

602500
TURANGJIASU DE DONGTAI

土壤钾素的动态

江苏科学技术出版社

封面设计：温克信

书号：16196 · 235

定价：1.30 元

中国科学院南京土壤研究所 第二次钾素讨论会论文集
国际钾肥研究所(瑞士)

土壤钾素的动态

谢建昌 范钦桢 等编译
郑文钦

江苏科技出版社

内 容 简 介

本论文集收集、编译了“第二次土壤钾素讨论会”的大部分论文，共7篇。文章的主题是“土壤钾素的动态”，这些文章具有一定的理论水平和实践意义，可供从事有关科研、教学工作参考。

土壤钾素的动态

范钦桢 等 编译
嵇建昌 郑文钦

出版：江苏科学技术出版社

印刷：江苏新华印刷厂

开本787×1092毫米 1/16 印张5.25 字数129,000
1986年7月第1版 1986年7月第1次印刷
印数1—5,080册

书号：16196·235 定价：1.30 元

责任编辑 陆宝珠

目 录

土壤矿物钾的释放	H. Graf v. Reichenbach	1
通过土壤迁移是向作物根系供应钾素的主要因素	H. Grimme	15
亚洲农业中钾的平衡	H. R. von Uexküll	26
土壤钾素的动力学研究	周健民	34
土-根界面中根的分泌物和微生物活动及施钾的影响	A. Guckert	49
钾肥控制缺铁失绿症的效果	P. Burke	61
土壤分析的计算机解译	P. Villemin	68

土壤矿物钾的释放

H. Graf v. Reichenbach

(Institute of Soil Science, University of Hannover, Federal Republic of Germany)

一、前言

钾的地球化学活性相当差，这表现在海水中它的浓度低，而土壤圈和岩石圈中含量高。另一方面，繁茂的植被可以从土壤中吸收天然钾素。因此，土壤便起着双重作用：既是“泉”又是“源”，以影响着钾的动态。

如果所施的钾肥去向是从溶于土壤溶液中到被淋溶掉，或者键合成交换态，甚至非交换态，“泉”的作用是值得注意的。矿物通过裸露它们的表面在起着“泉”的作用，其性质由矿物的结构特征决定。

如果考虑到土壤中普遍存在着大量钾源的流动，其源的功能才引人注目。为了评价钾释放机理对植物营养的重要作用，必须研究不同矿物结构的钾释放机理。除了营养方面的情况外，矿物结构钾的释放与抗衡土壤酸化的硅酸盐的缓冲作用相关。

在过去的五十年中，对钾而言，累积了许多关于土壤的“泉”和“源”功能的基本知识，并发表了几个综合性的评论 (Reitemeier, 1951; Jackson 和 Sherman, 1953; Arnold, 1960; Norrish, 1972; Rich, 1972)。本文力图勾划出其主要关系，并用一些新的发现予以补充。这些新发现只是在仪器设备取得新的进展后才实现的。然而，其主要目的是，呼吁土壤学家们把他们的钾矿物学研究，从特定盐类溶液中含有人所共知的矿物标本的悬液研究，扩大到复杂的土壤体系。此外，土壤资料是评价土壤矿物钾的释放在生态方面的重要性所必需的。

二、土壤钾的形态

根据土壤钾的活动性，整个土壤钾可分成几部分。活动性愈高的钾，占全钾量的比例愈低。于是，按干土重来计算，可溶钾的浓度约为 1~40ppm，呈交换态吸附的钾在 50~1000 ppm 之间，键合在矿物晶格中的钾，常为 0.2~2% 之间。

植物的吸收或淋溶作用，使土壤失去钾，通过施肥，也使土壤得到钾，导致不同形态钾的互相转化。在自然条件下，转化作用主要是朝向可溶钾的补充，它可通过阳离子交换或矿物的酸溶作用进行。相反，重施钾肥，在某些土壤条件下会产生钾的固定。

(一)土壤溶液中的钾 从盆栽试验得知，在搅拌液中生长的植物，当溶液中钾浓度低达 1 微摩尔/升时，仍能吸取钾。然而，研究测定表明，土壤饱和提取液的钾浓度都比较高。潮湿地区的土壤，土壤溶液中的钾浓度会降至 0.05~3 毫摩尔/升之间。由于植物吸收了钾离子，距根数毫米远之内的钾浓度便降低，当土壤溶液浓度低于 10^{-4} 摩尔/升时，根表面的浓度降到

约为整个土壤溶液浓度的50~80%。钾浓度的降低,体现了扩散曲线。曲线的形式决定于植物吸钾的速率、土壤溶液中的钾扩散常数(大约 10^{-6} 厘米²/秒),和通过交换钾的转移来缓冲溶液中钾浓度的交换反应速率。

就是这缓冲反应,使钾的有效性依赖于它与溶液中其它阳离子的浓度比例。因此,土壤钾的有效性与活度比率 AR_o 相关联,或者与它的对数表达式,即钾位($pK - 0.5pCa$)相关。在钾位约为2时,钾的供应充足,从而可计算出对某一钙浓度所需的钾浓度。钙质土中,钙的浓度决定于 $H_2O-CaCO_3-CO_2$ 的平衡,在土壤中常见的 CO_2 压力范围内,它是0.2~1毫摩尔/升。

(二)交换钾 “可交换”这一术语,通常是指那些位于交换体表面的离子,它们显示出如空间排列的双层,并容易与溶液中其它离子反应。可交换离子的活动可以扩散系数(约 10^{-8} 厘米²/秒)来说明,如果交换体本身是速率限制因素的话,能很快达到平衡。

