

# 含钾矿物中钾的释放及其与溶液环境中离子种类的关系<sup>①</sup>

沈钦华<sup>1,2</sup>, 王火焰<sup>1\*</sup>, 周健民<sup>1</sup>, 杜昌文<sup>1</sup>, 陈小琴<sup>1</sup>

(1 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; 2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:** 通过室内试验研究探讨5种含K矿物中K在不同溶液中的释放规律(释放量和释放速率)。结果表明, 不同含K矿物中K释放速率和释放量的顺序均表现为: 黑云母>蛭石>金云母>白云母>钾长石, 不同K矿物释K速率在酸溶液中差异最大, 其次在钙和钠盐溶液中, 在水中的速率差异最小, 这主要是受其矿物本身结构的影响。不同离子对含K矿物中非交换态K释放的促进作用差异显著:  $H^+ > Ca^{2+} > Na^+ > H_2O > NH_4^+$ 。随矿物K有效性增加,  $H^+$ 和 $Ca^{2+}$ 对矿物K释放的促进作用越大, 而且 $H^+$ 较 $Ca^{2+}$ 对黑云母、金云母和长石中的K有更突出的促释作用。此外,  $Ca^{2+}$ 较 $Na^+$ 显著促进了黑云母和蛭石中K的释放, 但对其他矿物中K释放的影响两者无显著差异。 $NH_4^+$ 则显著抑制了各种矿物中K的释放, 对黑云母和蛭石的抑制作用更强烈于对金云母和白云母的作用。

**关键词:** 含钾矿物; 非交换态钾; 释放速率; 动态释放

**中图分类号:** S152.1

土壤中的K通常被划分为水溶态K、交换态K、非交换态K和矿物K<sup>[1]</sup>。在这4种形态K中, 矿物态K由于其转化过程极其缓慢, 短期内对植物的有效性很低, 通常不被人们所关注。水溶态K因其含量很低、易受多种因素影响而快速变化, 也较少受到关注。只有交换态K和非交换态K, 在K素肥力评价和植物K素的吸收中具有特殊的地位。大量研究证实, 作物种植前后速效K的变化量很小, 作物吸收的K主要是消耗了土壤中的非交换态K<sup>[2-4]</sup>。因而非交换态K在土壤K素肥力评价和植物K素的吸收中具有更重要的意义, 其有效性是影响土壤K素肥力的关键因子, 成为影响土壤供K潜力的主要因素。最新的研究结果表明, 不仅在耗竭状态下, 在供K充足的土壤中, 土壤非交换态K的供应对当季作物的有效性也有重要的作用<sup>[5]</sup>。其原因一方面是由于土壤中水溶态K、交换态K和非交换态K之间的转化速率是比较快的, 另一方面由于土壤速效K的扩散能力有限, 离根际较远处的速效K不能及时扩散迁移到根际附近时, 当季作物除了吸收根际附近的水溶态和交换态K外, 还要吸收根际土壤中的易释放的非交换态K<sup>[6]</sup>。土壤非交换态K的含量人们通常认为只占全K的1%~10%<sup>[7]</sup>, 而利用四苯硼钠法提取的土壤非交换态K量的最大值平均可达土壤全K的40%左右, 实际土壤中非

交换态K含量非常高的结果使得土壤非交换态K的意义变得更加突出<sup>[5]</sup>。如何对土壤中大量的非交换态K的生物有效性进行评价和分级是土壤学家们需要解决的问题。土壤中非交换态K主要来源于各种含K矿物中, 其生物有效性主要取决于释放速率。非交换态K的释放速率既受含K矿物类型、K在矿物中的位点影响, 又受K释放的溶液环境(如温度、各种离子的种类和浓度)的影响。研究典型含K矿物中非交换态K的释放条件及其释放速率, 将有助于增进人们对土壤非交换态K的释放特性及其生物有效性的认识。因此, 本文选取5种典型的含K矿物, 探讨含K矿物中K的释放特性及其受不同离子影响的规律, 旨在为未来土壤非交换态K分级方法的建立提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

供试矿物为5种典型天然含K矿物, 分别为钾长石、白云母、黑云母、金云母和蛭石, 均购自河北灵寿县宝磊矿产加工厂。矿物经风干, 研磨, 过60目筛备用。各矿物组分和化学组成分别列于表1和表2。

<sup>①</sup>基金项目: 中国科学院创新工程重要方向项目(KSCX2-YW-N-002)、国家自然科学基金项目(NSFC40971176, 40201027)和国际钾肥研究所(IPI)项目资助。

