

文章编号: 1000-6524(2001)04-0449-06

矿物锌肥结构特征及其增效机理研究

吴平霄

(华南理工大学 环境科学与工程系, 广东 广州 510640)

廖宗文 毛小云

(华南农业大学 资源环境学院, 广州 510642)

摘要: 采用阳离子交换法制备矿物锌肥。蒙脱石和蛭石对 Zn^{2+} 的等温吸附线呈双“S”型, 而沸石对 Zn^{2+} 的等温吸附线则呈“Langmuir”型。3种矿物对 Zn^{2+} 的吸附容量大小顺序为: 蒙脱石 > 蛭石 > 沸石。盆栽试验结果显示, 施用锌肥后, 两造玉米幼苗的生物产量都高于 CK (未施用锌肥), 在第一造中蛭石锌的增产量最高, 而第二造中蒙脱石锌的增产量最高。运用粉晶 X 射线衍射、红外光谱、差热及热重分析等技术对矿物及矿物锌肥的结构特征进行了研究, 结果表明, 蛭石锌可作为速效锌肥, 而蒙脱石锌则可作为长效缓释锌肥。

关键词: 矿物锌肥; 阳离子交换; 盆栽; 结构

中图分类号: S143.7⁺ 2; P579 **文献标识码:** A

锌肥是我国施用量最大的一种微肥, 主要施用于玉米、水稻、小麦、棉花和各种果树。由于我国缺锌面积较大, 作物缺锌现象较为普遍。锌肥的种类较多, 通常可分为两大类, 即无机锌肥和有机锌肥。无机锌肥主要包括硫酸锌、氧化锌和锌氨络合物。有机锌肥包括几种人工合成的锌螯合物和造纸工业生产过程中的废弃物——黑液与锌络合的化合物^[1]。采用矿物制备锌肥未见报道。本文尝试利用丰富的矿物资源制备紧缺的锌肥, 不仅可以大幅度降低成本, 而且还可减少土壤对锌的固定, 提高肥料养分的利用率。

1 实验材料和方法

1.1 矿物锌肥的制备

采用阳离子交换法制备矿物锌肥。分别将一定量不同矿物样品加入 1N $ZnSO_4$ 溶液中, 先在 80℃ 恒温水浴中放置 72 h, 期间每天换一次新鲜 $ZnSO_4$ 溶液。然后在 90℃ 搅拌 3 h 离心弃去清液, 用去离子水清洗至无法检测出 SO_4^{2-} 。

1.2 盆栽试验

试验用土壤为粤北石灰性土, 采自阳山县水口镇鱼水村耕层土壤, 风干后过 5 mm 筛, 其 pH 值为 5.94, 有机质 17.9 g/kg, 全量锌 102.51 mg/kg, 速效锌仅 1.41 mg/Kg。盆栽试验设 5 个处理, 每处理 4 次重复, 每盆装土 2 kg, 连续种植 2 茬。氮肥用尿素, 磷肥为磷酸二氢钾, 钾肥为磷酸二氢钾和氯化钾, 锌肥有 4 种, 分别为硫酸锌 ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, 记为 S-Zn)、蒙脱石锌 (锌含量为 10.17%, 记为 Mt-Zn)、蛭石锌 (锌含量为 5.41%, 记为 Verm-Zn) 和沸石锌 (锌含量为 5.41%, 记为 Zeo-Zn)。N、P、K、Zn 用量分别为 100 mg N/kg、100 mg P_2O_5 /kg、100 mg K_2O /kg、10 mg Zn/kg, 按此用量将 N、P、K 配成溶液在播前 3 d 做基肥

收稿日期: 2001-05-09; 修订日期: 2001-10-08

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(994161, 00623)

作者简介: 吴平霄(1969-), 男, 汉族, 博士, 副教授, 环境工程专业。

施入土壤,3天后再把锌肥做基肥施入土壤。在施入土壤过程中将肥料与土壤充分混匀后再装入盆中。供试作物为玉米,品种为金银1号,连续种两茬。在种植第2茬时,每盆按50 mg N/kg、30 mg P₂O₅/kg、50 mg K₂O/kg补施基肥。盆栽玉米第1造于1999年4月5日播种,每盆3株,1999年5月5日齐土剪下苗,称鲜重,全生长期30天。第2造于1999年5月20日播种,每盆3株,1999年6月20日齐土剪下苗,称鲜重,全生长期31天。

