

小分子有机酸和阳离子 对含钾矿物钾素释放的影响

王 瑾 李小坤 鲁剑巍 占丽平 王 箐

华中农业大学资源与环境学院/农业部长江中下游耕地保育重点实验室, 武汉 430070

摘要 采用振荡提取的方法, 研究不同浓度的小分子有机酸和阳离子对含钾矿物(黑云母、白云母和正长石)中钾素释放的影响。结果表明: 不同小分子有机酸和阳离子均可显著提高黑云母、白云母、正长石中钾素的释放量。与对照处理(去离子水)相比, 草酸、柠檬酸、酒石酸和 NH_4Ac 溶液、 CaCl_2 溶液、 NaCl 溶液、 HCl 溶液从黑云母中提取的 K^+ 量分别增加 188.2%、151.6%、149.6% 和 24.6%、32.6%、3.5%、169.8%; 不同溶液从白云母中提取的 K^+ 量与对照相比, 分别增加 211.0%、202.8%、199.4% 和 81.6%、38.3%、21.7%、169.1%; 不同溶液从正长石中提取的 K^+ 量与对照相比, 分别增加 219.0%、206.6%、216.0% 和 144.1%、27.5%、60.4%、210.9%。同种浸提剂, 不同矿物的释钾素量显著不同, 表现为白云母>黑云母>正长石, 含钾矿物释钾素量随着溶液浓度升高而增加。

关键词 小分子有机酸; 阳离子; 含钾矿物; 钾素释放; 振荡平衡法

中图分类号 S 153.4 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2013)03-0067-05

土壤矿物态钾含量一般占全钾的 92%~98%, 只有经过风化作用后才能释放出来, 成为植物可吸收利用的钾素形态^[1]。同时, 也有研究表明, 金云母等含钾矿物作为唯一钾源时, 油菜、肥田萝卜、黑麦草等植物可以吸收利用矿物中的钾^[2-4]。研究发现, 在养分胁迫的情况下也可以促进矿物中钾的释放^[5-6], 说明矿物中的钾在一定条件下具有一定的植物有效性。矿物态钾的转化可能受很多因素的影响, 如水分、温度、根系分泌物、陪伴离子等^[7]。植物根系可以通过质流、截获等方式使根系附近聚集大量阳离子(NH_4^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 等)。根系分泌物种类和数量变化是其对生长环境发生变化的一种本能反应^[8-10]。目前已经发现的植物根系分泌物有 200 多种, 有机酸是根系分泌物中的主要有机化合物, 其组成成分和比例随植物种类及营养状况而变化^[11-12]。涂书新等^[13]研究表明, 籽粒苋根系分泌物对含钾矿物有明显的解钾作用, 而不同小分子有机酸对不同含钾矿物的解钾能力及阳离子对含钾矿物中钾素释放的影响却不清楚。笔者以黑云母、白云母和正长

石 3 种含钾矿物为材料, 采用不同浓度的草酸、柠檬酸、酒石酸及 NaCl 、 CaCl_2 、 NH_4Ac 、 HCl 溶液等考察小分子有机酸和阳离子对含钾矿物中钾素释放的影响, 以期土壤钾素的高效利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试矿物为黑云母、白云母及正长石, 采购于中国地质大学(武汉), 粉碎、过筛(粒径 $\leq 74 \mu\text{m}$)。不同矿物的常规钾指标含量如表 1 所示。

表 1 含钾矿物的常规钾指标

Table 1 Conventional potassium indexes of potassium-bearing minerals

含钾矿物 Potassium-bearing minerals	$\text{NH}_4\text{Ac-K/}$ (mg/kg)	$\text{HNO}_3\text{-K/}$ (mg/kg)	NaOH-K/ (g/kg)
黑云母 Biotite	1 879.2	30 233.0	72.5
白云母 Muscovite	2 815.7	6 623.4	84.6
正长石 Orthoclase	835.2	1 581.7	89.6

供试有机酸为草酸、柠檬酸和酒石酸; 含 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 和 Na^+ 的溶液分别由分析纯的 $\text{NH}_4\text{-}$