确切地说,键合在云母层间的钾也是可以交换的,但是,交换体的结构伴随着钾的交换而变化,那部分钾的活动特性是,其自身扩散系数为 10^{-23} 厘米²/秒。在此条件下,交换平衡实际上是达不到的。因此有人提出,在矿物态中,这部分钾属于难交换性的钾。但我们应记住,在土壤中两种钾态之间有一些过渡态。

1. 交换平衡 为了描述土壤或土壤成分的交换平衡,已建立了好几个交换方程式(Bohn等,1972),其中在土壤学中用得最多的也许是Gapon方程式:

$$\frac{Z_A \bar{a}_A}{Z_B \bar{a}_B} = K_B^A \frac{Z_A \sqrt{a_A}}{Z_B \sqrt{a_B}}$$

式中: $a_{A,B}$ 为溶液中离子的活度; $\bar{a}_{A,B}$ 为被吸附离子的活度; $Z_{A,B}$ 为离子价; K_B^A 为选择系数。象大多数交换模式所演变出来的方程式一样,Gapon方程式是用交换系数来描述交换体系中固液相之间的离子活度比。通常,交换系数假定是恒值,但把它应用到土壤交换体系时,实际上交换系数是决定于饱和度。如果交换体对某一离子的饱和度增加,表明交换体喜欢吸附的那个离子的交换系数降低。

2. 交换位的性质 因为交换位的性质不同,使之交换系数多变,及相应的交换等温线的不对称。对所考虑的离子显示出最偏爱的那些位置,首先被饱和,因此,在低饱和范围内,这些位置的高选择系数压倒了整个交换系数。在这体系里,随着这部分的等价离子增加,选择交换位越趋饱和,并且低选择位也开始起作用。钾的不同选择性,是由于层状硅酸盐表面的某些部位(土壤中的主要无机吸附剂)引起的。位于平面、边缘和层间膨胀位的交换位,Capon系数分别为2,100和 $\gg 100$ 。

3. 向溶液迁移 交换平衡的图解表示法(如Beckett,1972所提出来的那种)是常有非用的,可用它说明交换体系对溶液中钾浓度的缓冲作用(图1-1)。

曲线的斜度成为缓冲能力的特征。此缓冲能力是以溶液活度比变化后释放或吸附的离子量表示。活度比率一定时,在达到临界值 AR 之前,和对作物供钾停止之前,可以从曲线推断得到钾释放量 AR_o 。 AR 值低时,对交换体有很大亲合力的钾加入到缓冲量中。然而,只是很慢才达到平衡。这表明,从它的扩散常数考虑,这部分释放出来的钾应属矿物钾。

(三)土壤矿物中的钾 云母和长石是结构中含钾的两族主要土壤矿物。在这里,云母族矿物,包括有云母的基本结构,但因风化或成岩作用使其成碎屑状或新形成的含钾矿物。伊

伊利石是碎屑状矿物，它仅是颗粒由粗变细。水化云母和一些具伊利石成分的过渡性矿物，与它们的原生云母相比，其化学成分和结构都有差异。如果给已膨胀的蒙脱石或蛭石提供足够的钾，并增加温度和压力，则伊利石也可能由成岩作用形成。长石族矿物包括好几个含钾的长石种属，它们的几何结构和结晶序性各有不同。透长石、正长石和微斜长石是长石族矿物的主要代表。钾长石(12%)和云母(5%)加在一起达地壳总量的17%，再加上4.6%含相当量伊利石的粘土矿物，可见在土壤矿物部分存有大量的钾。

1. 云母 云母的结构是由硅层堆叠而成，每一硅层厚约1毫微米，由两个四面体片中间夹着一个八面体组成。用超显微切片和高倍分辨力的透射电镜，便可看清这些硅层。

钾离子位于两个相邻的硅层之间，于是平衡着层状电荷。在夹层空间的每一边，钾离子由形成硅层面的氧离子组成的复三角排列网所围绕(图1-2)，钾离子沉入在六个氧离子组成的

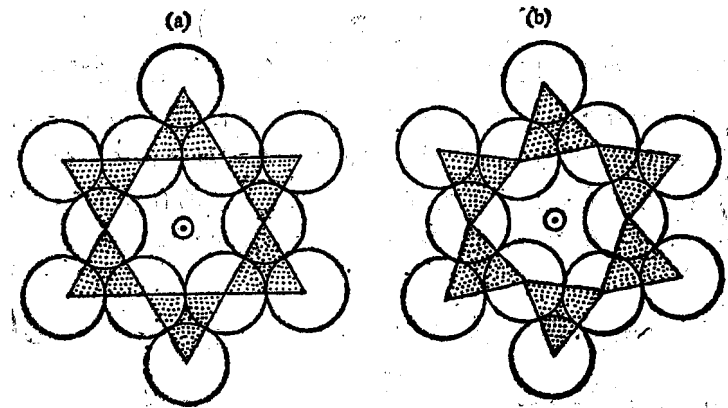


图1-2 硅层基面的离子排列(a)理想的六角排列；

(b)由于四面体的旋转所产生的复三角排列。

△代表四面体的基面；○为基面的氧离子；⊙为联结四面体和八面体的羟基。

羟基偶极矩的方向变化，改变了质子与钾离子的距离，从而强烈地影响到硅层对钾离子的吸引。氟离子代替羟基，或羟基脱质子[图1-3(c)]也能获得类似作用。

云母释放钾，在结构上必须具备的一个先决条件是，通过水分子进入层间，使层状膨胀。此外，钾离子的水化力必须克服钾离子与带负电荷的硅层之间的吸引力。同时，为了保证电荷中性，释放出的钾离子也必须有等量的其它阳离子代替。代替钾离子而进入层间的水化阳离子的扩散，只能从云母粒的边缘开始，在这部位的对扩散钾离子，不得不离开层间。