1.3 矿物锌吸附等温线实验方法

分别用蒙脱石(广东封开)、蛭石(新疆尉犁)、沸石(广东和平)吸附Zn²⁺。在0~200 mg/L范围内配制一系列不同浓度的Zn²⁺溶液,称取0.1000 g(±0.0001 g)上述矿物样品置于50 mL的塑料离心管中,加入25 mL浓度不同的Zn²⁺标准溶液,并将溶液的初始pH值调至6.00±0.05,在25℃下振荡6 h,以4500 r/min转速离心15 min,取上清液用原子吸收分光光度法测定溶液中Zn²⁺的剩余浓度,用差减法求出矿物对Zn²⁺的吸附量:

$$w_s = \frac{(\rho_0 - \rho_{eq}) \times V}{m}$$

式中: w_s 为平衡时矿物对Zn²⁺的吸附量(mg/g); ρ_{eq} 为平衡时Zn²⁺在液相中的剩余浓度(mg/L); ρ_0 为初始时溶液中Zn²⁺的浓度(mg/L); V 为液相的体积(mL); m 为矿物的质量(mg)。

1.4 测试方法及条件

用中国科学院广州化学研究所的日本理学D/MAX-1200型转靶X射线粉末衍射仪测定产品的XRD谱。实验条件为:电压40 kV,电流30 mA,样品为粉末状,用封闭式铜靶射线源,石墨单晶干涉器,扫描速度10°/min。红外光谱(IR)分析采用中国科学院广州地球化学研究所的Perkin-Elmer 1725X型FT-IR红外谱仪,称重1 mg,用KBr压片。差热及热重分析在LCT-2高温差示热天平上进行,升温速率20℃/min,样品称重40 mg,测量量程20 mg,差热量程100 μV。

2 结果与讨论

2.1 盆栽试验结果

阳山石灰性土壤中速效锌的含量很低,仅为1.41 mg/kg,作物生长普遍缺锌,因此适量施用锌肥能显著增加作物的生物产量。表1为矿物锌肥在石灰性土壤中的盆栽结果。从表1可知,施用锌肥后,两造玉米幼苗的生物产量都高于CK(未施用锌肥),在第一造中Verm-Zn(蛭石锌)的增产量最高,其余锌肥增产效果一般;而第二造中Mt-Zn(蒙脱石锌)的增产量最高,其余锌肥增产效果也很一般。

表1 矿物锌肥盆栽生物量

Table 1 Potted biomass of mineral zinc fertilizers

处理	未施用锌肥	S-Zn	Mt-Zn	Verm-Zn	Zeo-Zn
生物量 第一造	55.45 c	55.73 c	56.58 b	62.57 a	57.39 b
(g/盆) 第二造	85.25 b	87.68 b	96.46 a	87.49 b	86.95 b

注:表中数据的多重比较采用SSR法,P=0.05,表中同行数据中,具相同字母的数据无显著性差异。

2.2 矿物Zn的吸附等温线

采用间歇平衡技术,可获得不同矿物对Zn²⁺的吸附等温曲线。根据 w_s 和 ρ_{eq} 两组最基本的实验数据,可以绘出 $w_s - \rho_{eq}$ 吸附等温线(图1)。从图中可以看出,蒙脱石和蛭石对Zn²⁺的等温吸附线呈双“S”型,而沸石对Zn²⁺的等温吸附线则呈“Langmuir”型。显然,蒙脱石和蛭石对Zn²⁺的吸附机理与沸石对Zn²⁺的吸附不同。3种矿物对Zn²⁺的吸附容量大小顺序为:蒙脱石>蛭石>沸石。

