

土壤磷扩散规律及其能量特征的研究

III. 土壤磷扩散的动力学及能量特征*

徐明岗 张一平 孙本华**

(西北农业大学土化系, 陕西杨凌 712100)

摘 要 用 ^{32}P 标记扩散池法测定了不同时间下土壤磷的扩散量, 并用 5 种动力学模型对其拟合, 结果表明土壤磷扩散过程最符合抛物线扩散方程。20% 含水量下, 磷扩散速率温度商 Q_{10} 为 1.20 左右, 与扩散是一个物理过程相吻合。由阿尼乌斯公式求得的磷扩散活化能 (E_a^D) 随土壤水分增加而降低; 在土壤水低吸力范围内 ($<10^5\text{Pa}$ 水吸力) 为 12—34 kJ / mol, 平均为 25 kJ / mol 左右, 与溶液中离子扩散活化能较接近, 说明低吸力下磷扩散主要在液相进行。将绝对反应速率理论移植用于磷扩散, 所求出的磷扩散净活化能、活化熵变、活化焓变和活化自由能变在供试土壤中相同含水量下均呈规律性变化, 且与 E_a^D 变化趋势基本一致, 证明这些参数可用于表征磷扩散的能量特征。

关键词 磷, 扩散, 动力学, 活化能, 活化熵

研究磷扩散的动力学, 有助于阐明土壤磷吸附、解吸及被植物吸收的过程^[1-2]; 磷扩散能量特征的研究, 有助于阐明其扩散的机理^[3]。有关扩散活化能的研究, 60 年代就有报道^[3], 但对磷扩散的动力学特征, 以及从动力学方面阐述其热力学和能量特征的材料, 至今少见报道。本文对这方面予以研究。

1 材料和方法

1.1 土壤样品

供试土壤采自陕西省质地分属轻壤、中壤、重壤和轻粘土的黄绵土、黑垆土、垆土和黄褐土, 其基本性质见前文^[4]。

1.2 土壤磷扩散量的测定

采用 ^{32}P 标记扩散池法^[4]。装土容重 $1.4\text{g} / \text{cm}^3$, 施磷 $50\text{mg} / \text{kg}$ 土, 扩散 24—390h, 测定通过土壤界面的 ^{32}P 量, 求出土壤扩散磷相对量 (Q_t / Q_∞ , %)。

* 本文为第一作者(现在中科院南京土壤所作博士后)在张君常教授和张一平教授指导下所完成博士论文之一部分。

** 现在陕西省农科院土肥所工作。

收稿日期: 1995-04-05; 收到修改稿日期: 1995-09-18

1.3 磷扩散动力学及热力学参数的推求

离子扩散需要克服能垒, 只有能量超过活化能 E_a 值的离子(活化离子)才能由一点迁移到另一点。可见, 扩散速率与活化能有关。根据速率理论, 扩散系数(D)与活化能(E_a)的关系式(E_a)阿尼乌斯公式)为^[3]:

$$D = Ae^{-(E_a/RT)} \quad (1)$$

而在化学反应动力学中, 表征反应速率常数(k)与温度关系的 Arrhenius 方程为:

$$k = Ae^{-(E_a/RT)} \quad (2)$$

这两个形式相同的表达式表明, 离子扩散过程的速度和机制亦可用动力学进行研究。因此出现了扩散动力学(Diffusion kinetic)的研究命题。本文参照 Yang^[5]所用动力学模型, 采用 5 种动力学方程对磷扩散过程的动力学参数——磷扩散速度常数(b)进行推求(表 2)。

