

硼的吸附—解吸对土壤表面性质的影响*

陈秀红 朱端卫 程东生 刘武定

(华中农业大学资源环境与农业化学系, 武汉 430070)

摘 要 对三种不同类型土壤——棕红壤、黄棕壤、灰潮土在特定条件下的电荷零点 (PZC): ck-PZC(无硼)、ads-PZC(硼吸附)和 des-PZC(硼解吸)的研究发现,棕红壤和黄棕壤的 ads-PZC 与其 ck-PZC 相比,都有较为明显的下降。灰潮土,由于本身碳酸盐的缓冲作用,其 ads-PZC 与 ck-PZC 几乎相等。在硼吸附发生后,3 种供试土壤的 des-PZC 较之它们的 ads-PZC,改变甚小,但这时灰潮土却保持强劲吸附电位离子的趋势,其吸附 H^+ 离子数量是棕红壤和黄棕壤的 2 倍,表明在灰潮土上,原先被土壤胶体吸附的硼这时才显示利于电位离子的吸附。研究还表明,硼在酸性土壤中的吸附会引起 10 倍量的质子的吸附。

关键词 土壤胶体, 硼吸附—解吸, 表面性质, 电位离子

中图分类号 S153

作为植物的必需营养元素,硼通常是缺硼土壤补施的肥料之一。外源硼进入土壤后,要与周围的环境进行反应。土壤胶体中的粘粒矿物断裂面裸露的羟基和土壤氧化物的表面羟基和表面水合羟基是土壤胶体与阴离子产生配位体交换反应点位,这种交换反应通常表现为吸附现象。它会改变土壤的表面性质,包括表面正电荷量减少,负电荷增加,体系的 pH 上升,电荷零点下降等^[1-3]。配位吸附的阴离子是非电性交换态的,在离子强度和 pH 固定的条件下,只能被配位吸附能力更强的阴离子置换或部分置换^[4]。这种吸附的阴离子在解吸时,并不因为平衡体系中该阴离子浓度的下降而平衡解吸,而是发生解吸速率明显低于吸附速率的滞后解吸现象^[5]。由于与这种阴离子配位交换的羟基和水合羟基在胶粒双电层中的位置不同,与水合羟基相比,羟基更接近于胶体表面,所以和羟基配位交换的阴离子与土壤表面的结合能比和水合羟基配位交换的阴离子大,因而前者解吸的滞后性大于后者^[6]。硼与土壤表面的反应具有上述阴离子的特征,吸附在可变电荷为主的土壤上的硼具有一定的解吸滞后性^[7,8],本文在此基础上,研究硼的吸附—解吸对土壤表面性质的影响,从而了解土壤硼吸附与土壤一些酸碱反应的关系。

* 国家自然科学基金资助课题(批准号:39670425)

† 通讯作者(E-mail: dwzhu@public.wh.hb.cn)

收稿日期:2000-07-17;收到修改稿日期:2000-11-15

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤采自湖北省咸宁的棕红壤(9701), 孝感的黄棕壤(9702)和天门的灰潮土(9703), 均属粘土类, 其土壤 pH 分别为 5.5, 5.3 和 7.9。无定形铁分别为 3.1, 2.7 和 2.5g kg⁻¹, 无定形铝分别为 2.9, 3.3 和 2.5g kg⁻¹。供试土壤的其他主要理化性质见文献 [8]。

1.2 土壤电荷零点(PZC)实验

供试土壤的 PZC 利用电位滴定法^[9]测定。土样量为 4.00g, 支持电解质溶液分别为 0.1、0.01 和 0.001mol L⁻¹ 的 NaCl 系列, 各系列含有不同浓度的 H⁺ 离子或 OH⁻ 离子作为电位离子, 体积为 20ml, 平衡温度为 25℃。测定 PZC 时, 第一组实验采用无硼的支持电解质, 土壤无硼吸附, 这时土壤的 PZC 记作 ck-PZC; 第二组实验采用含 50 mg L⁻¹ 硼(即 0.46mmol L⁻¹ 硼酸)的支持电解质, 土壤会发生硼吸附, 这时的土壤 PZC 记作 ads-PZC; 将测定 ads-PZC 后的土壤悬浮液离心, 分离上清液, 所得土样又加无硼支持电解质溶液振荡, 同时电解质溶液中仍添加一定量的电位离子, 这时土壤吸附的硼发生一定的解吸, 再测土壤的 PZC, 记作 des-PZC。

