

粒径大小对含钾矿物钾素释放的影响

朱丹丹 王 瑾 丛日环 李小坤

华中农业大学农业部长江中下游耕地保育重点实验室, 武汉 430070

摘要 将含钾矿物(包括黑云母、白云母和正长石)研磨成粒径分别为 251~840、151~250、74~150 及 <74 μm 的颗粒,采用 10 mmol/L 酒石酸和 10 mmol/L 草酸连续振荡浸提的方法,研究粒径对含钾矿物钾素释放的影响。结果表明:与粒径为 251~840 μm 颗粒相比,粒径为 151~250、74~150 及 <74 μm 的黑云母经过酒石酸和草酸浸提后的钾素释放量分别增加 -9%、34%、129% 和 -21%、20%、152%;白云母经过酒石酸和草酸浸提后的钾素释放量分别增加 246%、495%、566% 和 288%、511%、610%;正长石经过酒石酸和草酸浸提后的钾素释放量分别增加 32%、167%、417% 和 182%、675%、1 687%。白云母和正长石中钾素的释放量随粒径的减小显著增加,黑云母则随粒径的减小呈先减少后增加趋势。

关键词 小分子有机酸; 粒径; 含钾矿物; 钾素释放; 土壤肥力

中图分类号 S 158.2 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2018)01-0064-05

土壤测试是了解土壤中养分供应水平和养分动态变化的重要手段^[1]。含钾矿物钾素释放规律是评价土壤矿物钾植物有效性的重要方法。一般而言,土壤中的钾大部分来源于矿物钾的风化^[2],粒径大小不仅影响了矿物钾的抗风化能力,也影响了矿物中钾素的释放。研究粒径对含钾矿物钾素释放的影响对土壤钾素的高效利用具有重要意义。研究人员针对制样粒径对土壤速效养分的影响已开展大量研究,明确了 1 mm 土壤颗粒的碱解氮、有效磷和速效钾的含量略低于 2 mm 的土壤颗粒^[3-4]。赵会娥等^[1]研究表明,1 mm 粒径土样有效磷测定结果普遍低于 2 mm 土样,平均低 6.9%,但碱解氮和速效钾含量略高于 2 mm 土样。Petrofanov^[5]采用 0.01 mol/L CaCl_2 溶液浸提土壤中的钾,结果表明土壤颗粒粒径小于 0.2 μm 钾含量最大。Mortland 等^[6]采用 0.1 mol/L NaCl 溶液提取黑云母中的钾,结果表明细粒径的黑云母比粗粒径的累积释钾量大。Reichenbach 等^[7]采用 BaCl_2 溶液提取白云母,结果表明颗粒越小,释钾量越少。土壤矿物钾的释放及植物有效性与根系分泌物关系密切,相对分子质量低的有机酸浸提条件下粒径对含钾矿物钾素释放有重要意义。本研究以土壤常见含钾矿物为材料,采

用根系分泌的相对分子质量低的有机酸(酒石酸和草酸)连续振荡提取矿物钾的方法,研究不同粒径对矿物中钾素释放的影响。明确以相对分子质量低的有机酸对不同粒径含钾矿物钾素的释放规律,为研究土壤钾素的植物有效性提供参考依据。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

供试矿物为黑云母、白云母和正长石,均购于中国地质大学(武汉)。图 1 是 3 种矿物的 X 射线衍射图,3 种矿物结晶度均较好,矿物无风化。矿物经洗净、风干后,分别粉碎成粒径为 251~840、151~250、74~150 及 <74 μm 的颗粒,分别用 I、II、III、IV 4 个级级来表示。矿物的常规指标如表 1 所示,其中 $\text{NH}_4\text{OAc-K}$ 是由 1 mol/L 的 NH_4OAc 浸提的钾, $\text{HNO}_3\text{-K}$ 是由 1 mol/L 的热 HNO_3 浸提的钾, AAS-K 是用 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HF-HClO}_4\text{-HCl}$ 联合浸提剂提取的钾。供试的有机酸为酒石酸和草酸。