此外, 按照阐述反应速度常数与温度关系的过渡状态理论(绝对反应速率理论), 反应速度常数(k)与整个反应的速度控制步骤(决速步骤)有关, 从而推导出“活化自由能”、“活化焓”、“活化熵”等热力学参数。许多研究表明^[6-7], 磷在土壤中迁移是一个扩散控制过程, 因此, 磷扩散速度常数(b)与反应速度常数(k)具有相同特征。并且, 过渡状态理论的核心是反应物变成生成物要形成活化络合物超越能障(能垒), 这也与离子扩散需成为活化离子克服能垒相同。因此可将过渡态理论移植到扩散动力学研究, 并以扩散速度常数 b 代替反应速度常数 k 以推求相应的扩散净活化能(E_a^b)、扩散活化焓变($\Delta H_D^{\circ*}$)、扩散活化自由能变($\Delta G_D^{\circ*}$)、扩散活化熵变($\Delta S_D^{\circ*}$):

$$E_a^b = RT^2 (d \ln b / dT) \quad (3)$$

$$\Delta H_D^{\circ*} = E_a^b - RT \quad (4)$$

$$\Delta G_D^{\circ*} = -RT \ln \frac{hb}{k_a T} \quad (5)$$

$$\Delta S_D^{\circ*} = (\Delta H_D^{\circ*} - \Delta G_D^{\circ*}) / T \quad (6)$$

$$b = \frac{k_B T}{h} \exp(-\Delta H_D^{\circ*} / RT) \exp(\Delta S_D^{\circ*} / R) \quad (7)$$

式中, b 是扩散速度常数, 由扩散一级动力学方程的斜率求得; k_B 是玻尔兹曼常数 ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J} / ^\circ\text{K}$), h 是普朗克常数 ($6.62 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$), R 是气体常数 ($8.31 \text{ J} / \text{K} \cdot \text{mol}$); T 是绝对温度。为和经典的热力学函数相区别, 通常称 $\Delta H_D^{\circ*}$ 、 $\Delta S_D^{\circ*}$ 、 $\Delta G_D^{\circ*}$ 为假热力学函数(Pseudo-thermodynamic Parameters)或动力学参数(Kinetic Parameters)。

2 结果与讨论

2.1 磷扩散动力学特征

通过界面的扩散磷量随时间延长和温度的升高而增加; 在同一含水量和扩散时间下, 磷扩散量是黄绵土 > 黑垆土 > 塋土 > 黄褐土(表 1)。这主要是含水量相同时, 轻质土壤水吸力小, 水的有效性较高; 以及施磷量相同时, 轻质土壤磷吸附量较少, 土壤溶液磷浓度较高, 因而磷扩散较快。在扩散初期, 扩散量与时间关系曲线很陡, 扩散量随时间增加较快; 随时间延长, 曲线渐逐平缓, 说明扩散量随时间增加减慢(图 1)。用常用的 5 种动力学模型拟合土壤磷的扩散过程, 其相关系数均达极显著水平(表 2), 说明它们均有较好的拟合性。一般, 温度较高时, 方程的斜率较大, 即升温扩散速率加快。但双常数方程的斜率 b

表1 不同时间下扩散磷相对含量(%)

Table 1 Relative contents of diffused phosphate in soil at varying time

土壤 Soil	样号 Sample No.	含水量 Moisture (%)	温度 Temperature (℃)	时间 Time (h)					
黄绵土	I	15	5	24.8	74.7	119	170.5	244.5	389.5
				1.01	3.54	4.39	4.68	5.94	7.48
				1.66	4.02	5.71	6.34	8.41	12.54
		20	5	2.40	4.14	7.87	8.38	11.69	16.18
				1.21	3.50	5.02	6.45	9.08	12.47
				1.75	4.43	7.64	10.55	11.72	16.81
		25	5	3.51	4.68	9.45	11.60	12.63	19.71
				23.9	72	120	167.8	240	356.5
				0.58	1.63	2.92	3.89	4.50	6.49
黑垆土	II	16	5	1.67	3.45	4.58	6.02	6.58	10.06
				2.41	4.91	8.36	10.54	13.12	15.20
		20	5	1.43	2.60	4.75	5.21	6.57	8.73
				2.01	5.12	6.76	7.63	12.13	13.89
				3.34	6.13	10.14	11.41	13.42	17.94
矮 土	III	20	5	0.76	1.81	2.70	4.20	4.52	6.34
				2.18	3.44	5.82	7.01	7.88	10.01
		23	5	2.86	6.25	9.46	10.98	11.64	13.67
				0.94	2.14	4.09	4.13	6.01	9.56
		25	5	2.89	4.61	7.59	9.85	10.90	11.52
				4.27	7.94	9.09	—	12.92	14.68
黄褐土	IV	20	5	26.8	73.3	121	166.5	242	339
				0.91	0.98	1.52	1.66	1.68	2.32
		30	5	1.33	1.80	2.30	2.73	2.96	3.89
				1.40	3.16	4.26	4.68	5.64	6.87
		30	5	0.69	1.00	1.96	2.44	3.09	4.00
				1.30	3.26	3.68	3.80	5.38	6.70
		45	5	1.35	3.85	4.65	4.97	6.60	7.50