1.3 土壤硼吸附量的测定

测定 PZC 后土壤悬浮液, 离心分离, 固相用于硼的解吸, 上清液用甲亚胺分光光度法^[10]测定硼浓度, 根据土壤悬浮液平衡前后硼浓度差计算土壤对硼的吸附量。

2 结果与讨论

2.1 硼的吸附—解吸对土壤 PZC 的影响

供试土壤为具有一定数量可变电荷的土壤。可变电荷土壤胶粒表面电荷数量依环境中电位离子的数量的改变而变化。当土壤在无专性吸附质存在下, 外加酸碱等电位离子, 其表面会发生电位离子数量的变化^[9]。本研究在 ck-PZC 基础上, 测定了硼酸介入时, 三种不同类型土壤的 ads-PZC, 发现 ads-PZC 较 ck-PZC 有了新的变化(图 1~ 图 3), 使得土壤胶体表面吸附的电位离子数量也有不同程度的改变(表 1)。表 1 中 PZC 的意义为土壤处在零电荷点时的土壤 pH, Q_1 、 Q_2 及 Q_3 分别为供试土壤处在自然状态到处在对应的零电荷点状态时, 土壤表面所吸附的 H⁺ 离子的量。从表 1 可以看出, 一方面, 9701 号土壤的 ads-PZC 与 ck-PZC 相比, 下降了 0.9 个 pH 单位, 而 9702 号土壤则只下降 0.3 个 pH 单位, 另一方面, 各自对应 H⁺ 离子(电位离子)吸附量改变值($Q_2 - Q_1$)基本上相等。这与供试土壤的类型所具备的特性有关。供试的 9702 是黄棕壤, 其无定形铝含量为 3.3g kg⁻¹, 比 9701(棕红壤, 无定形铝含量为 2.9g kg⁻¹)高 0.4g kg⁻¹, 9702 号土壤对环境酸的缓冲性明显高于 9701。有研究表明, 土壤粘土矿物对土壤的酸碱性具有显著的作用, 如含铝矿物或无定形铝的溶解可被视为非碳酸盐土壤中和酸性沉降物, 克服酸雨危害的机制之一^[11]。本实验中, 土壤悬浮体系的支持电解质加有 H₃BO₃, 后者在土壤胶体上的吸附引起 2 种供试土壤的 PZC 不同程度的下降, 尽管 9702 号土壤的 PZC 的下降较 9701 号土壤的少, 但它们引起电位离子在土壤胶体表面吸附的数量是基本相同的, 这种结果有力支持了不同土壤矿物对其酸碱具有不同的缓冲性之观点。在进一步的硼解吸反应中, 土

壤胶体在原先已吸附电位离子的基础上, 对 H^+ 仍有吸附作用, 其数量表现为 Q_3 。9703 号石灰性土壤, 由于本身碳酸盐的缓冲作用, 其 ads-PZC 与 ck-PZC 几乎相等, 且 $Q_2 - Q_1$ 仅为 1.0 cmol kg^{-1} , 石灰性土壤这种情况的发生可解释为电解质中的电位离子, 大多数并未与土壤胶体表面基团作用, 而是在溶解碳酸钙时被消耗。在硼吸附发生后, 再进行 des-PZC 的测定, 3 种土壤的 des-PZC 较之它们的 ads-PZC, 改变甚小, 但这时 9703 号土壤却保持强劲的吸附电位离子的趋势, 即其 Q_3 是 9701 和 9702 号酸性土壤的 2 倍, 这表明, 原先被土壤胶体吸附的硼利于电位离子吸附的作用这时才显示出来。

表 1 不同 PZC 下土壤吸附电位质子的数量变化

Table 1 Change in adsorbed amount of the potential proton in the soil surface under different PZC with or without boron adsorption

