温度对硼在三种矿物上吸附 解吸 特性的影响^{*}

程东升 朱端卫 刘武定(华中农业大学资源环境与农业化学系,武汉 430070)

摘 要 在实验室对天然 C_{A} 蒙脱进行了纯化,并在一定条件下人工合成了针铁矿、水锰矿,以此作为实验材料,用吸附 解吸平衡法和反应动力学方法研究了温度对硼在 C_{A} 蒙脱,针铁矿,水锰矿上的吸附、解吸特性的影响。结果表明: 随温度升高, C_{A} 蒙脱对硼的吸附量升高,其对硼的解吸滞后性下降,水锰矿和针铁矿对硼的吸附量下降,其对硼的解吸滞后性加强。计算表明,在常温下,硼在 C_{A} 蒙脱上的吸附热为 63.08 kJ mol^{-1} ,在针铁矿和水锰矿上分别为— 122.45和— 93.91 kJ mol^{-1} ,硼在 C_{A} 蒙脱、针铁矿和水锰矿上的解吸热分别为— 31.02,53.95 和 46.30 kJ mol^{-1} 。上述结果说明,硼在 C_{A} 蒙脱上的吸附为吸热过程,解吸为放热过程;硼在针铁矿、水锰矿上的吸附为放热过程,解吸为吸热过程。随着温度的升高,硼与矿物的初始反应速率明显加快,而整体反应速率略有下降。

关键词 硼,温度,吸附 解吸,矿物,反应热中图分类号 S153

在高温、干燥的夏季, 土壤硼有效性降低, 导致植物缺硼^[1]。40 较之 25 时, 土壤对硼的吸附量下降, 但硼的解吸滞后系数却有所上升, 这可能是造成土壤夏季有效硼缺乏的原因之一^[2]。温度对土壤硼的吸附、解吸动力学的影响表明, 在 25 和 40 时, 土壤对硼的吸附或解吸均可以分别用抛物线扩散方程和一级动力学方程来描述^[3]。尽管硼在土壤中的吸附解吸平衡特性或动力学特性与土壤硼有效性关系在一定程度上可解释硼在土壤中的行为^[4,5], 但土壤粘粒矿物或氧化物在其中起何作用, 特别是在硼吸附 解吸的整个过程中, 这一作用对土壤硼滞后解吸现象的解释至关重要, 过去对此研究较少。本研究以天然钙蒙

脱、人工合成针铁矿和水锰矿为实验材料,深入研究其与硼反应的物理化学过程,并结合温度对此过程的不同影响,初步求出特定条件下,供试矿物与硼的吸附热和解吸热。

1 材料与方法

11 实验材料与处理

Ca 蒙脱由湖北省地质实验研究所提供,用常规方法去除有机质和游离铁、铝[6]。

^{*} 国家自然科学基金项目(批准号: 39670425)资助 通讯作者

针铁矿的合成^[7]: 将 50 g Fe(NO₃) $_3$ H₂O 溶于 825 ml 去离子水, 在剧烈搅拌下, 以每分钟 5 ml 的速度向溶液滴加 $_2$. 5 mol L⁻¹KOH, 直至悬液 pH 达到 11. 9, 盛于烧杯中, 在 60 的恒温箱中老化 48 小时, 并不时搅拌, 老化后用蒸馏水洗净。

水锰矿的合成^[8]: 取 277 g MnCl₂ $4H_2O$ 于 1 907 ml 蒸馏水中, 加入 893ml 36% 的 HAc, 另将 177 g $KMnO_4$ 于 2 800 ml 蒸馏水中, 边搅拌边将该溶液以 200ml min^{-1} 的速率加到上述 $MnCl_2$ 溶液中, 抽滤, 取 500ml 蒸馏水分数次洗涤沉淀。

