土壤磷扩散规律及其能量特征的研究^{*}

IV.土壤磷扩散的预测

徐明岗 张一平 孙本华

(西北农业大学土化系,陕西杨陵 712100)

摘 要 根据扩散系数受温度影响即温度影响水粘度的特性,提出不同温度下磷扩散 预测的修正 Nye 模型为 $D = D_0 \kappa f \theta / b$ (式中 κ 为粘度校正系数,其值等于 25℃与预测温度水 粘度之比)。并采用低的水 / 土比及低浓度范围吸附等温线的斜率(b),用该模型可以相当准 确地预测土壤中磷的扩散系数,常温下尤其如此;在土壤水低吸力范围内,预测值与实测值相 差一般不超过 2 倍。

关键词 磷,扩散系数,预测模型,粘度校正系数 中图分类号 S153

磷在土壤中扩散与扩散的有效截面积,曲折系数和土壤对磷的吸附状况等有关;磷扩散不仅在液相进行,也可在固相进行。基于此,Nye^[1]提出磷等养分有效扩散系数 (De) 的 计算式为:

$$De = D_0 f \theta (dCl / dCs) + Dx = D_0 f \theta / b + Dx$$
(1)

式中, D_0 为磷在自由溶液中的扩散系数(25℃时为8.9×10⁻⁶ cm²/s); f为曲折系数,由 Cl⁻ 扩散系数求得; θ 为容积含水量;(dCl/dCs)为液、固相磷浓度之比,其值等于磷吸附等温 线斜率(b)的倒数;Dx为离子在固相上的扩散系数。当固相表面上的离子不移动时,或在 扩散方向上的移动可以忽略时,则 $Dx \approx 0$,扩散主要在液相进行,所以有:

$$De = D_0 f \theta / b \tag{2}$$

式(2)适于低水吸力下土壤磷的扩散^[2,3]。

由半池技术采用同位素标记法测定的磷扩散系数是土壤磷的表观扩散系数 Da,它和 土壤磷孔隙扩散系数 Dp 的关系为^[4]:

$$Dp = (b + \theta) Da \tag{3}$$

对于非饱和土壤,与 b 相比θ 较小,常可忽略,所以有:

$$Dp = Da \cdot b \tag{4}$$

根据土壤离子扩散的机理,有:

收稿日期:1995--04--05;收到修改稿日期:1997--05--25

^{*} 本文为第一作者(现在中国农科院土肥所工作)博士论文之一部分。

De = Dp

这已为许多研究所证明^[2,5]。

虽然养分扩散是可以测定的,但实际中许多情况下进行估测也很必要。本文的目的 是以磷扩散预测为例:①确定 Nye 模型的适用性,即测定值与估测值的差异;②确定磷扩 散系数与磷吸附等温线的关系;③提出 Nye 模型的误差及其若干改进。

1 材料和方法

采用前文^[e]所述的4种土壤(表1)为供试材料。按(2)式预测磷的扩散系数,并与(4)、(5)式求出的 实测值进行比较。其中参数b用下述方法测得。

磷吸附等温线斜率(b)的测定:称取过 1mm 筛的风干土 5.00g,置于 100ml 离心管中,分别加入含有 0、5、10、20、30、40、50、70mg P / L的 KH_PO₄标准液(内含0.01mol / L KCl 作平衡电解质)50ml,加氯仿 3 滴,于 5℃、25℃或 45℃下恒温培养,每 3 小时振荡 1 次,每次振荡 5min;7 天后离心,吸取滤清液用钼兰 比色法测定平衡液磷浓度。土壤磷吸附量由平衡前后溶液磷浓度之差求得,其与平衡液浓度的相关曲线 即为磷的吸附等温线。吸附等温线线性范围内的斜率即为(2)式的参数 b.