土壤编号 No. of sample	电位离子吸附量 Adsorbed amount of the potential proton (cmol kg^{-1})							
	ck-PZC	Q_1	ads-PZC	Q_2	des-PZC	Q_3	$Q_2 - Q_1$	$Q_2 - Q_1 + Q_3$
9701	4.3	2.2	3.4	5.5	3.3	3.0	3.3	6.3
9702	3.4	6.5	3.1	10	3.1	3.5	3.5	7.0
9703	7.4	11	7.3	12	7.2	6.5	1.0	7.5

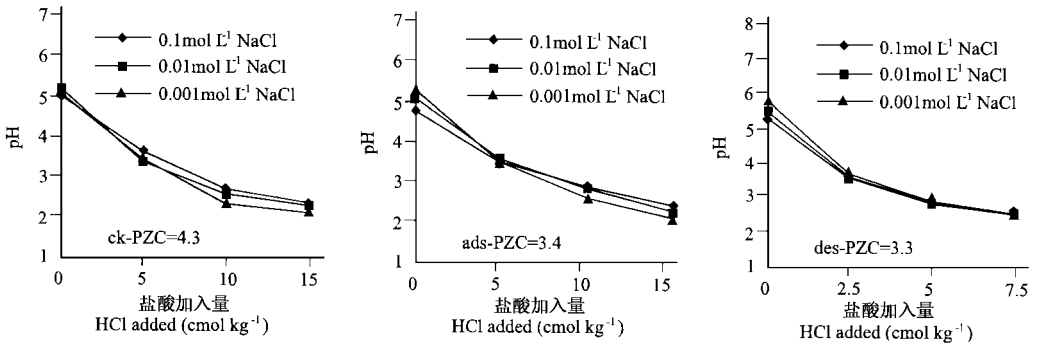


图 1 9701 号土(棕红壤)不同条件下 PZC 测定值

Fig. 1 The values of PZC of soil No. 9701 (brown red soil) in electrolyte solution of various concentrations

2.2 土壤对硼的吸附与土壤胶体表面特性的关系

在测定土壤 ads-PZC 的同时, 对土壤吸附硼量进行的测定表明, 在 pH 由强酸性(pH2)向强碱性(pH10)变化过程中, 3 种供试土壤对硼的吸附量随 pH 的升高均呈先下降后升高再下降的变化规律。这样的硼吸附曲线大致可以分 3 段: 低 pH 段(pH2~ 5)、中 pH 段(pH5~ 8)和高 pH 段(pH8~ 10)。图 4 绘出了 9701 号土壤和 9702 号土壤加入不同浓度 HCl 溶液后土壤对硼吸附的情况。由测定可知, HCl 加入量到 15 cmol kg^{-1} 时, 对应的土壤 pH 最低, 而此时硼的吸附量远非最低, 其最小值却出现在 pH 稍高的区段。这种现象以前很少报道, 这是由于过去类似的研究, pH 起点较高, 一般 pH 范围为 $5 \sim 10^{[12]}$ 。低 pH 段和高 pH 段的硼吸附量随土壤 pH 升高而降低, 这两段的变化情况与土壤胶体表面特性及不同 pH 条件下硼的具体形态有关。在低 pH 下, 尽管这时土壤表面的净负电荷较少, 但土壤溶液中的硼能与阳离子一起形成离子对, 这种离子对由于其正电荷数量与简单阳离子

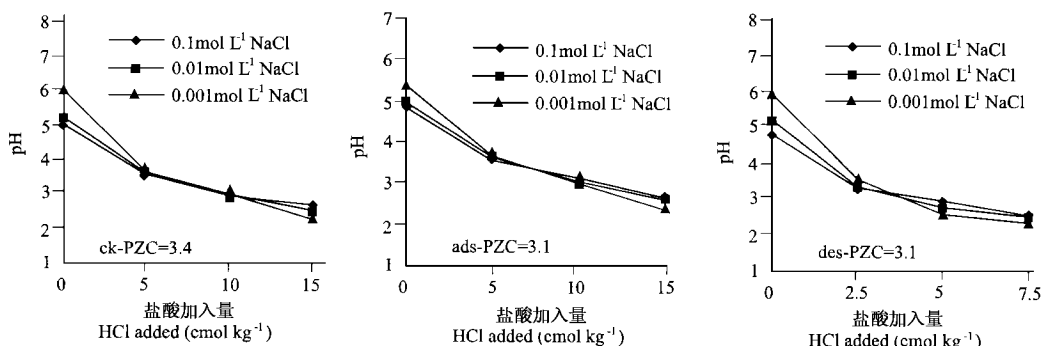


图2 9702号土(黄棕壤)不同条件下PZC测定值

Fig. 2 The values of PZC of soil No. 9702 (yellow-brown soil) in electrolyte solution of various concentrations

