

土壤硼吸附热及温度对硼滞后解吸特性影响的研究*

朱端卫 石磊 陈秀红 刘武定

(华中农业大学资源环境与农业化学系, 武汉 430070)

摘要 对棕红壤(9701)、黄棕壤(9702)和灰潮土(9703)在 25℃ 和 40℃ 条件下, 硼吸附—解吸特性, 土壤硼吸附热以及温度对土壤硼滞后解吸的影响进行了研究。结果表明, 9701、9702 和 9703 号土壤硼的吸附热分别为 -15.4、-15.6 和 -22.6 kJ/mol, 处于化学吸附热的范围, 从热力学上证明了硼在土壤上专性吸附的存在。与 25℃ 相比, 40℃ 时土壤硼滞后解吸得到加强。与此相应, 施入土壤中的外源硼, 夏季与春季相比, 其解吸率分别下降了 38%、19% 和 7%。这些结果可以解释在夏季, 土壤缺硼并不在于硼在土壤上的吸附减弱, 而是土壤硼滞后解吸在高温下得到加强的缘故。

关键词 土壤, 硼, 吸附热, 滞后解吸

中图分类号 S153

土壤缺硼与季节有一定关系。在炎热干旱的夏季, 一些作物生长表现出缺硼症状, 这可能与土壤温度和土壤湿度有关^[1]。有关温度对硼在土壤上吸附的影响, 过去的报道不一。当以含蒙脱石和含高岭石为主的土壤温度由 25℃ 上升到 45℃ 时, 它们对硼的吸附分别下降了 35% 和 5%^[2]。当土壤温度由 10℃ 上升到 45℃ 时, 以无定形氧化物为主的土壤中硼的吸附量平均增加了 17%^[3]。随着温度由 22℃ 上升到 45℃, 对于硼的吸附, 砂壤土降低 5%, 壤土降低 8%, 而壤质土却上升了 79%^[4]。由于该实验未能鉴定供试土壤所含矿物类型, 所以作者对这种现象无法作出确切解释。在不同温度下, 硼在氧化物、粘土矿物上最大吸附量随 pH 的变化表明, 针铁矿、三水铝石、方解石和高岭石在 40℃ 时, 对硼的最大吸附量比 10℃ 时分别下降了 7%, 18%, 3% 和 26%, 而蒙脱石上升 20%, 但换成含蒙脱石的土壤, 硼吸附仍有一定下降^[5]。从上述结果可以得出, 大多数矿物和土壤对硼的吸附为放热反应。然而, 硼在土壤上的吸附反应与解吸反应在许多土壤上并不完全可逆, 即土壤硼存在一定的滞后解吸现象^[6,7], 并且这一现象与植物硼吸收有密切的关系^[7]。为了剖析温度升高, 硼在土壤上吸附减弱, 土壤反而缺硼的原因, 本文研究了两种温度对土壤硼吸附—解吸平衡的影响, 同时, 通过对外源硼在不同季节土壤中解吸的研究, 证实了土壤温度对硼滞后解吸的影响是造成土壤缺硼的原因之一。

* 国家自然科学基金资助课题(批准号: 39670425)

收稿日期: 1998-12-10; 收到修改稿日期: 1999-08-30

1 材料与方

供试土壤选用湖北省的棕红壤、黄棕壤和灰潮土等 3 种不同类型的旱地土壤,其基本理化性质见表 1。其中比表面积测定采用乙二醇单乙醚法^[8],电荷零点采用改进的电位滴定法^[9],土壤专性吸附态硼用 0.02mol/L CaCl₂-0.01mol/L 甘露醇溶液提取,植物硼用 1mol/L HCl 提取,姜黄素分光光度法测定^[10]。

表 1 供试土壤样品的理化性质

Table 1 Some physical and chemical properties of the soil samples used

样号	土壤类型		专性吸附态硼	粘粒含量	比表面积	电荷零点	粘粒矿物
Sample No.	Soil type	pH	Specifically adsorbed B(mg/kg)	Clay content (<0.002mm,%)	Specific surface area (m ² /g)	PZC (pH ₀)	Clay minerals
9701	棕红壤	5.5	0.63	41.29	148.8	4.3	Kt ¹⁾ , Il ²⁾
9702	黄棕壤	5.3	0.79	33.59	124.3	3.3	Il, Kt, Ver ³⁾
9703	灰潮土	7.9	1.09	9.93	94.6	7.3	Il, Ver, Kt

