

从表 3 也看出,除砖红壤和赤红壤外,其它土壤在低钾浓度时固钾率较高,与蛭石和伊利石的固钾相似,说明低浓度时这些土壤的固钾力受这类矿物成份的影响更明显。

过 60 目的土壤固钾率比粘粒部份显著下降(表 4),以固定的缓效钾为例,其固钾率分别为: 砖红壤和赤红壤 0.5—3%,红壤 1—6%,黄棕壤 70% 左右,潮土和黄土 7—18%。但在中、高钾浓度时,潮土和黄土的固钾率与粘粒部份的固钾率相近,个别样本甚至高于粘粒,说明这些土壤因风化较弱,含较多的粗粒蛭石在起作用。由表 5 可见,从这两种土壤测得的固定钾与按其粘粒含量及粘粒固钾量计算出的固定钾作比较,计算值明显低于测定值,其原因是粗粒蛭石固钾率比粘粒的高(图 2-C),含粗粒蛭石多的土壤,固钾便高于按粘粒固钾率计算得的数值。表 5 也表明,红壤、砖红壤和赤红壤的固钾测定值和计算值较接近,说明土壤粘粒含高岭石或蒙脱石为主,并有一定伊利石和云母时,固钾力受粘粒含量影响大。

从室温到 $60^\circ C$ 的土壤固钾增加率见表 6。以高岭石为主的砖红壤和赤红壤,在 5 种钾浓度下增加较少。有些红壤,如光泽和进贤红壤,虽含高岭石为主,但也含少量伊利石和云母, $60^\circ C$ 时在低钾浓度中固钾率增加虽不大,但随浓度的增加有较大增加。其它土壤也因含有一定量的云母和伊利石或蛭石,固钾增加率都较明显。

从表 7 看出,砖红壤和赤红壤无论施钾量多少,室温和 $60^\circ C$ 时每亩固定的钾都很少,所以施用钾肥时要从作物要求的情况考虑,适时按量施用,切莫一次过量施入,以免流失;红壤在常温下固定的钾与砖红壤和赤红壤相差不大, $60^\circ C$ 时固钾量仅略有增加,所以施

表 7 不同施钾水平下的固钾值

Table 7 Value of K fixed in various levels of K applied

土 壤 Soil	施钾量 (K ₂ O, 斤/亩) K applied (K ₂ O, Jin/mou)	固 钾 量 (K ₂ O, 斤/亩) K fixed (K ₂ O, Jin/mou)	
		室 温 Room temperature	60°C
砖红壤和 赤 红 壤	12	0.1	0.5
	24	0.2	1.0
	36	0.5	2.0
	54	1.4	4.2
	72	1.8	6.5
红 壤	12	0.1	0.8
	24	0.2	1.7
	36	0.7	4.3
	54	1.6	8.1
	72	2.2	10.8
黄 棕 壤	12	8.4	10.0
	24	16.8	19.0
	36	25.9	30.0
	54	35.0	46.0
	72	47.0	63.0
潮土和黄土	12	1.0	2.4
	24	2.0	4.8
	36	4.0	10.7
	54	8.0	17.8
	72	10.8	23.8

钾措施应和砖红壤和赤红壤相同;黄棕壤在常温和 60°C 时能固定相当量的钾,因此在考虑后作物的施钾时,可按实际情况减少施钾量;潮土和黄土在常温时各种施钾水平中的固钾量并不多,60°C 时,在低施钾水平中固钾量也少,所以施钾时可按作物需要而供给,在施高水平钾时,土壤能固定部分钾,可供后作物利用。

参 考 文 献

- [1] Barber, R. G., 1979: Potassium fixation in some Kenyan soils. *J. Soil Sci.*, 30: 785—792.
- [2] Arifin, H. F. Perkins, and K. H. Tan, 1973: Potassium fixation and reconstitution of micaceous structures in soils. *Soil Sci.*, 116: 31—35.
- [3] Jackson, M. L. and Luo, J. X., 1985: Potassium release mechanism on drying soils: nonexchangeable to exchangeable potassium by protonation of micas. *Soil Sci.*, In press.
- [4] van Der Marel, 1954: Potassium fixation in Dutch soils: mineralogical analyses. *Soil Sci.*, 78: 163—179.
- [5] Rühlicke, G., 1935: Layer charge of clay minerals in K fixing sedimentary soils. *Potash Reviv Sub. 4 Soil Sci.* 83 rd. suite.
- [6] Weir, A. H., 1965: Potassium retention in montmorillonites. *Clay Miner.*, 6: 17—22.

POTASSIUM FIXATION BY SEVERAL CLAY MINERALS AND SOILS

Luo Jiaxian and Bao Meifen

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

Summary

Potassium fixation was studied with 6 minerals and 10 soil samples under 5 potassium concentrations at room temperature and 60°C. After equilibrium of samples with different K levels in solution, the K fixed that was not extracted by 1 N neutral NH_4OAc is considered as fixed K of slowly available form, and the K fixed that was not extracted by 1 N boiling HNO_3 is considered as fixed K of more slowly available form. The results obtained are summarized as follows:

1. Rate of potassium fixation for all samples was significantly correlated with the increase of K concentrations; the fixed K of slowly available form was much more than the fixed K of more slowly available form

2. The lowest rate of fixed K of slowly available form was found in kaolinite, next in montmorillonite, the highest in vermiculite, then in illite. Biotite and muscovite were between montmorillonite and illite.

3. There was close relation between the fixed K of slowly available form and mineral composition of soil. Rate of K fixed in red earth and lateritic red earth containing kaolinite as dominant clay mineral was the lowest, ranging from 1—12%; that of red earth with kaolinite as dominant clay mineral but associated with a small part of vermiculite, illite was lower, ranging from 10—22%; that of yellow brown earth containing illite, vermiculite and montmorillonite as main clay mineral was the highest, ranging from 45—89%; while that of fluvo-aquic soil and loessal soil containing more mica and montmorillonite and some illite, vermiculite was 12—30%.

4. Slowly available K fixed by all samples increased from room temperature to 60°C, but that fixed by kaolinite and montmorillonite increased insignificantly and that fixed by vermiculite increased very significantly; thus, that fixed by the soils containing more kaolinite and montmorillonite increased insignificantly and that fixed by soil with more vermiculite increased significantly.

5. K of slow availability fixed by clay was more than that fixed by coarse minerals, but coarse vermiculite fixed more K than vermiculite in clay fraction and hence clays in laterite and lateritic red earth affected K fixation markedly. In other soils which were weathered weakly, the effect of clays on K fixation was insignificant.

6. According to rates of K fixed by soil, the content of K fixed by soil under 5 levels of potassium applied was calculated, and reasonable application of K on these soils was recommended.