

Öntés- és meszes talajok és agyagásványok bórmegkötése

EL-DAMATY, A. H., METWALLY, A. I. és YOUSRY, M.

Ain Shams Egyetem, Mezőgazdasági Kar, Kairó, E. A. K.

A bór megoszlása a talaj és a talajoldat között különösen fontos abban a szűk tartományban, amelynek alsó értékénél még hiánytünetek, a felsőnél pedig már toxikus hatás jelentkezik a növényekben (BERGER [1], PHILIPSON [15]). A talaj bórmegkötésére a következő talajtulajdonságok hatnak: az uralgó agyagásvány típusa (HATCHER és BOWER [5], BIGGAR és FIREMAN [2]), a humusz (PARKS és WHITE [14]), és a pH (METWALLY [10, 11] és OKAZAKI és CHAO [12]). PARKS és WHITE [14] szerint fontos a kicserélhető ionok milyensége, OLSON és BERGER [13] ellenben azt mutatta ki, hogy nem feltétlenül a meszezéssel bevitt Ca-ionok jelenléte okozza a nagyobb bórmegkötődést, hanem a pH megnövekedése, amit természetesen NaOH-dal éppúgy el lehet érni. OKAZAKI és CHAO [12] is arról számoltak be, hogy a talajok bórmegkötő képessége a pH növelésével nőtt. EATON és WILCOX [4], HATCHER és BOWER [5], WEAR és PATTERSON [19] megfigyelték, hogy a nehéz mechanikai összetételű talajok bórmegkötő képessége rendszerint nagyobb, mint a könnyű mechanikai összetételűeké. Ez a tanulmány a pH, a bórkoncentráció, a felület nagysága, és a kicserélhető Ca és Na hatását vizsgálja néhány öntés és meszes talaj, illetve agyagásvány bórmegkötésére.

Anyagok és módszer

Hat talajmintát gyűjtöttünk be Egyiptom különböző helyeiről. A három meszes talaj (1., 2., 3.) 22–68% CaCO_3 -ot tartalmazott. A másik három talaj (4., 5., 6.) öntéstalaj volt és mechanikai összetételükben különböztek egymástól. Az 1. táblázat néhány talajtulajdonságot mutat be, többek között az öntéstalajok, valamint a meszes talajok mechanikai összetételét a CaCO_3 elbontása előtt és után. Tiszta agyagásványokat használtunk fel, kaolinitet (Apolda Chem. Comp. DDR), bentonitot és vermikulitot (El-Nasr Phosphate Comp. A.R.E.). A szabad vas-oxidokat az agyagásványokból a JACKSON [8] féle citrát-bikarbonát-ditionit-os módszerrel távolítottuk el. A vas-oxidok eltávolítása után a JACKSON [8] által javasolt módszert használtuk fel az amorf kovásv és alumínium-oxid eltávolítására. Az öntéstalajok mintáit és az agyagásványokat Ca-os és Na-os telítés után vizsgáltuk.

5 g meszes talajt, illetve 5 g Ca- és Na-telített öntéstalajt, valamint az agyagásványokból 0,5 g-ot egy éjszakán keresztül állni hagytunk 25 ml bórsavban, polietilén centrifugacsőben. A bór koncentrációja 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 40 és 100 ppm között változott. A szuszpenziókat ezután az egyensúlyi

1. táblázat

A bórmegekötés vizsgálatára felhasznált talajok néhány jellemző tulajdonsága

(1) Minta száma és a mintavétel helye	(2) Mechanikai összetétel, %				CaCO ₃ %	(3) Szerves anyag %	pH	(4) Összes bór %
	Durva homok	Finom homok	Iszap	Agyag				
1. Ras-Elhekma	*1,0	12,8	10,0	8,5	68,5	0,54	8,6	0,20
	59,9	21,2	10,0	9,0	—			
2. Dabaa	*2,6	35,8	11,0	6,0	44,3	0,74	8,6	0,16
	42,7	34,1	13,0	12,0	—			
3. Mersa-Matrouh	*0,9	58,3	6,0	10,5	22,6	0,41	8,6	0,52
	6,4	71,4	7,0	14,5	—			
4. South-Tahrir	68,1	10,6	10,0	10,5	0,8	0,87	8,6	0,14
5. Nile Mud	7,0	62,9	11,0	17,5	1,3	0,60	8,0	0,14
6. Gemeza	2,9	21,7	27,0	48,0	2,8	1,74	8,2	0,18

* A CaCO₃ elbontása után.

állapot elérése céljából 3 órán keresztül rázattuk, majd centrifugáltuk őket és a felülszorból meghatároztuk a bórt. A megkötött bór mennyiségét az egyensúly előtti és utáni bórkoncentrációból határoztuk meg.

A bór deszorpciója öntés és meszes talajból

1 : 5 arányú (5 g talaj 25 ml 40 ppm B tartalmú bórsavban) talajszuszpenziót készítettünk az 1., 2., 3. meszes- és a 6. öntéstalajt felhasználva. Éjszakára állni hagytuk, majd 3 órán keresztül rázattuk, centrifugáltuk és etanollal mostuk a talajokat. Ezután újra szuszpendáltuk 25 ml vízben, ismét centrifugáltuk, majd addig ismételtük a vizes kioldásokat, míg állandó bórkoncentrációt nem sikerült elérni a mosófolyadékban.

Felület meghatározás

A 68% CaCO₃ tartalmú talajt golyósmalomban 48 órán keresztül őröltük és közben 6 óránként megmintáztuk az adszorpciós felület és a bórmegekötő képesség meghatározása céljából. A felület meghatározás két módszerrel történt, az o-fenantrolin (LAWRIE [9]) és a levegő átérésztéses (RIGDEN [16]) módszerrel. A bór adszorpciós képességet 5 g minta és 25 ml 20 ppm B-koncentrációjú bórsav egyensúlyi állapotából határoztuk meg.