1) Il (Illite)伊利石; 2) Ver (Vermiculite)蛭石; 3) Kt (Kaolinite)高岭石。

土壤样品前处理:称取 9701、9702、9703 号土壤样品各 500g,根据供试土壤类型的正常酸碱度,分别用 pH 值为 5.5、6.5 和 7.5 的 0.02mol/L CaCl₂ 溶液洗涤 4 次后,风干,磨碎过 20 目筛备用。按已有方法^[7],对处理后的土样进行硼吸附—解吸实验。用恒温振荡器控制温度,低温为 (25 ± 1)℃,高温为 (40 ± 1)℃,液土比为 20ml:10g,吸附和解吸各振荡 24 小时。

供试土壤盆栽植物和土壤样品取样:于 1996 ~ 1997 年进行了油菜蕾期、棉花花期生物试验。收获供试植物地上地下部分的全部生物量,并在 1996 年 11 月 1 日种植油菜前、1997 年 3 月 9 日收获油菜植株后以及 1997 年 7 月 17 日收获棉株后,分别采集对应于秋季、春季和夏季的 3 批土样。分析植株全硼和土壤专性吸附态硼。

2 结果与讨论

2.1 土壤硼吸附反应的吸附热

25℃ 和 40℃ 时 3 种供试土壤对硼的吸附反应和解吸反应的曲线图如图 1~图 3 所示,其中 a 为两种供试温度下的吸附曲线, b 为解吸曲线。从图可以看出,3 种供试土壤硼的吸附量都是 25℃ 时高于 40℃,这说明硼在供试土壤上的吸附为放热反应。实验结果还表明,供试土壤吸附的硼在高浓度时更难解吸,这种现象被解释为高浓度下硼更容易形成难溶解的聚合物^[11],实际上,这是直观的硼解吸滞后现象,温度对其的影响将在后面讨论。

过去,对硼在土壤上的化学行为研究较多的是硼吸附反应本身,包括硼的专性吸附机理的研究^[12,13],有关硼在土壤上的吸附热力学数据的报道仍属空白,本文的目的之一就是要利用不同温度下硼的吸附曲线研究其在土壤上的吸附热。

从克劳修斯—克拉贝龙方程出发,可用下式计算气体吸附反应的等量吸附热:

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_\theta = \Delta H_a / RT^2 \quad (1)$$

ΔH_a 是覆盖度为 θ 时的气体等量吸附热, T 为绝对温度, R 为气体常数, p 是吸附平衡时气

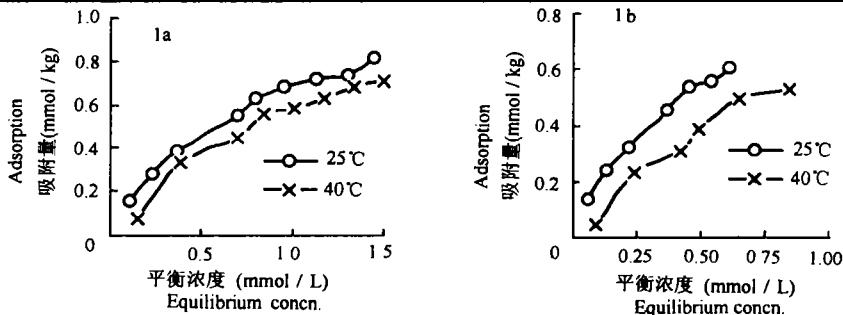


图 1 两种温度下9701号土壤硼吸附(1a)-解吸(1b)等温曲线

Fig.1 The adsorption (1a)-desorption (1b) isotherms of boron of the soil sample 9701 under 25°C and 40°C