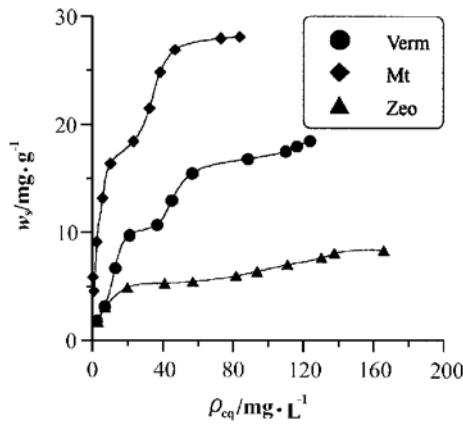


图1 矿物对Zn²⁺的等温吸附线

Fig. 1 Adsorption isotherm of Zn²⁺ by minerals

这是由于Zn²⁺交换了蛭石层中的Ca²⁺、Na⁺等阳离子,使其d₍₀₀₁₎略有提高,同时Zn²⁺部分水解,使其结晶度下降。蛭石的其余衍射谱峰变化不大。

沸石原矿与吸附锌后X射线衍射特征变化不大,这应归因于斜发沸石特殊的架状通道结构。由于斜发沸石不具膨胀性,因此其通道上的Na⁺、Ca²⁺、K⁺等阳离子被Zn²⁺交换后,晶体结构参数不会发生变化。

2.4 红外光谱分析

由3种矿物及矿物锌肥的红外光谱图(图3)可见,不同矿物吸附锌后,其红外光谱特征变化各不相同。

蒙脱石原矿在3 622 cm⁻¹位置出现较强的羟基伸缩振动吸收谱,而3 702 cm⁻¹位置应为杂质矿物高岭石的羟基伸缩振动吸收谱。1 636 cm⁻¹为蒙脱石层间吸附水H—O—H的弯曲振动,在1 040 cm⁻¹附近的Si—O—Si伸缩振动吸收谱分裂为1 093 cm⁻¹和1 022 cm⁻¹双峰,说明该蒙脱石层间阳离子含Na⁺[3]。吸附Zn²⁺后,3 622 cm⁻¹位置羟基伸缩振动吸收谱减弱,同时蒙脱石层间吸附水H—O—H的伸缩振动由3 420 cm⁻¹向低频3 240 cm⁻¹方向移动,H—O—H的弯曲振动由1 636 cm⁻¹向低频1 618 cm⁻¹方向移动。而Si—O—Si伸缩振动吸收谱向高频方向移动并分裂为3个吸收谱:1 152 cm⁻¹、1 104 cm⁻¹、1 034 cm⁻¹。蒙脱石红外光谱特征变化与其吸附锌后Zn²⁺在其层间域的水解有关,Zn²⁺的水解通常以下列方式进行:[Zn(H₂O)₆]²⁺ ⇌ [Zn(OH)(H₂O)₅]⁺ + H₃O⁺。水解反应中放出的H⁺对蒙脱石的羟基具有破坏作用,使其羟基伸缩振动吸收

2.3 X射线衍射分析

由3种矿物及矿物锌肥的粉晶X射线衍射图(图2)可见,不同矿物吸附锌后,其X射线衍射特征变化各不相同。蒙脱石的d₍₀₀₁₎从原矿的1.5442 nm提高到吸附锌后的1.5773 nm,另外增加了许多新的谱线,这可能与吸附锌的大量水解,形成新的物相有关。

蛭石的X射线衍射特征表明其不是严格矿物学意义的蛭石,而是由金云母(d₍₀₀₁₎ = 1.010 nm)、严格矿物学意义的蛭石(d₍₀₀₁₎ = 1.510 nm)组成的混层矿物(d₍₀₀₁₎ = 2.510 nm),在矿物学上称为水黑云母(Hydrobiotite)。由于水黑云母中含有蛭石晶层,因此在许多方面的性质与蛭石相似。工业上所指的“蛭石”范围比矿物学意义上的蛭石要广,除了矿物学意义上的蛭石外,还包括水黑云母[2]。在此我们仍将这种水黑云母称为蛭石。蛭石的d₍₀₀₁₎从原矿的2.6911 nm提高到吸附锌后的2.9225 nm,且衍射谱峰宽化,结晶度下降,

