

土壤离子扩散系数辨析*

王 玉, 张一平

(西北农林科技大学 资源环境学院, 陕西 杨陵 712100)

[摘 要] 引入土壤离子扩散阻滞因子的概念, 阐述了 3 种土壤离子扩散系数表达方式, 即土壤离子孔隙扩散系数、土壤离子表观扩散系数、土壤离子有效扩散系数及其与离子自扩散系数之间的相互关系; 明确了利用 Fick 第一扩散定律和 Fick 第二扩散定律推求的土壤离子扩散系数的类型和运算过程中有关参数的量纲。

[关键词] 农业化学; 土壤溶质运移; 土壤物理; 土壤养分; 土壤离子扩散

[中图分类号] S153.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2003)02-0089-03

1 问题的提出

土壤离子扩散是土壤溶质运移的重要方式, 对植物根系吸收利用氮、磷、钾等养分起很大作用^[1-3]。土壤离子扩散有 3 种途径: 土壤固相颗粒内扩散、土壤固相表面扩散和土壤液相扩散^[1-3]。一般情况下, 土壤固相颗粒内扩散过程很慢, 大多数离子(如磷、钙、镁等)的土壤固相表面扩散对离子扩散的贡献也不大^[4], 二者可以忽略, 因此土壤离子扩散主要以土壤液相扩散为主^[5-8]。

通常用土壤离子扩散系数来衡量土壤中离子扩散快慢。土壤离子扩散系数有 3 种表示方式: 土壤离子孔隙扩散系数、土壤离子表观扩散系数和土壤离子有效扩散系数^[9-11]。但是目前存在三者关系使用混乱、公式中有些参数含糊不清、计算过程使用的量纲不统一等问题^[2-14], 严重影响了土壤离子扩散系数的应用。本研究拟对各种形式土壤离子扩散系数表达式之间的关系、有关参数和量纲作进一步阐述。

2 讨论

2.1 土壤离子孔隙扩散系数

溶液中离子扩散是离子运动的重要方式。根据化学位推导的自由溶液单种离子 Fick 第一扩散定律为^[11]:

$$J = \frac{kT}{6\pi\eta r} \left(1 + \frac{d \ln \gamma}{d \ln c}\right) \frac{dc}{dx} \quad (1)$$

式中, J 为离子扩散通量 ($\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$), k 为 Boltzmann 常数 ($1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$), T 为绝对温度

(K), η 为介质粘滞系数 ($\text{g}/(\text{cm} \cdot \text{s})$), r 为离子水化半径 (cm), γ 为活度系数, c 为离子浓度 (mol/L), x 为距离 (cm)。因此, 扩散系数 $D = (kT/6\pi\eta r) (1 + d \ln \gamma/d \ln c)$, 表示单位浓度梯度下, 在单位时间内通过单位面积由扩散引起的离子的数量 ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)。对于理想溶液, 离子间相互作用可以忽略, 活度系数 $\gamma = 1$, 理想溶液的离子扩散系数称为离子自扩散系数 (D_0), 即, $D_0 = D = kT/6\pi\eta r$ 。因此, 自由溶液离子扩散系数与离子自身特性——水化离子半径、温度以及与温度有关的介质粘滞系数有关。通常以 25 时的离子自扩散系数为基准, 对不同温度下的离子自扩散系数进行换算^[14]。

与自由水溶液离子扩散相比, 在一定长度的土柱中土壤液相离子扩散的实际扩散通道长度比土壤的外观长度大得多, 扩散通道的截面积比土壤截面积小得多, 同时离子运动还受土壤电性吸附的影响。离子实际扩散通道长度以及土壤电性吸附对离子扩散的影响可用阻抗因子 (f) 表示, 扩散通道截面积大小可以土壤容积含水量 (θ) 表示。因此土壤离子扩散系数与离子自扩散系数关系可表示为^[6]:

$$D_p = D_0 \theta f \quad (2)$$

式中, D_p 为土壤离子孔隙扩散系数; θ 为土壤容积含水量, 表示扩散通道的截面积; f 为阻抗因子, 表示土壤曲折因子以及土壤电性吸附的影响。因此, 可以利用土壤容积含水量 (θ), 以及根据非反应离子扩散测定的阻抗因子 (f)^[15] 和离子的自扩散系数推求土壤离子孔隙扩散系数 (D_p)。土壤离子孔隙扩散系

* [收稿日期] 2002-05-08

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目 (499011009)