收稿日期: 2012-03-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(41001178)、公益性行业(农业)科研专项(201203013)、华中农业大学新进博士科研启动专项(2009BQ080)和中央高校基本科研业务费专项(2011PY150)

王 瑾, 硕士研究生, 研究方向: 土壤钾素肥力, E-mail: shewj721@163.com

通讯作者: 李小坤, 博士, 副教授, 研究方向: 作物养分管理与土壤肥力, E-mail: lixiaokun@mail.hzau.edu.cn

Ac、CaCl₂·2H₂O 和 NaCl 试剂配制；HCl 溶液由分析纯的盐酸配制。

1.2 试验方法

试验采用振荡平衡法进行，浸提剂分别为草酸(OA)、柠檬酸(CA)、酒石酸(TA)、NH₄Ac、1/2CaCl₂、NaCl 和 HCl 溶液，浓度分别为 5、10 mmol/L，均以去离子水为对照。准确称取供试的不同含钾矿物 0.200 0 g 于离心管中，分别加入 20 mL 不同的浸提溶液，摇匀，振荡 3 h，然后 4 000 r/min 离心。倒出上清液，用火焰光度计法测定溶液钾的含量。每处理 3 次重复。

释放量计算公式： $S = \rho \times V / m$ ，式中： S 为浸提矿物钾的释放量，mg/kg； ρ 为收集液中钾离子的质量浓度，mg/L； V 为收集液体积，mL； m 为矿物质量，g。

1.3 数据处理

数据处理分析采用 Excel 和 SPSS 17.0 软件。

2 结果与分析

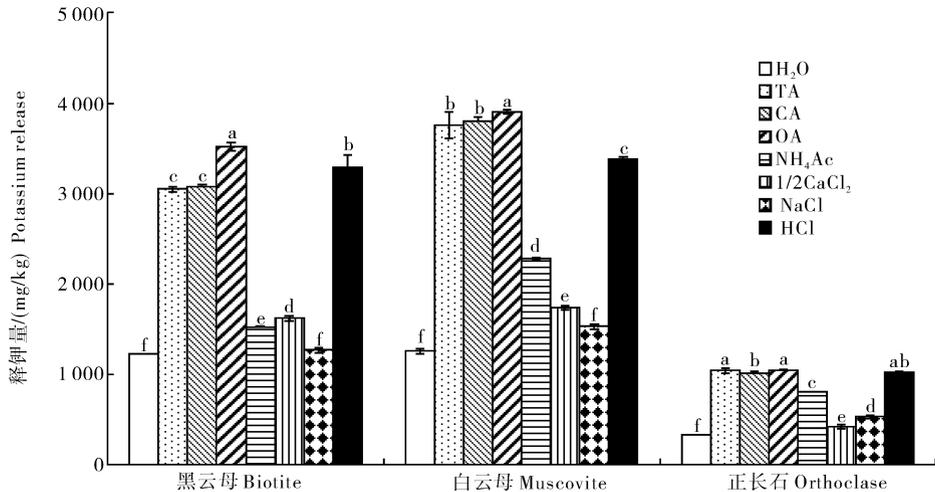
2.1 小分子有机酸和阳离子对含钾矿物钾素释放的影响

从图 1 可以看出，不同小分子有机酸(5 mmol/L)和阳离子(5 mmol/L)均有提高黑云母释钾素量的趋势。酒石酸、柠檬酸、草酸提取的钾素量与对照处理(去离子水)相比分别增加 149.6%、

151.6% 和 188.2%；NH₄⁺、Ca²⁺、Na⁺ 和 H⁺ 提取的钾素量与对照处理相比分别增加 24.6%、32.6%、3.5% 和 169.8%。可见，小分子有机酸从黑云母中提取的钾素量明显高于阳离子(H⁺ 除外)。不同浸提剂对黑云母中钾素的释放能力的影响表现为草酸 > HCl > 柠檬酸、酒石酸 > 1/2CaCl₂ > NH₄Ac > NaCl。