Eredmények és értékelésük

A 2. táblázatban láthatók a Ca-telített öntéstalajok és a meszes talajok bórmegekötésének eredményei, 2–100 ppm kiindulási bórkoncentráció esetén. Az öntéstalajok bórmegekötő képessége az agyagtartalommal nőtt. A 4. talaj

2. táblázat

A meszes és a Ca-telített öntéstalaj bórmegekötése különböző bórkoncentrációnál (megkötött B $\mu\text{g/g}$ talaj)

(1) Minta száma	(2) Kiindulási bórkoncentráció, ppm B								
	2	4	6	8	10	15	20	40	100
1.	1,0	4,1	8,1	11,9	15,8	21,2	27,1	50,8	83,2
2.	1,0	4,0	9,3	11,4	15,8	20,7	29,0	52,7	89,8
3.	1,0	3,9	8,7	11,6	15,1	20,6	26,0	47,1	77,8
4.	1,0	4,6	9,2	11,5	15,2	20,6	24,8	48,3	81,0
5.	3,3	7,9	12,3	14,4	16,7	20,6	26,8	55,0	92,7
6.	3,9	9,0	14,4	17,5	19,5	27,1	38,4	70,7	119,3

10,5% agyartartalmú volt, és kevesebb bórt kötött meg minden bórkoncentrációnál, mint az 5. talaj, amelyik 17,5% agyagot tartalmazott. A 48% agyagtartalmú 6. talaj kötötte meg a legtöbb bórt az összes talaj közül. A három említett talaj bórmegekötése közötti különbségek nagyobb bórkoncentrációnál nagyobbak voltak. Hasonló megfigyeléseket tett EATON [3], HATCHER és BOWER [5], WEAR és PATTERSON [19] és METWALLY [10], szerintük a nehéz mechanikai összetételű talajoknak nagyobb a bórmegekötő képessége nagyobb fajlagos felületük következtében. Az itt bemutatott öntéstalajok bórmegekötő képessége között sokkal kisebb a különbség, mint ami a mechanikai elemzésből kalkulált felületük között van.

METWALLY [10] kimutatta, hogy a szabad vas-, alumínium- és szilícium-oxid tartalom nagyon jelentős szerepet játszik a bórmegekötésben és ezek az amorf oxidok az agyagtartalommal vannak szoros kapcsolatban. Az egyes talajok bórmegekötésében mutatkozó különbségeket a szabad vas-, alumínium- és szilícium-oxid tartalomban meglévő különbségekkel magyarázhatjuk egy meghatározott pH esetén. A meszes talajok bórmegekötő képessége között csupán kis különbségek voltak. A 2. talaj, amelyik 22,6% CaCO_3 -ot tartalmazott, több bórt kötött meg, mint az 1. talaj, amely viszont 68,5% CaCO_3 -ot tartalmazott. Ez a nem várt különbség nyilván abból adódott, hogy a 2. talaj 6,0% CaCO_3 -ot tartalmazott az agyagfrakcióban, míg az 1. talaj csupán 0,5%-ot. A 3. talaj azonban annak ellenére, hogy az agyagfrakcióban 4% CaCO_3 -ot tartalmazott, kevesebb bórt kötött meg, mint az 1. és 2. talaj. Mindhárom talajnak közel azonos mennyisége — 16,5–18,5% — volt az iszap + agyag frakcióban a CaCO_3 elbontása után (1. táblázat). Megállapíthatjuk tehát, hogy a három meszes talaj közel azonosan kötötte meg a bórt az összes vizsgált bórkoncentráció esetén. A nagyon meszes talajok bórmegekötő képességét feltételezhetően inkább a CaCO_3 eloszlása, mint mennyisége befolyásolja. A fentiekből az következik, hogy a bór megekötése a borát ionoknak a CaCO_3 felületén létrejövő adszorpciója útján történik. A CaCO_3 felületén történő fizikai adszorpció vizsgálatára az 1. számú, 68,5% CaCO_3 -ot tartalmazó talajmintát használtuk. A talaj CaCO_3 tartalmának nagy része a durva homok frakcióban volt. A talajmintát golyósmalomban 48 órán keresztül óröltük és 6 órán

3. táblázat

Az erősen meszes talajok bórmegekötésének változása a fajlagos felület változásával

(1) Az örlés időtartama, óra	Bórkoncentráció, ppm	(3) Adszorbeálódott bór $\mu\text{g/g}$	(4) Fajlagos felület m^2/g	
			(5) Orto-fenantrolin módszer	(6) Rigden készülék- kel
0	20	27,0	9,60	10,54
6	20	30,0	16,59	16,48
12	20	31,0	19,58	27,99
18	20	32,4	23,94	29,03
24	20	38,2	27,88	41,78
30	20	39,4	29,50	44,26
36	20	42,0	31,55	45,52
42	20	46,4	34,53	52,77
48	20	49,1	36,45	55,29

ként mintát vettünk, hogy különböző szemcseméretű CaCO_3 -ot hozunk létre. A 3. táblázat az örlés folyamán létrejött növekvő felület hatását mutatja az 1. meszes talaj bórmegekötő képességére.

Az eredményekből nyilvánvaló, hogy az örlés során megnövekedett felülettel együtt a talaj bórmegekötő képessége is megnőtt. A felület meghatározására szolgáló két módszer segítségével magyarázatot kaphatunk arra, hogy a bórmegekötés növekedése és a felület növekedése miért nem egyenlő mértékű. Amikor ugyanis az o-fenantrolin módszerrel határoztuk meg a felületet, akkor a bórmegekötés megkétszereződésével egyidejűleg a felület négyszeresére nőtt, ellenben ha a levegő-áteresztés módszerével mértük meg a felületet, akkor a felület az ötszörösére nőtt. A bórmegekötés és a fajlagos felület növekedésének aránya nem 1, nyilván azért, mert az iszap és agyag frakció — melyeknek nagy az adszorpciós képességük — nem változtak lényegesen az örlés alatt. Az örlés elsősorban a durva és finom homok frakciót változtatta meg, ahol a CaCO_3 főleg előfordult. Természetesen ezekből az eredményekből nem az következik, hogy a CaCO_3 felületén történő bóradszorpció az egyetlen folyamat, ami végbemegy a bór talajban történő megkötések.