为观察吸附等温线斜率的变化,还进行了磷添加液为低浓度范围(0、3、5、10、15、20mgP/ml)及不同 水/土比(水/土比为2:1、5:1,10:1和20:1)下磷吸附等温线的附加测定。

表1 不同方法测得磷吸附等温线的斜率(b)

Table 1 Adsorption isotherm slopes (b) determined by different method

	温度(℃)	黄绵土	黑垆土	楼土	黄褐土
Method	Temperature	Loess soil	Heilu soil	Lou soil	Yellow-cinnamon soil
水/土10:1,	5	7.23	8.79	16.56	22.63
加5—40mg P/L	25	13.82	15.69	26.29	33.49
	45	26.18	32.06	39.64	52.15
水/土10:1,	5	10.56	12.36	22.12	30.24
加3—20mg P/L	25	17.89	25.27	32.26	53.26
	45	31.78	41.44	46.48	69.30
水/土2:1,	25	24.71	35.20	40.63	72.42
加3—2mg P/L					

注:水/土即磷添加液重/土重。

2 结果与讨论

2.1 常规法测定的等温线的预测结果

土壤磷吸附量仅在低浓度区与平衡液浓度呈线性关系。此平衡液浓度的范围因土而 异,并受温度的影响^[7]。一般,轻质土壤此范围要小些,温度高时此范围要大些。总体来 看,在添加液 0—40mg P/L时,供试土壤磷吸附量与平衡液浓度有较好的线性关系。由 此求出磷吸附等温线的斜率见表 1。将其代入(2)、(4)式求得不同含水量下磷扩散系数的 预测值和测定值(表 2)。

结果表明,45℃的测定值和预测值较接近,正负误差多在2倍以内;而25℃和5℃的相

黑

黄

0.5

0.3

0.1

0.05

0.406

0.420

0.490

0.560

0.214

0.228

0.230

0.234

差较大,且温度越低,误差越大(表 2)。在低吸力(< 10⁵Pa 水吸力)范围内,25℃的预测值 是测定值的 2-10 倍,5℃时则是 3-80 倍。土壤水份含量越低,测定值与预测值相差越 大,在萎蔫湿度(约15×10⁵Pa)时,25℃相差值为30倍左右,5℃时相差100倍左右,即相 差约2个数量级。这主要是因为:1. 土壤对磷的吸附与土壤水分状况有关,磷吸附等温线 的斜率 b 实际上是土壤含水量的函数,表1可见,25℃添加磷浓度相同时,水/土为21比 10:1的 b 值平均大 1.35 倍。而 Nve 模型中虽已对土壤水分即扩散的有效截面积作了校正, 但却未对磷吸附等温线的斜率作校正。一般,土壤水分越少,磷在固液相的分配比例即 b 值越大,与水/土比10:1测定的b值相差也就越大。所以不同含水量下估测值与测定值的 误差随水分含量降低而增大。2.Nye 模型(2)是假定扩散以液相为主,据研究^[2],这在低吸 力下确实如此。但在迟效水范围,固相扩散贡献较大,因而用(2)式的预测值误差相应较

曾期**年月**秋禄扩散系数的预测值 $D_{\rm b}(\times 10^9 {\rm cm}^2/{\rm s})$ 与实测值 $D_{\rm b}(\times 10^9 {\rm cm}^2/{\rm s})$