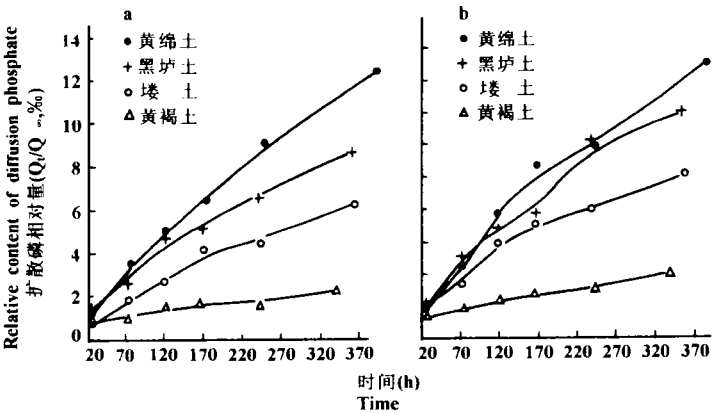


图 1 20% 含水量下 5℃ (a) 及 25℃ (b) 时土壤磷扩散动态曲线

Fig. 1 Dynamic process of phosphate diffusion in soils under 20% water content at 5℃ (a) and 25℃ (b)

表2 磷扩散动力学方程的斜率(*b*)及相关系数(*r*)

Table 2 The slopes (*b*) and the correlation coefficients (*r*) of kinetic equation of phosphate diffusion in soils

Sample No.	Moisture (%)	Temperature (℃)	模 型									
			$J_t=a+bt$		$J_t=a+bt^{1/2}$		$J_t=a+b\ln(t)$		$\ln J_t=a+b\ln(t)$		$\ln(1-J_t)=a-bt$	
			$b\times10^2$	<i>r</i>	$b\times10$	<i>r</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	$b\times10$	<i>r</i>	$b\times10^5$	<i>-r</i>
I	15	5	1.58	0.946	4.15	0.955	2.24	0.989	7.01	0.966	1.59	0.946
		25	2.84	0.992	7.13	0.990	3.65	0.950	7.13	0.996	2.86	0.993
		45	3.78	0.988	9.52	0.989	4.87	0.942	7.10	0.988	3.81	0.988
	20	5	3.05	0.994	7.71	0.996	3.95	0.953	8.47	0.998	3.07	0.994
		25	4.03	0.980	10.34	0.994	5.36	0.965	8.36	0.993	4.06	0.979
		45	4.41	0.980	11.07	0.976	5.64	0.927	6.47	0.968	4.46	0.981
II	16	5	1.72	0.991	4.12	0.980	2.03	0.931	8.77	0.993	1.73	0.991
		25	2.37	0.989	5.71	0.984	2.82	0.940	6.40	0.995	2.38	0.988
		45	3.90	0.967	9.68	0.993	4.92	0.942	7.15	0.994	3.94	0.968
	20	5	2.14	0.977	5.26	0.992	2.63	0.959	6.81	0.992	2.61	0.984
		25	3.57	0.976	8.73	0.986	4.37	0.953	7.17	0.993	3.60	0.977
		45	4.22	0.981	10.36	0.994	5.21	0.977	6.25	0.995	4.27	0.981
III	20	5	1.63	0.981	4.05	0.990	2.07	0.989	8.16	0.994	1.64	0.987
		25	2.31	0.970	5.78	0.991	3.00	0.972	6.02	0.990	2.34	0.970
		45	2.99	0.918	7.75	0.973	4.18	0.993	6.04	0.978	3.01	0.919
	23	5	2.48	0.984	6.00	0.972	2.98	0.918	8.63	0.992	2.50	0.990
		25	2.65	0.913	6.84	0.963	3.65	0.972	5.76	0.980	2.67	0.913
		45	2.93	0.964	7.35	0.987	3.85	0.975	4.59	0.989	2.96	0.964
IV	20	5	0.44	0.960	1.04	0.955	0.52	0.915	3.67	0.941	0.44	0.959
		25	0.78	0.988	1.88	0.988	0.94	0.953	4.13	0.989	0.79	0.986
		45	1.62	0.968	3.99	0.995	2.07	0.991	6.12	0.990	1.63	0.968
	30	5	1.09	0.990	2.60	0.988	1.30	0.947	7.28	0.982	1.09	0.990
		25	1.58	0.972	3.81	0.980	1.95	0.959	6.05	0.976	1.58	0.971
		45	1.80	0.953	4.46	0.985	2.34	0.989	6.53	0.973	1.81	0.953