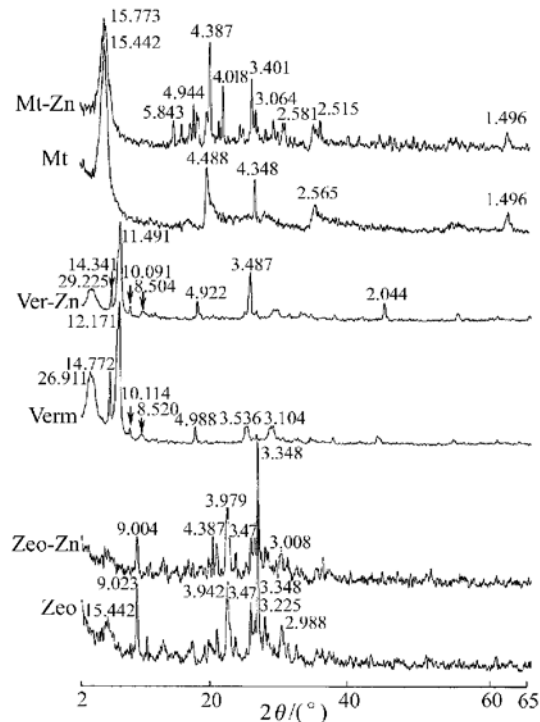


图2 3种矿物及矿物锌肥的X射线衍射图

Fig. 2 XRD patterns of three minerals and mineral Zn fertilizers

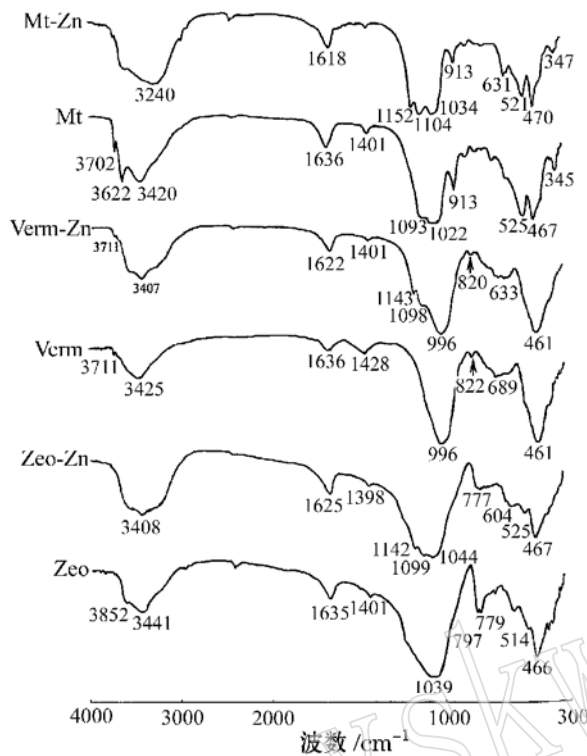


图3 3种矿物及矿物吸附锌后的红外光谱图

Fig. 3 IR patterns of three minerals before and after Zn adsorption

谱减弱。同时, Zn^{2+} 交换了蒙脱石层间域中的 Ca^{2+} 、 Na^+ 等离子, 由于 Zn^{2+} 具有较强的水化作用, 使蒙脱石层间吸附水的伸缩、弯曲振动吸收谱发生变化, $Si-O-Si$ 伸缩振动吸收谱向高频方向移动, 并且 Zn^{2+} 在蒙脱石层间域中大量水解, 形成 $[Zn(OH)(H_2O)_{p-1}]^+$, $[Zn(OH)(H_2O)_{p-1}]^+$ 与蒙脱石硅铝层之间形成氢键, 使得 $Si-O-Si$ 、 $Si-O$ 之间的简并消失, 从而分裂成3个吸收谱峰。