1.2 试验方法

试验采用振荡法。浸提剂为 10 mmol/L 酒石酸和 10 mmol/L 草酸,以纯水为对照。采用万分之一天平称取不同粒径的含钾矿物 0.500 g 于离心管

收稿日期: 2017-04-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(41571284)

朱丹丹, 硕士研究生。研究方向: 土壤肥力。E-mail: zhudd@webmail.hazu.edu.cn

通信作者: 李小坤, 博士, 副教授。研究方向: 作物与土壤养分管理。E-mail: lixiaokun@mail.hazu.edu.cn

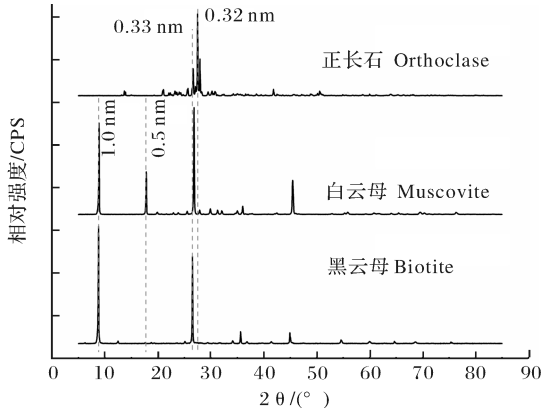


图 1 供试矿物的 X 射线衍射图

Fig.1 X-ray diffraction patterns of tested K-bearing minerals

中,分别加入 20 mL 不同的浸提剂溶液,摇匀,在振荡机中振荡 1 h,取出 4 000 r/min 离心。倒出全部上清液,用火焰光度计测定溶液钾的含量。随后,在离心管中重新加入前述溶液 20 mL,振荡 1 h 后离心,测定上清液中钾含量。重复上述步骤,连续提取至矿物释钾量达到平衡。每处理设 3 次重复。

1.3 数据处理

矿物释钾量计算公式: $S=C \times V/m$;其中, S 为浸提矿物钾的释放量,mg/kg; C 为收集液中钾的质量浓度,mg/L; V 为收集液的体积,mL; m 为矿物的质量,g。

采用 Excel 2013 进行基础数据输入和分析,Origin 8.0 和 SPSS 软件进行制图和统计分析,最小

表 1 不同粒径下矿物的常规指标

Table 1 Conventional potassium indexes of K-bearing minerals with particle size

g/kg

矿物 Minerals	粒径/ μm Particle size	$\text{NH}_4\text{OAc-K}$	$\text{HNO}_3\text{-K}$	AAS-K
黑云母 Biotite	I (251~840)	330.9	9 327.7	9.22
	II (151~250)	297.7	8 222.0	9.22
	III (74~150)	453.7	7 484.3	9.22
	IV (<74)	2 081.0	9 886.2	9.22
白云母 Muscovite	I (251~840)	606.3	1 011.5	11.16
	II (151~250)	3 541.1	4 994.9	11.16
	III (74~150)	4 503.5	7 029.8	11.16
	IV (<74)	5 266.8	7 578.5	11.16
正长石 Orthoclase	I (251~840)	9.0	61.2	10.46
	II (151~250)	25.6	138.4	10.46
	III (74~150)	115.2	330.7	10.46
	IV (<74)	224.7	609.0	10.46