不同小分子有机酸(5 mmol/L)和阳离子(5 mmol/L)对白云母释钾素量的影响与黑云母类似(图 1)。酒石酸、柠檬酸、草酸提取的钾素量与对照处理(去离子水)相比分别增加 199.4%、202.8% 和 211.0%；NH₄⁺、Ca²⁺、Na⁺ 和 H⁺ 提取的钾素量与对照处理相比分别增加 81.6%、38.3%、21.7% 和 169.1%。总的来看，不同浸提剂对白云母中钾素的释放能力的影响表现为草酸 > 柠檬酸、酒石酸 > HCl > NH₄Ac > 1/2CaCl₂ > NaCl。

不同小分子有机酸(5 mmol/L)和阳离子(5 mmol/L)也可显著提高正长石释钾素量(图 1)。酒石酸、柠檬酸、草酸提取的钾素量与对照处理(去离子水)相比分别增加 216.0%、206.6% 和 219.0%；NH₄⁺、Ca²⁺、Na⁺ 和 H⁺ 提取的钾素量与对照处理相比分别增加 144.1%、27.5%、60.4% 和 210.9%。不同浸提剂对正长石中钾素的释放能力的影响表现为草酸、酒石酸、HCl > 柠檬酸 > NH₄Ac > NaCl > 1/2CaCl₂。



TA、CA 和 OA 分别表示酒石酸、柠檬酸和草酸 TA, CA and OA mean tartaric acid, citric acid and oxalic acid; 不同字母表示各处理在 $P < 0.05$ 水平有显著差异, 下同。Different letters indicated significant difference at a $P < 0.05$ level. The same symbol was used for other tables.

图 1 小分子有机酸和阳离子对不同含钾矿物释钾素量的影响

Fig. 1 Effects of different organic acids and cations on potassium release of potassium-bearing minerals

2.2 不同浓度小分子有机酸和阳离子对含钾矿物钾素释放的影响

不同含钾矿物的释钾素量均有随着小分子有机酸和阳离子浓度升高而增加的趋势(表2)。浓度为10 mmol/L的酒石酸、柠檬酸、草酸从黑云母中提取的钾素量与5 mmol/L时相比,分别增加24.3%、18.4%和29.9%;浓度为10 mmol/L的NH₄⁺、Ca²⁺和Na⁺从黑云母中提取的钾素量与5 mmol/L时相比,分别增加16.4%、20.6%和19.8%;H⁺从黑云母中提取的钾素量与5 mmol/L时相比增加37.5%。不同小分子有机酸(酒石酸、柠檬酸、草酸)

和阳离子(NH₄⁺、Ca²⁺、Na⁺、H⁺)在10 mmol/L的条件下从白云母中提取的钾素量与5 mmol/L相比,分别增加22.8%、22.0%、23.6%、26.2%、15.0%、24.7%和27.1%。浓度为10 mmol/L的柠檬酸、草酸从正长石中提取的钾素量与5 mmol/L时相比,分别增加8.8%和5.0%;浓度为10 mmol/L的H⁺和Na⁺从正长石中提取的钾素量与5 mmol/L时相比,分别增加8.0%和36.0%。10 mmol/L酒石酸、NH₄⁺、Ca²⁺从正长石中提取的钾素量与5 mmol/L时相比无显著变化。

表2 不同浓度小分子有机酸和阳离子对含钾矿物钾素释放的影响

Table 2 Effects of different concentration of organic acids and cations on potassium release of potassium-bearing minerals

浸提剂 Extractants	浓度/(mmol/L) Concentration	黑云母 Biotite	白云母 Muscovite	正长石 Orthoclase
酒石酸 TA	5	3 048.4±31.0 b	3 757.3±144.9 b	1 040.2±28.6 a
	10	3 789.1±7.2 a	4 612.3±37.0 a	1 103.0±2.5 a
柠檬酸 CA	5	3 072.8±29.2 b	3 800.4±44.9 b	1 006.1±30.3 b
	10	3 637.0±56.2 a	4 637.7±27.8 a	1 095.0±2.3 a
草酸 OA	5	3 519.2±48.9 b	3 903.5±18.4 b	1 047.0±1.8 b
	10	4 570.3±44.7 a	4 824.2±30.6 a	1 099.1±3.7 a
NH ₄ Ac	5	1 521.6±3.0 b	2 278.7±16.7 b	801.1±0.6 a
	10	1 771.6±3.6 a	2 875.6±46.1 a	866.6±37.1 a
1/2CaCl ₂	5	1 618.8±27.9 b	1 736.0±25.9 b	418.6±28.0 a
	10	1 952.6±3.4 a	1 996.1±37.8 a	448.5±1.0 a
NaCl	5	1 264.5±29.2 b	1 526.9±27.5 b	526.4±14.2 b
	10	1 514.8±81.0 a	1 904.5±30.3 a	716.1±0.7 a
HCl	5	3 295.0±134.7 b	3 377.7±29.6 b	1 020.5±13.8 b
	10	4 532.2±32.9 a	4 291.9±20.2 a	1 102.6±1.3 a