\* 通讯作者(hywang@issas.ac.cn)

作者简介: 沈钦华(1982—), 女, 福建漳州人, 硕士研究生, 主要从事土壤和植物营养研究。E-mail: qhshen@issas.ac.cn

表1 5种含K矿物的组成 (g/kg)

Table 1 Compositions of 5 kinds of tested K-bearing minerals

钾长石	白云母	金云母	蛭石	黑云母
钾长石 (300~400)	白云母 (750~850)	金云母 (600~700)	蛭石 (150~250)	黑云母 (550~650)
斜长石 (350~450)	石英 (100~200)	钾长石 (150~250)	石英 (350~450)	镁角闪石 (250~350)
石英 (150~250)	铁质物 (少量)	绢云母 (<100)	长石 (150~250)	石英 (少量)
云母 (少量)			浅闪石 (<100)	
			白云石 (少量)	

表2 不同含K矿物的化学组成 (g/kg)

Table 2 Chemical compositions of 5 K-bearing minerals

矿物	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO
钾长石	57.6	50.2	148.6	4.4	2.5	763.6	5.3	0.27	0.045
白云母	100.0	6.1	289.4	1.2	11.5	506.8	72.4	0.75	0.009
金云母	107.1	6.1	310.6	2.9	11.8	499.4	70.7	0.47	0.034
蛭石	38.7	14.6	140.2	46.3	50.5	587.3	124.4	4.52	1.041
黑云母	37.2	18.2	125.2	98.0	69.0	425.6	249.5	19.83	2.141

## 1.2 试验方法

采用5种溶液对5种含K矿物分别进行静置提取。5种溶液分别为水、1 mol/L NH<sub>4</sub>OAc、0.01 mol/L CaCl<sub>2</sub>、0.02 mol/L NaCl和0.02 mol/L HCl。具体提取步骤如下：准确称取5.00 g矿物于100 ml离心管中，加50 ml溶液，振荡均匀，在25℃恒温培养箱中静置提取24 h，之后于4500 r/min离心10 min，分离上清液，其K含量待测。残渣中分别加入50 ml同种溶液，重复上述步骤，连续提取60天（共计60次）。每处理设3个重复。

## 1.3 分析方法

矿物化学组成与全K含量采用偏硼酸锂熔融ICP-AES法测定<sup>[8]</sup>。速效K用1 mol/L中性醋酸铵振荡提取法；缓效K用1 mol/L硝酸煮沸10 min提取法。所有含K待测液均加定量LiCl作内标，采用HG-5型火焰光度计（北京检测仪器有限公司）测定K含量。试验中所用水均为去离子水；试剂皆为分析纯。

矿物组成分析采用X'Pert PRO Diffraction 衍射仪（HX041）。

## 1.4 数据分析

有关数据分析均采用EXCEL、SPSS 13.0和OriginPro 7.50进行。

## 2 结果与分析

### 2.1 5种含钾矿物中钾的形态及其含量

不同含K矿物中，各种常规K含量有显著差异（表3）。全K量以白云母和金云母中最高，分别为100.0

g/kg和107.0 g/kg，其次为钾长石（57.6 g/kg），黑云母和蛭石相当，分别为37.2 g/kg和38.7 g/kg。供试矿物全K含量主要受矿物类型和其他杂质含量的影响（表1）。各矿物速效K含量的顺序表现为：白云母>金云母>黑云母>蛭石>钾长石，缓效K含量为黑云母>蛭石>金云母>白云母>钾长石。各矿物中缓效K含量顺序与通常已知的这几种矿物中K的生物有效性顺序较为一致。

表3 5种含K矿物常规K指标

Table 3 Conventional potassium indexes of 5 K-bearing minerals

矿物	速效K (mg/kg)	缓效K (mg/kg)	全K (K <sub>2</sub> O, g/kg)
钾长石	30	186	57.6
白云母	136	472	100.0
金云母	60	964	107.1
蛭石	34	4894	38.7
黑云母	43	10749	37.2

### 2.2 不同溶液中含钾矿物钾的释放速率

不同含K矿物在5种溶液中的释放曲线基本都表现为前期短促的快速释放阶段和后期平稳释放阶段（图1）。快速释放阶段所释放的K主要是水溶态K和速效K，该阶段持续的时间较短，主要发生在前3天。平稳释放阶段则持续时间很长，在试验进行的60天中，K的释放速率较为平稳，仍然没有太大变化。由于在该阶段矿物所释放的K主要是非交换态K，总量