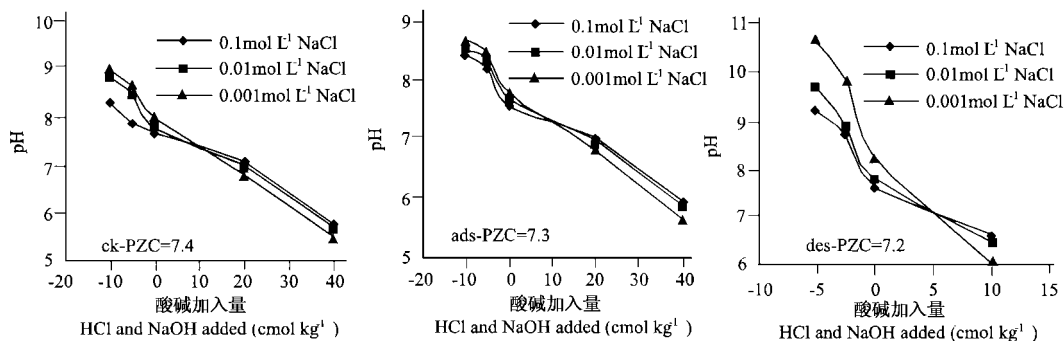


图3 9703号土(灰潮土)不同条件下PZC测定值

Fig. 3 The values of PZC of soil No. 9703 (calcareous alluvial soil) in electrolyte solution of various concentrations

相比要少而易于被土壤胶体所吸附^[13, 14], 这种离子对随土壤 pH 的升高很快下降, 故硼的吸附量随土壤 pH 的升高而下降。在高 pH 下, 硼以 $B(OH)_4^-$ 的形式在土壤胶体上进行配位体交换吸附, 然而这种吸附受到来自溶液的 OH^- 严重竞争^[15], 因此, 硼的吸附量也随 pH 的上升而下降。

2.3 硼的吸附—解吸引起土壤反应的可能机理

本研究还表明, 与没加硼的土壤相比, 在加硼土壤上, 因硼吸附引起的土壤表面吸附电位离子数量的增加明显(表 1), 而对应的悬浮液与之相比, 悬浮液 H^+ 离子浓度很低(表 2)。假若将悬浮液中 H^+ 离子数量换算为单位质量土壤所持有的 H^+ 离子数量, 那么, 由 PZC 的变化而引起悬浮液中 H^+ 离子的增量, 对灰潮土而言, 与其表面 H^+ 离子吸附量增量相比, 完全可以忽略, 对棕红壤和黄棕壤而言, 这一比值分别为 5.3% 和 5.6%。而后, 由硼解吸引起悬浮液中 H^+ 离子的增量占土壤表面的 H^+ 吸附量增量, 灰潮土仍可忽略, 而棕红壤和黄棕壤分别为 3.4% 和 2.8%。这充分说明, 硼在土壤中的吸附—解吸过程引起电位离子在土壤表面的吸附极为显著, 这一过程也是造成 ads-PZC 和 des-PZC 下降的原因。在吸附过程中, 硼的吸附量随电解质浓度的改变也在发生变化。以 9702 号土为例,