2.3 不同含钾矿物释钾能力的差异

由表3可知,不同矿物的释钾素能力存在显著的差异。无论是小分子有机酸(5 mmol/L)还是阳离子(5 mmol/L)浸提矿物,均表现为白云母的释钾素量最高。采用去离子水从黑云母和正长石中浸提的钾素量与从白云母提取钾素量相比降低,分别是从白云母中提取钾素量的97.3%和26.1%。酒石酸、柠檬酸、草酸从黑云母中提取的钾素量是从白云母中提取钾素量的81.1%、80.9%和90.2%;从正长石中提取的钾素量是从白云母中提取钾素量的27.7%、26.5%和26.8%。NH₄⁺、Ca²⁺和Na⁺从黑云母中提取的钾素量是从白云母中提取钾素量的66.8%、93.2%和82.8%;从正长石中提取的钾素量是从白云母中提取钾素量的35.2%、24.1%和34.5%。H⁺从黑云母中提取的钾素量是从白云母中提取钾素量的97.6%;从正长石中提取的钾素量

表3 不同含钾矿物释钾能力比较

Table 3 The comparison of potassium release ability of different potassium-bearing minerals

浸提剂 Extractants	黑云母 Biotite	白云母 Muscovite	正长石 Orthoclase
H ₂ O	1 221.2±2.5 b	1 255.1±27.7 a	328.2±0.7 c
酒石酸 TA	3 048.4±31.0 b	3 757.3±144.9 a	1 040.2±28.6 c
柠檬酸 CA	3 072.8±29.2 b	3 800.4±44.9 a	1 006.1±30.3 c
草酸 OA	3 519.2±48.9 b	3 903.5±18.4 a	1 047.0±1.8 c
NH ₄ Ac	1 521.6±3.0 b	2 278.7±16.7 a	801.1±0.6 c
1/2CaCl ₂	1 618.8±27.9 b	1 736.0±25.9 a	418.6±28.0 c
NaCl	1 264.5±29.2 b	1 526.9±27.5 a	526.4±14.2 c
HCl	3 295±134.7 a	3 377.7±29.6 a	1 020.5±13.8 b

是从白云母中提取钾素量的30.2%。

3 讨论

本研究结果表明,小分子有机酸(酒石酸、柠檬酸和草酸)均能显著促进含钾矿物中钾素的释放。其可能原因是:由于矿物表面晶格断裂,钾直接溶解

在溶液中;另一方面钾与有机酸发生质子作用和螯合作用,溶液中的质子可以和矿物表面的羟基反应,加快矿物的溶解^[14];另外,有机酸溶液中含羟基和羧基的小分子有机酸很容易与矿物中的金属离子发生反应,形成金属-有机复合物^[15],破坏了矿物质的结构,从而促进矿物中钾素的释放。不同小分子有机酸提取矿物中钾素的能力不同。草酸提取黑云母和白云母中钾素的能力显著强于酒石酸和柠檬酸,这与 Song 等^[16]研究的结果一致。草酸提取正长石中钾的能力显著强于柠檬酸,但与酒石酸相比差异不大,原因可能是草酸质子作用和螯合作用均比较强,酒石酸的质子作用弱而螯合能力强^[17],柠檬酸质子作用和螯合作用均比较弱,而正长石的释钾作用主要依赖螯合作用。浓度为 10 mmol/L 有机酸溶液浸提的钾素量均显著高于 5 mmol/L 溶液浸提的钾素量,是因为高浓度的有机酸溶液里游离的 H^+ 和螯合离子均比较多,增强了质子作用和螯合作用。