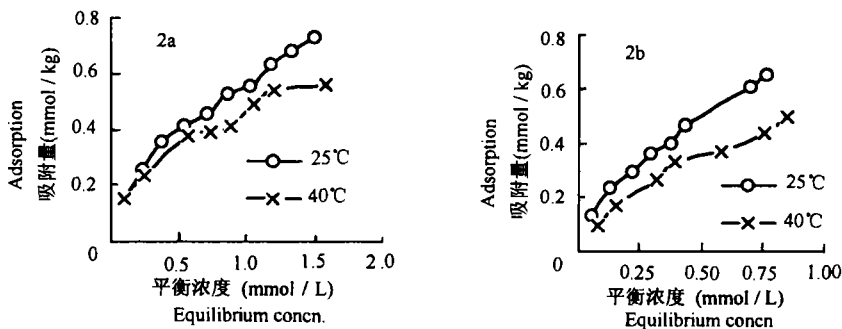


图 2 两种温度下9702号土壤硼吸附(2a)-解吸(2b)等温曲线

Fig.2 The adsorption (2a)-desorption (2b) isotherms of boron of the soil sample 9702 under 25°C and 40°C

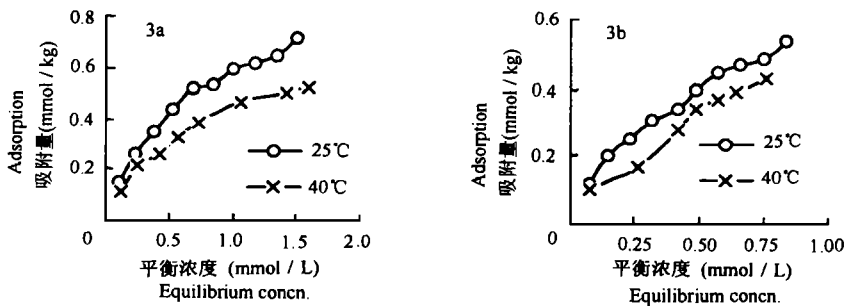


图 3 两种温度下9703号土壤硼吸附(3a)-解吸(3b)等温曲线

Fig.3 The adsorption (3a)-desorption (3b) isotherms of boron of the soil sample 9703 under 25°C and 40°C

体的压力。

(1)式经变换,可用于固液平衡吸附的等量吸附热计算^[14]。

从化学平衡的角度也可以讨论吸附平衡,在恒压条件下:

$$(\partial \ln K / \partial T)_p = \Delta H_a / RT^2 \tag{2}$$

若温度变化不大时, ΔH_a 可以看作常数,因此有:

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \Delta H_a (T_2 - T_1) / R(T_1 T_2) \tag{3}$$

(2)式中 K 是吸附平衡常数, (3)式中 K_1 、 K_2 是反应温度 T_1 、 T_2 下的吸附平衡常数。

当吸附反应为单分子层化学吸附时,可用 Langmuir 等温方程来描述某一温度下的吸附平衡:

$$X = KXmC / (1 + KC) \quad (4)$$

(4)式中 X 为在平衡浓度 C 时,吸附质在吸附剂上的吸附量, Xm 是单分子层的最大吸附量, K 可以看成是等温吸附反应的平衡常数。假设硼在供试土壤上的吸附反应为单分子层吸附并达到平衡,就可用(3)式计算硼的吸附热。

从 Langmuir 等温方程对实验数据的拟合结果(表 2)可以看出,25℃ 下吸附数据的拟合度优于 40℃ 下的数据,这跟高温下硼的吸附量小,实验数据的相对误差较大有关。结果

表 2 土壤硼吸附 Langmuir 等温曲线的拟合常数和硼吸附热

Table 2 The fitted constants of Langmuir isotherm of adsorption of boron in the soils and its adsorption heat

样号 Sample No.	25℃			40℃			ΔHa (kJ/mol)
	K	Xm	r	K	Xm	r	
9701	1.36	1.19	0.999	1.01	1.17	0.996	-15.4
9702	1.80	0.89	0.997	1.33	0.84	0.984	-15.6
9703	1.72	0.93	0.998	1.11	0.95	0.973	-22.6