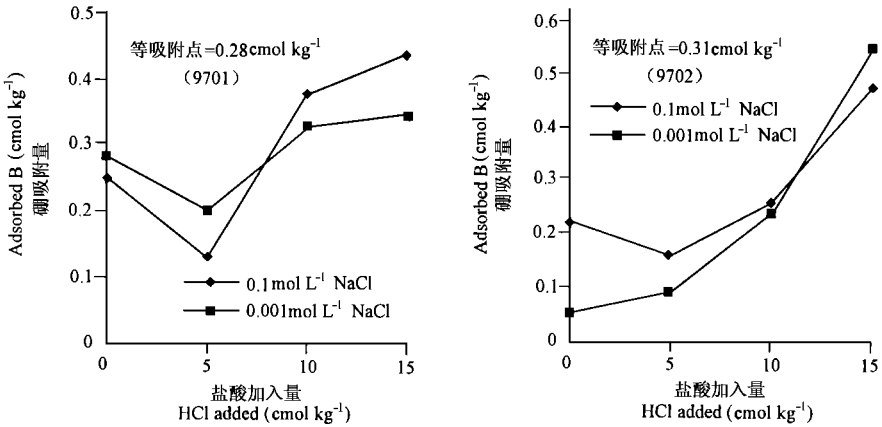


图 4 不同电解质浓度条件下 9701 号土 (棕红壤) 和 9702 号土 (黄棕壤) 硼的等吸附点

Fig. 4 The equal adsorption point of boron in No. 9701 (brown red soil) and No. 9702 soil samples (yellow-brown soil) respectively

在 0.1 和 0.001 mol L⁻¹ 两种电解质系列中, 悬浮液硼浓度有所降低, 说明硼在土壤上发生了不同程度的吸附, 这两个硼吸附系列有一交叉点 (见图 4), 即硼的等吸附点, 和 ads-PZC 一样, 硼等吸附点发生在低 pH 段, 这意味着硼在土壤上的吸附特性可能和土壤表面 ads-PZC 有一定的关联。由图 4 可以看出 9701 和 9702 号土壤在 ads-PZC 处附近, 硼的等吸附量分别为 0.28 cmol kg⁻¹ 和 0.31 cmol kg⁻¹。由表 1 可知, 对应的 PZC 处, 9701 号土和 9702 号土在吸附硼之后, 土壤表面吸附的 H⁺ 离子数量却分别上升了 3.3 cmol kg⁻¹ 和 3.5 cmol kg⁻¹, 是硼吸附量的 10 倍。这种硼吸附促进土壤对质子吸附的现象, 对酸性土壤的作物生产具有一定的意义。至于为什么少量硼的吸附会导致更多的电位离子的吸附, 甚至在硼解吸时, 此类吸附仍在增加, 其原因值得进一步研究。

表 2 不同 PZC 下土壤悬浮液介质中 H⁺ 离子浓度

Table 2 Concentration of the proton in soil suspension under different PZC

土壤编号 No. of sample	ck- PZC	介质 H ⁺ 浓度 H ⁺ concentration of suspension (mol L ⁻¹)	ads- PZC	介质 H ⁺ 浓度 H ⁺ concentration of suspension (mol L ⁻¹)	des- PZC	介质 H ⁺ 浓度 H ⁺ concentration of suspension (mol L ⁻¹)
9701	4.3	5.0 × 10 ⁻⁵	3.4	4.0 × 10 ⁻⁴	3.3	5.0 × 10 ⁻⁴
9702	3.4	4.0 × 10 ⁻⁴	3.1	7.9 × 10 ⁻⁴	3.1	7.9 × 10 ⁻⁴
9703	7.4	4.0 × 10 ⁻⁸	7.3	5.0 × 10 ⁻⁸	7.2	7.9 × 10 ⁻⁸

3 小 结

1. 外加硼可使土壤电荷零点下降, 酸性土壤表现尤为明显。在硼解吸时, 原下降电荷零点在通常情况下不能得恢复, 即硼在土壤中的解吸具有滞后性。

2. 在强酸性到强碱性范围内, 土壤对硼的吸附可分 3 段, 低 pH 段和高 pH 段的硼吸

附量随土壤 pH 升高而降低。在低 pH 下, 硼与阳离子一起形成离子对而被土壤胶体所吸附, 在高 pH 下, 硼以 $B(OH)_4^-$ 的形式与 OH^- 发生竞争吸附, 这些原因都可能使硼的吸附量随 pH 的上升而下降。