将合成的氧化物、水合氧化物和处理后的 Ca-蒙脱在 40 下烘干, 研磨, 过 100 目筛备用。

12 吸附 解吸平衡实验

称 1.00 g 氧化物或 2.50 g Ca- 蒙脱若干份, 各加入 20 ml 硼溶液(硼酸溶液), 硼浓度分别为 2,4,6,8, 10,12 mg L^{-1} , 溶液介质为 0.01 mol L^{-1} NaCl, 三次重复。在 25 条件下振荡平衡 24 小时, 离心, 吸取 10 ml上清液备测; 在取上清液后的离心管中补加 10 ml 无硼的 0.01 mol L^{-1} NaCl 溶液, 重新悬浮内容物, 在 25 条件下再振荡 24 小时, 离心, 取上清液备测。对所得吸附、解吸平衡的上清液分别测硼。

13 动力学实验

动力学实验采用流动技术[5],该装置由超级恒温水浴,反应器,蠕动泵及部分收集器组成。

131 吸附动力学 一定量的氧化物或 Ca 蒙脱样品与石英砂混匀后, 填入反应器, 将反应器置于超级恒温水浴中, 当温度达到平衡时, 以蠕动泵抽吸硼反应液, 并控制其流速, 反应液为含 5 mg L^{-1} 硼的 0.01mol L^{-1} NaCl 的溶液。流出的反应液(流出液) 每 2 分钟收集一次, 测定收集液中硼浓度, 用下式计算吸附量:

$$X_{a} = V \quad (C_{0} - C)/W \tag{1}$$

(1) 式中 X_a 为硼吸附量 $(mg kg^{-1})$, V 为流 出液体积(ml), W 为反应矿物质量(g), C_0 为反应液硼的初始浓度 $(mg L^{-1})$, C 为流出液硼浓度 $(mg L^{-1})$ 。

1 3 2 解吸动力学 将电解质为 $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ 的 25ml 10 mg L^{-1} 硼溶液加入到 5.0 g 矿物样品中, 25 下振荡 24 小时, 离心, 收集上清液测硼; 用少许乙醇洗涤已吸附硼的矿物样品, 40 烘干, 研磨过 100 目筛, 进行矿物硼解吸动力学实验。解吸反应的流动相改为无硼的 $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ 溶液, 其他过程与吸附动力学实验一样。用下式计算解吸量:

$$X_{d} = V - C/W \tag{2}$$

(2)式中 X_d 为硼解吸量 $(mg kg^{-1})$, V为流出液体积(ml), W为供试矿物质量(g), C为流出液硼浓度 $(mg L^{-1})$ 。

14 硼的测定

甲亚胺分光光度法[9]。

矿物的最终处理、吸附 解吸、动力学等实验均在近中性条件下完成。

2 结果与讨论

2 1 温度对硼吸附 解吸平衡的影响

在硼吸附达到平衡后,通过稀释平衡浓度,再进行硼的解吸平衡,解吸等温曲线的绘制是对解吸平衡中硼的剩余吸附量和硼的解吸平衡浓度作图,用 Langmuir 方程对不同温度下硼在不同矿物上的吸附 解吸曲线进行拟合的结果见表 1。由表 1 可知,硼在 Ca-蒙脱,针铁矿,水锰矿上的吸附 解吸行为均可用 Langmuir 方程来描述。其中硼吸附量为吸附过程 Langmuir 方程中硼的最大吸附量,硼解吸量为吸附过程硼的最大吸附量与解吸过程硼的最大剩余吸附量之差。由于解吸过程是建立在吸附过程基础上的,只有了解硼解

吸量占硼吸附量的比例,才能比较温度对硼在供试矿物上滞后解吸的影响,为此,表1还列出了硼的解吸量与吸附量的比率,即硼的解吸率。

表 1 硼在矿物上吸附 解吸的 Langmuir 方程的参数

Table 1 Parameters of Langmuir equation fitted with boron adsorption-desorption data from experimental minerals