较大, 释放速率较为稳定, 以下主要对这一阶段的结果进行分析。无论是在去离子水、盐溶液还是在稀酸溶液中, 5 种含 K 矿物非交换态 K 的释放速率顺序基本一致, 均表现为: 黑云母 > 蛭石 > 金云母 > 白云母 > 钾长石。在 5 种溶液中, 黑云母的释放速率均最快, 而钾长石则均为最慢。在去离子水中, 白云母和金云母的释放速率相当, 仅为黑云母中 K 释放速率的 0.40%, 蛭石仅次于黑云母, 钾长石中 K 的释放最慢。与在去离子水中相比, 不同含 K 矿物在盐溶液中 K 的释放速率之间的差异较为显著, 黑云母的释放速率明显高于其他 4 种矿物, 分别为蛭石、金云母、白云母

和钾长石释放速率的 3.6、7.2、18.8 和 26.5 倍。黑云母在氯化钠和氯化钙溶液中 K 的释放速率均为蛭石的 2.1 倍, 而金云母、白云母、钾长石在此两种溶液中的释放速率无明显差异。但在醋酸铵溶液中, 黑云母和蛭石中 K 的释放速率与钾长石一致, 显著低于白云母和金云母, 分别为白云母的 10% 和金云母的 6.7%。由此可见, 不同矿物中 K 释放速率差异的大小与 K 释放溶液环境有密切关系, 在酸溶液中不同矿物 K 释放速率差异最大, 其次在钙和钠盐溶液中, 水中的速率差异最小。