[作者简介] 王 玉 (1967-), 男, 山东梁山人, 副教授, 博士, 主要从事土壤物理研究。

数仅表示土壤液相扩散距离和截面积对离子在自由水溶液中扩散的自扩散系数的影响。

2.2 土壤离子表观扩散系数

土壤离子扩散主要在土壤液相中进行,土壤离子浓度可用土壤液相离子浓度($c_l, \text{mol/L}$),即单位体积土壤溶液中溶质的数量表示。同时,土壤离子扩散也可视为在整个土壤体系中进行,因此土壤离子浓度($c, \text{mol/L}$)也可用单位体积土壤中扩散离子的数量表示^[6]。两种浓度表示方式之间的关系为 $c = \rho_b S + \theta c_l = \theta c_l [1 + (\rho_b/\theta) dS/dc_l]$ 。式中, ρ_b 为土壤容重 ($\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$), S 为固相吸持溶质的浓度 (mol/kg), dS/dc_l 为离子吸附等温线的斜率^[15], $[1 + (\rho_b/\theta) dS/dc_l]$ 为土壤离子扩散运移的阻滞因子 (R)^[15,16]。因此, c 与 c_l 关系可表示为 $c = \theta R c_l$ 。对于非反应性溶质, $S = 0, R = 1$ ^[17]。用上述两种浓度表示的 Fick 第一扩散定律分别为:

$$J = D_p \frac{dc_l}{dx} \quad (3)$$

$$J = D_a \frac{dc}{dx} \quad (4)$$

式中, D_a 称为土壤离子表观扩散系数, x 为土柱长度 (cm)。土壤离子表观扩散系数表示将整个土壤系统作为离子扩散介质的离子扩散系数。根据 Fick 第一扩散定律,可利用 c_l 求得土壤孔隙扩散系数 (D_p),利用 c 求得土壤表观扩散系数 (D_a)。

对于同一离子扩散,不管离子浓度如何表示,单位时间扩散通过单位土壤截面面积的离子数量相同,即土壤离子扩散通量相同,由(3)式和(4)式可得:

$$D_a = D_p \frac{dc_l}{dc} \quad (5)$$

一般将 dc_l/dc 的倒数 dc/dc_l 称为土壤缓冲能力,通常以 b 表示^[1-3,5]。由(2)式和 $c = \theta R c_l$ 可得:

$$D_a = D_p/\theta R = D_{of}/R \quad (6)$$

Fick 第一扩散定律只有在土壤离子扩散过程

中,离子浓度梯度恒定的情况下成立。但在通常情况下,土壤离子扩散过程的离子浓度梯度并不恒定,离子扩散过程单位时间内单位体积土壤中溶质数量的变化 ($\theta dc_l/dt$) 与流入、流出该土壤体积元的通量变化,以及与土壤固相吸附溶质数量之差相等^[14],即:

$$\theta \frac{\partial c_l}{\partial t} = \frac{\partial J}{\partial x} - \rho_b \frac{\partial S}{\partial t} \quad (7)$$

式中, c_l 为土壤液相离子浓度 (mol/L), θ 为土壤容积含水量 (cm^3/cm^3), t 为扩散时间 (s), J 为扩散通量 ($\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$), ρ_b 为土壤容重 (kg/dm^3), S 为固相吸持溶质的浓度 (mol/kg)。整理可得:

$$\theta R \frac{\partial c_l}{\partial t} = \frac{\partial J}{\partial x} \quad (8)$$

将 Fick 第一定律(式 3)带入上式,整理后可得

$$\frac{\partial c_l}{\partial t} = \frac{D_p}{\theta R} \frac{\partial^2 c_l}{\partial x^2} \quad (9)$$

这就是土壤离子扩散的 Fick 第二定律表现形式, $D_p/\theta R$ 为土壤离子表观扩散系数 (D_a)。由方程(9)的求解过程可知,以 c 代替 c_l , 所得扩散系数不变。因此,利用 Fick 第二定律所得土壤离子扩散系数均为土壤离子表观扩散系数^[1,5,18]。

2.3 土壤离子有效扩散系数

Nye 和 Tinker^[6]通过分析影响土壤离子扩散的因素,在忽略土壤固相表面扩散情况下提出的土壤离子有效扩散系数 (D_e) 为:

$$D_e = D_0 \theta \frac{dc_l}{dc} \quad (10)$$

由(5)和(6)式可知:

$$D_e = D_a \quad (11)$$

因此,土壤离子有效扩散系数实际上是土壤离子表观扩散系数。

综上所述,土壤离子孔隙扩散系数 (D_p)、土壤离子表观扩散系数 (D_a) 和土壤离子有效扩散系数 (D_e) 的关系为 $D_p = D_0 \theta$, $D_e = D_a = D_p/\theta R = D_{of}/R$, 对于非反应性溶质, $R = 1$ 。