离子对钾的代换作用也是含钾矿物中钾离子的释放机制之一,但其作用效果不如小分子有机酸和无机酸显著。从本研究的结果可以看出,含钾矿物不同,各种离子对钾的代换能力也不一样。离子对黑云母中钾的代换能力表现为 $Ca^{2+} > NH_4^+ > Na^+$;对白云母中钾的代换能力表现为 $NH_4^+ > Ca^{2+} > Na^+$;对正长石中钾的代换能力表现为 $NH_4^+ > Na^+ > Ca^{2+}$,说明在白云母和正长石这 2 种难风化的矿物中, NH_4^+ 的代换能力最强。黑云母是一种三八面体^[18],比较容易风化, NH_4^+ 首先代换硅酸盐矿物边缘的 K^+ ^[19],导致层间膨胀然后形成楔形区,这样层间就会塌陷或者紧缩导致矿物深层的钾不能继续释放^[20]。 Na^+ 代换的黑云母和白云母中钾素量与 Ca^{2+} 相比显著减少,可能是因为 Ca^{2+} 的水化能比 Na^+ 大^[21],而且 Na^+ 的水化半径又较大^[22],所以 Ca^{2+} 比 Na^+ 能代换云母类矿物中更多的钾。但 Na^+ 代换的正长石中的钾比 Ca^{2+} 多,可能是因为晶格构造的原因,正长石的晶格构造为架状结构,所有硅氧四面体的 4 个氧离子是共有的,并由共价键将 K^+ 束缚于晶格内部^[15], Na^+ 相比 Ca^{2+} 而言,其性质更接近 K^+ ,可以发生同晶置换^[23]的缘故。HCl 溶液提取含钾矿物中的钾素量显著高于代换性离子,可能与 H^+ 作用有关,质子作用远远强于置换作用^[22];与小分子有机酸相比又因矿物种类不同而差异明显,可能与小分子有机酸螯合作

用的强弱不仅与有机酸种类有关,也与矿物种类有关^[24]。

小分子有机酸和阳离子浓度增加,不同含钾矿物的释钾素量均有显著增加的趋势,说明小分子有机酸、离子强度和酸度会促进矿物钾素的释放。从本试验结果还可看出,不同含钾矿物的释钾能力表现为白云母 > 黑云母 > 正长石,与 Song 等研究^[16]的结果“黑云母 > 正长石 > 白云母”不同,这可能与本研究条件下矿物粒径较小有关,具体原因有待进一步研究。

参 考 文 献

- [1] 谢建昌. 钾与中国农业[M]. 南京:河海大学出版社,2000:53-56.
- [2] MANNING D A C. Mineral sources of potassium for plant nutrition; a review[J]. Agron Sustain Dev, 2010, 30(2): 281-294.
- [3] 崔建宇,王敬国,张福锁. 肥田萝卜、油菜对金云母中矿物钾的活化与利用[J]. 植物营养与肥料学报, 1999, 5(4): 328-334.
- [4] HINSINGER P, JAILLAND B. Root-induced release of inter-layer potassium and vermiculitization of phlogopite as related to potassium depletion in the rhizosphere of ryegrass[J]. Eur J Soil Sci, 1993, 44: 525-534.
- [5] 王敬国,张浙玲,曹一平. 磷胁迫对植物直接活化和利用矿物结构钾的影响[J]. 中国农业大学学报, 1999, 4(3): 72-76.
- [6] 王东升,徐志强,杜立宇,等. 大豆和小麦对矿物钾的活化作用研究[J]. 土壤通报, 2006, 37(6): 1118-1122.
- [7] 张丽,张洋洋,薛欣欣,等. 不同形态钾肥在油菜上的施用效果[J]. 湖北农业科学, 2012(16): 3442-3444.
- [8] 张锡洲,李廷轩,王永东. 植物生长环境与根系分泌物的关系[J]. 土壤通报, 2007, 38(4): 785-789.
- [9] 徐国伟,常二华,陈明灿,等. 根系分泌物对水稻及其他作物生长与品质影响[J]. 湖北农业科学, 2011(23): 4757-4760.
- [10] 刘强,贺根和,龙婉婉. 3 种野生蓼科植物对铝胁迫的生理响应[J]. 华中农业大学学报, 2011, 30(3): 342-347.
- [11] 徐国伟,常二华,陈明灿,等. 水肥耦合对小麦根系及根际微环境的影响[J]. 湖北农业科学, 2011(23): 4350-4351.
- [12] 熊明彪,何建平,宋光煜. 根分泌物对根际微生物生态分布的影响[J]. 土壤通报, 2002, 33(2): 145-148.
- [13] 涂书新,郭智芬,孙锦荷. 富钾植物籽粒根分泌物及其矿物钾作用的研究[J]. 核农学报, 1999, 13(5): 305-311.
- [14] STUMM W, FURRER G, WIELAND E, et al. The effect of complex-forming ligands on the dissolution of oxides and aluminosilicates[M]//DREVER J I. The chemistry of weathering. Berlin: Springer Netherlands, 1985: 55-74.
- [15] SMECHA N E, NOVAK B J M. Weathering of soil clays with dilute sulfuric acid as influenced by sorbed humic substances[J]. Geoderma, 1994, 63(1): 63-76.
- [16] SONG S K, HUANG P M. Dynamics of potassium release