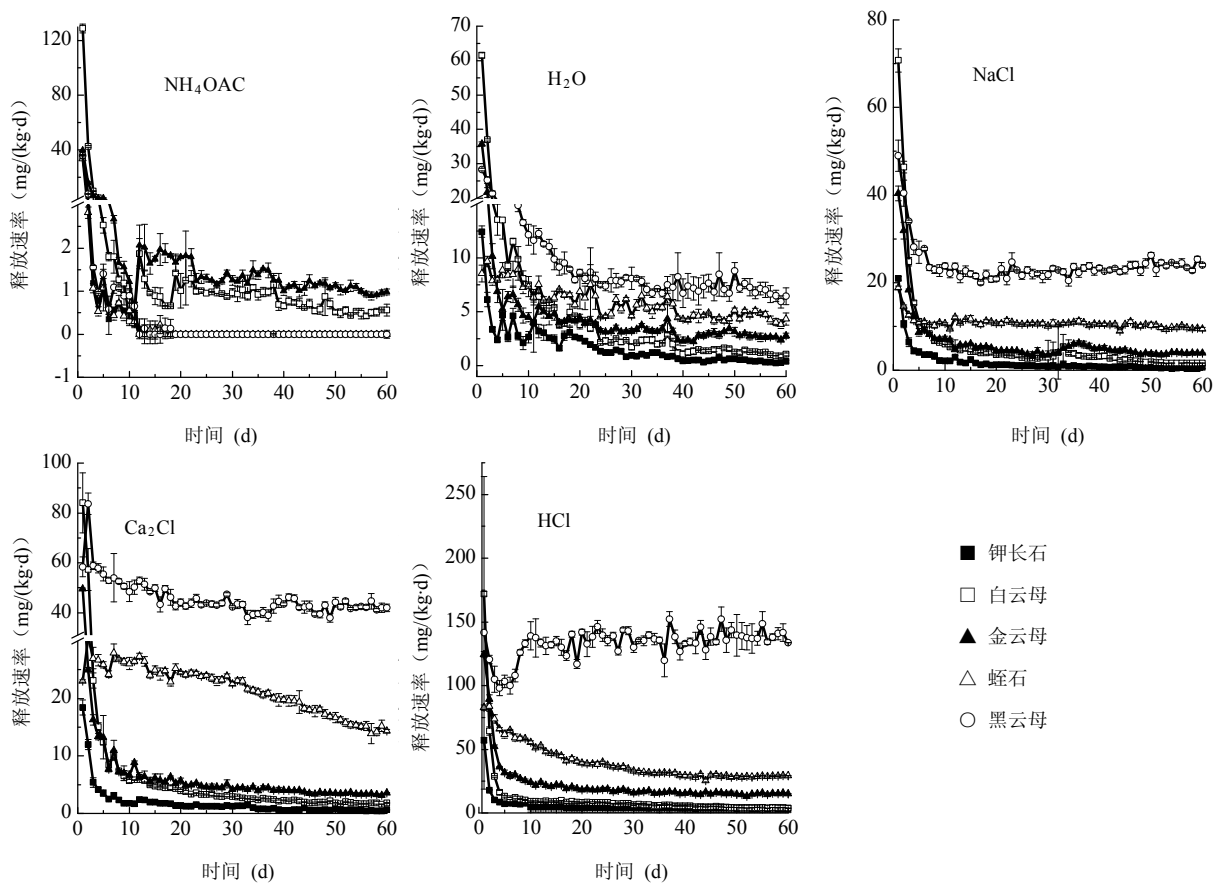


图 1 5 种含 K 矿物在不同溶液中释放速率的动态变化

Fig. 1 Dynamic release rates of K from 5 K-bearing minerals in different solutions

对于同一矿物, 环境溶液中不同离子和水对其 K 释放的促进作用差异显著:  $H^+ \gg Ca^{2+} > Na^+ > H_2O > NH_4^+$ 。表 4 结果表明, 与去离子水相比, 氯化钠、氯化钙和盐酸溶液在不同程度上均促进了矿物中非交换态 K 的释放。其中盐酸对各种矿物的促释作用最强, 黑云母中的 K 平均以 1300 mg/(kg·d) 释放, 分别是其在氯化钙、氯化钠、去离子水和醋酸铵溶液中 K

释放速率的 2.9、5.6、14.6 和 1300 倍。在氯化钙和氯化钠溶液中, 金云母、白云母和钾长石中 K 的释放速率未因钙钠盐离子不同而差异显著, 而且白云母和钾长石中的 K 在钙钠盐溶液中的释放速率与其在去离子水中的释放速率相同, 这说明了  $Ca^{2+}$  和  $Na^+$  对白云母和钾长石中 K 的释放没有促进作用; 而金云母中的 K 在钙钠溶液中的释放速率为其在去离子水中释放

速率的1.4倍。但K有效性较高的黑云母和蛭石K释放速率则因钙钠盐离子不同而差异显著，两者在氯化钙溶液中的释放速率均为其在氯化钠溶液中的2倍， $\text{Ca}^{2+}$ 较 $\text{Na}^+$ 促进了黑云母和蛭石中K的释放。钾长石、蛭石和黑云母以1 mg/(kg·d)的速率在醋酸铵中极

缓慢释放，而速效K含量较高的金云母和白云母的的释放速率相对较高，而且均显著低于5种含K矿物在去离子水中的释放速率，这充分地说明了 $\text{NH}_4^+$ 对矿物中K释放有很强的抑制作用。

表4 5种含K矿物在第二释放阶段K的平均释放速率 (mg/(kg·d))

Table 4 Average release rates of K from 5 K-bearing minerals in different solutions during the second release stage

矿物	H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub>	NaCl	HCl	NH <sub>4</sub> OAc
钾长石	14	13	13	49	1
白云母	35	37	38	69	10
金云母	37	51	51	180	15
蛭石	57	214	106	363	1
黑云母	89	448	232	1300	1

### 2.3 含钾矿物在溶液中钾的累积释放量

表5结果表明，5种含K矿物在除醋酸铵外的4种溶液中60天累积释放的K量均表现为黑云母>>蛭石>白云母≈金云母>>钾长石，60天累积释放的K量占全K的比例也都表现为黑云母>>蛭石>白云母≈金云母>>钾长石。在前期快速释放阶段，金云母、白云母和钾长石释放的K量达60天K释放总量的20%~40%以上，而黑云母和蛭石在前期释放的K量占60天K释放总量的比例很低，均<10%，其K的释放主要集中在后期平稳释放阶段。不同溶液环

境条件下，5种含K矿物在前期快速释放阶段释放的K量都高于其速效K含量（水中例外，表3和表5），说明后期平稳释放阶段各矿物中释放的K主要是非交换态K。5种含K矿物在5种溶液中60天累积释放的K量与缓效K的比例均表现为白云母>钾长石>金云母>蛭石>黑云母（稀酸溶液中钾长石与白云母顺序相反）。说明沸硝酸较其他溶液使白云母、钾长石和金云母非交换态K的释放量促进较少，而大大促进了蛭石和黑云母中非交换态K的释放。

表5 5种含K矿物两个释放阶段K的释放累积量与常规K指标的比较 (mg/kg)

Table 5 Comparison between conventional potassium indexes and cumulative K-release from 5 K-bearing minerals during two release stages