A 4. táblázat összehasonlítást ad az öntés- és meszes talajok bórmegekötéséről. A táblázatban megtalálható a maximális adszorpciós képesség (b), és a kötődési energia (k) is, amelyeket az adszorpciós izotermából számítottunk ki. A Ca-telített öntéstalajok — majdnem azonos egyensúlyi bórkoncentrációnál — több bórt kötöttek meg, mint a meszes talajok. Figyelembe véve, hogy a Ca-telített öntéstalajoknak kisebb (pH 6,5 körüli) a pH-juk, mint a meszes talajoknak, azt várnánk, hogy a meszes talajokéval megegyező pH esetén ennél sokkal több bórt kötnek meg. A Na-telített talajok bórmegekötésénél — amelyek pH-ja hozzávetőlegesen megegyezik a meszes talajok pH-jával — tapasztalhatjuk is a növekedést. A 4. és 5. talajnak a meszes talajokéhoz hasonló a mechanikai összetétele, de ennek ellenére sokkal több bórt kötnek meg. Ezt nyilván az okozza, hogy az előbbi talajok évente Nilus iszappal gazdagodnak és ennek következtében amorf oxidtartalmuk is nagyobb.

4. táblázat

Az öntés- és meszes talajok bórmegekötő képességének összehasonlítása

(1) Minta száma	pH	(2) Egyensúlyi bór- koncentráció, ppm	(3) Megkötött bór μg/g	(4) Langmuir állandók	
				b μg/g	k ml/μg
1.	8,6	3,18	4,1	138,0	0,017
2.	8,6	3,20	4,0	173,6	0,013
3.	8,6	3,22	3,9	159,0	0,014
4.*	6,2	3,08	4,6	141,0	0,016
5.*	6,2	3,54	12,3	150,0	0,018
6.*	6,6	3,12	14,4	187,5	0,021
4.**	8,1	3,14	14,3	—	—
5.**	8,2	3,12	14,4	—	—
6.**	8,4	3,50	22,9	—	—

* Ca-telített. ** Na-telített.

A Langmuir adszorpciós egyenlet megfelelően írta le a Ca-telített öntés- és a meszes talajok bóradszorpcióját a 2–100 ppm B-koncentrációjú oldatokból. Az egyenlet a következőképpen írható lineáris formában:

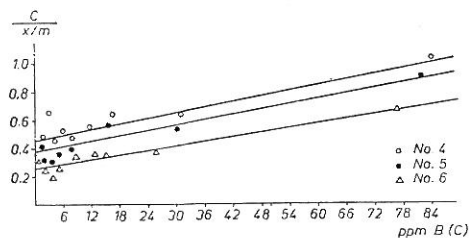
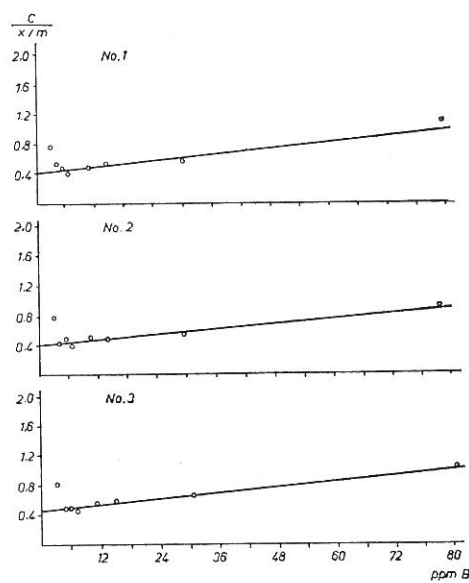
$$C(x)m = 1/kb + C/b$$

ahol: C = egyensúlyi bórkoncentráció, ppm B

x/m = a megkötött bór mennyisége μg B/g talaj

b = 1/mereedség = maximális adszorpciós képesség

k = mereedség/tengely metszés = megkötési energia.



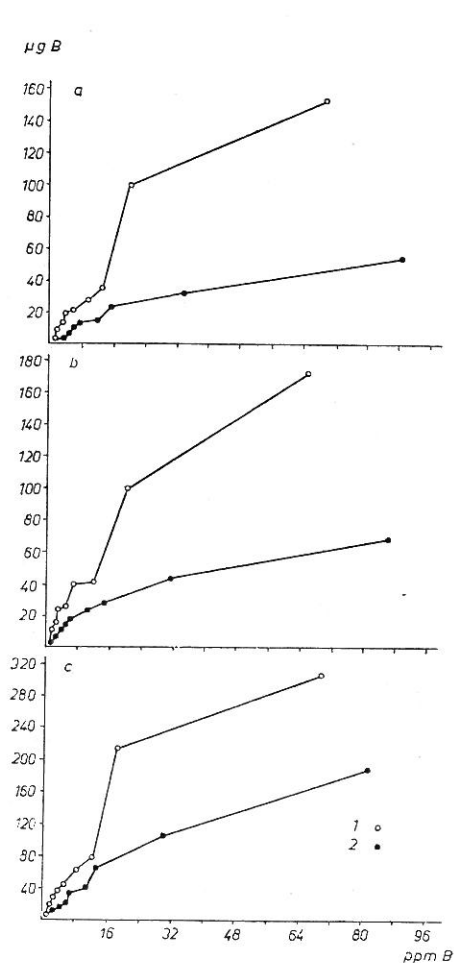
1. ábra

Öntéstalajok bórmegekötésének ábrázolása a Langmuir adszorpciós izotermával. Vízszintes tengely: egyensúlyi bórkoncentráció, ppm. No. 4-6: talajminták