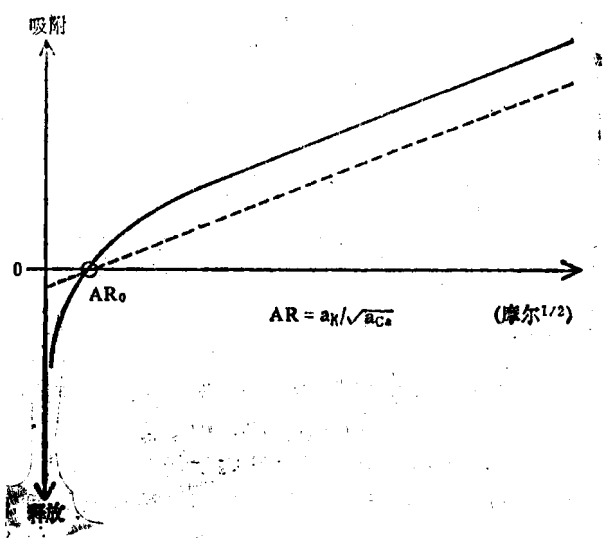


图1-1 K-Ca交换的理想缓冲曲线
(根据Beckett, 1964的图解修改)

空穴中，它与层中心的距离由氧网格的歪曲程度而定。垂直层面投射，可以看出有一羟基位于层间阳离子和硅层中心平面之间，落在四面体和八面体所共用的氧离子平面中。三八面体结构里，与羟基联系的三个八面体都有一个二价阳离子填充其中，O—H键垂直于层面，其质子指向钾离子[图1-3(a)]。因八面体没有完全填满，或八面体阳离子的不等价，使三八面体的理想电荷分配发生偏离，引起羟基键变化，于是质子指向正电荷不足的空间[图1-3(b)]。

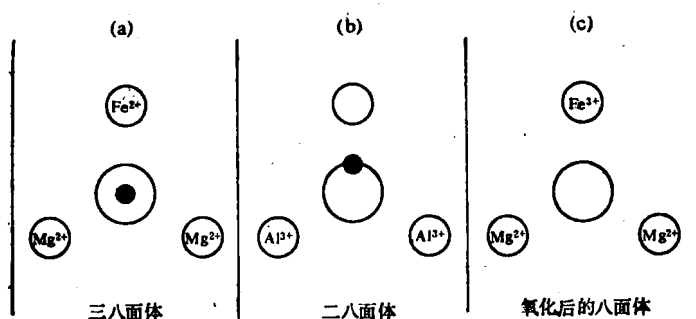


图1-3 云母八面体层的成分对羟基偶极矩的影响

(从Rich, 1972的原图修改)

○表示羟基的氧离子；●为八面体中空阳离子位置；·是羟基中的质子。

含钾量为14%，由于钾为其它阳离子所代换，钾长石的含钾量便随之而变。

留在四面体架状空穴中的钾离子，只有结构解体后才能释放出来。

(四)不同钾态对作物的有效性 从目前谈及的三种形态的钾来看，只有溶液中的钾可直接被植物吸收。交换性钾和矿物钾，需有转移到溶液中的过程。交换性钾因活动性高，能迅速与土壤溶液取得平衡，而矿物钾的迁移很慢，并在溶液中钾浓度低时进行。由于层间换位对钾的选择性高，要使象云母那样的矿物释放出钾，必需维持很高的浓度梯度才行。不过，长期种植盆栽试验的土壤样本(此法常用来测定土壤供钾能力)，总是得到这样的结果：即使交换钾的最初值很高，植物还是从非交换钾部分吸取相当量的钾，在试验后期，供给植物的钾仅仅来自非交换性钾态。

这表明，在土壤交换体表面的交换钾和原有层间钾之间存在着不断转化。土壤的缓冲曲线也提示，留在矿物毛边上的钾，具有中等键合强度，亦加入这一转化过程(图1-1)。随着活度比的降低，曲线的斜度不断增加，这说明，具有中等选择性的钾也参与同溶液钾的平衡。从土壤和土壤组分供钾的许多试验得出的结论是，虽然矿物钾的释放可纳入总的有效钾中，但如果将象云母或长石之类的矿物作为唯一的钾源时，其钾释放率就不能满足植物的要求。

三、矿物钾的转化

正如 Norrish 在1972年所做的广泛而详细的综述表明，已有许多研究报告阐述了矿物钾转变成交换态和可溶态的过程。当今，新仪器技术的发展，不断地开辟研究这种复杂反应的局面。于是从化学分析扩展到微空间的探讨，X射线衍射仪，窥察矿物微形态的扫描电子显微镜，各种分光仪(红外光谱、核磁共振、电子自旋共振、莫氏勃尔)和透射电子显微镜分辨力的加强，对我们取得现有知识起了重要的作用。

(一)影响云母钾释放的因素 钾从云母层间释放出来时，几个过程汇合成一个复杂的总反应，这些过程是，阳离子交换，在有限空间条件下的离子扩散，硅层的弯曲和膨胀，以及电子和质子转移反应。总反应不仅导致钾的释放，而且也导致硅层本身在化学和结构上产生一些变化，因此，与这一个或那一个副反应相关的许多因素，会影响到层间阳离子交换的平衡和动力学。

1. 结构的影响 有两个主要因素可以认为会影响钾在层间位置的键合强度，第一个因素

2. 长石 在长石的架状结构中，钾离子位于相联四面体的空隙中，钾长石的结构与下列情况有关：(1) 钾离子与其它离子特别是钠离子的比例；(2) 结晶构造中Al/Si的顺序；(3) 无序的单斜和完全有序的三斜晶系。这些差别涉及到形态的不同，有双晶、片状体以及条纹结构等。