蛭石原矿在 3711 cm^{-1} 位置出现金云母的 Mg_3OH 羟基伸缩振动吸收谱, 3425 cm^{-1} 为蛭石层间吸附水 $H-O-H$ 的伸缩振动, 1636 cm^{-1} 为蛭石层间吸附水 $H-O-H$ 的弯曲振动, 996 cm^{-1} 为蛭石 $Si-O-Si$ 伸缩振动吸收谱。吸附 Zn^{2+} 后, 3711 cm^{-1} 、 996 cm^{-1} 吸收谱不变, 层间吸附水 $H-O-H$ 的伸缩振动由 3425 cm^{-1} 向低频 3407 cm^{-1} 方向移动, 弯曲振动由 1636 cm^{-1} 向低频 1622 cm^{-1} 方向移动。而在 $Si-O-Si$ 伸缩振动区出现 1143 cm^{-1} 和 1098 cm^{-1} 两个新的吸收谱峰。 3711 cm^{-1} 吸收峰的不变说明金云母对 Zn^{2+} 的吸附几乎没有贡献。蛭石吸附 Zn^{2+} 后, Zn^{2+} 便交换了蛭石层间的 Ca^{2+} 、 Na^+ 等离子, 由于 Zn^{2+} 具有较强的水化作用, 使蛭石层间吸附水的伸缩振动和弯曲振动吸收谱发生变化。

Zn^{2+} 在蛭石层间域中部分水解, 形成 $[Zn(OH)(H_2O)_{p-1}]^+$, 也使得蛭石 $Si-O-Si$ 、 $Si-O$ 之间的简并消失, 从而产生两个新吸收谱峰。

沸石原矿在 3852 cm^{-1} 出现较弱的羟基伸缩振动吸收谱, 3441 cm^{-1} 为沸石层间吸附水 $H-O-H$ 的伸缩振动, 1635 cm^{-1} 为沸石层间吸附水 $H-O-H$ 的弯曲振动, 1039 cm^{-1} 为沸石 $Si-O-Si$ 伸缩振动吸收谱。吸附 Zn^{2+} 后, 3852 cm^{-1} 吸收谱减弱, 层间吸附水 $H-O-H$ 的伸缩振动由 3441 cm^{-1} 向低频 3408 cm^{-1} 方向移动, $H-O-H$ 的弯曲振动由 1636 cm^{-1} 向低频 1625 cm^{-1} 方向移动。而 $Si-O-Si$ 伸缩振动吸收谱向高频方向移动并分裂为3个吸收谱: 1142 cm^{-1} 、 1099 cm^{-1} 、 1044 cm^{-1} 。沸石吸附 Zn^{2+} 后, Zn^{2+} 便交换了沸石层间的 Ca^{2+} 、 Na^+ 等离子, 由于 Zn^{2+} 具有较强的水化作用, 使沸石层间吸附水的伸缩振动和弯曲振动吸收谱发生变化。 Zn^{2+} 在沸石通道中部分水解, 形成 $[Zn(OH)(H_2O)_{p-1}]^+$, 水解反应中放出的 H^+ 对沸石的羟基具有破坏作用, 使其羟基伸缩振动吸收谱减弱, 也使得沸石 $Si-O-Si$ 、 $Si-O$ 之间的简并消失, 从而产生两个新吸收谱峰。

2.5 差热与热重分析

由矿物及矿物锌肥的差热(DTA)与热重(TG)分析(图4)可见, 不同矿物吸附锌后, 其差热与热重曲线变化各不相同。蒙脱石原矿差热曲线有3个吸热谷, 其第一吸热谷为一复谷, 在 $136\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $169\text{ }^\circ\text{C}$ 有两个大而宽的低温吸热谷, 构成第一吸热谷, 主要是脱出吸附水和层间水, 谷面积的大小及形状在某种程度上反映了蒙脱石吸水、脱水性状。通常第一吸热谷宽大的蒙脱石水分含量越多, 蒙脱石的粘性也越大。层间吸附的阳离子和样品所处环境的相对湿度是决定该吸热谷的大小、形状和温度的两个基本因素^[4]。由吸热复谷的形状可以判断蒙脱石为典型的钙基蒙脱石, 层间水失重为 16.46% 。在 $533\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $642\text{ }^\circ\text{C}$, 差热曲线上出