2. ábra

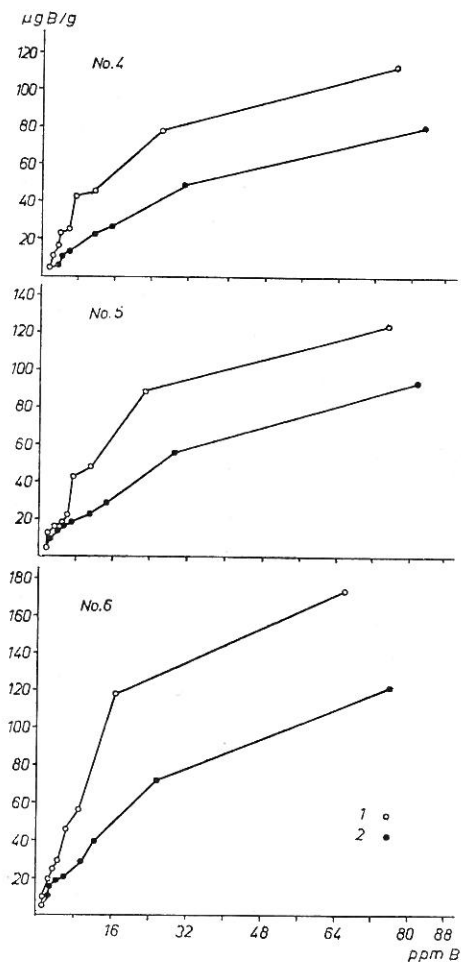
Meszes talajok bórmegekötésének ábrázolása a Langmuir adszorpciós izotermával. Vízszintes tengely: egyensúlyi bórkoncentráció, ppm. No. 1-3: talajminták

A b és k értékeket az izotermából kaptuk meg, ahol a $C(x)m$ volt ábrázolva a C függvényében. Az öntéstalajok adszorpciós izotermái az 1. ábrán, a meszes talajoké a 2. ábrán láthatók. A 4. táblázatból kitűnik, hogy a k értékek az öntéstalajok esetében általában nagyobbak voltak, mint a meszes talajoknál. A b értékek szintén az öntéstalajoknál voltak nagyobbak, ezzel bizonyítva, hogy a bór erősebben kötődött az öntéstalajokhoz. OKAZAKI és CHAO [12] azt állapította meg, hogy a talajok bóradszorpciója leírható a Langmuir egyenlettel 0 és 50 ppm B-concentrációk között. BIGGER és FIREMAN



3. ábra

A bórkoncentráció hatása Ca- és Na-telített agyagásványok bórmegkötésére. Vízszintes tengely: egyensúlyi B-koncentráció, ppm. Függőleges tengely: megkötött B, $\mu\text{g/g}$. 1. Na-telített. 2. Ca-telített. a) Kaolinit, b) Vermikulit, c) Bentonit



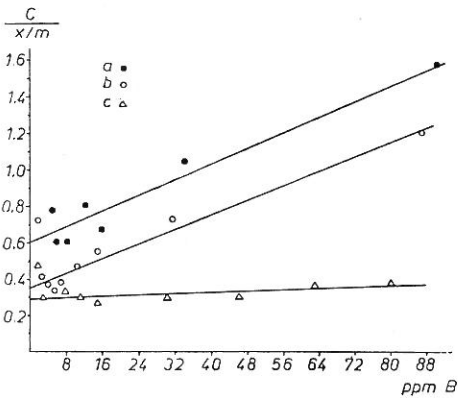
4. ábra

A bórkoncentráció hatása Ca- és Na-telített öntéstalajok bórmegkötésére. Vízszintes tengely: egyensúlyi B-koncentráció, ppm. Függőleges tengely: megkötött B, $\mu\text{g/g}$. 1. Na-telített. 2. Ca-telített. No. 4-6: talajminták

5. táblázat

A meszes és öntéstalajok által megkötött bór deszorbeiója egymást követő vizes kivonásokkal

(1) Minta száma	(2) Megkötött bór µg/g	(3) Az egyes vizes kivonatok- ban deszorbeálódott bór mennyisége µg/g								(4) Összes de- szorbeált bór µg/g	(5) Megkötve maradt bór µg/g	
		1	2	3	4	5	6	7	8			
1.	52,3	33,6	6,9	2,5	1,5	1,1	0,8	0,3	0,4	0,2	47,3	5,0
2.	46,4	29,8	7,1	2,3	1,2	0,6	0,5	0,4	0,1	0,1	42,1	4,3
3.	48,4	32,1	7,0	2,2	1,4	0,8	0,6	0,4	0,1	0,1	44,8	3,6
6.	70,2	24,4	14,5	9,2	3,1	2,0	1,4	1,4	0,6	0,6	57,1	13,1



5. ábra

Ca-telített agyagásványok bór megkötésének ábrázolása Langmuir adszorpciós izotermával. a) Kaolinit, b) Vermikulit, c) Bentonit. Vízszintes tengely: egyensúlyi B-koncentráció, ppm. a) Kaolinit, b) Vermikulit, c) Bentonit

[2], HATCHER és BOWER [5], szintén a bóradszorpció Langmuir egyenlettel történő leírásának érvényességére közölt B-koncentráció határokat.