纯钾长石结构式中，最大

是钾与硅层基面氧的配位，第二个是K—H的距离，它随羟基的方向而异。

非限制性的八面体层的a—b面大小取决于八面体的总数和空穴数。二八面体结构中有二个铝离子，以及在三个八面体的阳离子位置(作为一组)中有一空位。与三个八面体为镁和亚铁离子填满的三八面体矿物比较，二八面体的a—b面缩小。因为非限制性四面体的a—b面比相配的八面体a—b面大，于是通过四面体绕C轴旋转而达到调节2:1的结构层。由于四面体旋转引起四面体层收缩，在其基面上产生了氧离子的复三角排列，k—o键缩短，并且在邻近二个平面的每一平面中，周围的氧分成三个靠近钾，另三个稍为远离钾。这种机理使键长度不同，从而造成了二八面体云母对钾的亲合力比三八面体云母高得多。

然而，对钾键合有更大影响的可能是羟基的方向。但这方向取决于八面体占据的程度和种类。金云母和黑云母的三八面体结构里，羟基的偶极矩垂直于层平面，使H—K的距离近，排斥力大，及钾键松弛。白云母属二八面体结构，羟基偏向八面体的空穴方向，H—K的排斥力明显降低。此外，八面体的阳离子价不同也会引起羟基偏向。从红外光谱仪测得的羟基伸展频率和方向变化，可以分析羟基偶极矩的变化情况。

认为偶极矩的方向，是使二八面体和三八面体云母之间有明显不同的持钾力的主要原因。这一假说，用锂云母的交换行为得到了证实。这类云母在八面体位置含单价的锂离子，而且许多羟基为氟离子代换，羟基中的质子排斥力被消除了。余下的羟基转向八面体的锂离子，偏离了三价铝离子所占据的八面体。实际上，在层间钾交换方面，三八面体的锂云母表现出与二八面体的白云母一样。人们已发现，在表明以钾选择性为特征的溶液中，氟的含量和平衡的钾量之间有密切相关。

2. 氧化作用 层间钾交换也决定于层状成分的氧化情况。八面体亚铁离子氧化的结果，使层状电荷增加，为了维持结构内的电荷中性，就需要放出正电荷。于是，可能出现三种反应：(1) 交换量降低；(2) 释放羟基中的质子；(3) 八面体中的阳离子排出。在实验室里，从三八面体蛭石的氧化所引起这些反应的等量部分见图1-4。红外光谱吸收揭示，八面体层产生了空穴，使某些羟基偏向，这些空穴表明是阳离子排出的位置。然而，质子的逸失和交换量的降低是主要过程。

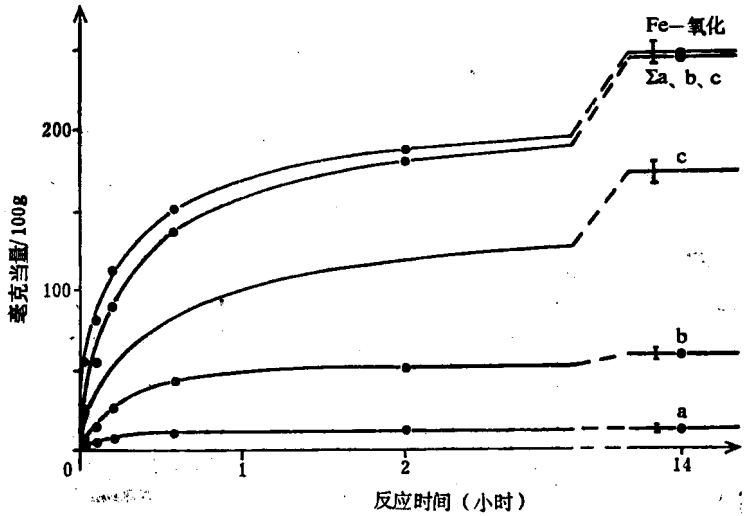


图1-4 Ba饱和的蛭石，用AgNO₃(pH6)氧化其结构中的亚铁，使硅层获得电荷后的补偿过程(Gras 1965)

a为八面体的Fe和Mg离子释放；b为交换量降低；c为结构中羟基的质子脱落。

因为氧化作用只在层状膨胀之后出现，所以它就不能简单地通过减少层间交换位来释放钾。相反，八面体亚铁离子的氧化，会引起钾键合强度的增加，氧化的黑云母-蛭石对钾有较高的选择系数就说明了这一点。这种作用与脱质子反应有关。因此，层状氧化对钾键合的总影响是，由于从溶液中吸收钾离子，从而交换量减少，同时增加了氧化层内外面的所有交换

位置的键合强度。

3. 颗粒大小 在实验室试验中,用浓盐溶液来测试白云母、黑云母、金云母和伊利石的层间钾交换,看到了特定的颗粒大小的影响。不同颗粒大小的云母在溶液平衡后,与细颗粒相混的溶液的钾浓度,比与大颗粒相混的低。图 1-5 显示出在不同温度下,用 $0.1N$ $BaCl_2$