还表明,拟合得到的 Xm 值,在 25℃ 和 40℃ 两种温度下基本相等。

根据吸附平衡常数,用方程(3)求出的 3 种供试土壤硼吸附的吸附热为负值,再次从热力学角度证明硼在土壤上的吸附反应是放热反应。由于硼吸附热是通过吸附平衡常数计算得到的,其意义应是一种平均吸附热或积分吸附热,其值为 -15.4~-22.6kJ/mol,处在较低的化学吸附热范围^[15],高于一般的物理吸附热,这也从热力学上证明了硼在土壤上发生专性吸附的推论。这里需要说明的是,由于硼解吸反应实验是在硼吸附反应实验后进行的,与吸附反应相比,实验误差较大,因此,不宜用解吸反应的实验数据计算吸附热。还有,尽管硼在土壤上的反应以化学吸附为主,但由于与硼能直接发生专性吸附反应的点位相对较少,如硼吸附—解吸特性只与土壤中的无定形铝和羟基氧化锰的关系密切^[7],所以它在土壤上的吸附量较小。

2.2 温度对土壤硼解吸滞后性的影响

不同温度下土壤硼吸附—解吸特性也可用 Freundlich 吸附方程描述^[6,7]。本实验数据用此方程拟合结果如表 3 所示。Freundlich 吸附方程的常数 Ke 与温度、吸附剂种类、吸附剂的比表面积等因素有关^[16]。从表 1 和表 3 数据可知,3 种供试土壤的比表面积和 Freundlich 方程的 Ke 值都是依 9701、9702 和 9703 号土壤的顺序而降低,这种规律性说明 Freundlich 吸附方程拟合实验数据是比较理想的。无论是吸附还是解吸,温度升高都引起 Ke 值下降,而 n 值则相反,温度升高, n 值也随之增大。从 Freundlich 方程的理论推导可知, $n \propto RT$,可见,由温度引起 n 的变化对吸附量 X 呈指数影响。为了说明问题起见,本文将 9703 号土壤硼吸附—解吸的实际情况绘制成图 4,图 4a 表明,25℃ 时硼的吸附和解吸基本上同处一条曲线,但用 Freundlich 方程拟合,该温度下,硼滞后系数为 0.13,40℃ 时为 0.21。本研究中,3 种供试土壤,40℃ 时的硼滞后解吸系数与 25℃ 相比,9701 号土壤增加最多,其次为 9703 号土壤,9702 号土壤增加最少,增加量分别为 67%,62% 和 21%,说明温度升高,土壤硼解吸的滞后性加强。尽管温度升高,9703 号土壤硼的滞后解吸效应加强,但在 40℃

表3 两种温度下供试土壤硼吸附—解吸特性和解吸滞后系数

Table 3 The properties of adsorption-desorption and desorption hysteretic coefficient of soil boron under the two temperature conditions

土壤样品 Sample No.	25℃					40℃				
	吸附		解吸		滞后系数	吸附		解吸		滞后系数
	Adsorption K_e	n	Desorption K_e	n	Hysteretic coefficient $\Delta K_e + \Delta n$	Adsorption K_e	n	Desorption K_e	n	Hysteretic coefficient $\Delta K_e + \Delta n$
9701	0.68	0.63	0.87	0.65	0.21	0.57	0.92	0.78	1.06	0.35
9702	0.59	0.59	0.76	0.61	0.19	0.48	0.51	0.55	0.67	0.23
9703	0.59	0.58	0.63	0.67	0.13	0.44	0.59	0.54	0.70	0.21

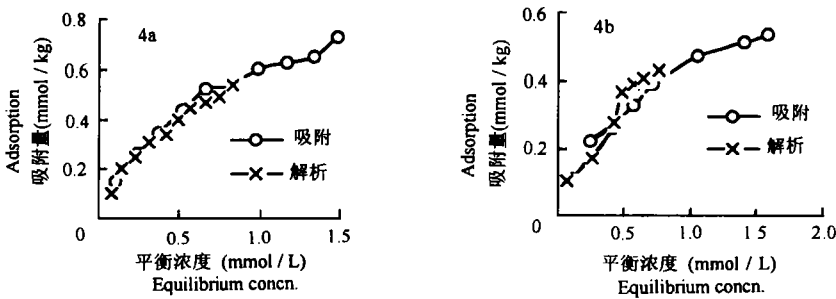


图 4 25℃ (4a)和40℃ (4b)下9703号土壤硼吸附—解吸等温曲线

Fig.4 The adsorption-desorption isotherms of boron of the soil sample 9703 under 25℃ (4a) and 40℃ (4b)