from potassium-bearing minerals as influenced by oxalic and citric acids[J]. Soil Science Society of America Journal, 1988, 52(2):383-390.

[17] 王静婷,姚芬,李福春,等. 草酸和酒石酸促进花岗岩中钾释放的实验研究[J]. 土壤通报, 2011, 42(2):320-324.

[18] 梁成华. 地质与地貌学[M]. 北京:中国农业出版社, 2002.

[19] 李小坤,鲁剑巍,吴礼树. 土壤钾素固定和释放机制研究进展[J]. 湖北农业科学, 2008, 47(4):473-477.

[20] 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.

[21] JALALI M, ZARABI M. Kinetics of nonexchangeable-potassium release and plant response in some calcareous soils[J]. Plant Nutr Soil Sci, 2006, 169:196-204.

[22] JALALI M. Effect of sodium and magnesium on kinetics of potassium release in some calcareous soils of western Iran[J]. Geoderma, 2008, 145:207-215.

[23] 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.

[24] 莫彬彬,连宾. 长石风化作用及影响因素分析[J]. 地学前沿, 2010, 17(3):281-289.

Effects of different low-molecular weight organic acids and cations on release of potassium from potassium-bearing minerals

WANG Jin LI Xiao-kun LU Jian-wei ZHAN Li-ping WANG Zheng

College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University/

Key Laboratory of Arable Land Conservation of Middle and Lower Reaches of Yangtse River, Ministry of Agriculture, Wuhan 430070, China

Abstract To provide scientific experience for higher efficient utilization of soil potassium, effects of low-molecular weight organic acids and cations on the release of potassium from different potassium-bearing minerals (biotite, muscovite and orthoclase) by the ways of extracting. The results showed that different low-molecular weight organic acids and cations increased the release of potassium from potassium-bearing minerals significantly. Compared to that of the control treatment (H_2O), the release amount of potassium from biotite using oxalic acid (OA), citric acid (CA), tartaric acid (TA), NH_4Ac , $CaCl_2$, $NaCl$ and H^+ as extractants was increased up to 188.2%, 151.6%, 149.6%, 24.6%, 32.6%, 3.5% and 169.8%, respectively. The release amount of potassium from muscovite using the same solutions as extractants was increased up to 211.0%, 202.8%, 199.4%, 81.6%, 38.3%, 21.7% and 169.1%, respectively. The release amount of potassium from orthoclase was increased up to 219.0%, 206.6%, 216.0%, 144.1%, 27.5%, 60.4% and 210.9%, respectively. Using the same extractant, the release amount of potassium was in the order of muscovite > bitotite > orthoclase. The release amount of potassium from potassium-bearing minerals was increased with the increase of the concentration of the extractant.

Key words low-molecular weight organic acids; cations; potassium-bearing minerals; potassium release; batch equilibrium

(责任编辑:陆文昌)