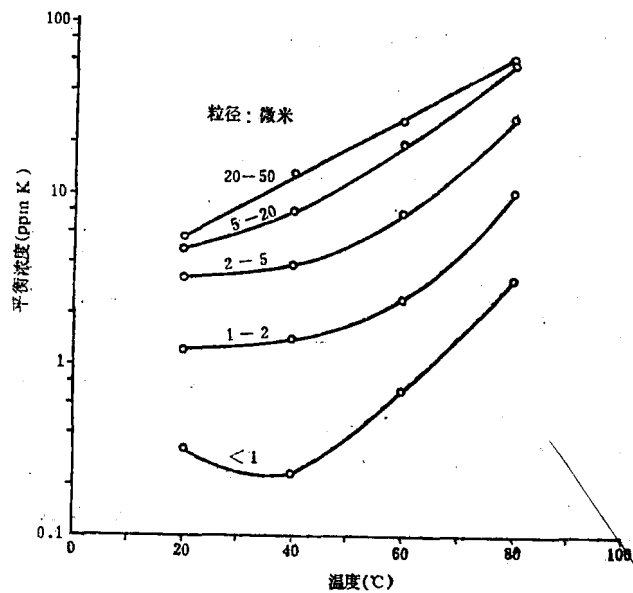


图1-5 在不同温度条件下,各粒级的黑云母在 $0.1N$ $BaCl_2$ 溶液中的钾平衡浓度

处理的各粒级黑云母与平衡浓度之间的关系。我们可以看到,如果粒径小于约5微米时,其效果显著。另一方面,决定平衡时间长短的层间交换率,同设想一样,与颗粒的比表面成正比。

颗粒大小的影响认为是由许多共同机制产生的。层间钾的交换引进水化阳离子,并在硅层之间形成一单水分子层,使膨胀达原来体积的125%左右(即1.22:1.00毫微米)。只有具有一定的层状空间排列,形成一定宽度的反应带,才能调整叠加层的膨胀(图1-6)。反应期间,调整的层带通过颗粒移动。这种带可解释为推力和阻力的平衡结果。推力是交换反应产生的,阻力是硅层必须扭变而形成的。若颗粒的直径小于反应带的宽度,钾

的释放受阻,交换平衡转向溶液中低钾浓度。然而,还需探讨的是,在田间条件下,钾的释放是否能显示出相同的效应(在田间,土壤溶液浓度很低)。云母-蛭石转化期间,层调整的各种机制需进一步研究。

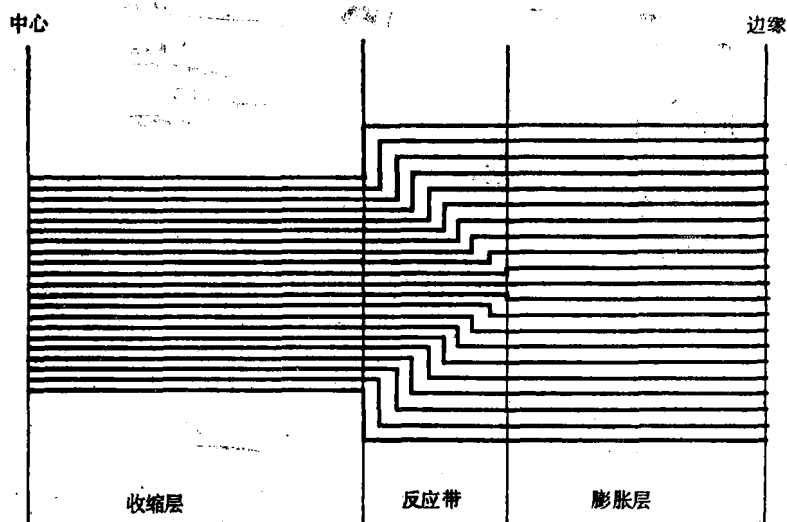


图1-6 图解说明阳离子交换使云母粒膨胀的层状排列

4. 化学环境 云母稳定性的普通热力学特性是指H、K、Si的活性。用那种稳定性图表去预测土壤中云母的风化程度，价值有限。在土壤的压力和温度条件下，云母是亚稳定相矿物。此外，大多数云母的风化似乎不是以完全的结构分解和新矿物相的形成出现，而是部分地保留原云母结构的转化。因此层间阳离子交换是这类转化的主要过程。

酸性条件下，云母结构可能出现质子迁移。云母酸解时，结构因素的影响不如矿物的比表面和溶液中的化学成分影响大。可以看到，用pH自动滴定仪测定，比较等粒级的白云母和黑云母的 H^+ 消耗，结果在pH3~5时，分解速率很相近。然而，有可溶性有机物与矿物的结构元素形成复合体时，反应的程度和方向可能有相当大的变化。

(二) 影响长石钾释放的因素 尽管许多土壤中长石含的钾比云母多，但一般认为长石释放的钾较少。查阅一下地质年代表就知道，火成岩风化成沉积物的过程中，必定失去了大量的长石，而云母类矿物似乎富集了。强烈的长石风化，也可以伴随着岩石风化时长石族矿物成分的变化反应出来。因此，土壤母质的先期风化，使土壤中长石的比例、成分和颗粒大小分布产生变化，从而强烈地影响到它的钾释放。

1. 结构 在普通的土壤条件下各种结构的含钾长石的钾释放情况，目前尚不能有效地进行对比研究。在各种不同的化学条件下，对各种含钾的长石进行试验，只得出一般的结论。因为Al/Si的无序度和钠的含量似乎是呈正相关，因而钠含量增加，减弱了长石的化学稳定性。含钾长石的耐风化顺序是：透长石—正长石—微斜长石。最后一个是完全有序的非条纹状微斜长石，属含钾长石系列中最稳定的矿物。