注: $n=6$, $r_{0.05}=0.811$, $r_{0.01}=0.917$.

随温度升高变化不大或略有降低,不能很好地反映温度对扩散速率的影响,因而其并不适于拟合扩散过程。其它4种方程,以抛物线扩散方程的相关系数最高,故为描述扩散过程的最优模型。线性方程、Elovich方程和一级反应方程,也可用于模拟扩散过程。特别是一级反应方程和线性方程,其斜率*b*具有明确的物理意义,为扩散速率常数,因而适宜于扩散动力学特征研究。

随温度升高,磷扩散量增加(表1)。温度对扩散动力学的影响,可从速率常数的变化及*Q*₁₀来定量说明(表3)。表3只列出了磷扩散动力学线性方程的速率常数,该值和一级反应方程的速率常数虽绝对值不等,但其随温度变化的趋势完全相同(表2)。由表3可知,温度升高,磷扩散速率常数增大,说明高温时扩散更快。温度升高10℃时速率常数的变化比率*Q*₁₀为1.03—1.44均大于1,平均为1.20左右。与一般化学反应*Q*₁₀为2~4不同,因为扩散是一个物理过程,而物理过程*Q*₁₀一般是稍大于1^[5]。

2.2 磷扩散净活化能及热力学函数

根据阿尼乌斯原理可知,由式(3)所求得的磷扩散净活化能*E*_a^{*h*},代表着扩散进行需要

表3 磷扩散速率常数 $b(J_i=a+bt)$ 及 Q_{10}

Table 3 Diffusion rate constants (b) of the linear kinetic model and Q_{10} values

样号 Sample No.	含水量 Moisture (%)	$b \text{ (h}^{-1}\times 10^{-4}\text{)}$			Q_{10-1}	Q_{10-2}	Q_{10-3}
		5℃	25℃	45℃			
I	15	1.58	2.84	3.78	1.34	1.15	1.24
	20	3.05	4.03	4.41	1.15	1.05	1.09
II	16	1.72	2.37	3.90	1.17	1.28	1.22
	20	2.15	3.57	4.23	1.29	1.09	1.18
III	20	1.64	2.31	2.96	1.19	1.13	1.16
	23	2.48	2.65	2.93	1.03	1.05	1.04
IV	20	0.44	0.78	1.62	1.33	1.44	1.38
	30	1.09	1.58	1.80	1.20	1.07	1.13
平均值					1.21	1.16	1.19

注: 温度商 $Q_{10}=(b_2/b_1)^{10/(T_2-T_1)}$; $Q_{10-1}=(b_{45}/b_{25})^{1/2}$, $Q_{10-2}=(b_{25}/b_5)^{1/2}$, $Q_{10-3}=(b_{45}/b_5)^{1/4}$.