矿物	1 mol/L NH <sub>4</sub> OAc		H <sub>2</sub> O		0.02 mol/L NaCl		0.01 mol/L CaCl <sub>2</sub>		0.02 mol/L HCl	
	D3	D57	D3	D57	D3	D57	D3	D57	D3	D57
钾长石	41	8	22	83	38	73	36	72	87	341
白云母	181	55	116	197	142	272	164	212	265	403
金云母	62	84	68	208	91	407	91	289	266	1060
蛭石	37	8	26	324	46	599	81	1217	241	2135
黑云母	45	13	75	513	123	1320	201	2551	437	7598

注：D3为第一阶段的3天；D57为第二阶段的57天。

同一矿物在不同溶液中60天累积释放的K量存在显著差异。各供试矿物在不同溶液中K累积释放量都表现为：盐酸>>氯化钙>氯化钠>水>醋酸铵，表明溶液中离子对含K矿物中非交换态K的促释能力顺序为： $\text{H}^+$ >> $\text{Ca}^{2+}$ > $\text{Na}^+$ > $\text{H}_2\text{O}$ > $\text{NH}_4^+$ 。将含K矿物在5种溶液中的累积释放K量与矿物中常规K指标进行比较（表3和表5），钾长石、白云母、金云母、蛭石和黑云母等5种含K矿物在稀酸溶液中60天累积释放的

K量与缓效K的比例分别为2.3、1.41、1.38、0.49、0.75，这说明钾长石、白云母和金云母中的非交换态K的释放更多地依赖于其与酸溶液的接触时间及其在溶液中膨胀和晶格的破坏，而有效性较高的蛭石和黑云母中非交换态K的释放则受时间影响程度不及 $\text{H}^+$ 浓度和强度。黑云母在盐酸、氯化钙、氯化钠、去离子水和醋酸铵溶液中60天累积释放的K量占其缓效K比例分别为75%、26%、13%、5%和1%。蛭石所含缓效K的

50% 可以通过缓慢的速度在盐酸溶液中释放, 其有效性仅次于黑云母。稀酸溶液较钙钠溶液促进了白云母和金云母中K的释放, 白云母在稀酸溶液中累积释放的K量为其在氯化钠和氯化钙溶液中的累积释放量的1.65倍; 金云母在稀酸溶液中累积释放60天的K量为氯化钙溶液中的累积释放量的3.5倍, 是其在氯化钠溶液中的累积释放量的2.7倍。钾长石在 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Na}^+$ 两种溶液中累积释放K量与其在水中累积释放K量相近, 在110 mg/kg左右, 而钾长石在稀酸溶液中累积释放K量则是其在水中的3倍。5种含K矿物在醋酸铵中累积释放K量均远低于在水中累积释放的K量, 表明 $\text{NH}_4^+$ 显著抑制了各种矿物中K的释放。 $\text{NH}_4^+$ 黑云母的抑制作用最强, 黑云母在醋酸铵中累积释放K量仅占其在水中累积释放的K量的1%。

分析矿物全K、缓效K、速效K以及在不同溶液中60天累积释放的K量之间的相关性, 发现这几种矿物全K量与其他各项K指标均无显著相关性(表6), 说明对于不同矿物, K的有效性指标与全

K含量没有直接的关系, 这也是不同类型土壤中K的有效性与其全K量无必然关系的主要原因。沸硝酸提取的缓效K量与水、盐或稀酸中60天累积释放的K量都呈显著或极显著的正相关, 说明在水、盐或稀酸中K的静态释放特性与K的有效性是有密切关系的。含K矿物在醋酸铵(速效K和60天释放)中释放的K量与其他各种K指标均无显著相关, 其原因是在醋酸铵中只有水溶态和交换态K可以被快速释放出来, 而矿物层间中即使是最易释放的非交换态K的释放也被显著抑制。因而醋酸铵法是无法对矿物中的非交换态K的释放特性进行表征的, 这也是不同类型土壤中醋酸铵法提取的K量有时不能准确反映土壤K素有效性的主要原因。另外K矿物在稀盐酸中60天释放的K量与在盐溶液中释放的K量相关性不显著, 这主要是由于稀盐和稀酸对不同矿物中K释放的促进效应不同。稀盐和稀酸对矿物中不同形态K的促释机制的差异还需要进一步深入研究来明确。

表 6 不同矿物在 5 种溶液中 60 天 K 的释放累积量与其常规 K 指标的相关性

Table 6 Correlation of cumulative K-release from different K-bearing minerals under five solutions and their conventional potassium indexes