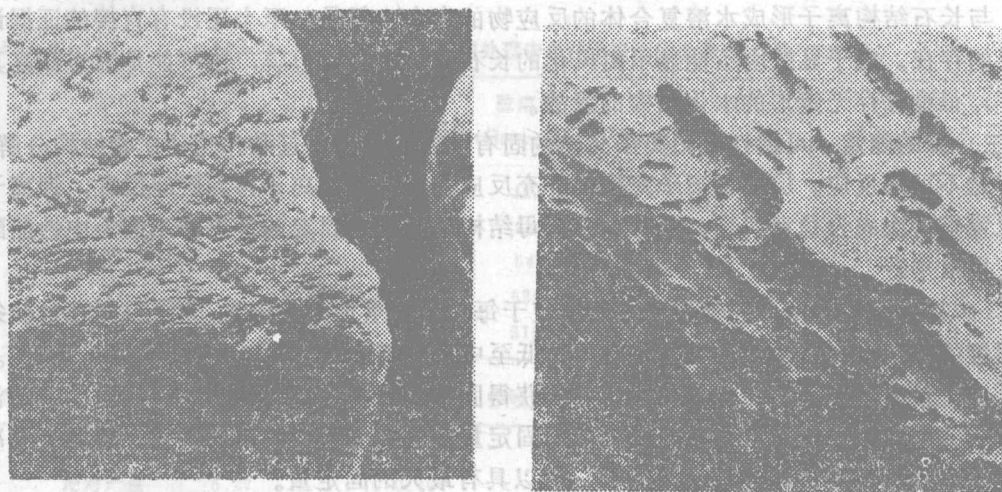


图1-7 从灰化棕壤的Aeh层分离出来的长石电子扫描图，显示出长石表面的风化痕迹
(a)双晶的纵视图(放大750倍)；(b)是(a)中的一部分放大，分解作用产生的裂缝和孔洞(放大2000倍)。

长石的钾释放也可受其粒级大小的影响,随颗粒变细,微斜长石与正长石之比减少,这似乎是与它们的抗风化强度相反。其原因是,正长石在高温中形成,结晶成较细的颗粒,而微斜长石是在低温的伟晶岩、热液岩脉和变质岩中形成,结成大粒的晶体。此外,正长石稳定性较低,是由于含钠较高,以及相应地成层纹状或晶域结构,有利于它成细粒状累积在土壤中。有薄片状结构的长石,各片状抗风化性不同,因结构部分地分解而导致内表面的增加。这样,长石中富钠带先分解,然后富钾部分裸露而风化。风化的长石表面,有刻点和穿孔,说明结构晶域在风化速率上的影响(图 1-7)。

2. 表面 长石结构的架状体松散,位于四面体环之间空隙中的阳离子较之紧缩在云母结构中的层间阳离子,有较高的活性。温度和压力升高时,就可看到相对较高的扩散系数。然而在水溶液中,阳离子交换局限于很薄的表层。与云母相反,长石不能通过结构膨胀来容纳水化阳离子的进入,而云母的转化会起开启作用,使留有非活性钾的层间开启。因此,长石钾的释放直接取决于其比表面。

3. 化学环境 许多试验结果表明,长石结构与溶液之间的反应的最初阶段,阳离子交换起突出作用。因此 H^+ 与其它阳离子的活度比控制着反应速率。增加酸的作用会造成不一致的结构分解。特定的分解率是按下列顺序降低: $Na, K, Ca, > Al > Si$ 。据 Correns(1961)的模式,这导致形成了一个残体层,覆盖在未受破坏的长石表面。据此模式预示,只有在结构离子的活度差,由它们的扩散途径的距离差平衡后,才能获得一致的分解。

显然,导致残体层分解的反应,能影响分解率。因此,应该能想象得到,分解率主要决定于,与长石结构离子形成水溶复合体的反应物的存在。但是,至今还没有直接的证据证实残体层的存在。电子显微境不能显示出风化的长石表面有任何包膜,这可能是因为在高真空条件下,很难保存无定形的水化结构的缘故。

(三) 钾的固定 可逆性是阳离子交换的固有性质,而质子迁移作用使矿物结构分解,只能认为是不可逆反应。层间钾离子交换的补充反应是溶液的钾离子移到层间位置,钾离子在这些位置里再次成为稳定状态,具有原来云母结构的特征。固定的钾离子不能为中性醋酸氨溶液交换出来。

1. 矿物的固定容量 固钾程度主要决定于每单位土重加入的钾量。为了得到在自然条件下能固钾的结论,大多数的常规方法是加入低至中等的钾量(例如 100 毫克 $K/100$ 克土)。只有用钾离子使交换复合体完全饱和后,才能获得固钾的总量。如果通往层间位置的通路没有被腐殖质或膨胀层的绿泥石化所阻塞,总的固定量应等于先前释放出的钾量。蛭石土和冲积土因含有高比例的先风化过的粘土矿物,所以具有最大的固定量。

在土壤剖面中,心土固钾常比表土多,这可能由多种原因造成。施钾太多,腐殖质的阻塞作用,因粘土迁移而使粘粒含量降低,以及根区中钾的生物累积,都会使表层土的固钾量减少。

2. 固定性钾的有效性 许多试验表明,与云母的原层间钾相比,固定的钾能较好地被作物利用。土壤中,固定的钾似乎介于交换钾和真正层间钾之间的过渡态。然而已发现,各粒级纯云母的层间钾的交换,是完全可逆的,如果重新交换发生的话,再结合的钾离子与原来层间的钾离子是分不清的。土壤中的固定作用显然是出现在颗粒的绽裂的边缘,这些地方因某些结构破坏,云母结构不能由层状收缩来完全复原,从而钾的键合减弱。

四、土壤钾素耗竭的研究

为了补充实验室中做过的土壤和矿物释放钾的试验，已做了许多努力来研究作物直接从它们的钾源中吸取钾。这些工作象 Reitemeier(1951) 所综述的那样，是通过温室和田间试验进行的，或者是以土壤剖面的数据来计算营养平衡的。