显著法(LSD)检验试验数据的差异显著性水平($\alpha=0.05$)。

2 结果与分析

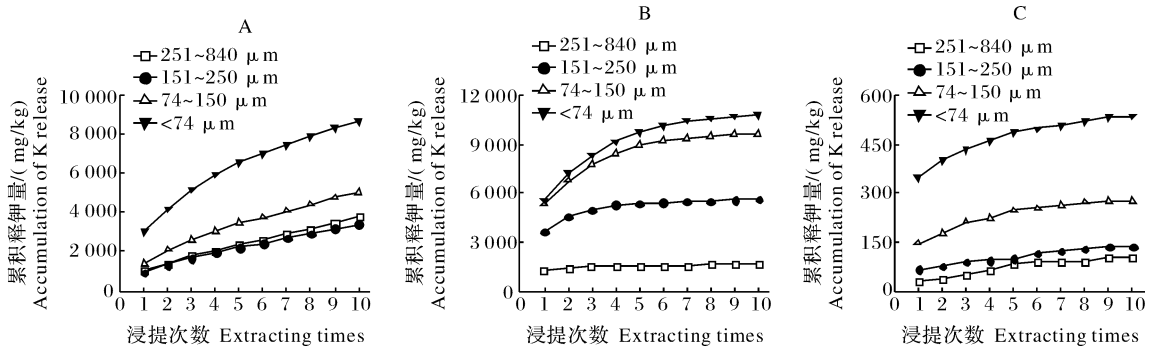
2.1 不同粒径含钾矿物酒石酸浸提对钾素释放的影响

含钾矿物的累积释钾量随酒石酸浸提次数的增加而增加,且随着粒径的减小,钾素释放量也表现出增加的趋势(图 2)。具体而言,白云母(图 2B)和正长石(图 2C)的累积释钾量表现为IV级(<74 μm)>III级(74~150 μm)>II级(151~250 μm)>I级(251~840 μm),黑云母(图 2A)的累积释钾量则表现为IV级>III级>I级>II级。连续浸提 10 次后,IV粒级的黑云母、白云母和正长石的累积释钾量分别为 8 638.4、10 786.8 和 535.9 mg/kg,分别是 III、II、I 粒级释钾量的 1.7、2.5、2.3 倍,1.1、1.9、6.7 倍

和 1.9、3.9 和 5.2 倍。

2.2 不同粒径含钾矿物草酸浸提对钾素释放的影响

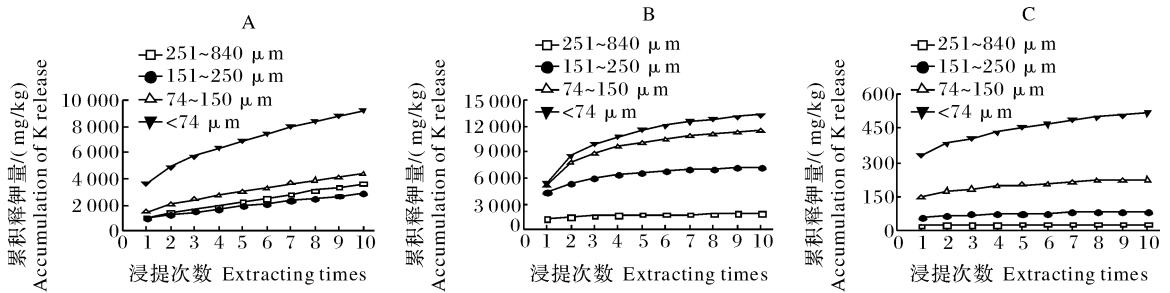
草酸浸提条件下,含钾矿物的累积释钾量随浸提次数的增加而增加,且随着粒径的减小累积释钾量也表现出增大的趋势(图 3)。与酒石酸浸提结果一致,白云母(图 3B)和正长石(图 3C)的累积释钾量表现为IV级(<74 μm)>III级(74~150 μm)>II级(151~250 μm)>I级(251~840 μm),连续浸提 10 次后,IV粒级的白云母和正长石的累积释钾量分别为 13 314.3 和 518.18 mg/kg,分别是 III、II、I 粒级释钾量的 1.2、1.8 和 7.1 倍,2.3、6.3 和 17.9 倍;黑云母(图 3A)的累积释钾量表现为IV级>III级>I级>II级,连续浸提 10 次后,IV粒级的黑云母的累积释钾量为 9 205.8 mg/kg,分别是 III、II、I 粒级释钾量的 2.1、3.2 和 2.5 倍。



A,B,C 分别表示黑云母、白云母和正长石在 10 mmol/L 酒石酸连续浸提条件下钾的释放过程。A,B,C showed the process of potassium release of biotite, muscovite and orthoclase under the condition of 10 mmol/L tartaric acid continuous extraction respectively.

