

白云母、绢云母和伊利石的释钾性能*

王德强 王辅亚 张惠芬 冯 璜

(中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640)

POTASSIUM RELEASE CHARACTERISTICS OF MUSCOVITE, SERICITE AND ILLITE

Wang De-qiang Wang Fu-ya Zhang Hui-feng Feng Huang

(Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640)

关键词 云母类矿物, 活化, 释钾性能

中图分类号 S153.6⁺¹

云母矿物中的钾是土壤钾素的主要来源。研究云母的释钾过程, 不仅对阐明云母的风化机理, 钾在土壤中迁移与富集, 钾循环等过程有重要意义, 而且还可以指导利用这类含钾资源。

云母中钾主要存在于其晶格中, 部分可经风化或人工活化释放出来。土壤学中, 把土壤或岩石经 1mol/L 中性醋酸溶液提取的部分称速效钾; 经 1mol/L 硝酸溶液煮沸 10 分钟后提取的钾称缓效钾^[1]。速效钾常以可溶性或吸附态存在, 具极强的生物活性, 能被植物直接利用; 缓效钾可转化成速效钾^[2]。因此, 速效钾和缓效钾是评价土壤肥力的重要指标。

云母风化是一结构破坏和钾释放的过程。许多学者对云母风化过程作过研究。如 Banfield 和 Eggleton 研究了黑云母风化、释钾变成蛭石的过程^[3,4]。Wei-Teh Jiang 和 Donald R. Peacor 研究过白云母高岭石化, 并提出蒙皂石是云母蚀变为高岭石中间产物的矿物学证据^[5]。梁成华等作过黑云母释钾能力和生物活性的研究^[6]。在应用方面也已有的一些工作, 如温州地区曾作过用伊利石生产钾肥的试验。但对云母释钾及活化中的矿物学工作注意得较少, 本文仅从白云母、绢云母到伊利石的二八面体云母系列的矿物学特征和释钾进行一些研究。

* 广东省科委重点科技攻关项目 (编号: 963107) 资助

收稿日期: 1998-12-21; 收到修改稿日期: 1999-06-08

1 材料和方法

1.1 云母样品的基本矿物学特征

我们选择三个纯度高的云母样作释钾研究对象,即河南白云母(M);广东广宁绢云母(S);浙江温州伊利石(I)。化学成分见表1。三个样品中 K_2O 含量都较高,特别是绢云母中 K_2O 达11.24%,这是由于样品中云母种类和高含量所致。而正水(H_2O^+)由白云母、绢云母到伊利石依次增加,该变化正是白云母风化过程的特征。在显微镜下,由白云母、绢云母到伊利石,其形状由片状向鳞片状、粒状变化,粒度明显变小。

由X射线衍射实验:三个样品中云母矿物含量都很高,无明显的杂质。另外,三个样品都为 $2M_1$ 多型云母矿物。差热分析发现,白云母样在 $650\sim 890^\circ C$ 间一宽的吸热谷为其脱羟范围;绢云母样分别在 $612\sim 679^\circ C$ 和 $864\sim 981^\circ C$ 出现两个谷,该“双谷”型特征反映了绢云母中存在两种不同位能的羟基^[7],其代表了不同脱羟温度。伊利石在 $587\sim 780^\circ C$ 间一宽的吸热谷为伊利石的脱羟温度。

表1 云母样品的化学成分(%)

样号	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻	P ₂ O ₅	烧失量	总计
M	46.25	0.24	34.83	1.89	1.12	0.06	0.57	0.37	0.71	9.97	1.68	0.25	0.02	3.81	99.84
S	46.68	0.20	36.69	0.22	0.10	-	0.64	0.20	0.35	11.24	2.91	0.21	-	3.12	99.44
I	49.26	0.45	35.58	0.13	-	-	0.09	0.20	0.41	8.76	3.14	0.61	0.12	4.72	99.72

1.2 实验方法

三个样品粉碎后取小于 0.149mm (过100目筛)的粒径,对其进行钾素的测试。对样品在不同温度下进行活化处理,范围为 $500\sim 900^\circ C$,间隔为 $50^\circ C$,恒温时间为2小时。对各热产物作钾素分析,取释钾效果最好的进行酸化,酸化时间为6小时,对酸化过程及其产物进行钾素分析。

2 试验结果

2.1 云母及其热产物的释钾特征

未处理白云母中速效钾为 $79.8\mu\text{g/g}$,缓效钾为 $471.9\mu\text{g/g}$;绢云母中速效钾为 $237.8\mu\text{g/g}$,缓效钾为 $761.5\mu\text{g/g}$;伊利石的速效钾为 $467.8\mu\text{g/g}$,缓效钾为 $1471.0\mu\text{g/g}$ 。

白云母 $700^\circ C$ 热产物释钾量最大,速效钾为 $232.8\mu\text{g/g}$,缓效钾为 $2233.8\mu\text{g/g}$;绢云母和伊利石 $650^\circ C$ 的释钾量最大,绢云母 $650^\circ C$ 的速效钾为 $417.3\mu\text{g/g}$,缓效钾为 $4859.3\mu\text{g/g}$;伊利石 $650^\circ C$ 的速效钾为 $694.1\mu\text{g/g}$,缓效钾 $6692.0\mu\text{g/g}$ 。热活化后释钾量都有明显改变,特别是缓效钾。

2.2 热产物酸化后的释钾性能

我们选择具最大释钾量的热产物进行酸化处理。在我们的实验中,释钾量包括了两部分,一是酸化过程中的钾溶出量,二是酸化产物中的速效钾和缓效钾。钾溶出量见表2,几个样品钾溶出量在大小和处理酸度上有较大差异:绢云母和伊利石的热产物在 4.4mol/L 盐酸酸化后,而白云母热产物在 6.0mol/L 盐酸酸化后才达到最大钾溶出量。