[参考文献]

- [1] 蒋以超,张一平. 土壤化学过程中的物理化学[M]. 北京:中国科学技术出版社,1993:458
- [2] 中国农业百科全书总编辑委员会. 中国农业百科全书(农业化学卷)[M]. 北京:农业出版社,1996:317-340
- [3] 徐明岗,姚其华,吕家珑. 土壤养分运移[M]. 北京:中国农业科技出版社,2000:234
- [4] Staunton S, Nye P H. The contribution of sorbed sodium and calcium to the self-diffusion of these cations in soils with different clay mineralogies[J]. Journal of Soil Science, 1987, 38: 651-658
- [5] 徐明岗,张一平,孙本华. 土壤磷扩散规律及能量特征研究 IV. 土壤磷扩散预测[J]. 土壤学报, 1998, 35(3): 345-351
- [6] Nye P H, Tinker P B. Solute movement in the soil-root system[M]. Oxford: Backwell Scientific Publications, 1977: 81-103
- [7] Kunishi H M, Taylor A W. The effect of phosphate applications on the diffusion coefficients and available phosphate in an acid soil[J].

- Journal of Soil Science, 1975, 26: 267- 277.
- [8] Rowell D L, Martin M W, Nye P H. The measurement and mechanism of ion diffusion in soils III the effect of moisture content and soil solution concentration on the self-diffusion ions in soils[J]. Journal of Soil Science, 1967, 18: 204- 221.
- [9] Ghosh R, Ghosh G, Deb D L. Effect of fertilizer phosphorus and temperature on self-diffusion coefficient of phosphorus in four alluvial soils[J]. J Indian Soc Soil Sci, 1989, 37: 9- 14
- [10] Darrah P R, Nye P H, White R E. Diffusion of NH_4^+ and NO_3^- mineralized from organic N in soil[J]. Journal of Soil Science, 1983, 34: 693- 707.
- [11] Smettem K R J, Trvdgill S T. An evaluation of some fluorescent and non-fluorescent dyes in identification of water transmission routes in soils[J]. Journal of Soil Science, 1983, 34: 45- 56
- [12] Meisher M B, Deb D L. Observed and predicted rates of zinc diffusion in alluvial soils at varying moisture content[J]. J Indian Soc Soil Sci, 1986, 34: 451- 457.
- [13] Rachhpal-Singh, Nye P H. Diffusion of urea, ammonium and soil alkalinity from surface applied urea[J]. Journal of Soil Science, 1984, 35: 529- 538
- [14] Kemper W D. Solute diffusivity[A]. Klute A. Methods of soil analysis Part I. Physical and Mineralogical Methods[C]. Wisconsin, USA: Am Soc Agro Inc, 1986, 1007- 1024
- [15] Wang Y, Zhang Y P. Quantitative effect of soil texture composition on retardation factor of K^+ transport[J]. Pedosphere, 2001, 11(4): 377- 382
- [16] 王 玉, 张一平. 土壤液土比对铵态 NH_4^+ 运移阻滞因子的影响[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2002, 30(1): 43- 46
- [17] 王 玉, 张一平, 郑继勇. 不同实验条件对铵态 NH_4^+ 运移的影响[J]. 西北农业大学学报, 1999, 27(Supp1): 13- 19
- [18] 凌云霄. 影响水稻土磷扩散的某些因素[J]. 土壤学报, 1981, 18(2): 194- 198

Soil ion diffusion coefficients

WANG Yu, ZHANG Y i-ping

(College of Resources and Environmental Science, North West Sci-Tech University of Agriculture and Forestry, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract Using the retardation factor of soil ion diffusion transport, the relationships among three types of soil ion diffusion coefficients (the soil porous diffusion coefficient, the soil apparent diffusion coefficient, and the effective diffusion coefficient) and their connections with the ion self-diffusion coefficient in free solution are established. The dimension of parameters and the types of soil ion diffusion coefficients were calculated by Fick's first law and Fick's second law are identified.

Key words: agricultural chemistry; soil solute transport; soil physics; soil nutrient; soil ion diffusion