Annak bizonyítására, hogy az öntéstalajokon a bór erősebben kötődik meg, mint a meszes talajokon, a három meszes talajt és a 6. számú öntéstalajt az egyensúlyi állapot kialakulásáig rázattuk 40 ppm B-koncentrációjú oldattal, majd centrifugáltuk és a felülúszót elöntöttük. A mintákat ezután alkohollal mostuk a bór felesleg eltávolítása céljából, majd 9-szer egymás után aliquot mennyiségű desztillált vízzel mostuk, centrifugáltuk és a felülúszókból meghatároztuk a bórt. A nyert adatokat az 5. táblázatban tüntettük fel. Az eredmények azt mutatják, hogy a meszes talaj által megkötött bór könnyebben deszorbeálódott és így

már az első deszt. vizes extratumban visszanyertük az adszorbeálódott bór 65%-át. A bór nagyon gyorsan csökkent az egymást követő kivonatokban, jelezve, hogy ezekben a talajokban a bór főleg fizikailag adszorbeálódott a CaCO₃ felületén. Az öntéstalajok bóradszorpciójának a képe különbözik az előzőtől. A bórsav molekulák erősebb kötődése az öntéstalajokhoz abban is megmutatkozott, hogy a megkötött bórnak csak alig 35%-a deszorbeálódott az első frakcióban. Ennek az okát elsősorban a nagyobb agyagtartalomban és az egyéb amorf anyagok nagyobb mennyiségében kell keresni.

A három öntéstalaj és az agyagásványok bór megkötését összevetettük Ca- és Na-telített állapotban. A g anyagoként megkötött bór mennyiségét az egyensúlyi koncentráció függvényében ábrázoltuk a 3. ábrán. Jól látható, hogy a Na-telített minták több bórt kötöttek meg, mint a Ca-telítettek valamennyi vizsgált koncentráció esetében. Ez nyilván a Na-telített minták na-

gyobb pH-ja következtében van így. A talajok, agyagásványok, vas- és alumínium-hidroxid szuszpenziók bórmegekötése szintén nőtt a pH növelésével (HINGSTON [6], SIMS és BINGHAM [17, 18], METWALLY [10]). A szilikagél bórmegekötése rendkívül megnövekedett, amikor a pH 8,0-ról 9,0-re változott. A növekvő pH hatását a bórmegekötésre különböző polibór-molekulák kialakulásával magyarázták, mivel a közeg pH-jának és bórkoncentrációjának függvényében különböző módosulatok kerülnek túlsúlyba. INGRİ et al. [7] kimutatták, hogy kis bórkoncentráció esetén lényegében csak $B(OH)_3$ és $B(OH)_4$ formák fordulnak elő.

Természetesen a borátionok bórsavhoz viszonyított aránya pH 7,0 felett növekedni fog, ezért savas közegben a bórmegekötés elsősorban a molekuláris bórsav adszorpciójával, semleges pH fölött pedig inkább anion adszorpcióval történik. METWALLY [10] azt találta, hogy Na-telített agyagok és talajok sokkal több bórt kötöttek meg mint a Ca-telített rendszerek, ugyanannál a pH-nál. A Na diszpergáló képessége nagyobb pH értéknél növeli az agyagásványok, különösképpen a tágulni képes agyagásványok felületét. Úgy tűnik, ez a folyamat is hozzájárul nagyobb pH esetén a bórmegekötés növekedéséhez. A fenti ábrák értékelése azt mutatja, hogy kis egyensúlyi bórkoncentráció esetén a Na-telített agyagok alig kötnek meg több bórt, mint a Ca-telítettek. 12 ppm-nél nagyobb bórkoncentráció esetében azonban a Na-telített kaolinit, vermikulit és bentonit bórmegekötése ugrásszerűen megnő és ezáltal a Na-, ill. Ca-telített agyagásványokon megkötött bórmenyiségek között jelentős különbségek lesznek. E pontnál a Na-telített agyagok bórmegekötése eltér a Langmuir adszorpciós izotermától. Ezek az eredmények azt mutatják, hogy a Na-telítéssel létrejövő nagyobb pH értékek és az ugyanakkor alkalmazott nagy bórkoncentráció poliborát-ionok képződéséhez vezethet az agyagok és a talajok aktív felületén. A vizsgált öntéstalajok nagyon hasonló adszorpciós-izotermákat mutattak (4. ábra), de az eltérés a Langmuir izotermától csak 16 ppm egyensúlyi bórkoncentrációnál jelentkezett. A Langmuir adszorpciós egyenletet jónak találtuk a Ca-telített agyagok bórmegekötésének a leírására a vizsgált bórkoncentráció tartományban. Az 5. ábra azt az egyenest mutatja, amit akkor kaptunk, amikor a Langmuir egyenletet az alábbi lineáris formájában ábráztuk:

$$C(x)m = 1/kb + C/b$$

A maximális adszorpciós képességet kiszámítottuk a Langmuir izotermából és 84,0, 96,0 és 1028,6 $\mu\text{g/g}$ -ot kaptunk a kaolinit, vermikulit és a bentonit esetén, míg a kötődési energia (k) 0,0198, 0,0298 és 0,0034 volt a fenti agyagásványok esetében.

A Na-telített agyagoknál a bórmegekötés nem követte a Langmuir adszorpciós egyenletet és jelentős eltérést tapasztaltunk a lineáristól.

Ö s s z e f o g l a l á s

Az öntéstalajok bórmegekötése általában nagyobb volt, mint a meszes talajoké. Az előbbi talajok esetében a nehéz mechanikai összetételűek több bórt kötöttek meg mint a könnyű mechanikai összetételűek. A tanulmányozott talajok bórmegekötése és az aktív felület, valamint az agyagásványokhoz kapcsolódó amorf oxidtartalom között szoros kapcsolatot találtunk. A növekvő

pH-val nőtt a megkötött bór mennyisége is. A Ca-telített öntéstalajok és a meszes talajok bóradszorpciójának leírására, széles bórkoncentráció tartományban megfelelőnek mutatkozott a Langmuir adszorpciós izoterma. Az agyagásványok közül a bentonit kötötte meg a legtöbb bórt, míg a kaolinit a legkevesebbet; úgy tűnt, hogy a megkötődés arányos volt a felülettel. A Na-os telítés nagymértékben növelte a bór megkötést az adszorpciós felületen, valószínűleg a felület megnövelése, nagyobb pH-nál és bórkoncentrációnál pedig nyilván poliborátionok képződése következtében. A bór adszorpciója Ca-telített agyagásványokon széles bórkoncentráció tartományban követte a Langmuir egyenletet, Na-telített rendszerekben azonban eltérést figyeltünk meg.