图 2 不同粒径含钾矿物酒石酸浸提对钾素释放的影响

Fig.2 Effects of different particle size on potassium release with tartaric acids extracted



A,B,C 分别表示黑云母、白云母和正长石在 10 mmol/L 草酸连续浸提条件下钾的释放过程。A,B,C showed the process of potassium release of biotite, muscovite and orthoclase under the condition of 10 mmol/L oxalic acid continuous extraction respectively.

图 3 不同粒径含钾矿物草酸浸提对钾素释放的影响

Fig.3 Effects of different particle size on potassium release with oxalic acids extracted

2.3 不同粒径下含钾矿物的释钾量

黑云母、白云母和正长石在酒石酸和草酸连续浸提时,其累积释钾量均随粒径的减小而增大。不同浸提剂浸提时钾素的绝对释放量存在差异,黑云母和正长石表现为 10 mmol/L 草酸(OA) > 10 mmol/L 酒石酸(TA) > H₂O(对照),白云母则表现为 10 mmol/L TA > 10 mmol/L OA > H₂O(对照)。酒石酸浸提 10 次后含钾矿物的累积释钾量,粒级为 I、II、III 和 IV 的黑云母分别是对照(H₂O)的 4.64、3.75、3.34 和 3.50 倍,白云母和正长石分别是对照的 1.97、2.25、2.85、2.79 倍和 5.05、3.42、3.12 和 2.83 倍;草酸浸提 10 次后含钾矿物的累积释钾量,粒级为 I、II、III 和 IV 的黑云母分别是对照(H₂O)的 4.49、3.17、2.89 和 3.73 倍,白云母和正长石的累积释钾量分别是 2.29、2.93、3.39、3.45 倍和 1.41、2.04、2.53、2.74 倍。不同含钾矿物在 H₂O、10 mmol/L TA 和 10 mmol/L OA 浸提结束后,不同粒级间含钾矿物的钾素释放量存在显著差异,说明粒径影响了含钾矿物钾素的释放。不同矿物间钾素

的释放量表现为白云母 > 黑云母 > 正长石,这与王瑾等^[8]的研究结果一致,同种浸提剂下不同矿物的释钾素量表现为白云母 > 黑云母 > 正长石。也与含钾矿物本身钾素含量有关(表 1)。

表 2 不同粒径下含钾矿物释钾量

Table 2 Potassium release of different particle

矿物 Mineral	粒径/ μm Particle size	浸提剂 Extracts mg/kg		
		H ₂ O	10 mmol/L TA	10 mmol/L OA
黑云母 Biotite	I (251~840)	812.3d	3 766.1c	3 646.9c
	II (151~250)	910.9c	3 414.2d	2 887.4d
	III (74~150)	1 507.8b	5 040.9b	4 363.4b
	IV (<74)	2 465.4a	8 638.4a	9 205.8a
白云母 Muscovite	I (251~840)	820.6d	1 619.8d	1 875.9d
	II (151~250)	2 486.6c	5 597.2c	7 275.1c
	III (74~150)	3 381.9b	9 632.7b	11 466.8b
	IV (<74)	3 864.3a	10 786.8a	13 314.3a
正长石 Orthoclase	I (251~840)	20.5d	103.6d	29.0d
	II (151~250)	40.1c	137.0c	81.8c
	III (74~150)	88.8b	277.1b	224.7b
	IV (<74)	189.3a	535.9a	518.1a