克服能障的大小。 E_a^b 值越大, 扩散需要克服的能障越大, 扩散速度越低。在 20% 含水量下, 磷扩散 E_a^b 值为 3—24kJ/mol, E_a^b 值较小, 说明磷在土壤中运移是一个物理过程^[5]。4 种土壤 E_a^b 值大小是黄绵土 < 黑垆土和垆土 < 黄褐土(表 4), 说明供试 4 种土壤在相同含水量下, 磷扩散所超越的能垒依次增大, 因而磷扩散速率依次减小。

磷扩散活化焓变($\Delta H_D^{\circ*}$)是在等温压下进行扩散所需热能。 $\Delta H_D^{\circ*}$ 为正, 说明扩散过程是一个吸热过程; $\Delta H_D^{\circ*}$ 越大, 扩散需要的热能越大, 扩散越不易进行。4 种土壤 $\Delta H_D^{\circ*}$ 的变化规律与 E_a^b 相同, 在 20% 含水量下呈黄绵土 < 黑垆土和垆土 < 黄褐土的趋势, 说明粘重土壤磷扩散需要较大的热能, 因此扩散不易进行。这主要是因为粘质土壤与磷的作用力较强; 轻质土壤, 磷与土壤吸附等作用较弱, 因而其扩散需要的热能较小, 扩散较易进行。 $\Delta H_D^{\circ*}$ 与温度一般呈负相关, 即温度升高 $\Delta H_D^{\circ*}$ 减小, 这主要是因为温度较高时, 磷酸离子的动能增大, 其与土壤的作用力减弱, 因而扩散所需热能较小。

磷扩散活化自由能变($\Delta G_D^{\circ*}$)是由自由态磷 $\Delta G_D^{\circ*}$ 酸离子转变为活化磷酸离子的自由能变, 它决定着扩散的速度, 其变化范围为 94.9—110.6kJ/mol(表 4), 因土壤和温度不同而异。温度越高, $\Delta G_D^{\circ*}$ 越大, 说明升高温度, 磷扩散速度加快。同一温度相同含水量下, 4 种土壤 $\Delta G_D^{\circ*}$ 为黄绵土 < 黑垆土、垆土 < 黄褐土, 说明 4 种土壤由自由磷酸离子变为活化磷酸离子所需自由能依次增大, 相应磷扩散速率依次减小。

磷扩散活化熵变($\Delta S_D^{\circ*}$)是扩散前后体系有序度或混乱度的量度, 它也反映扩散空间因素的变化。4 种土壤的 $\Delta S_D^{\circ*}$ 均为负值, 说明扩散使体系的有序度提高, 即浓度分散的扩散使磷酸离子在土壤中的排列比其在浓度较高时更有序, 离子与土壤之间相互作用的方位与构型更趋稳定。粘质土壤中, 由于吸附能力强, 扩散曲折性大, 磷酸离子扩散后有序度提高较低, 所以粘质土壤中磷扩散的 $-S_D^{\circ*}$ 较小; 轻质土则相反。4 种土壤在相同含水量和同一温度下, $-\Delta S_D^{\circ*}$ 呈现黄绵土 > 黑垆土和垆土 > 黄褐土的趋势。

同一土壤, E_a^b 和 $\Delta H_D^{\circ*}$ 是高含水量 < 低含水量(表 4), 说明土壤水分较高时, 磷扩散所受的阻力较小, 需克服的能障和热能均较小, 因而扩散速度较快。高含水量的 $\Delta G_D^{\circ*}$ 较小, 也说明其扩散速度较大。而 $-\Delta S_D^{\circ*}$ 是高含水量 > 低含水量, 则表明水分含量较高时, 扩散使体系的有序度提高更大。

表4 土壤磷扩散热力学函数及净活化能(E_a^b)

Table 4 Net activation energy and pseudothermodynamic parameters of phosphate diffusion in soils