Irodalom

- [1] BERGER, K. C. & TRUOG, E.: Boron availability in relation to soil reaction and organic matter content. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **10**. 113–116. 1945.
- [2] BIGGAR, J. W. & FIREMAN, M.: Boron adsorption and release by soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **24**. 115. 1960.
- [3] EATON, F. M.: Boron in soils and irrigation water and its effect on plants. U.S. Dept. Agric. Techn. Bull. 448. 1935.
- [4] EATON, F. M. & WILCOX, L. V.: The behaviour of boron in soils. U.S. Dept. Agric. Techn. Bull. 696. 1939.
- [5] HATCHER, J. T. & BOWER, C. A.: Equilibria and dynamics of boron adsorption by soils. *Soil Sci.* **85**. 319–323. 1958.
- [6] HINGSTON, F. J.: Boron reaction with clays. *Aust. J. Soil Res.* **1**. 83–95. 1964.
- [7] INGRI, N. et al.: Equilibrium studies of polyanions II. Polyborates in NaClO₃ medium. *Acta Chim. Scand.* **11**. 1034. 1957.
- [8] JACKSON, M. L.: Soil Chemical Analysis. Advanced Course. Dept. Soils. Univ. Wisconsin. Madison. 1956.
- [9] LAWRIE, O. C.: A rapid method for the determination of approximate surface areas of clays. *Soil Sci.* **92**. 188–191. 1961.
- [10] METWALLY, A. I.: Boron reactions with clays and soils. Ph. D. Thesis. Univ. Calif. Berkeley. 1966.
- [11] METWALLY, A. I., EL-DAMATY, A. H. & YOURSY, M.: Amorf oxidok bór megkötése. *Agrokémia és Talajtan.* **23**. 59–70. 1974.
- [12] OKAZAKI, E. & CHAO, T. T.: Boron adsorption and desorption by some Hawaiian soils. *Soil Sci.* **105**. 255–259. 1968.
- [13] OLSON, R. V. & BERGER, K. C.: Boron fixation as influenced by pH, organic matter and other factors. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **11**. 216–220. 1946.
- [14] PARKS, W. L. & WHITE, J. L.: Boron retention by clay and humus systems saturated with various cations. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **16**. 298–300. 1952.
- [15] PHILIPSON, T.: Boron in plant and soil. *Acta Agric. Scand.* **3**. 121–124. 1953.
- [16] RIDGEN, P. J.: The specific surface of powders. *J. Soc. Chem. Ind.* **62**. 1–4. 1947.
- [17] SIMS, J. R. & BINGHAM, F. T.: Retention of boron by layer silicates, sesquioxides and soil materials. II. Sesquioxides. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **32**. 364–369. 1968.
- [18] SIMS, J. R. & BINGHAM, F. T.: Retention of boron by layer silicates, sesquioxides and soil materials. III. Iron- and aluminium-coated layer silicates and soil materials. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **32**. 369–373. 1968.
- [19] WEAR, J. I. & PATTERSON, R. M.: Effect of soil pH and texture on the availability of water-soluble boron in the soil. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **26**. 344–346. 1962.

Érkezett: 1972. július 6.

Boron Retention by Alluvial and Calcareous Soils and Clay Minerals

A. H. EL-DAMATY, A. I. METWALLY and M. YOUSRY

Soils Department, Faculty of Agriculture, Ain Shams University, Cairo (ARE)

Summary

The capacity of the alluvial soils to retain boron and boron bonding to these soils were higher in fine textured soils, and were generally higher in alluvial than in calcareous soils. Boron retention in studied soils was found to be related to the surface area and probably the amorphous oxides content associated with clay minerals. Raising pH increased boron retention and replacing Ca by Na was believed to provide more surface sites for boron adsorption. The Langmuir adsorption isotherm was found to describe boron adsorption by Ca-saturated alluvial soils and by calcareous soils in a wide range of boron concentration. Boron retention by clay minerals was highest in bentonite and lowest in kaolinite, and seemed to be proportional to the surface area. Sodium saturation largely increased boron retention probably through providing more surface or through the formation of polyborate ions on the adsorption sites at high boron concentrations and high pH. Boron adsorption by calcium saturated clays followed the Langmuir equation in a wide range of boron concentrations, but deviations were observed at about 32 ppm B in the Na-saturated systems.

Table 1. Some characteristics of the soils used in boron retention experiments. (1) No. of sample and sampling site. (2) Mechanical composition, %: coarse sand, fine sand, silt, clay. (3) Organic matter, %. (4) Total soluble salts, %.

Table 2. Boron retention by calcareous and Ca-saturated alluvial soils at varying boron concentrations (retained boron, $\mu\text{g B/g}$). (1) No. of sample. (2) Initial boron concentration, ppm B.

Table 3. Effect of surface area on the capacity of boron adsorption by a highly calcareous soil. (1) Time of grinding, hours. (2) Boron concentration, ppm. (3) Adsorbed boron, $\mu\text{g B/g}$. (4) Surface area, m^2/g . (5) O-phenan throline method. (6) Using Rigden apparatus.

Table 4. Comparison between the boron retention capacities of alluvial and calcareous soils. (1) No. of sample. (2) Equilibrium boron concentration, ppm. (3) Boron retained, $\mu\text{g B/g}$. (4) Langmuir constants. *Ca-saturated, **Na-saturated.