3 讨论

研究表明,含钾矿物在相对分子质量低的有机酸连续浸提时,在有机酸的水解作用和螯合作用下,释钾量显著增加,这与前人的研究结果一致^[8-10]。白云母、正长石和 H₂O 提取的黑云母中钾素的释放量均随着粒径的减小而显著增加。钾存在于矿物的晶层表面、晶层间以及缺口边缘^[11],矿物晶层表面和缺口边缘的钾在酸的作用下较容易释放。随着粒径的减小,矿物的缺口边缘增加,释放的钾离子随之增加。10 mmol/L 酒石酸(TA)和 10 mmol/L 草酸(OA)提取黑云母的释钾量表现为Ⅳ级(<74 μm) > Ⅲ级(74~150 μm) > Ⅰ级(251~840 μm) > Ⅱ级(151~250 μm),与 1 mol/L 的 NH₄OAc 和 1 mol/L 的热 HNO₃ 浸提的黑云母的钾的结果一致(表 1),表现为释钾量随着粒径的减小先减少后增加。10 mmol/L TA 和 10 mmol/L OA 浸提的粒径为 251~840 μm 黑云母的释钾量大于粒径为 151~250 μm 的释钾量,这与 Mortland 等^[6]的研究结果类似。在一定范围内,矿物的释钾量与矿物颗粒的弯曲程度有关,弯曲程度和颗粒的大小及厚度有一定的相关性,颗粒越大,厚度越大,弯曲程度也越大,在边缘形成的楔状缺口越大,释钾量也随之增加。Reichenbach 等^[7]提出,在一定的范围内,黑云母颗粒的厚度越大,周边膨胀导致单位云母层的弯曲度也将更大,颗粒弯曲会导致四面体的旋转和相邻层相对于彼此的移动,从而导致钾的释放增加。此外,还可能与矿物表面所带电荷和 CEC 的多少有关。李继福等^[12]研究表明,黑云母是层状构造,存在于层间的钾离子很容易被释放出来,在溶解的过程中会在矿物表面形成含硅的无定形覆盖物,会影响钾离子的释放。黑云母的累积释钾量随粒径的减小而先减少后增加,可能与形成的硅的无定形覆盖物有关。

本研究结果表明,粒径显著影响了含钾矿物中钾素的释放。白云母和正长石的钾素释放量随着粒径的减小而显著增加,黑云母表现为先减小后增加;不同矿物间的释钾率存在较大差异,表现为白云母 > 黑云母 > 正长石,低分子质量有机酸能显著增加含钾矿物中的钾素释放量。矿物的粒径大小影响了含钾矿物钾素的释放量,粒径对不同矿物间钾素释放的影响存在差异。矿物粒径在 251~840 μm

时,黑云母、白云母和正长石的平均释钾率分别是 29.7%、12.9% 和 0.5%。在矿物粒径小于 74 μm 的条件下,黑云母、白云母和正长石的平均释钾率分别是 73%、84% 和 4%。与粒径为 251~840 μm 颗粒相比,黑云母、白云母和正长石的释钾量分别增加了 2.5、6.5 和 8.0 倍。云母类矿物的释钾量远大于长石类矿物的释钾量,这与矿物的结构有关^[13]。与水相比,相对分子质量低的有机酸可以提高含钾矿物钾素的释放比例,这对于土壤钾素肥力有重要的意义。钾矿物中钾素的释放与矿物种类^[14]、浸提剂类型^[15]、粒径大小^[16]等因素外,还与温度、水分、耕作制度以及土壤 pH 有关^[17],这些因素仍需要进一步的研究。