样号 Sample No.	温度(° k) Temperature	含水量(%) Moisture	ΔH_D^* (kJ/mol)	ΔG_D^* (kJ/mol)	ΔS_D^* (J/mol ° k)	E_a^b (kJ/mol)
I	278.2	20	4.54	94.93	-324.9	6.85
	298.2		4.37	101.23	-324.8	
	318.2		4.20	107.96	-326.1	
II	278.2	20	10.25	95.74	-307.3	12.56
	298.2		10.08	101.54	-306.7	
	318.2		9.91	108.07	-308.5	
III	278.2	20	8.57	96.36	-315.6	10.88
	298.2		8.40	102.61	-315.9	
	318.2		8.24	109.01	-316.7	
IV	278.2	20	21.54	99.40	-279.9	23.85
	298.2		21.37	105.30	-281.5	
	318.2		21.20	110.61	-280.9	
I	278.2	15	13.83	96.45	-297.0	16.14
	298.2		13.66	102.10	-296.6	
	318.2		13.49	108.36	-298.1	
II	278.2	16	12.64	96.25	-300.5	14.95
	298.2		12.47	102.55	-302.1	
	318.2		12.30	108.28	-301.6	
III	278.2	23	0.74	95.40	-340.3	3.05
	298.2		0.57	102.27	-341.0	
	318.2		0.41	109.04	-341.4	
IV	278.2	30	6.99	97.31	-324.6	9.31
	298.2		6.83	103.55	-324.3	
	318.2		6.67	110.33	-325.8	

、 上述表明不同质地土壤磷扩散动力学各热力学参数,可从不同方面反映磷扩散过程特征,所得结论是完全一致的,并可相互补充。同时与前文不同质地、不同含水量土壤磷扩散系数比照^[4],两者的结论也是相同的。说明将化学反应动力学的过渡态理论移植用于磷扩散动力学研究,并以扩散动力学模型求得的磷扩散速度常数代替化学反应速度常数以求推求扩散过程 E_a^b 、 ΔG_D^* 、 ΔH_D^* 和 ΔS_D^* 的途径是可行的。

2.3 扩散系数与扩散活化能(E_a^D)

扩散活化能除可用式(3)通过磷扩散速度常数(b)计算外,也可通过磷扩散系数(D)直接用式(8)(阿尼乌斯公式的线性式)推求:

$$\ln D = \ln A - \frac{E_a^D}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

(8)

计算结果(表5)表明,供试土壤磷扩散的活化能为12—46kJ / mol,在(0.05—1) × 10⁵Pa低吸力范围内为12—34kJ / mol,平均为25kJ / mol左右。田间持水量(0.3 × 10⁵Pa)下为20kJ / mol左右,与前人对离子扩散活化能的研究结果^[3]基本一致,且与溶液中离子扩散的活化能相近^[8]。说明在低吸力下,特别是在田间持水量附近,磷扩散主要是在液相进行。吸力较大时(6—15 × 10⁵Pa),磷扩散的活化能较大,且与具有双分子层水的矿物体系中扩散的活化能(约42kJ / mol^[8])相近,说明在迟效水范围内,磷扩散主要在固相表面

进行。

4 种土壤磷扩散活化能均随含水量增加、水吸力减小而减小,说明含水量增加,土壤水分能量提高,则扩散需克服的能障降低,扩散加快。说明磷扩散速度及磷的有效性与土壤水分能量密切相关。水分能量愈高(水吸力愈低),水的有效性愈高,扩散的活化能愈低,磷的有效性愈高;反之,水的有效性低,磷的有效性也低。因此,从能量角度看,养分的有效性不仅取决于养分自身的能态,也与相依存的土壤水分能量密切相关。

表5 不同含水量下磷扩散活化能 E_a^D (kJ/mol)

Table 5 Activation energy of phosphate diffusion in soils under varying water content

水吸力 Water tension (10^5 Pa)	黄绵土		黑垆土		楼土		黄褐土	
	Loessial soil		Black lou soil		Lou soil		Yellow cinnamon soil	
	含水量 (%) Moisture (%)	E_a^D (kJ/mol)	含水量 (%) Moisture (%)	E_a^D (kJ/mol)	含水量 (%) Moisture (%)	E_a^D (kJ/mol)	含水量 (%) Moisture (%)	E_a^D (kJ/mol)
15	5	43.51	8	42.74	12	40.30	20	45.69
6	7	39.36	10	41.57	15	34.80	24	39.93
1	11	29.28	16	34.46	18	31.96	28	33.31
0.5	13	25.98	18	29.07	20	32.63	29	32.04
0.3	15	21.86	20	27.70	23	27.71	30	30.21
0.1	20	23.97	23	17.68	25	19.78	35	20.77
0.05	24	21.07	28	21.74	30	16.89	40	12.40