现脱羟吸热谷,也即第二吸热谷。此时,脱出结晶水,但不发生明显的非晶质化,虽然失去了结构羟基水,但还保持层结构格架,只是结构发生歪扭,蒙脱石的特性也丧失,脱羟失重量为4.25%。这一温度反映了蒙脱石热稳定性的大小,是评价其耐热性能的尺度。蒙脱石的第三吸热谷位于921℃,标志着蒙脱石结构的解体,呈非晶态。蒙脱石吸附Zn²⁺后,由于其层间的Ca²⁺离子被Zn²⁺离子交换,使第一吸热谷由复谷转变为二个独立的吸热谷,第一吸热谷为130℃,同时脱出吸附水和层间水,失重量为14.64%。而第二吸热谷288℃则对应于蒙脱石层间域中Zn²⁺水解产物[Zn(OH)(H₂O)_{p-1}]⁺中羟基的脱除,失重量为2.55%。500℃以后的差热曲线变化不大。

蛭石原矿的差热曲线有108℃、144℃和205℃3个吸热谷,失重量为6.05%,这对应着蛭石层间水的脱除。一般而言,蛭石脱除层间水为两个吸热谷,这里为3个吸热谷,与原矿蛭石晶层含Na、Ca两种层间水合离子有关。蛭石吸附锌后,层间水的脱失温度略有提高,同时出现284℃的吸热谷,这一吸热谷也对应着蛭石层间域中部分Zn²⁺水解产物中羟基的脱除,由于Zn²⁺水解量较少,因而吸热谷较小。

沸石原矿的差热曲线只有一个温度为141℃宽大的吸热谷,这对应着沸石通道中的沸石水的脱除,脱失量为8.21%。沸石被Zn²⁺交换后,出现107℃、166℃和301℃3个吸热谷,其中前两个吸热谷对应着沸石通道中吸附的沸石水的脱除,而301℃吸热谷对应着沸石通道中部分Zn²⁺水解产物中羟基的脱除,同样由于Zn²⁺水解量较少,因而吸热谷也较小。

2.6 矿物锌肥的肥效机理分析

从表1可知,施用锌肥后,两造玉米幼苗的生物产量都高于未施用锌肥,在第1造中蛭石锌的增产最高,其余锌肥增产效果一般。这是因为虽然蒙脱石吸附锌量很多,但由于大部分锌在蒙脱石层间域中发生水解反应,不能有效地被玉米幼苗吸收,因而增产效果不显著;而蛭石锌的水解较少,其生物有效性较好,易于被玉米幼苗吸收,故其增产效果很显著;沸石虽然锌的水解也较少,但由于沸石吸附锌的量较少(相对于蛭石),因而增产不及蛭石显著,但略高于蒙脱石。在第2造中,土壤中的锌被消耗许多,蒙脱石层间域中Zn²⁺的浓度降低,使Zn²⁺的水解平衡被打破。同时,由于作物根系不断有H⁺分泌,更加速了水解锌的离解,使得Zn²⁺的浓度逐渐提高,成为生物有效性锌,所以在第2造中,蒙脱石锌的增产最高,其余锌肥增产效果则很一般。矿物锌肥的这种特征使得蛭石锌可作为速效锌肥,而蒙脱石锌则可作为长效缓释锌肥,使得利用矿物制备控释锌肥成为可能。

