

# 求解干旱地区土壤溶液 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度 和 pH 的逐步逼近算法\*

段建南<sup>1</sup> 王改兰<sup>2</sup> 李保国<sup>3</sup> 李旭霖<sup>1</sup> 任世芳<sup>1</sup>

(1 山西大学黄土高原研究所, 太原 030006)

(2 山西省农业科学院旱地农业研究中心, 太原 030031; 3 中国农业大学土壤和水科学系, 北京 100094)

**摘 要** 在土壤碳酸钙淋溶淀积过程的建模中, 需要根据土壤碳酸钙化学热力学平衡原理求解土壤溶液中的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度和 pH 值, 其中有些参数难以获得 (如有关离子的活度系数), 不能直接求解, 导致无法实现其过程的计算机模拟。本文针对这一难题, 提出了一种逐步逼近算法, 在已知土壤空气中的二氧化碳分压和土壤温度的情况下, 可求得干旱地区土壤溶液中的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度和 pH 值, 为土壤碳酸钙淋溶淀积过程的计算机模拟提供了重要的技术支持。本算法理论依据充分、结果稳定精度高、程序简便易实现, 并在 CAEDP 模型中已得到了应用和验证。

**关键词** 土壤碳酸钙, 逐步逼近算法, 土壤溶液, 模拟与建模

**中图分类号** S153

钙积过程是黄土高原以及干旱半干旱地区土壤形成发育的主要过程。碳酸钙在土壤剖面中淀积的深度和类型是土壤发育的重要标志。钙积层是土壤发育环境的历史信息库, 反映了土壤发生的环境条件和土壤发育程度, 其隔水、保水性能和物理强度对植物根系生长的影响, 制约着农林牧业生产中的土壤利用。同时土壤剖面碳酸钙的分布对土壤的物理、化学、生物性状起着重要的作用。含碳酸钙的石灰性土壤, 其 pH 是由碳酸钙的水解所决定的<sup>[1]</sup>。

土壤碳酸钙淋溶淀积是一个比较复杂的过程, 影响其过程的状态因子包括气候、母质、地貌、生物和时间。研究土壤钙积过程的机理, 建立数学模型, 用以综合这些多变的因素, 对土壤钙积层的发育进行定量描述和解释, 定量估计自然因子和人类活动对土壤钙积过程的影响, 是一个有效的方法。它可为干旱地区环境变化的研究和土壤发生分类、土壤资源持续利用提供新的理论和方法。但是在建模过程中常常遇到一些不易获得的参数, 迫使模拟仅停留在理论研究上, 而难以通过计算机实现。段建南等<sup>[2]</sup>创建了一个称为“土壤发育过程模拟系统”的数学模型 SOLDEP, 其中包含了干旱地区土壤碳酸钙淋溶淀积过程子模型 CAEDP<sup>[3]</sup>。在该模型中, 设计了一系列的迭代逼近算法, 在仅给出土壤空气  $\text{CO}_2$  分压和温度的条件下, 即可模拟土壤中复杂的  $\text{CaCO}_3$  化学热力学平衡过程, 求解土壤

\* 国家自然科学基金(49971040)、国家自然科学基金重大项目子课题(39990490-2)和山西省青年学科带头人基金资助项目

收稿日期: 2000-10-06; 收到修改稿日期: 2001-04-23

溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度和 pH 值,并以晋西北黄土丘陵土壤为例进行了初步验证。CAEDP 模型的原理、结构与验证已在另文报道<sup>[3]</sup>,本文仅报道其中的逐步逼近算法。

## 1 土壤碳酸钙化学热力学平衡体系

土壤  $\text{CaCO}_3$  化学热力学平衡体系所包含化学平衡方程式及平衡常数式<sup>[4,5]</sup>为

$$\begin{aligned} \text{CO}_2(\text{g}) &= \text{CO}_2(\text{aq}) \\ \frac{(\text{CO}_2)}{P_{\text{CO}_2}} &= K_1 \end{aligned} \quad (1)$$

$$\text{p}K_1 = 1.14 + 0.0131 T \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} &= \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \\ \frac{(\text{H}^+)(\text{HCO}_3^-)}{(\text{H}_2\text{O})(\text{CO}_2)} &= K_2 \end{aligned} \quad (3)$$

$$\text{p}K_2 = 6.54 - 0.0071 T \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \text{HCO}_3^- &= \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \\ \frac{(\text{H}^+)(\text{CO}_3^{2-})}{(\text{HCO}_3^-)} &= K_3 \end{aligned} \quad (5)$$

$$\text{p}K_3 = 10.59 - 0.0102 T \quad (6)$$

$$\text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} (\text{Ca}^{2+})(\text{CO}_3^{2-}) &= K_4 \\ \text{p}K_4 &= 7.96 + 0.0125 T \end{aligned} \quad (8)$$

式中,  $K_i$  为化学平衡常数 ( $i = 1, 2, 3, 4$ );  $\text{p}K_i$  为平衡常数的负对数;  $T$  为温度 ( $^{\circ}\text{C}$ );  $P_{\text{CO}_2}$  为  $\text{CO}_2$  分压 (kPa); 平衡常数式中的圆括号 ( ) 表示该离子的活度。式 (1) 中的 (g) 表示气态, (aq) 表示液态。

离子活度 ( $\alpha$ ) 和浓度 ( $c$ ) 的关系为

$$\alpha = \gamma \times c \quad (9)$$

式中  $\gamma$  为离子的活度系数, 用 Davies 方程<sup>[6]</sup> 计算:

$$\log \gamma = -0.505 Z^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1.0 + \sqrt{I}} - 0.31 \right) \quad (10)$$