Table 5. Desorption of boron retained by calcareous and alluvial soils by successive equilibration with distilled water. (1) No. of sample. (2) Boron retained, $\mu\text{g B/g}$. (3) Desorbed boron, $\mu\text{g B/g}$, during successive water extractions. (4) Total desorbed boron, $\mu\text{g B/g}$. (5) Boron retained after leaching, $\mu\text{g B/g}$.

Figure 1. Langmuir's adsorption isotherm for boron on alluvial soils. Horizontal axis: Equilibrium boron concentrations, ppm. No. 4-6: Soil samples.

Figure 2. Langmuir's adsorption isotherm for boron on calcareous soils. Horizontal axis: Equilibrium boron concentrations, ppm. No. 1-3: Soil samples.

Figure 3. Effect of boron concentration on boron retention by Ca- and Na-saturated clay minerals. Horizontal axis: Equilibrium boron concentration, pm. Vertical axis: Boron retained, $\mu\text{g/g}$. 1. Na-saturated. 2. Ca-saturated. a) Kaolinite, b) Vermiculite, c) Bentonite.

Figure 4. Effect of boron concentration on boron retention by Ca- and Na-saturated alluvial soils. Horizontal axis: Equilibrium boron concentrations, ppm. Vertical axis: Boron retained, $\mu\text{g/g}$. 1. Na-saturated. 2. Ca-saturated. No. 4-6: Soil samples.

Figure 5. Langmuir's adsorption isotherm of boron on Ca-saturated clay minerals. a) Kaolinite, b) Vermiculite, c) Bentonite. Horizontal axis: Equilibrium boron concentration, ppm.

Borfixation von Alluvial- und kalkhaltigen Böden, bzw. von Tonmineralen

A. H. EL-DAMATY, A. I. METWALLY und M. YOUSRY

Ain Shams Universität, Abteilung für Bodenkunde, Kairo (ÄAR)

Zusammenfassung

Die Borfixation der Alluvialböden war meist stärker, als diejenige der kalkhaltigen Böden. Die Alluvialböden mit einer feineren Textur adsorbierten mehr Bor, als die mit einer gröberen Textur. Zwischen der aktiven Oberfläche der Böden, dem mit den Tonmineralen verbundenen amorphen Oxidgehalt und der Borfixation der Böden bestand ein enger Zusammenhang. Mit dem Ansteigen des pH-Wertes, stieg auch die Menge des adsorbierten Bors an. Die Boradsorption der mit Ca gesättigten Alluvialböden und kalkhaltigen Böden konnte in einem breiten Konzentrationsbereich des Bors mit Hilfe der Langmuir-Adsorptionsisotherme beschrieben werden. Unter den Tonmineralen adsorbierte das Bentonit die meiste, das Kaolinit aber die geringste Menge Bor, und die Adsorption scheint mit der aktiven Oberfläche proportional zu sein. Eine Sättigung mit Na-Ionen steigerte die Boradsorption in grossem Masse, wahrscheinlich durch das Zunehmen der Oberfläche, bei höheren pH-Werten und Borkonzentrationen aber durch die Bildung von Polyboraten. Im Falle von mit Ca gesättigten Tonmineralen war die Boradsorption innerhalb eines breiten Konzentrationsbereiches der Langmuir-Isotherme proportional, bei mit Na gesättigten Systemen war eine Abweichung von der Isotherme zu beobachten.

Tab. 1. Einige Kennwerte der zur Untersuchung der Borfixation verwendeten Böden. (1) Nummer und Herkunftsort der Probe. (2) Mechanische Zusammensetzung, %: grober Sand, feiner Sand, Schlamm und Ton. (3) Organische Stoffe, %. (4) Gesamter Salzgehalt, %.

Tab. 2. Boradsorption des kalkhaltigen und des mit Ca gesättigten Alluvialbodens bei verschiedenen B-Konzentrationen (adsorbiertes B $\mu\text{g/g}$ Boden). (1) Nummer der Probe. (2) Ausgangskonzentration des Bors, ppm B.

Tab. 3. Änderungen in der Boradsorption der stark kalkhaltigen Böden mit gleichzeitigen Änderungen der spezifischen Oberfläche. (1) Dauer des Mahlens, Stunde. (2) Borkonzentration, ppm. (3) Adsorbiertes Bor, $\mu\text{g/g}$. (4) Spezifische Oberfläche, m^2/g . (5) Orto-Phenantrolin-Methode. (5) Mit einem »Rigden« Apparat.

Tab. 4. Vergleich der Borfixierung der Alluvial- und der kalkhaltigen Böden. (1) Nummer der Probe. (2) Gleichgewichtskonzentration des Bors, ppm. (3) Adsorbiertes Bor, $\mu\text{g/g}$. (4) Langmuir-Konstante. * = mit Ca gesättigt. ** = mit Na gesättigt.

Tab. 5. Desorption des durch die Alluvial- und kalkhaltigen Böden gebundenen Bors mit Hilfe von aufeinander folgenden Wassereextrationen. (1) Nummer der Probe. (2) Gebundenes Bor, $\mu\text{g/g}$. (3) Desorbiertes Bor in den einzelnen Wasserauszügen, $\mu\text{g/g}$. (4) Gesamtes desorbiertes Bor, $\mu\text{g/g}$. (5) Adsorbiert gebliebenes Bor, $\mu\text{g/g}$.

Abb. 1. Borfixation der Alluvialböden veranschaulicht mit der Langmuir-Isotherme. Abscisse: Gleichgewichtsborkonzentration, ppm. No. 4–6.: Bodenproben.