		by the 1	Nye model	l using nor	mal adsorpt	ion isotherm	slope		
土壤	水吸力(10 ⁵ Pa)	θ	f	5°C		25	С	45°C	
Soil	Water tension	(cm^3/cm^3)		Dp	Db	Dp	Db	Dp	Db
黄绵土	15	0.07	0.048	0.018	2.84	0.078	2.16	0.71	1.68
	6	0.098	0.096	0.073	7.94	0.590	6.06	2.21	4.71
	1	0.154	0.145	0.232	18.86	1.592	14.38	4.03	11.18
	0.5	0.182	0.157	0.753	23.29	2.411	17.70	6.41	13.75
	0.3	0.210	0.172	1.062	30.50	3.405	23.26	12.41	18.07
	0.1	0.280	0.196	1.260	46.34	6.367	35.34	17.85	27.46
	0.05	0.336	0.250	2.800	70.93	15.74	54.10	36.18	42.03
黑垆土	15	0.112	0.066	0.20	5.12	0.104	4.19	0.76	3.01
	6	0.140	0.103	0.11	10.00	0.77	8.18	3.69	5.88
	1	0.224	0.161	0.57	25.01	2.51	20.45	13.81	14.71
	0.5	0.252	0.171	1.13	29.90	3.55	24.44	19.69	17.58
	0.3	0.280	0.186	1.50	36.14	5.38	29.53	25.16	21.24
	0.1	0.322	0.204	3.52	45.57	7.92	37.25	30.92	26.80
	0.05	0.392	0.260	4,51	70.71	20.45	57.80	53.11	41.57
楼土	15	0.168	0.145	0.12	8.97	0.39	8.25	2.59	8.05
	6	0.210	0.167	0.32	12.92	1.24	11.87	4.92	11.58
	1	0.252	0.181	1.54	16.80	2.52	15.44	17.37	15.07
	0.5	0.280	0.214	1.64	22.07	4.66	20.28	26.38	19.80
	0.3	0.322	0.230	2.88	27.28	8.09	25.07	30.09	24.50
	0.1	0.350	0.289	10.35	30.81	15.78	28,32	42.26	27.64
	0.05	0.420	0.280	11.81	43.31	27.23	39.81	73.74	38.86
黄褐土	15	0.280	0.201	0.36	15.17	2.04	14,96	7.22	14.04
	6	0.336	0.211	0.42	19.11	2.51	18.84	8.52	17.69
	1	0.392	0.209	0.93	22.09	3.05	21.77	13.33	20.44

注:装土容重 1.4g / cm³; 5C、25C、45C时自由溶液中磷的扩散系数(D₀)分别以 6.1×10⁻⁶, 8.9×10⁻⁶, 和 13.1× 10⁻° cm² / s 计算。

23.42

25.82

30.39

35.33

3.55

4.62

8.94

31.20

23.09

25.44

29.95

34.83

14.91

16.25

25.52

62.90

21.68

23.89

28.12

32.69

1.12

1.35

3.54

13.98

大。这已为 Rowell^[3]的观察所证明,在凋萎湿度时,对 Na⁺用(2)式的预测值与(1)式预测 值相差近 5 倍。因此,下文讨论 Nye 模型(2)的误差,仅以低吸力为主。

2.2 低浓度吸附等温线的修正模型预测结果

348

采用 Nye 模型,磷扩散系数的预测值 5 \mathbb{C} > 25 \mathbb{C} > 45 \mathbb{C} (表 2),这显然与温度升高, 磷扩散速度增大这一事实不符。出现这种情况。主要是因为曲折系数 *f* 是在 25 \mathbb{C} 下求得的,而依其关系式^[8]:

$$f = D_{CI} / D_{0CI} = (L / Le) \alpha \cdot \gamma$$
(6)

式中, L. Le 是扩散的表观途径和实际途径, α是水的相对粘度因子, γ是离子与土壤之间相 互作用校正值。由于α是温度的函数, 因而 f 也受温度的影响。在常温下(约 25℃), 水的粘 重系数约 1.0cm, 因而在常温下用 Nye 模型预测, 不需作粘度校正。但在温度变化较大时, 为准确预测, 特提出粘度校正值(κ):

$$\kappa = \eta_{25} / \eta_x \tag{7}$$

式中, η_x 为预测温度下水的粘度系数,5℃和45℃时分别为1.52和0.59cm, η_{25} 为25℃时水的粘度系数,为0.95cm。

引入κ后 Nye 模型(2)为:

$$D = D_0 f \theta \kappa / b \tag{8}$$

模型(8)可适用于不同温度下的预测,因而比(2)式更全面,更准确。

由表 2 还可知, 温度较高时, 测定值与预测值的误差较小, 其原因虽是多方面的, 但原因之一是温度较高时, 在添加液 0—40mg P/L 范围内, 磷吸附等温线的线性较好。这是因为磷吸附是吸热反应^[7], 温度越高, 磷吸附量越大, 磷吸附量与平衡液浓度呈线性的范围越大, 因而在相同添加液磷浓度范围内, 其线性越好。因此为克服这方面的误差, 增强磷吸附等温线的线性关系是重要因素。考虑到实际生产中磷肥施用量一般为 100mg P/kg 以下, 很少超过 200mg P/kg 土, 这相当于水/土 10:1时添加液磷浓度 20mg / L, 在这一范



Fig. 1 Phosphorus adsorption isotherms at low concentrations of P added in solution 围内,4种土壤磷等温吸附的线性非常好(图1)。因此,采用 3—20mg P/L低浓度范围的磷吸附等温 线斜率(b)(表1)用模型(8)进行了预测。结果(表 3)表明,25℃和5℃时预测值与实测值的相差显著 降低,在低吸力范围内,25℃的相差最大倍数为2— 6。在田间持水量下,估测值与实测值已很为接近, 正负相差为2倍左右。其中5℃的相差黄绵土和黑 垆土为10倍左右, 埃土和黄褐土为2—7倍,比表2 降低了约5倍,可见,经模型改进后,预测值与实测 值虽有误差,但基本上已不相差数量级了。通常,这 种误差在粗略的预测中也是可以接受的。

但另一方面,由表3可知,测定值与预测值仍 有较大误差(十几倍以上)。类似的结果也为 Sharma^[8]和Warncke^[9]等人所得到。他们认为,出现 这种结果的原因主要是由于土壤中扩散离子与土

表 3 低浓度等温线磷扩散系数的预测值 $Db(\times 10^9 \text{ cm}^2 / \text{ s})$ 与实测值 $Dp(\times 10^9 \text{ cm}^2 / \text{ s})$ 比较

Table 3 Diffusion coefficients observed $(Dp, \times 10^9 \text{ cm}^2 \text{ / s})$ and predicted $(Db, \times 10^9 \text{ cm}^2 \text{ / s})$

by the modified Nye model using the adsorption isotherm slopes under low

concentrations of P added in solution

土壤	θ	5°C				25°C			45°C		
Soil	(cm^3/cm^3)	Dp	Db	γ	Dp	Db	γ	Dp	Db	γ	
黄绵土	0.154	0.34	8.49	0.04	2.06	11.10	0.19	4.89	15.55	0.31	
	0.182	1.10	10.45	0.10	3.12	13.67	0.23	7.79	19.15	0.41	
	0.210	1.55	13.73	0.11	4.41	18.00	0.25	15.06	25.16	0.60	
	0.280	1.84	20.86	0.10	8.25	27.30	0.30	21.67	38.22	0.57	
	0.336	4.09	31.91	0.13	19.61	41.61	2.12	43.92	58.51	0.75	
黑垆土	0.224	0.80	11.71	0.07	4.04	12.71	0.32	17.82	19.32	0.92	
	0.252	1.58	14.01	0.11	5.72	15.19	0.38	25.38	23.80	1.23	
	0.280	2.11	16.91	0.13	8.65	18.35	0.47	32.44	27.90	1.16	
	0.322	4.95	21.32	0.23	12.75	23.15	0.55	39.91	35.18	1.13	
	0.392	6.34	33.09	0.19	32.91	35.91	0.92	68.54	54,59	1.25	
楼土	0.252	2.06	8.29	0.25	3.09	12.59	0.25	20.36	28.54	0.53	
	0.280	2.19	10.88	0.21	5.71	16.54	0.35	30.91	35.27	0.83	
	0.322	3.85	13.43	0.29	9.93	20.44	0.48	35.28	35.28	1.00	
	0.350	13.82	15.18	0.92	19.31	23.09	0.78	49.50	39.88	1.24	
	0.420	15.77	21.34	0.74	33.40	32.46	1.02	86.45	56.00	1.54	
黄褐土	0.392	1.24	9.21	0.13	4.95	13.69	0.36	17.60	26.18	0.67	
	0.406	1.50	11.53	0.13	5.65	14.52	0.39	19.28	27.75	0.71	
	0.420	1.81	12.71	0.14	7.35	15.99	0.46	21.46	30.59	0.70	
	0.490	4.73	14.95	0.32	14.20	18.83	0.76	33.68	36.00	0.94	
	0.560	18.69	17.39	1.07	49.60	21.90	0.45	82.88	41.16	2.00	