(一)温室和田间试验 在 Schachtschabel 的经典研究中(1937)，他采用多种母质发育的土壤样本，在盆栽中反复种黑麦草，以研究黑麦草的幼苗吸取交换态钾和非交换态钾的情况。随着种植次数的增加，黑麦草吸钾的增加部分是非交换态提供的。吸收的非交换钾量与土壤的粘土含量相一致。下列事实可证明非交换性钾向交换性钾转化：土壤经耗竭处理后，交换性钾达到的平衡值约为0.4毫克K/克粘土，再继续种植，交换性钾仍维持这一水平。作者使用长期田间试验的土壤样本，进行类似的盆栽试验，也得到很相似的结果。从不同处理的试验区，即施N、NP、NPK、K、或80年不施肥，测得的土壤钾见表1-1。不同处理产生的结果明显不同，这不仅从交换钾反映出来，而且也从层间钾，甚至土壤的全钾量中反映出来。生长在缺钾试验区的一些作物，表现出缺钾症状，并且产量降低(表1-2)。从反复种植黑麦草的土壤上所得的结果表明(表1-3)，甚至作物从施钾土壤中吸收的非交换性钾，约相当于植物吸收总钾量的三分之二。然而，在缺钾土壤中，来自矿物态的非交换钾释放率显然太低，无法避免产量下降。表1-1和表1-2的结果也说明，土壤和植物的缺钾会因氮磷肥的不平衡而加重。

表 1-1 在Göttingen田间试验的不同处理中各种土壤钾的含量(毫克K/100克土)

处理区	全 钾 (HF熔融法)	溶解钾 (Groye法)	层间钾 (Koltermantruog法)	交换钾 (醋酸铵法)
N	1800	457	343	10.2
NP	1780	469	376	10.5
NPK	1890	542	386	28.3
K	1880	625	396	44.8
O	1860	519	366	11.9

表 1-2 在Göttingen的不同田间试验区中，作物的绝对产量(吨/公顷)和相对产量(以NPK = 100计算)

处理区	黑 麦	蚕 豆	甜 菜	马铃薯	相对产量的平均值
N	绝对产量	5.27	0.40	44.6	23.5
	相对产量	105.0	30.5	52.8	64.6
NP	绝对产量	5.10	0.84	57.8	22.8
	相对产量	101.6	64.1	68.5	62.6
NPK	绝对产量	5.02	1.31	84.4	36.4
	相对产量	100	100	100	100
K	绝对产量	2.98	1.24	57.4	31.2
	相对产量	59.4	94.7	68.0	85.7
O	绝对产量	3.07	1.05	44.0	21.1
	相对产量	61.2	80.2	52.1	58.0

表 1-3

重复种植黑麦苗期间, E-田间试验土壤(N和K处理区)释放出的交换性钾和非交换性钾

小区和种植次数	总释放钾	毫克K/100克土		非交换钾的%
		交换钾	非交换钾	
K	1	38.7	21.2	17.5
	2	13.7	1.0	12.7
	3	10.5	2.0	8.5
	4	8.5	1.0	7.5
	合 计	71.4	25.2	46.2
N	1	4.6	0.3	4.9
	2	2.9	0.3	2.6
	3	3.5	0.1	3.4
	4	5.2	0.7	4.5
	合 计	16.2	0.8	15.4

(二)平衡 通常只能用化学和矿物学平衡方法来计算从矿物源长期释放出的植物营养物质的得或失,可通过对比土壤和土壤母质的特征来评价。如Barshad(1964)所详细阐述,以土壤深度和颗粒大小作为函数,做化学定量和矿物组成的详细研究是必要的。必须考虑到,由于物理风化使颗粒分布发生变化,矿物的分解和迁移都可能是决定元素在土壤中的深度函数的因素。再则,做这种分析,

土壤母质的均质性是一个重要的先决条件。但由于分析工作的复杂性,以及很少有均质的母质,所以为计算钾平衡而做的工作很少。

1. 矿物的分解、崩解和迁移作用 在较弱的风化条件下,人们发现,在粗粒物质转变成粘粒时,物质的损失是很小的。Barshad(1964)从粘粒和非粘粒物质之间的密度关系,求得损失系数为0.87,用在他的计算中。Meyer等人(1962)发现黄土中非粘粒的云母损失几乎完全为形成粘粒所平衡。可是,不管其物质守恒如何,颗粒崩解期间,通过交换过程会出现钾的损失。另外,如Rich(1958)曾强调过的,如果从粗粒云母形成的粘粒量超过粘粒风化量,则土壤表层粘粒