3 结论

(1) 蒙脱石和蛭石对Zn²⁺的等温吸附线呈双“S”型,而沸石对Zn²⁺的等温吸附线则呈“Langmuir”型,3

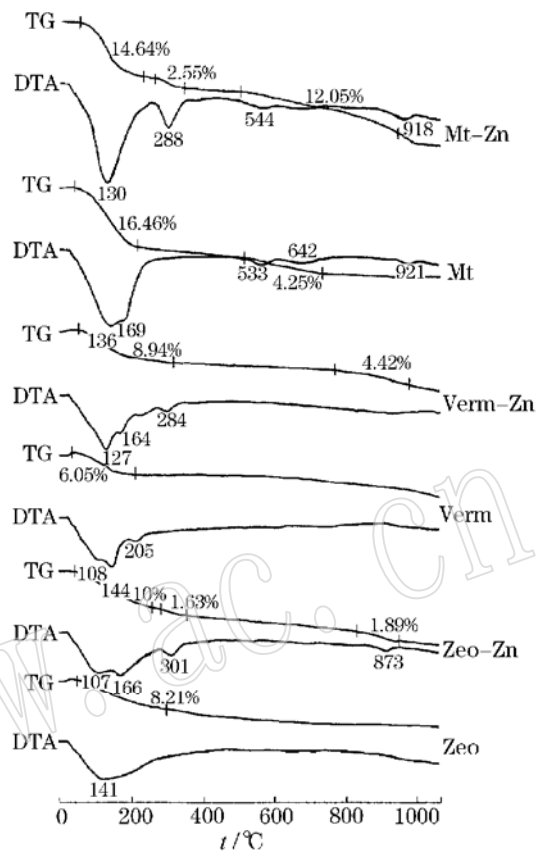


图4 3种矿物吸附锌后的差热与热重分析图
Fig. 4 DTA and TG patterns of three minerals before and after Zn adsorption

种矿物对 Zn^{2+} 的吸附容量大小顺序为: 蒙脱石 > 蛭石 > 沸石。

(2) 蒙脱石吸附锌后增加了许多新的谱线, 这与其层间域中吸附锌的大量水解、形成新的物相有关。而蛭石和沸石的原矿与吸附锌后的 X 射线衍射特征变化不大, 这表明其吸附锌水解很少。

(3) 盆栽试验表明, 施用锌肥后两造玉米幼苗的生物产量都高于未施用锌肥, 在第 1 造中蛭石锌的增产量最高; 而第 2 造中蒙脱石锌的增产量最高。

(4) 矿物锌肥的结构特征及肥效试验表明, 蛭石锌可作为速效锌肥, 而蒙脱石锌则可作为长效缓释锌肥, 这使得利用矿物制备控释锌肥成为可能。

参考文献:

- [1] 鲁如坤, 谢建昌, 蔡贵信, 等. 土壤—植物营养学原理和施肥[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- [2] 杨雅秀, 张乃娴, 苏昭冰, 等. 中国粘土矿物[M]. 北京: 地质出版社, 1994.
- [3] 吴平霄, 张惠芬, 郭九皋, 等. 柱撑蒙脱石的微结构变化研究[J]. 无机材料学报, 1999, 14(1): 95~ 100.
- [4] 吴平霄, 张惠芬, 王辅亚, 等. 蒙脱石热处理产物的电子顺磁共振研究[J]. 岩石矿物学杂志, 1998, 17(4): 337~ 344.

Researches on the Structural Characteristics and Efficiency_ increasing Mechanism of Mineral Zinc Fertilizers

WU Ping_xiao

(South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

LIAO Zong_wen and MAO Xiao_yun

(South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: Mineral fertilizers were prepared by the cation exchange method. The adsorption isotherms of Zn^{2+} adsorbing montmorillonite and vermiculite assume double "S" shape, while the adsorption isotherms of Zn^{2+} adsorbing zeolite are of "Langmuir" form. The adsorption capacity gradation of three Zn^{2+} adsorbing minerals is montmorillonite > vermiculite > zeolite. The result of potted plant shows that the biomass of the second batch of corn applied with zinc fertilizer is better than CK (without application of zinc fertilizer). In the first batch, the biomass of vermiculite_Zn is the best, whereas in the second batch, the biomass of montmorillonite_Zn is the best. XRD, IR, DTA and TG were also used to analyze the crystal structure of minerals and mineral zinc fertilizers. The results reveal that vermiculite_Zn can be used as quick_acting zinc fertilizer, while montmorillonite_Zn can be used as long_acting slowly_released zinc fertilizer.

Key words: mineral zinc fertilizers; cation exchange; potted plant; structure