	温度 Temperature	回归系数 Regression coefficient		吸附量	解吸量	解吸率
矿物				Adsorbed	Desorbed	Desorption
Minerals		吸附	解吸	amount	amount	rat e
		Adsorption	Description	$(mg kg^{-1})$	$(mg kg^{-1})$	(%)
针铁矿	25	0. 951* *	0. 992* *	398. 41	115.12	28.89
	35	0. 978* *	0. 993* *	93.72	44.14	47.10
	45	0. 937* *	0. 952* *	73. 31	5.93	8.09
水锰矿	25	0. 907* *	0. 955* *	151.88	110.11	72.50
	35	0. 919* *	0. 990* *	93.37	55.65	59.60
	45	0. 996* *	0. 971* *	48. 31	11.23	23.25
Ca- 蒙脱	25	0. 994* *	0. 993* *	28. 33	13.33	47.05
	35	0. 988* *	0. 926* *	136. 99	71.11	51.91
	45	0. 979* *	0. 995* *	100. 91	65.61	65.02

^{* *} 为 99% 的显著水准

从表 1 可以看出, 在 25 、35 和 45 3 个温度点, 针铁矿、水锰矿对硼的吸附量随温度升高而下降, 在 25 向 35 的变化中(第一个 10), 硼吸附量下降幅度明显大于由 35 向 45 (第二个 10)的下降幅度, 充分说明这两种矿物对硼的吸附符合一般的吸附规律, 特别是针铁矿, 在第一个 10 ,硼吸附量为第二个 10 的 15 倍, 这一数据将可解释热带地区含大量针铁矿的土壤, 有效硼含量低的部分原因。从吸附量随温度的变化可以判断, 硼在这两种氧化物上的吸附过程表现为放热反应。温度对 Ca-蒙脱吸附硼的影响与对针铁矿和水锰矿的情形不同, 35 的吸附高于 25 和 45 ,但第一个 10 增加的幅度 (108. 66 mg kg $^{-1}$) 远远大于第二个 10 的下降的幅度(36. 08 mg kg $^{-1}$),这里面可能有硼吸附动力学效应或 Ca-蒙脱结构变化因素起作用, 然而, 从这一变化趋势可以判断, 硼在 Ca-蒙脱上的吸附过程为吸热反应。

由表 1 的数据还可看出, 温度由 25 上升到 45 时, 针铁矿对硼的最大吸附量下降了 5 倍, 而它们相应的最大解吸量却下降了 20 倍; 这时水锰矿对硼的最大吸附量减少了 3 倍, 而最大解吸量却减少了 10 倍。这种硼吸附与解吸随温度的升高而下降的不对称性表明, 硼在这两种矿物上的解吸滞后于吸附。温度对硼在 Cæ蒙脱上吸附、解吸的影响表现为, 温度由 25 上升为 45 , 其吸附量下降了 3. 56 倍, 而同时解吸量也下降了 4. 92 倍。这说明, 温度升高, 硼解吸率上升, 主要是由于在较高的温度下, Cæ蒙脱既能吸附较多的硼, 同时, 这些硼又易于解吸, 即硼在这种矿物上吸附 解吸的可逆性较大, 这可解释, 在以蒙脱石为主的石灰性土壤中, 硼吸附容量大且有效性高的部分原因。

2 2 温度对硼吸附、解吸动力学特性的影响

对不同温度下硼在供试矿物上吸附、解吸的动力学数据进行一级方程,指数方程, Elovich 方程, 权函数和抛物线扩散方程拟合,并以相关系数(r) 和标准差(SE) 作为衡量方程拟合度的标准。从总体上讲,对这三种矿物,权函数方程的拟合度最好,而指数方程效

果最差。为了了解硼在供试矿物上吸附、解吸的动力学的有关特性,我们对动力学数据 用权函数方程进一步处理,其过程如下:

权函数方程为:

$$X_t = A t^k \tag{3}$$

其导数为:

$$\frac{dx_t}{dt} = A k t^{k-1} \tag{4}$$

其中(3) 式为吸附量(解吸量) 与时间的关系, (4) 式反映的是吸附或解吸速率。式中A, k为方程有关的系数。A 可视为初始速率、在本研究中、A 值高、意味着硼吸附或解吸初始 速率高: 而 k 则反映了一定范围内动力学过程的一个平均速率 $^{(10)}$ 。 当 k>1 时, 则吸附或 解吸的速率随时间的延长而增大,并且, k 值越大, 反应进行的越快; 当 0 < k < 1 时, 吸附 或解吸的速率随时间的延长而下降, k 值越小则反应进行的越慢; 如果 k 趋近于 1, 则权 函数方程接近于零级方程, 这时, 吸附或解吸的速率约为一常数[11]。由表 2 可以看出. 随 温度升高、Ca 蒙脱吸附、解吸过程的 A 值都升高,而 b 值下降,其表现为:温度由 25 上 升到 45 , 吸附反应中的 A 值由 1.907 上升到 9.255, k 值由 1.104 下降到 0.874; 解吸反 应中, A 值由 0, 536 上升到 0, 729, k 值由 0, 964 下降到 0, 728。通过 A 值大小的比较可 知. 温度对 Ca 蒙脱吸附硼初始速率的影响远大于对硼解吸初始速率的影响,从 k 值的大 小可以看出, 温度对 Ca 蒙脱吸附硼或解吸硼过程平均速率的影响较小。这说明, 温度升 高, 硼在 Ca 蒙脱上的最初吸附速率随之提高, 而整体反应速率稳定中有所下降。 针铁矿 和水锰矿随温度的变化。从总体趋势上看、随温度升高、对硼吸附与解吸过程的 A 值都升 高, k 值则呈下降趋势。特别是针铁矿, 随温度升高, 硼与之的最初反应速率提高很快, 而 整体反应速率下降。表2 还表明,硼在针铁矿上吸附反应的 ½ 值发生 35 高于 25 45 或针铁矿和水锰矿 A 值为 35 低于 25 和 45 (水锰矿对硼的解吸例外)的现象。 这种现象是否预示着温度对这两种矿物表面特性的影响具有一定的特殊性?例如,温度 由低温(25)) 向较高温(35)变化时,氧化物的水合度可能降低,使硼与其更容易靠近反 应, 硼与氧化物之间的反应速率提高: 温度继续升高, 氧化物表面暴露的羟基脱水而导致 活性基团减少,与硼反应的速率又下降。这种氧化物表面性质的变化引起其与硼的吸附 反应速率发生变化的假设,还有待用实验作进一步论证。

表 2 温度对不同矿物硼吸附、解吸权函数动力学方程参数的影响

Table 2 Effect of temperature on parameters of power equation for boron adsorption desorption by minerals

过程 Processes	温度 Temperature -	Ca-	蒙脱	针钓	失矿	水锰	矿
		Ca-montmorillonite		Goethit e		Manganite	
		A	k	A	k	A	k
吸附	25	1. 907	1. 104	5.454	0. 614	1. 826	0. 725
	35	3. 575	1. 106	3.452	0. 756	1.368	0. 573
	45	9. 255	0.874	14. 978	0. 390	2. 125	0.550
解吸	25	0.536	0.964	3.966	0. 584	2. 726	0.382
	35	0.684	0.827	1.959	0. 564	3. 136	0.320
	45	0.729	0. 728	5.937	0. 529	4. 627	0. 287

2.3 硼的吸附热和解吸热

当反应过程达到平衡时,其平衡常数 K、反应温度 T 与反应热 H^0 之间存在如下的关系:

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{H^0}{kT^2} \tag{5}$$

在恒压条件下, 当反应为吸热过程时, $H^0 > 0$, 则 K 随温度升高而增大。相反, 若反应为放热过程, $H^0 < 0$, 则 K 随温度的升高而降低。在温度变化范围不大时, 可视 H^0 为常数, 这样, 对不同的温度 T_1, T_2 之间取定积分后得:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \tag{6}$$