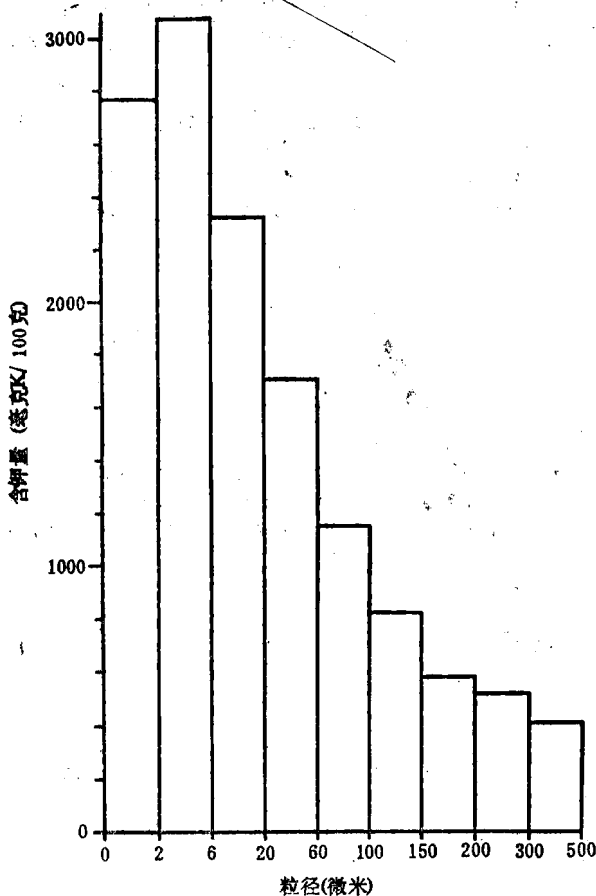


图1-8 从冰积物分离出来的各粒级中钾的含量

部分的含钾量甚至还可以增加。作者最近研究了洪积壤质砂土上的，灰化森林土的钾状况，发现钾从砂和粉砂部分向粘粒部分的迁移过程是主要的。

图1-8所示的，是从7个土壤剖面的心土(冰积物)中分离出来的，不同粒级的平均钾含量。比较不同土层中各粒级的钾含量，便可明显地看出，A层和B层的含钾量与C层相比，随着颗粒变细，含钾量降低(图1-9)。粗略一看，这些数字似乎说明，细粒容易释放钾，但是，细粒部分的含钾量降低，也可能是低含钾量的粗粒崩裂成的粘粒产生的。

图1-10所示的，是在一个有代表性的剖面中，不同粒级的物质得失情况。颗粒分布的变化往往是粉砂和细砂部分损失明显，而粘粒部分有所得。不管粘粒部分的含钾量如何减少，但它的绝对含钾量在成土期是增加的(图1-11)。从图1-10和1-11的相似分布形式，便能得出结论：钾的平衡与物质的平衡是紧密相关的，并且主要决定于颗粒的崩解。

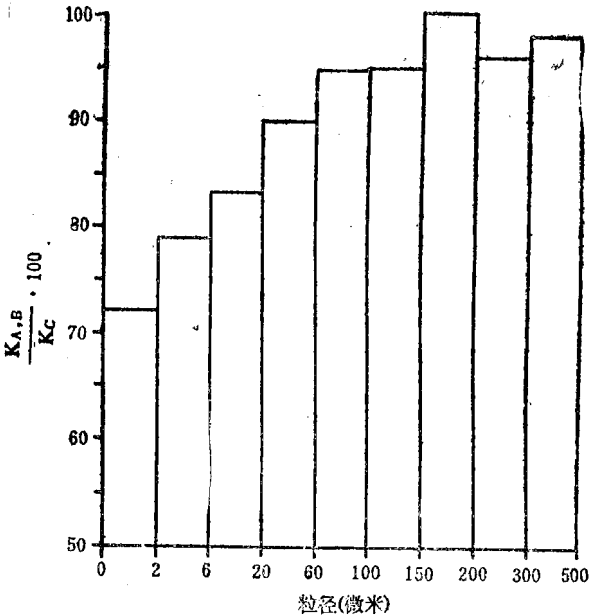


图1-9 在森林下，7个壤质砂土剖面中，A、B层各粒级中钾的平均相对百分数(与C层的钾相比)

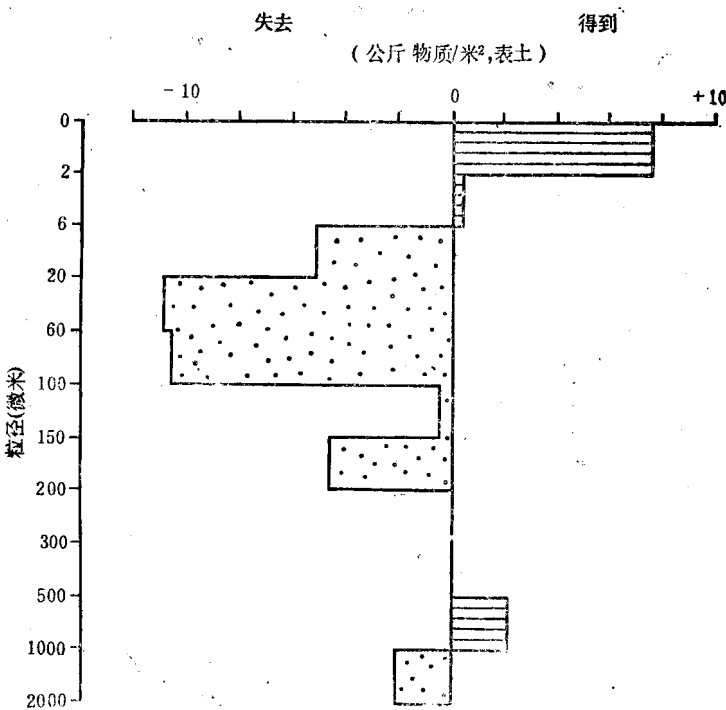


图1-10 森林下的灰化棕壤的砂质壤土上，不同粒级物质的得与失

既然物质的得与失是不平衡的(图1-10)，粉砂和细砂部分失去的物质质量，超过粘粒所得(其得失比率为9.7/33.4，按公斤/米²表土计算)，可以认为这种差异是粘粒向心土迁移的结果。

就钾的释放方面，人们能得出的结论是，颗粒崩解时，裸露出新的矿物表面，使钾离子更有效地进行交换反应。一般以土壤的pH值低和矿物表面的溶蚀，作为矿物成分分解的证据。

2. 钾释放率 在土壤条件下，很少有矿物钾释放率的直接证据。应用我们对森林土的研究资料(看前一节)，得到每平方米表土损失的钾大约是