	$\text{NH}_4\text{OAc}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaCl}$	$\text{CaCl}_2$	$\text{HCl}$	速效K	缓效K	全K
$\text{NH}_4\text{OAc}$		-0.087	-0.334	-0.437	0.374	0.960**	-0.495	0.862
$\text{H}_2\text{O}$			0.959**	0.928*	0.892*	0.023	0.902*	-0.378
$\text{NaCl}$				0.991**	0.741	0.218	0.983**	-0.572
$\text{CaCl}_2$					0.665	-0.306	0.998**	-0.672
$\text{HCl}$						0.458	0.977**	0.040
速效K							-0.369	0.690
缓效K								-0.707
全K								

注: \*表示在  $p=0.05$  水平下显著相关, \*\*表示在  $p=0.01$  水平下极显著相关。

### 3 讨论

上述研究结果表明, 所供试5种含K矿物的各种形态K量, 乃至K的释放特性均有明显的差异, 这与其矿物结构密切相关。云母类矿物系为层状含水铝硅酸盐矿物, 其矿物的晶体结构由八面体片夹在两个 $[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4]$ 四面体片之间组成结构层。由于四面体片中的 $\text{Si}^{4+}$ 有1/4为 $\text{Al}^{3+}$ 所代替, 使结构层出现剩余负电荷, 为了达到电价平衡, 结构层之间有 $\text{K}^+$ 存在<sup>[9]</sup>。黑云母和金云母的矿物结构和化学组成非常相近, 金云母和黑云母的三八面体结构里, 羟基的偶极距垂直于层平面, 使得H-K的距离接近, 排斥力大, K键松弛, 易于K的释放<sup>[10]</sup>。但由表3结果明显看出, 黑云母全K量低

于金云母, 而其缓效性K和K的释放累积量均明显高于金云母, 这可能与黑云母抗蚀性低于金云母有关<sup>[1]</sup>。二八面体的白云母中, OH键与硅片成角度, K不易被置换。由于每4个 $\text{Si}^{4+}$ 中有1个 $\text{Si}^{4+}$ 为 $\text{Al}^{3+}$ 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个分子K补偿电荷而紧结于晶层间, 在层间离子不能与溶液中的离子交换, 晶层间距约10Å, 在水或极性溶液中不扩展。白云母所含K较难释放, 其在去离子水、钙钠盐溶液和稀酸溶液中的累积释放K量总和仅为黑云母在这4种溶液中累积释放的总K量的14%。钾长石矿物结构与云母类不同, 系为无水架状结构, 铝硅酸盐矿物, 成分中类质同象置换现象较为普遍。K原子的位置除于晶格内部, K原子落在10个氧原子所组成

的穴中，与6个氧原子相距0.285 nm，因此阻碍了其K的释放。实验中，无论在何种溶液中，钾长石中K的释放速率和释放累积量均为最小。蛭石同含K云母类矿物及钾长石也不同，它是云母和伊利石等2:1型层状硅酸盐矿物经过脱K作用，降低层间电荷而形成的，本身为不含K的黏土矿物，但其矿物晶层间和外表面能够吸收K<sup>+</sup>，有保持K<sup>+</sup>的能力<sup>[1]</sup>。所以，全K量不高，但释放K量占全K量比例较高，仅低于黑云母（醋酸铵中除外）。表3结果显示，蛭石在稀酸、盐溶液和去离子水累积释放60天的K量约占全K的4.2%、4.0%、2.0%和1.1%。并且由于蛭石上有不同类型的交换点，在这些交换点上的K就会有不同解吸速度，有时外表面及边缘的K易于解吸，而在内层的交换位点上的解吸就慢些。Moxstland等<sup>[11]</sup>实验证明，蛭石固定的K对作物生长是有效的。