53.95

46.30

(6) 式中的 K_1 、 K_2 分别为在温度 T_1 、 T_2 时反应的平衡常数, R 为气体常数。所以, 如果知道了 K_1 、 K_2 ,就可以由公式(6) 计算出反应过程的焓变(H^0)。对于吸附反应或解吸反应, H^0 则表示吸附热或解吸热。在计算中硼与矿物反应的平衡常数由 Langmuir 方程得到, 采用 25 和 45 的平衡常数值, 以(6) 式计算硼在供试矿物上的反应热如表 3 所示。

Table 3 Enthalpies for boron reaction with experimental minerals					
参数	Ce 蒙脱	针铁矿	水锰矿		
Parameters	Ca-montmorillonite	Goethit e	Manganite		
K ₂₅ (L mg ⁻¹)	11. 36	13. 99	44.19		
$K_{45}~({ m L~mg^{-1}})$	56. 35	0. 625	4.07		
$H^{0}(\mathrm{kJmol^{-1}})$	63. 08	- 122.45	- 93.91		
$K_{25} \ ({ m L \ mg^{-1}})$	3. 915	7. 97	67.43		
$K_{45}~({\rm L~mg^{-1}})$	1. 781	31. 35	218.4		
	参数 Parameters K ₂₅ (L mg ⁻¹) K ₄₅ (L mg ⁻¹) H ⁰ (kJ mol ⁻¹) K ₂₅ (L mg ⁻¹)	参数 Ca 蒙脱 Parameters Ca-montmorillonite K ₂₅ (L mg ⁻¹) 11. 36 K ₄₅ (L mg ⁻¹) 56. 35 H ⁰ (kJ mol ⁻¹) 63. 08 K ₂₅ (L mg ⁻¹) 3. 915	参数 Ca 蒙脱 针铁矿 Parameters Ca-montmorillonite Goethite K ₂₅ (L mg ⁻¹) 11.36 13.99 K ₄₅ (L mg ⁻¹) 56.35 0.625 H ⁰ (kJ mol ⁻¹) 63.08 - 122.45 K ₂₅ (L mg ⁻¹) 3.915 7.97		

-31.02

 $H^{0}(kJ mol^{-1})$

表 3 硼在供试矿物上的反应热

由表 3 可以看出, C_{a} 蒙脱与硼吸附反应的反应热(吸附热) 等于 $63.08~kJ~mol^{-1}$, 这一过程为吸热过程, 而其对硼的解吸反应的反应热(解吸热) 等于 $-31.02~kJ~mol^{-1}$, 即解吸反应为放热反应。根据反应热这一状态函数变化所对应的物质量变化的关系可知, C_{a} 蒙脱对硼的吸附量随温度升高而增加, 对硼的解吸量随温度升高而下降, 这一推论从表 1 中 C_{a} 蒙脱对硼的解吸率上得到证明。针铁矿和水锰矿对硼吸附热分别为 $-122.45~和-93.91kJ~mol^{-1}$, 说明这两种矿物对硼的吸附反应为放热反应, 因而, 随温度的升高, 硼吸附量减少。与此对应, 针铁矿和水锰矿对硼解吸热分别为 $53.95~146.30~kJ~mol^{-1}$, 即这时硼在其上的解吸反应为吸热反应, 表 1 中这两种矿物对硼的解吸量随温度变化很难对此直接加以证明, 因为解吸量是建立在吸附量基础上的, 但与 C_{a} 蒙脱类似, 这两种矿物硼的解吸率却反映了这一物质状态的变化情况。因此, 单从最大解吸量上来判断反应的机制是不全面的。过去的研究结果表明, 华中地区的主要土壤对硼的吸附热在 -15 $-23kJ~mol^{-1}$ 范围, 都为放热反应, 这一状态函数值处在化学吸附的下限 [2] 。本实验中, 供试矿物对硼的吸附热比土壤高几倍以上, 说明这些吸附更是化学吸附, 只是有的矿物对硼