注:曲折系数/值见表2; $\gamma = Dp/Db$ 。

壤的相互作用,尤其是在近土壤水层中的扩散,该层水因具有较大的粘度¹⁰⁰使离子扩散受 到较大的阻力,因而其扩散系数测定值比预测值为低。因为采用 Nye 模型预测养分扩散, 在同一含水量下,用曲折系数f(t(6))校正时,其中 L/Le项可得到很好的校正,因为它是 含水量的函数; α 是温度的函数,引入 κ 后也可得到较好的校正;而 γ 不能, γ 不是含水量 的单函数,它还与扩散离子之间及扩散离子与粘粒表面的相互作用有关。由此提出 γ 的校 正计算式为^[8].

γ = Dp(实测值) / Db(预测值)

(9)

γ系数无量纲。由表 3 可知,同一土壤γ值随含水量增加呈增大趋势,这主要是因为低含 水量下,粘粒表面水的粘度较大,离子之间的相互作用较强^[10]。温度升高,γ值增大,因为 温度越高,水的粘度越小,离子的动能越大,离子相互间的作用减弱。4 种土壤在同一温度 和同一水吸力下,γ值大小一般为黄绵土 < 黑垆土 < 堘土和黄褐土,质地越粘重,γ值越 大,这和 Sharma^[8]的结果基本一致。理论上讲,γ值一般小于 1,而表 3 中所列的结果,在 2.3 低水 / 土比及低浓度吸附等温线的修正模型预测结果

用 Nye 模型预测非饱和土壤磷的扩散时,由于多采用 10:1水土比作磷吸附等温线求 斜率,二者水分状况相差很大,也是误差的原因之一。土壤磷的吸附量随水 / 土增大而增 大(图 2),而吸附等温线的斜率则有所降低,为了更好地预测磷的扩散,通常磷吸附等温线 的测定应在尽量低的水 / 土比下进行,如采用水 / 土比 5:1^[9],水 / 土 1:1^[11]等。本文对 25℃时水 / 土 2:1的吸附等温线进行了测定,并依其斜率(表 1)预测土壤磷扩散。结果(表 4)表明,预测值与测定值较为一致,低水吸力下正负误差均在 2 倍以内。说明在常温情况 下(25℃左右),用较低水 / 土比和采用低添加液浓度制作吸附等温线的方法,可获得较准 确的磷扩散预测值。





Fig.2 Phosphorus adsorption isotherms under conditions of different ratios of solution to soil

表 4 2^{:1} 水土比低浓度等温线磷扩散系数的预测值 $Db(\times 10^9 \text{ cm}^2 / \text{s})$ 与实测值 $Dp(\times 10^9 \text{ cm}^2 / \text{s})$

Table 4 Diffusion coefficients observed $(Dp, \times 10^9 \text{ cm}^2/\text{s})$ and predicted $(Db, \times 10^9 \text{ cm}^2/\text{s})$ by the modified Nye model using the adsorption isotherm slopes under conditions of 2.1 ratio of solution to soil and low concentrations of P added in solution