供试土壤在相同或相近含水量下(15—16%, 20%, 23—24%),磷扩散的活化能呈现为黄绵土 < 黑垆土 < 楼土 < 黄褐土(表 5),说明在同一含水量下,粘重土壤磷扩散需克服的能障大。这主要是因为含水量相同时,粘重土壤水吸力高,水的有效性低,水膜较薄;同时,粘重土壤对磷的吸附力较强,因而扩散的阻力大,能垒高。

比较由磷扩散速率常数(b)求得的磷扩散净活化能 E_a^b (表 4)与由磷扩散系数(D)求出的磷扩散活化能 E_a^D (表 5)可见,4 种不同质地土壤其变化趋势基本相同,表明由反应动力学公式推求磷扩散速度常数,并进而计算活化能的途径的可行性。

参 考 文 献

1. Athena Pavlaton, Polyzopoulous N A. The role of diffusion in the kinetics of phosphate desorption: the relevance of the Elovich equation. J. Soil Sci., 1988, 39:425—436

2. Kargbo D, Skopp J, Kundsén D. Control of nutrient mixing uptake by irrigation frequency and relative humidity. Agron. J., 1991, 83:1023—1028

3. 于天仁. 土壤的电化学性质及其研究法. 北京: 科学出版社, 1976. 302—321

4. 徐明岗, 张一平, 王锐群. 土壤磷扩散规律及其能量特征研究 I. 水分、质地、温度及其相互作用对磷扩散的影响. 土壤学报, 1996, 33(2): 148—157

5. Yang J E, Skogley E O. Diffusion kinetics of multnutrient accumulation by mixed bed ion-exchange resin. Soil Sci. Soc. Amer. J., 1992, 56:408—414

6. Barber S A, Walker J M, Vasey E H. Mechanisms for the movement of plant nutrients from the soil and fertilizer to the plant root. J. Agr. Food Chem., 1963, 11:204—207

7. Nye P H, Tinker P B. Solute movement in the soil-root system. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1977

8. 于天仁. 土壤化学原理. 北京: 科学出版社, 1987. 246—322

DIFFUSION OF PHOSPHATE IN SOILS

III. KINETICS AND ENERGY CHARACTERISTICS

Xu Ming-gang Zhang Yi-ping Sun Ben-hua

(Department of Soil Science and Agrochemistry, Northwestern Agricultural University, Yangling, Shaanxi 712100)

Summary

The diffusion amounts of phosphate in soils at varying time were determined by half-cell technique using ^{32}P . Five kinetic equations were used to fit the dynamic process of phosphate diffusion in the soils. It was found that parabolic diffusion equation was the best model to describe the process. The temperature quotient (Q_{10}) of phosphate diffusion in the soils at 20% water content was 1.2 or so, which was in agreement with that diffusion is a physical process. The activation energy (E_a^D) of phosphate diffusion in soils, calculated by Arrhenius equation, decreased with increasing soil moisture and varied from 12 to 34 kJ/mol with an average value of 25 kJ/mol under low water tension range ($< 10^5$ Pa), which was close to the activation energy of nutrient ion diffusion in solution. Therefore, it was suggested that the phosphate diffusion in soils at low water tension condition occurred mainly in the liquid phase. Moreover, the absolute reaction-rate theory was transplanted and used to investigate the diffusion process in soils. The parameters, net activation energy, activation entropy, activation enthalpy and activation free energy of phosphate diffusion in soils, were derived from the theory. The results showed that these parameters in the four soils at the same water content changed in the similar to E_a^D , which indicated that the parameters could be used to describe the energy characteristics of phosphate diffusion in soils.

Key words Phosphate, Diffusion, Kinetic, Activation energy, Activation entropy