由表3可见,三个样品在 6.0mol/L 盐酸酸化产物中速效钾达最大,但在量上相差很大,白云母样是后二者的10倍左右,当其速效钾达到最大值后,随酸度的增加其速效钾下

表2 样品热产物酸化过程中钾的溶出量($\mu\text{g/g}$)

酸度 (mol/L)	白云母	绢云母	伊利石
1.4	5.172×10^3	2.631×10^3	5.050×10^3
2.8	5.913×10^3	5.312×10^3	6.360×10^3
3.6	1.097×10^4	5.380×10^3	8.322×10^3
4.4	1.357×10^4	5.498×10^3	9.465×10^3
5.2	1.686×10^4	5.468×10^3	8.756×10^3
6.0	1.789×10^4	3.487×10^3	7.837×10^3
6.8	1.786×10^4	3.987×10^3	7.440×10^3
7.7	1.456×10^4	3.169×10^3	5.919×10^3

注:白云母为在700℃,绢云母和伊利石都为650℃的热产物。

降明显。

白云母热产物酸化后缓效钾随温度增高而增加,当达到6.8mol/L时其缓效钾量达最大值;而另外两样品在酸化前的缓效钾量最大,随处理酸度增加渐降低到一最小值,然后再缓升到一个稳定的数值范围。白云母热产物酸化后缓效钾量远大于后二者。

表3 云母热产物酸化后的速效钾和缓效钾量($\mu\text{g/g}$)

酸度 (mol/L)	白云母		绢云母		伊利石	
	速效钾	缓效钾	速效钾	缓效钾	速效钾	缓效钾
1.4	3071.7	2758.7	230.6	2348.2	350.4	4258.4
2.8	3713.4	4033.4	311.5	1829.3	560.8	3973.2
3.6	5013.4	4537.8	354.0	1846.0	610.6	3364.5
4.4	6078.1	5482.5	398.0	1934.3	637.3	2980.9
5.2	7761.2	6717.8	607.4	2313.4	701.6	3425.1
6.0	8456.2	7071.1	987.0	2829.7	819.2	3259.6
6.8	8254.7	8084.0	970.5	2737.4	765.4	3116.7
7.7	6788.0	7983.2	968.9	2688.4	465.2	3179.6

据以上数据,白云母在未处理或仅经热处理后,其释钾能力明显低于绢云母和伊利石。当热产物再经酸化后,无论白云母在酸化过程中钾溶出量还是其酸化产物中速效钾和缓效钾的量都远高于绢云母和伊利石。活化释钾性能:白云母 > 伊利石 > 绢云母。我们建议用最佳温度热产物酸化后的释钾量来评价其活化释钾性能。

3 讨论

1. 在几个样品中,白云母速效钾($79.8\mu\text{g/g}$)低于土壤速效钾($70\sim 150\mu\text{g/g}$);绢云母中速效钾($237.8\mu\text{g/g}$)明显高于土壤速效钾;伊利石中速效钾($467.8\mu\text{g/g}$)为土壤速效钾的两倍多。这表明在自然条件下释钾性能,伊利石 > 绢云母 > 白云母,这也是富含伊利石的土壤供钾能力强的原因。释钾能力的顺序反映钾在白云母、绢云母、伊利石中稳定性的差异。

2. 云母的活化释钾主要与其脱羟引起的结构变化有关。绢云母的含钾量最高,但其活化释钾性能最差,这可能与绢云母中有两种位能不等的羟基有关,在实际应用中应尽量不用这种“双谷型”结构的云母矿物原料,以便降低活化条件。

3. 在热产物酸化过程中,钾能大量地溶出;但三个样获得最大钾溶出量的酸度不同,这可能与白云母、绢云母、伊利石经热处理部分脱羟,活性增强,从而使酸中 H^+ 对 K^+ 的置换增加有关。

4. 虽然白云母在释钾条件上较绢云母和伊利石要求高,但其释钾性能明显优于后二者,表明白云母的热产物抗酸能力明显低于绢云母和伊利石,这可能与白云母中含较多的铁而导致的稳定性降低有关。

致谢 本文所用的浙江伊利石样品由曹俊臣研究员提供,白韵兰高工帮助完成了所有化学分析工作,在成文过程中得到郭九皋研究员的指导,在此表示衷心的感谢。

参 考 文 献

1. 中国科学院南京土壤所编. 土壤理化分析. 上海:上海科学出版社,1978. 124~132
2. 鲁如坤. 我国土壤氮、磷、钾的基本状况. 土壤学报,1989,26(3):280~286
3. Banfield J F, Eggleton R A. Transmission electron microscope study of biotite weathering. *Clays and Clay Minerals*, 1988, 36(1):47~60
4. Banfield J F, Eggleton R A. Analytical transmission electron microscope studies of plagioclase, muscovite, and K-feldspar weathering. *Clays and Clay Minerals*, 1990, 38(1):77~89
5. Wei-Teh Jiang, Peacor D R. Transmission electron microscopic study of the kaolinitization of muscovite. *Clays and Clay Minerals*, 1991, 39(1):1~13
6. 梁成华,金耀青,宋非等. 黑云母的释钾能力及其生物有效性研究. 土壤学报,1994,31(2):220~223
7. 汪灵,张振禹. 2:1型层状硅酸盐的羟基定位结构及其在差热分析中的应用. 矿物岩石学杂志,1997,16(增):262~265