	θ	Dp	Db	K	土壤	θ	Dp	Db	K
Soil	(cm^3/cm^3)				Soil	$(\text{cm}^3/\text{cm}^3)$			
黄绵土	0.154	2.84	8.04	2.83	楼土	0.252	3.89	9.99	2.58
	0.182	4.31	9.91	2.30		0.280	7.19	13.13	1.82
	0.210	6.09	13.04	2.14		0.322	12.51	16.22	1.30
	0.280	11.39	19.78	1.74		0.350	24.32	18.33	0.75
	0.336	27.06	30.14	1.11		0.420	42.09	25.76	0.61
黑垆土	0.224	5.62	9.12	1.62	黄褐土	0.392	6.59	10.07	1.53
	0.252	7.80	10.90	1.39		0.406	7.68	10.68	1.39
	0.280	12.06	13.17	1.09		0.420	9.99	11.76	1.18
	0.322	17,74	16.62	0.94		0.490	19.34	13.84	0.71
	0.392	45.84	25.80	0.56		0.560	67.50	16.02	0.24

注:曲折系数f见表2;K=Db/Dp。

参考文献

- 1. Nye P H. The use of exchange isotherms to determine diffusion coefficients in soil. 9th Int. Cong. Soil Sci. Trans (Adelaide). 1968. 1:117-126
- Kunishi H M, Taylor A W. The effect of phosphate applications on the diffusion coefficients and available phosphate in an acid soil. J. Soil Sci., 1975, 26(3):267-277
- Rowell D L, Martin M W, Nye P H. The measurement and mechanism of ion diffusion in soils. IV. The
 effect of moisture content and soil solution concentration on the self-diffusion of ions in soils. J. Soil Sci.,
 1967, 18(2):204-221
- Ranendu Ghosh, Deb D L. Effect of fertilizer phosphorus and temperature on self-diffusion coefficient of phosphorus in four alluvial soils. J. Indian Soc. Soil Sci., 1989, 37:9-14
- Meisheri M B, Deb D L. Observed and predicted rates of zinc diffusion in alluvial soils at varying moisture content. J. Indian Soc. Soil Sci., 1986, 34:451---457
- 6. 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):148-158
- 徐明岗,张一平,张君常.陕西主要农业土壤磷吸附特征及其热力学性质的研究.见:中国土壤学会第五届青年 土壤科学工作者学术讨论会论文编委会编.现代土壤科学研究.北京:中国农业科技出版社,1994.202-206
- Sharma K N, Deb D L. Prediction of ⁶⁵Zn diffusion through ³⁶Cl diffusion in soils of varying water content. J. Nuclear Agr Biol., 1986,15(3):145-149
- Warneke D P, Barber S A. Diffusion of zinc in soil. II. Relation to zinc adsorption isotherms. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1973, 37:355-358
- 10. 于天仁. 土壤电化学性质及其研究法. 北京:科学出版社,1976,302-321
- 11. Hira G S, Singh N T. Observed and predicted rates of phosphorus diffusion in soils of varying bulk density and water content. Soil Sci. Soc. Amer. J., 1977, 41(3):537-540

DIFFUSION OF PHOSPHATE IN SOILS IV. PREDICTION

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

(Department of Soil Science and Agrochemistry, Northwestern Agricultural University,

Yangling, Shaanxi 712100)

Summary

On the basis of temperature influences on diffusion transmission factor (f) through influencing water viscosity (η), it was advanced that viscosity correction coefficient (κ) could be described by the equation $\kappa = \eta_{25} / \eta_v$, where η_{25} and η_x stand for the water viscosity at 25°C and x°C, respectively, and the modified Nye model to estimate the diffusion coefficient of phosphate in soil under varying temperature was in the form of $D = D_0 f \theta \kappa / b$. By using the adsorption isotherm slope (b) under a lower ratio of solution to soil and lower concentration of phosphate solution, the diffusion coefficient predicted by the model was in agreement with the diffusion coefficient to the measured phosphate diffusion coefficient in soil under temperature. The ratio of the predicted phosphate diffusion coefficient to the measured phosphate diffusion coefficient in soil under low water tension condition(< 105 Pa) was lower than 2 in most cases.

Key words Phosphate, Diffusion coefficient, Prediction model, Viscosity correction coefficient