时,其硼解吸的滞后系数在3种供试土壤中仍最小。这表明,温度对硼在土壤中滞后解吸行为的影响还与土壤类型有关,这方面尚需深入研究。

2.3 不同季节土壤硼滞后解吸的验证

温度升高,土壤硼滞后解吸加强可能是导致土壤缺硼的原因。为了对此进行论证,我们对供试土壤实际施硼效果作了进一步研究。经对照土样的校正,专性吸附态硼的提取量可以表示土壤外源硼的解吸量。供试土壤在不同季节中的专性吸附态硼用甘露醇溶液反复提取8次,其提取总量反映了实际情况下,温度对土壤硼解吸影响趋势(表4)。根据不同季节气温特点,3批盆栽土样对应的温度分别为第一批较高(约20℃),第二批较低(<10℃),第三批很高(>35℃),土样在25℃恒温条件下进行硼的提取。由表4可以看出,这3批土样外源硼的提取量呈下降趋势,这种现象只能说明,在各季节,土壤中活性外源硼提取量减少了,不能直接说明在不同季节中,外源硼解吸的程度,因为,施硼后,作物在春、夏两季还带走了土壤中部分硼,即在各季节中土壤外源硼的量不同。以9701号土壤为例,布置油菜试验前,第一批土样外源硼施入量为10mg/kg,土壤硼解吸硼量为6.10mg/kg;蕾期油菜收获后,植株带走的硼换算回土壤硼,其值是1.18mg/kg,在施硼条件下植物对原土壤中硼依赖性减少^[7],其吸收的硼可以看成主要是外源硼,因此,第二批土样中存在的外源硼实际上只有8.82mg/kg,而这时土壤硼解吸硼量为5.75mg/kg;第二批棉花带走的硼为0.68mg/kg,即第三批土样外源硼为8.14mg/kg,其土壤硼解吸硼量为3.28mg/kg,三批土样硼的解吸率依次分别为61.0%、65.0%和40.3%。9702和9703号土壤的情况也是一样。由表4可以看出,3种供试土壤硼的解吸率都在春季为最高,在

夏季, 9701 和 9702 号土壤硼的解吸率在 3 个季节中最低, 9703 号土壤硼在夏季的解吸率也低于春季。可能由于硼解吸滞后系数较小, 9703 号土壤也出现了秋季硼的解吸率低于夏季的情形, 说明土壤硼在实际中的解吸与实验室模拟的存在一定差别。3 种土壤外源硼解吸率的下降比例, 夏季与春季相比, 9701、9702 和 9703 分别下降了 38%、19% 和 7%。这些结果反映了土壤硼在高温季节解吸弱的特点, 和温度对土壤硼吸附—解吸影响的规律性基本相符。

表 4 不同季节供试土壤外源硼的解吸率

Table 4 The desorption rate (D.R.) of added boron in the tested soils during different seasons

土样 编号 Sample No.	第一批土样硼 (B of the autumn)				第二批土样硼 (B of the spring)				第三批土样硼 (B of the summer)			
	外加 Added	植物 Plant	提取 Extracted	解吸率 D.R.	外加 Added	植物 Plant	提取 Extracted	解吸率 D.R.	外加 Added	植物 Plant	提取 Extracted	解吸率 D.R.
	(mg/kg)			(%)	(mg/kg)			(%)	(mg/kg)			(%)
9701	10	0	6.10	61.0	8.82	1.18	5.75	65.0	8.14	0.68	3.28	40.3
9702	10	0	5.12	51.2	9.77	0.23	5.38	55.1	8.61	1.16	3.86	44.8
9703	10	0	6.40	64.0	8.02	1.98	6.22	77.6	7.97	0.05	5.76	72.3

3 结 论

研究表明, 高温下土壤对硼的吸附量低于低温的吸附量, 其吸附热为负值, 即土壤对硼的吸附为放热反应; 40℃ 时土壤硼的滞后解吸程度比 25℃ 时高, 并得到外源硼在不同季节解吸率的验证, 这种结果可以解释在夏季, 土壤缺硼并不在于硼在土壤上的吸附减弱, 而在高温下土壤硼滞后解吸得到加强是导致土壤缺硼的原因之一。