的吸附为放热反应,有的为吸热反应,可见,土壤对硼的吸附是多种矿物综合反应的结果,因此,土壤对硼的吸附热比单纯矿物明显要低是不难理解的。

2 4 Ca-蒙脱对硼吸附的特征

表 3 数据说明, Ca- 蒙脱吸附硼是一种吸热反应, 与供试的氧化物吸附硼的热效应相反。这一现象可以用这些矿物的结构特点和受外界条件影响时的变化趋势加以讨论。蒙脱石是一种具有较高内表面的粘土矿物, 其对硼的吸附与矿物表面所处状态有关。一般情况下, 蒙脱石的比表面约为 $810 \text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, 其中外比表面约 $15 \sim 100 \text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, 而针铁矿为 $41.4 \text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, 且全是外表面 12 。水锰矿的表面特征基本上与针铁矿类似。蒙脱石外表面上的硅氧烷基是一个非极性的疏水表面, 对硼的吸附非常微弱, 但这一矿物颗粒, 其晶层破损处外露有硅烷醇基(Si-OH), 和铝醇基(Al-OH), 是水合氧化物型表面, 它在决定矿物的表面特性及其功能上具有特别的意义。

为了进一步说明 C_{4} 蒙脱的结构特点,有人将 C_{4} 蒙脱和 N_{4} 蒙脱分别分散在阳离子相同的氯化物溶液中,而后加 H 质离子交换树脂,使其发生 C_{4} H 和 N_{4} H 的离子交换反应。实验表明, C_{4} H 交换的半衰期为 $50\sim 135$ min, N_{4} H 交换的为 $1.3\sim 3.5$ min, 相差 $37\sim 40$ 倍。其原因是 C_{4} 蒙脱在悬浮液中以稳定的 $5\sim 20$ 片相平行的叠胶存在,而 N_{4} 蒙脱则分散成单片,从而导致表面积在数量上和性质上巨大差异[13]。在 C_{4} 蒙脱的粘粒片层发生破损时,其平行叠胶会破碎为更小的叠胶,甚至成为单片。在本文实验结果中, C_{4} 蒙脱具有既能吸附较多的硼,同时,这些硼又易于解吸的特点,这与有关报道相一致[14]。另外,粘粒的破损边缘存在一种负电场,它可以阻止阴离子向颗粒表面接近[15]。然而, C_{4} 蒙脱和 N_{4} 蒙脱相比,硼在 C_{4} 蒙脱的吸附量明显高于 N_{4} 蒙脱,即负电场对单片蒙脱(N_{4} 蒙脱)的影响大于对平行叠胶蒙脱(C_{4} 蒙脱)的影响。在 $25\sim 10$ 下用超声波使 C_{4} 蒙脱颗粒变小,随着叠胶层的破损, C_{4} 蒙脱对硼的吸附量增强,这说明负电场的加强与蒙脱石比表面的增加相比,比表面的增加更有利于硼在 C_{4} 蒙脱上的吸附[16]。

与上述讨论类似, 当外界温度较低时, Ca-蒙脱的平行叠胶比较稳定, 其内表面不易表现出应有的活性。当外界温度上升时, 平行叠胶部分崩解, 其内表面中隐藏的活性羟基外露的机会增加, 当外界硼的羟基接近矿物表面时, 羟基之间发生配位体交换而产生专性吸附。温度的上升也导致矿物吸附的硼解吸加强, 表现为矿物对硼吸附量的下降。但在室温范围内, 温度上升, 外界热能引起蒙脱石叠胶崩解, 这一效应导致蒙脱石对硼吸附的加强, 从表观上抵消了大部分的硼解吸作用。因此, 温度从 25 向 45 变化时, 硼在蒙脱石上的吸附量呈增加趋势。尽管硼配位吸附本身是释放能量的, 但矿物的平行叠胶崩解要吸收更多的能量, 故 Ca-蒙脱石对硼的吸附表现出一种吸热反应, 这也是 Ca-蒙脱在吸附硼时与以外表面为主的铁、锰氧化物的主要区别。

3 结 论

- 1 温度升高, Ca-蒙脱上硼最大的吸附量和解吸量都升高; 水锰矿和针铁矿上硼最大的吸附量和解吸量都下降。
 - 2 温度上升, Ca 蒙脱、针铁矿和水锰矿对硼的吸附或解吸的最初速率增大, 但整体