Abb. 2. Borfixation der kalkhaltigen Böden veranschaulicht mit der Langmuir-Isotherme. Abscisse: Gleichgewichtsborkonzentration, ppm. No. 1.–3.: Bodenproben

Abb. 3. Einfluss der Borkonzentration auf die Boradsorption der mit Ca- und Na-gesättigten Tonminerale. Abscisse: Gleichgewichtsborkonzentration, ppm. Ordinate: Adsorbiertes Bor, $\mu\text{g/g}$. 1. mit Na gesättigt. 2. mit Ca gesättigt. a) Kaolinit, b) Vermiculite, c) Bentonit.

Abb. 4. Einfluss der Borkonzentration auf die Boradsorption der mit Ca und Na gesättigten Alluvialböden. Abscisse: Gleichgewichtskonzentration, ppm. Ordinate: Adsorbiertes Bor, $\mu\text{g/g}$. 1. Mit Na gesättigt. 2. mit Ca gesättigt. No. 4.–6.: Bodenproben.

Abb. 5. Borfixation der mit Ca gesättigten Tonminerale veranschaulicht mit der Langmuir-Isotherme. a) Kaolinit; b) Vermiculite; c) Bentonit. Abscisse: Gleichgewichtsborkonzentration, ppm. a) Kaolinit, b) Vermiculite, c) Bentonit.

Связывание бора в аллювиальных и карбонатных почвах или глинистыми минералами

А. Х. ЭЛ-ДАМАТИ, А. И. МЕТВАЛЛИ и М. ЮСРИ

Университет Аин Шамс, Сельскохозяйственный факультет, Кафедра почвоведения, Каир (А. Р. Е.)

Резюме

Связывание бора в аллювиальных почвах было больше, чем в карбонатных почвах. В первом случае более тонкие частички адсорбировали больше бора, чем более грубые. Нашли тесную связь между связыванием почвами бора и активной поверхностью, а также содержанием аморфных оксидов, связанных с глинистыми минералами. С увеличением рН возрастало и количество адсорбированного бора. Для описания адсорбции бора в аллювиальных и известковых почвах, насыщенных ионами кальция, в широких пределах концентраций бора наиболее пригодной оказалась адсорбционная изотерма Лангмюра. Из глинистых минералов самое большое количество бора адсорбировалось бентонитом, самое малое — каолинитом, по всей вероятности, связывание было пропорционально поверхности. Насыщение ионами натрия в значительной степени повышало связывание бора адсорбционной поверхностью, в результате увеличения этой поверхности, а при более высоких значениях рН и концентрации бора в результате образования ионов полибората. Адсорбция бора глинистыми минералами насыщенными ионами кальция в широких пределах концентраций бора следовало уравнению Лангмюра, в системах насыщенных ионами натрия наблюдалось отклонение.

Табл. 1. Некоторые характерные свойства почв, взятых для изучения связывания бора. (1) Номер образца и место взятия образца. (2) Механический состав в %: грубый песок, тонкий песок, ил и глина. (3) Органическое вещество в %. (4) Общее содержание солей в %.

Табл. 2. Связывание бора в известковой и насыщенной ионами кальция аллювиальной почве при различных концентрациях бора (связанный бор в $\mu\text{г/г}$ почвы). (1) Номер образца. (2) Начальная концентрация бора в мг/кг .

Табл. 3. Изменение связывания бора в сильно известковых почвах с изменением удельной поверхности. (1) Время размола в часах. (2) Концентрация бора в мг/кг . (3) Адсорбированный бор, $\mu\text{г/г}$. (4) Удельная поверхность $\text{м}^2/\text{г}$. (5) Метод Орто-фенантролин. (6) Аппаратом Ригден.

Табл. 4. Сравнение адсорбции бора в аллювиальных и известковых почвах. (1) Номер образца. (2) Равновесные концентрации бора, мг/кг . (3) Связанный бор, $\mu\text{г/г}$. (4) Постоянные Лангмюра.* Системы насыщенные ионами Са.** Системы насыщенные ионами натрия.

Табл. 5. Десорбция бора связанного известковой и аллювиальной почвой следующими друг за другом водными вытяжками. (1) Номер образца. (2) Связанный бор, $\mu\text{г/г}$. (3) Количество десорбированного бора в $\mu\text{г/г}$ в отдельных водных вытяжках. (4) Общее количество десорбированного бора, $\mu\text{г/г}$. (5) Бор, оставшийся в адсорбированном состоянии, $\mu\text{г/г}$.

Рис. 1. Изображение с помощью адсорбционной изотермы Лангмюра адсорбции бора аллювиальными почвами. По горизонтальной оси: равновесные концентрации бор а в мг/кг . № 4—6: почвенные образцы.

Рис. 2. Изображение с помощью адсорбционной изотермы Лангмюра адсорбции бора известковыми почвами. По горизонтальной оси: равновесные концентрации борав мг/кг . № 1—3: почвенные образцы.

Рис. 3. Влияние различных концентраций бора на связывание бора глинистыми минералами насыщенными ионами кальция и натрия. По горизонтальной оси: равновесные концентрации бора в мг/кг . По вертикальной оси: связанный бор в $\mu\text{г/г}$. 1. Системы насыщенные ионами натрия. 2. Системы насыщенные ионами кальция. а) каолинит. б) вермикулит. с) бентонит.

Рис. 4. Влияние различных концентраций бора на связывание бора аллювиальными почвами насыщенными ионами кальция и натрия. По горизонтальной оси: равновесные концентрации бора в мг/кг . По вертикальной оси: связанный бор, $\mu\text{г/г}$. 1. Система насыщенная ионами натрия. 2. Система насыщенная ионами кальция. № 4—6- почвенные образцы.

Рис. 5. Изображение с помощью адсорбционной изотермы Лангмюра связывания бора глинистыми минералами насыщенными ионами кальция. а) каолинит. б) вермикулит. с) бентонит. По горизонтальной оси: равновесные концентрации бора, мг/кг . а) каолинит. б) вермикулит. с) бентонит.