参 考 文 献

- [1] 赵会娥,贺立源,吴照辉,等.不同制样粒径对土壤有效养分测定结果的影响[J].土壤通报,2008,39(3):623-626.
- [2] 郑文娟,鲍士旦.应用生物法研究土壤含钾矿物与土壤供钾能力间关系[J].土壤学报,1994(3):267-276.
- [3] 尹娜,李占斌,李鹏.不同制样粒径对测定土壤有效磷结果的影响[J].水资源与水工程学报,2009,20(4):74-76.
- [4] 钟清清,杨霖,张哲,等.不同粒径制样对土壤理化指标测定的影响[J].湖北农业科学,2015,54(4):807-809.
- [5] PETROFANOV V L. Role of the soil particle-size fractions in the sorption and desorption of potassium[J]. Eurasian soil science, 2012, 45(45): 598-611.
- [6] MORTLAND M M, LAWTON K. Relationships between particle size and potassium release from biotite and its analogues [J]. Soil science society of America journal, 1961(6): 473-476.
- [7] REICHENBACH V, GRAF H. Potassium release from muscovite as influenced by particle size [J]. Clays & clay minerals, 1969, 17(1): 23-29.
- [8] 王瑾,李小坤,鲁剑巍,等.不同酸提取条件下几种含钾矿物中钾释放动力学研究[J].中国农业科学,2012,45(22):4643-4650.
- [9] 黄传琴,周琴,谭文峰.不同农业利用条件对黄土胶结物质组成和团聚特征的影响[J].华中农业大学学报,2017,36(4):43-49.
- [10] 王东升,梁成华,杜立宇.有机酸对含钾矿物钾素释放的影响[J].沈阳农业大学学报,2007,38(1):65-69.
- [11] 薛泉宏,尉庆丰.黄土性土壤 K⁺ 吸附解吸动力学研究[J].土壤学报,1997(2):113-122.
- [12] 李继福,张文君,鲁剑巍,等.柠檬酸盐对黑云母表面溶解及微结构变化的影响[J].土壤学报,2015(2):329-335.
- [13] 潘大伟,梁成华,杜立宇.土壤含钾矿物的释钾研究进展[J].土壤通报,2005,36(2):253-258.

- [14] 梁成华,魏丽萍,罗磊.土壤固钾与释钾机制研究进展[J].地球科学进展,2002,17(5):679-684.
- [15] 崔建宇,任理,王敬国,等.有机酸影响矿物钾释放的室内试验与数学模拟[J].土壤学报,2002,39(3):341-350.
- [16] VIENNET J C, HUBERT F, TERTRE E, et al. Effect of particle size on the experimental dissolution and auto-aluminization processes of K-vermiculite[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2016, 180: 164-176.
- [17] 蒋梅茵.土壤含钾矿物中钾的固定与释放[J].土壤通报,1982(3):45-49.

Effects of different particle size on potassium release of K-bearing minerals

ZHU Dandan WANG Jin CONG Rihuan LI Xiaokun

Ministry of Agriculture Key Laboratory of Arable Land Conservation (Middle and Lower Reaches of Yangtze River), Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China

Abstract Different K-bearing minerals including biotite, muscovite and orthoclase were ground to 251~840 μm , 151~250 μm , 74~150 μm and <74 μm , and continuously extracted with tartaric acid and oxalic acid to study potassium release and its kinetics. Results showed that compared with 251~840 μm particle size, the release rate of biotite with particle size of 151~250 μm , 74~150 μm and <74 μm increased by -9%, 34%, 129% and -21%, 20%, 152%, respectively; the release rate of muscovite increased by 246%, 495%, 566% and 288%, 511%, 610%, respectively; the release rate of orthoclase increased by 32%, 167%, 417% and 182%, 675%, 1 687%, respectively. It is indicated that the amount of potassium released from muscovite and orthoclase increased significantly with the decrease in particle size, while that of biotite decreased first and then increased with the decrease in particle size.

Keywords low-molecular weight organic acid; particle size; potassium-bearing minerals; potassium release; soil fertility

(责任编辑:陆文昌)