3. 硼在土壤上的吸附可以促进土壤胶体对电位 H^+ 离子的吸附, 与土壤对硼的吸附量相比, 土壤对 H^+ 离子的吸附量是前者 10 倍。

参 考 文 献

1. 张效年, 赵安珍. 土壤电化学性质的研究 X. 红壤胶体的表面性质和离子专性吸附对表面性质的影响. 土壤学报, 1988, 25: 164~ 174
2. Hingston F J, Atkinson R J, Posner A M, *et al.* Specific adsorption of anions. *Nature*, 1967, 215: 1459~ 1461
3. Hingston F J, Posner A M, Quirk J P. Anion adsorption by goethite and gibbsite: I. The role of the proton in determining adsorption envelopes. *J. Soil Sci.*, 1972, 23: 177~ 192
4. 于天仁主编. 土壤化学原理. 北京: 科学出版社, 1987
5. Elrashidi M A, O'Connor G A. Boron sorption and desorption in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1982, 46: 27~ 31
6. Barrow N J. Reaction of anions and cations with variable charge soils. *Adv. Agron.*, 1985, 38: 183~ 230
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, 35(1): 70~ 75
8. 朱端卫, 石磊, 陈秀红等. 土壤硼吸附热及温度对硼滞后解吸特性影响的研究. 土壤学报, 2000, 37(2): 250~ 256
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. 戴自强. 应用甲亚胺测定土壤和植物中硼的研究. 土壤通报, 1982, 13(6): 37~ 41
11. Johnson N M. Acid rain: Neutralization within the Hubbard Brook ecosystem and regional implication. *Science*, 1978, 204: 497~ 499
12. Goldberg S, Glaubig R A. Boron adsorption on California soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1986, 50: 1173~ 1176
13. Mattigod S V, Frampton J A, Chin H L. Effect of ion pair formation on boron adsorption by kaolinite. *Clays Clay Miner.*, 1985, 33: 433~ 437
14. Zhu D W, Chen X H, Cheng D S, *et al.* Electrical characteristics and desorption kinetics of soil boron. *Pedosphere*, 2000, 10(1): 61~ 68
15. Mezuhan U, Keren R. Boron adsorption by soils using a phenomenological adsorption equation. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1981, 45: 722~ 726

EFFECT OF ADSORPTION-DESORPTION OF BORON ON SURFACE PROPERTIES OF SOIL

Chen Xiurong Zhu Duarwei Cheng Dongsheng Liu Wurdong

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

Summary

Three types of Point of Zero Charge (PZC), *i. e.* $ck\text{-PZC}$ (Without B), $ads\text{-PZC}$ (B adsorption) and $des\text{-PZC}$ (B desorption), were measured in brown red soil, yellow-brown soil and calcareous alluvial soil collected from Hubei Province. The $ads\text{-PZC}$, compared with its $ck\text{-PZC}$, decreased by 0.9 pH unit for the brown red soil, and only by 0.3 pH unit for the yellow-brown soil, but the corresponding adsorbed H^+ (the potential ion) increased by 3.3 cmol kg^{-1} and 3.5 cmol kg^{-1} , respectively. Therefore, if specific adsorption of B occurred, the buffering capacity of the yellow-brown soil for environmental acid was higher than that of the brown red soil. The $ads\text{-PZC}$ of the calcareous alluvial soil was nearly equal to its $ck\text{-PZC}$, and its adsorbed H^+ varied within 1.0 cmol kg^{-1} . Most of the potential ion in electrolyte did not react with surface functional groups of soil colloid, but with calcium carbonate. Though the change in $des\text{-PZC}$ to $ads\text{-PZC}$ was small, the calcareous alluvial soil retained strong trend to adsorb H^+ at B desorption. The amount of adsorbed H^+ was two folds as much as that in the brown red soil or the yellow-brown soil, which suggested that the accelerating effect of adsorbed B on H^+ adsorption by the calcareous alluvial soil just appeared at that time. The amount of B adsorbed changed with pH variation, which is connected with surface characteristics of soil colloids and B types. In lower pH range, net negative charge of soil surface was small, but B could combine with positive ion as ion pair, which was adsorbed on soil surface. The result also showed that the adsorption of B caused a tenfold increase of the adsorption of proton in acid soils.

Key words Soil colloid, Adsorption-desorption of B, Surface properties, Potential ion