含K矿物的释放不仅与其矿物结构有关，也受其环境溶液中离子的影响，离子对K的交换作用（H<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>和Ca<sup>2+</sup>）是矿物中K的释放机制之一。K的释放除了受到溶液中K的浓度、土壤中所含有的黏土矿物的种类和干湿交替影响外，还取决于土壤溶液中其他阳离子的浓度，特别是Ca<sup>2+</sup>和Na<sup>+</sup><sup>[12]</sup>。5种含K矿物在氯化钠溶液与氯化钙溶液的累积释放K量呈极显著相关（表6），Ca<sup>2+</sup>和Na<sup>+</sup>对K的促释机制一样。Naoki<sup>[13]</sup>认为Ca<sup>2+</sup>和Na<sup>+</sup>等阳离子在NH<sub>4</sub><sup>+</sup>非交换位点上的吸附会导致层间K通过以下过程释放：①Ca<sup>2+</sup>和Na<sup>+</sup>等阳离子吸附于2:1型层状硅酸盐中不易接近不为NH<sub>4</sub><sup>+</sup>交换的层间位点；②NH<sub>4</sub><sup>+</sup>非交换态K随后的释放及层间空隙的膨胀；③更多更深层的K通过以上步骤的重复而释放。虽然同是盐溶液，均含有阳离子，但是由于离子半径和离子的价数不同，促进矿物中的K释放的能力也不相同。二价金属阳离子溶液促释能力通常强于一价金属阳离子，这主要是因为一价阳离子表面电荷密度及电场强度均显著低于二价金属阳离子。矿物结构表面的K<sup>+</sup>在氯化钙溶液中可与Ca<sup>2+</sup>交换，因为Ca<sup>2+</sup>有着较大的离子半径和水化能<sup>[14]</sup>。而一价Na<sup>+</sup>置换的K主要是吸附于矿物层面表面上的K<sup>+</sup>，因其水化半径较大以至于不能置换楔形位点上的K<sup>+</sup><sup>[15]</sup>。其吸附于2:1型层状硅酸盐层间位点的能力就比Ca<sup>2+</sup>小，因此其与K<sup>+</sup>交换机会就少，表现为对蛭石和黑云母中K的促释能力明显劣于Ca<sup>2+</sup>溶液环境。同时，从表3可以看出蛭石和黑云母在氯化钙溶液中K的释放量均为其在氯化钠溶液中的2倍。酸对含K矿物K释放的影响主要是通过水解作用。H<sup>+</sup>对三八面体云母的影响比二八面体云母大，黑云母释放的K量比

白云母多，特别是在酸性条件下，差异更为明显。其原因是pH较低时，氧化电位有利于亚铁离子转化为高价铁离子，导致矿物晶格的不稳定从而导致K<sup>+</sup>的外释。至于NH<sub>4</sub><sup>+</sup>，由于其与K<sup>+</sup>有几乎相同的离子半径和水化能<sup>[16-17]</sup>，甚至在电性、化合价、释放与固定机制等多方面都具有相似乃至相同之处<sup>[18]</sup>，所以，NH<sub>4</sub><sup>+</sup>与K<sup>+</sup>竞争固定位点，NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的存在会改变K<sup>+</sup>的固定及释放特征<sup>[19]</sup>。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>不但对各种含K矿物中K的释放没有促释作用，反而显著抑制了其K的释放<sup>[20]</sup>，对黑云母和蛭石的抑制作用更强于对金云母和白云母的作用。

#### 4 结论

含K矿物不同，其K的释放速率和释放累积量间存在明显差异，这主要受到矿物本身的结构性质等的影响。供试5种含K矿物在水、氯化钙、氯化钠和稀盐酸中K释放速率和释放累积量顺序均为：黑云母>蛭石>金云母≥白云母>钾长石，其顺序与矿物中K的有效性顺序一致，而在醋酸铵中5种矿物K的释放速率和累积释放的K量不能准确反映各矿物K的有效性高低。不同离子对含K矿物中非交换态K的释放影响显著，促进K释放的顺序表现为：H<sup>+</sup>>>Ca<sup>2+</sup>>Na<sup>+</sup>>H<sub>2</sub>O>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>。H<sup>+</sup>和Ca<sup>2+</sup>对K有效性越高的矿物中K释放的促进作用越大，而且H<sup>+</sup>较Ca<sup>2+</sup>对黑云母、金云母和长石中的K有更突出的促释作用，Ca<sup>2+</sup>较Na<sup>+</sup>显著促进了黑云母和蛭石中K的释放。溶液中NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的存在不但没有促进K<sup>+</sup>的释放，反而显著抑制了各种矿物中K的释放，对黑云母和蛭石的抑制作用更强于对金云母和白云母的作用。仅依据常规速效K来判断土壤K的有效性有明显的局限性。

#### 参考文献：

- [1] 谢建昌, 周健民. 钾与中国农业. 南京: 河海大学出版社, 2000
- [2] 黄绍文, 金继运, 王泽良, 程明芳. 北方主要土壤钾形态及其植物有效性研究. 植物营养与肥料学报, 1998, 4(2): 156-164
- [3] 杨振明, 周文佐, 鲍士旦, 史瑞和. 我国主要土壤供钾能力的综合评价. 土壤学报, 1999, 36(3): 377-386
- [4] 周健民, 王火焰. 土壤钾素动态与钾肥管理: 土壤钾的形态与转化. 南京: 河海大学出版社, 2008: 1-9
- [5] 史建文, 鲍士旦, 史瑞和. 耗竭条件下层间钾的释放及耗竭后土壤的固钾特性. 土壤学报, 1994, 31(1): 42-49
- [6] Zhu YG, Luo JX. Release of soil nonexchangeable k by organic acids. Pedosphere, 1993, 3(3): 269-276
- [7] 梁成华, 魏丽萍, 罗磊. 土壤固钾与释钾机制研究进展. 地球