速率却有不同程度的降低。

3 硼在 Car 蒙脱上的吸附反应为吸热过程, 而在针铁矿和水锰矿上的吸附反应均为放热过程, 硼在这 3 种矿物上的解吸反应的热效应则与各自的吸附反应相反。

参考文献

- 1 Fleming G A. Essential micronutrients: Boron and molybdenum. In: Davies B E. ed. Applied Soil Trace Elements. John Wiley & Sons, New York, 1980. 155~ 197
- 2 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
- 3 Zhu Duanwei, Shi Lei, Liu Wuding. Temperature effect on boron adsorption-desorption kinetics in soils. Pedosphere, 1999, 9 (3): 243~250
- 4 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
- 5 Zhu Duanwei, Pi Meimei, Liu Wuding. Relationship between soil boron adsorption kinetics and rape plant boron response. Pedosphere, 1997, 7(3): 269~274
- 6 熊毅等编著. 土壤胶体: 第二册, 土壤胶体研究法. 北京: 科学出版社, 1985
- 7 Alkinson R J, Posner A M, Quirk J P. Adsorption of potential-determining ions at the ferric oxide aqueous electrolyte interface.
 J. Phys. Chem., 1967, 71, 550~558
- Paridu K M. Studies on MnO₂ . Chemical composition microstructure and electrochemical characteristics of some synthetic MnO₂ of various crystalline modifications. Electrochem. Acta., 1981, 26(3): 435~ 443
- 9 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, (6): 37~41
- 10 Sharma H C, Pasricha N S, Bajwa M S. Comparision of mathematical models to describe boron desorption from salt-affected soils. Soil Sci., 1989, 147(2): 79~ 84
- Allen E R, Hossner L R, Ming D W, et al. Release rates of phosphorus, ammonium, and potassium in clinoptilolite-phosphate rock systems. Soil Sci. Soc. Am. J., 1996, 60: 1467~ 1472
- 12 Greenland D.J., Lal R. Soil Conservation and Management in the Humid Tropics. Chichester, UK, 1975. 234
- 13 Banin A. Tactiod formation on montmorillonite: effect on ion exchange kinetics. Science, 1967, 155: 71~72
- 14 Keren R, Gast R G. Effects of wetting and drying and of exchangeable cations on boron adsorption and release by montmorillonite. Soil Sci. Soc. Am. J., 1981, 45: 478~ 482
- 15 Keren R, O Connor G A. Effect of exchangeable ions and ionic strength on boron adsorption by montmorillonite and illite. Clays Clay Miner., 1982, 30: 341~246
- 16 Keren R, Talpaz H. Boron adsorption by montmorillonite as affected by particle size. Soil Sci. Soc. Am. J., 1984, 48: 555~559

EFFECTS OF TEMPERATURE ON CHARACTERISTICS OF BORON ADSORPTION-DESORPTION BY MINERALS

Cheng Dong-sheng Zhu Duan-wei Liu Wu-ding

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

Summary

Effects of temperature on characteristics of boron adsorption-desorption by Ca-montmorillonite, goethite and manganite were studied. The results showed that boron adsorption by Ca-montmorillonite increased with increasing temperature, whereas boron adsorption by goethite and manganite decreased as temperature rose. Boron adsorption-desorption by Ca-montmorillonite was less hysteretic as compared to goethite and manganite in terms of boron desorption rates at different temperatures. At constant temperature, boron adsorption heat for Ca-montmorillonite, goethite and manganite were 63.08, – 122.45 and – 93.91 kJ mol⁻¹, respective desorption heat were – 31.02, 53.95 and 46.30 kJ mol⁻¹. The process of boron adsorption by Ca-montmorillonite was endothermic. By contrast, the process for goethite and manganite were exothermic. As temperature rose, boron reacted faster with minerals initially. However, the reaction rate as a whole slightly decreased.

Key words Boron, Temperature, Adsorption desorption, Mineral, Reaction enthalpy