参 考 文 献

1. Fleming G A. Essential micronutrients I: Boron and molybdenum. In Davies B E. ed. Applied Soil Trace Elements. New York: John Wiley & Sons, 1980. 155~197
2. Biggar J W, Fireman M. Boron adsorption and release by soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 1960, 24:115~120
3. Bingham F T. Boron. In Pag A L. ed. Methods of Soil Analysis. Part 2. 2nd Ed. Agronomy, 1982, 9: 431~447
4. Singh M. Equilibrium adsorption of boron in soil and clays. Gederma, 1971, 5:209~217
5. Goldberg S, Forster H S, Heick E L. Temperature effects on boron adsorption by reference minerals and soils. Soil Sci. 1993, 156:316~321
6. Elrashidi M A, O'Connor G A. Boron sorption and desorption in soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 1982, 46: 27~31
7. 朱端卫, 皮美美, 刘武定. 硼在土壤中的吸附—解吸及其对植物吸收硼的影响. 土壤学报, 1998, 23(1): 70~75
8. Ratner-Zohar Y, Barin A, Chen Y. Oven drying as a pretreatment for surface area determination of soils and clays. Soil Sci. Soc. Am. J. 1983, 47:1056~1058
9. 贺纪正, 谭文峰, 刘凡等. 几种可变电荷土壤电荷零点的初步研究. 华中农业大学学报, 1995, 14(5): 449~454
10. 朱端卫, 皮美美, 刘武定. 土壤硼化学库强度及表现特性研究. 农业科学技术研究与展望 (中国科协第二届青年学术年会论文集农业科学分册). 北京: 中国科技出版社, 1995. 37~41
11. Hingston F J. Reactions between boron and clays. Aust. J. Soil Res. 1964, 2:83~95

12. Beyrouy C A, Van Scoyoc G E, Feldkamp J R. Evidence supporting specific adsorption of boron on synthetic aluminum hydroxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1984, 48:284~287
13. 朱端卫,程东升,耿明建等. 氢氧化铝表面硼吸附络合物结构状况的解析. *华中农业大学学报*, 1998, 17(1): 40~44
14. 林玉锁, Langmuir, Temkin 和 Freundlich 方程应用于土壤吸附锌的比较. *土壤*, 1994, 26(5): 269~272
15. 黄开辉, 万惠霖著. 催化原理. 北京: 科学出版社, 1983. 186~190
16. 吉林大学化学系《催化作用基础》编写组. 催化作用基础. 北京: 科学出版社, 1980. 20~21

THE STUDIES ON SOIL BORON ADSORPTION HEAT AND TEMPERATURE EFFECT ON PROPERTIES OF BORON HYSTERETIC DESORPTION

Zhu Duan-wei Shi Lei Chen Xiu-hong Liu Wu-ding

(*Department of Resources, Environment and Agrochemistry,
Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China*)

Summary

The properties of adsorption-desorption, adsorption heat, and hysteretic desorption of boron effected by temperature in brown-red soil (9701), yellow-brown soil (9702), and calcareous alluvial soil (9703) collected in Hubei Province of China have been studied. The results showed that the adsorbed boron was more in 25°C than that in 40°C, i. e., boron adsorption reaction was exothermic. The boron adsorption heat of 9701, 9702, and 9703 calculated with equilibrium constant of the Langmuir adsorption equation in 25°C (K_1) and 40°C (K_2) were -16.4, -15.6, and -22.6 kJ/mol, respectively. These values were within the range of chemical adsorption heat, and it was testified in thermodynamics that boron adsorption in soil is mainly a kind of chemical specific adsorption. In comparison with 25°C, that hysteretic desorption of boron in the experimental soils was higher in 40°C, the hysteretic coefficients of boron of 9701, 9702, and 9703 were enhanced to 67%, 21%, and 62%, respectively. Being corresponding with the properties of soil boron adsorption-desorption, the desorption ratio of added boron of 9701, 9702, and 9703 in the summer were lowed by 38%, 19%, and 7% than in the spring, respectively. These may explain that lack of soil boron in the summer was caused by increase of boron hysteretic desorption in soil in higher temperature, not by decrease of boron adsorption in soil.

Key words Soil, Boron, Adsorption heat, Hysteretic desorption