- 科学进展, 2002, 17(5): 679-683
- [8] 鲁如坤主编. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 1999
- [9] 吴平霄. 粘土矿物材料与环境修复. 北京: 化学工业出版社, 2004
- [10] 徐晓燕, 马毅杰. 土壤矿物钾的释放及其在植物营养中的意义. 土壤通报, 2001, 32(4): 173-178
- [11] Moxstland MM, Cowton K, Vehora G. Fixation and release of Potassium by some clay minerals. *Soil Science of American Processing*, 1957, 21: 381-384
- [12] Mohsen J. Effect of sodium and magnesium on kinetics of potassium release in some calcareous soils of western Iran. *Geoderma*, 2008, 145: 207-215
- [13] Naoki M. Possible processes releasing nonexchangeable potassium from the rhizosphere of maize. *Plant and Soil*, 2004, 258: 261-268
- [14] Rich CI. Mineralogy of soil potassium // Kilmer VJ, Younts SE, Brady NC. *The Role of Potassium in Agriculture*. Madison: American Society of Agronomy, 1968: 79-96
- [15] Rahmatullah, BZ, Shaikh, MA, Salim M. Bioavailable potassium in river-bed sediments and release of interlayer potassium in irrigated arid soils. *Soil Use Manage*, 1994, 10: 43-46
- [16] Chappell MA, Evangelou VP. Influence of added K<sup>+</sup> on inducing ammoniumfixation and inhibiting nitrification. *Soil Science*, 2000, 165: 420-426
- [17] Welch LF, Scott AD. Availability of non-exchangeable soil potassium to plants as affected by added potassium and ammonium. *Soil Science of American Processing*, 1961, 25: 102-104
- [18] 陈小琴, 周健民, 王火焰, 杜昌文. 铵钾施用次序和比例对油菜生长和氮钾养分吸收的影响. *土壤*, 2008, 40(4): 571-574
- [19] 杜震宇, 周健民, 王火焰, 杜昌文, 陈小琴. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>对K<sup>+</sup>在土壤肥际微域中迁移和转化的影响. *土壤学报*, 2007, 44(3): 492-498
- [20] Springob G. Blocking the release of potassium from clay interlayers by small concentrations of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and Cs<sup>+</sup>. *European Journal of Soil Science*, 1999, 50: 665-674

## Dynamic Release of Potassium from Potassium Bearing Minerals as Affected by Ion Species in Solution

SHEN Qin-hua<sup>1,2</sup>, WANG Huo-yan<sup>1</sup>, ZHOU Jian-min<sup>1</sup>, DU Chang-wen<sup>1</sup>, CHEN Xiao-qin<sup>1</sup>

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

2 Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** The release disciplinarians, including cumulative K-release and release rate of potassium from five potassium bearing minerals under various solutions were studied. Results showed that the release rates of K from five K-bearing minerals under different solutions follow the order of biotite > vermiculite > phlogopite ≥ muscovite > feldspar. The diversity between the release rates of K from different minerals under the acid solution was significant, follow by the calcium and sodium solutions, the distill water reversed; it depended on the structure of the minerals. Different ions had different abilities to promote the release of non-exchangeable K from different minerals: H<sup>+</sup> >> Ca<sup>2+</sup> > Na<sup>+</sup> > H<sub>2</sub>O > NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. With the increase of the availability of mineral K, H<sup>+</sup> and Ca<sup>2+</sup> had greater effect on mineral potassium release. Furthermore, the effects of H<sup>+</sup> and Ca<sup>2+</sup> on biotite, phlogopite, and feldspar were distinct. To vermiculite and biotite, Ca<sup>2+</sup> accelerated the release of potassium distinctly rather than Na<sup>+</sup>. However there was no difference between Ca<sup>2+</sup> and Na<sup>+</sup> when they extracted other three types of mineral. However, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> restrained potassium release from every kind of minerals remarkably, comparing to phlogopite and muscovite, the effects of restrain on vermiculite and biotite were stronger.

**Key words:** K-bearing minerals, Non-exchangeable potassium, Release rate, Dynamic release