式中,  $Z$  为离子的价数;  $I$  为离子强度, 计算式为

$$I = 3.0 c_{\text{Ca}^{2+}} \quad (11)$$

这是一个纯二价盐溶液的理论关系<sup>[7]</sup>。

对于一个纯  $\text{CaCO}_3$  系统, 在 pH 值从 7.5 ~ 8.5 范围内, 存在以下电离平衡

$$2[\text{Ca}^{2+}] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \quad (12)$$

式中方括号 [ ] 表示离子浓度。将方程 (1)、(3)、(5) 和 (7) 代入方程 (12) 中, 得

$$\frac{2K_4\alpha_{\text{H}}^2}{\gamma_{\text{Ca}}K_3K_2K_1P_{\text{CO}_2}} = \frac{K_1K_2P_{\text{CO}_2}}{\alpha_{\text{H}}\gamma_{\text{HCO}_3}} + \frac{2K_1K_2K_3P_{\text{CO}_2}}{\alpha_{\text{H}}^2\gamma_{\text{CO}_3}} \quad (13)$$

式中  $\alpha_H$  为氢离子活度,  $\gamma$  为相应下标离子的活度系数。当给出  $\text{CO}_2$  分压时, 可用式(13)求氢离子活度, 进一步由式(3)、(5)和(7)分别求得土壤溶液中的  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  离子的平衡活度。

## 2 求解土壤溶液中 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度和 pH 值的逐步逼近法

在土壤温度和土壤空气  $\text{CO}_2$  分压已知的条件下, 可由上述有关方程式求解土壤溶液的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度, 可是在式(13)中, 几种离子的活度系数 ( $\gamma_{\text{Ca}}$ 、 $\gamma_{\text{HCO}_3}$  和  $\gamma_{\text{CO}_3}$ ) 仍是未知数, 无法直接求解, 可采取逐步逼近算法解决。以下是算法的具体步骤(算法流程见图 1)。

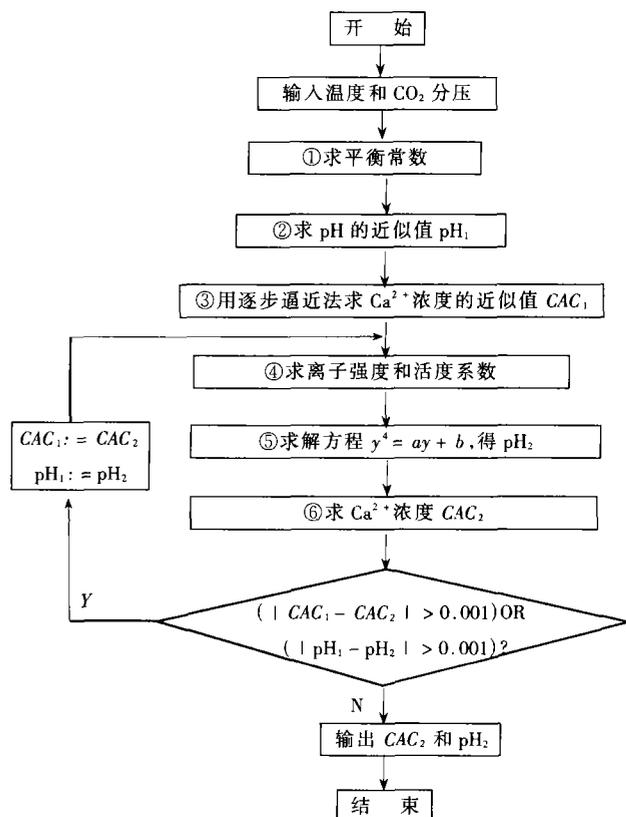


图 1 求  $\text{Ca}^{2+}$  浓度和 pH 的逐步逼近算法流程

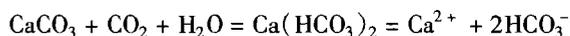
Fig. 1 A flowchart of the successive approximation algorithm for computing  $\text{Ca}^{2+}$  concentration and pH value

### 2.1 求平衡常数 ( $K_i$ )

根据温度, 由式(2)、(4)、(6)和(8)求平衡常数  $K_i$ 。

### 2.2 求 pH 的近似值 ( $\text{pH}_1$ )

在  $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$  体系中<sup>[8-10]</sup>



$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_2]} \quad (14)$$

根据(1)、(3)、(5)和(7)可推导出

$$K = \frac{K_4 K_2 K_1}{K_3} \quad (15)$$

上述反应在电中性条件下<sup>[11]</sup>

$$2[\text{Ca}^{2+}] = [\text{HCO}_3^-]$$

由此可推出

$$\text{pH} = -\frac{1}{3} \log \frac{\frac{1}{2} K_1^2 K_2^2 K_3}{K_4} - \frac{2}{3} \log P_{\text{CO}_2} + \frac{1}{3} (\log \alpha_{\text{HCO}_3} - \log \alpha_{\text{Ca}}) \quad (16)$$

如以  $\frac{1}{3} (\log \alpha_{\text{HCO}_3} - \log \alpha_{\text{Ca}})$  为 0.02 ~ 0.06, 平均为 0.04 计<sup>[8]</sup>, 则上式可简化为

$$\text{pH} = -\frac{1}{3} \log \frac{\frac{1}{2} K_1^2 K_2^2 K_3}{K_4} - \frac{2}{3} \log P_{\text{CO}_2} + 0.04 \quad (17)$$

在石灰性土壤中, pH 值的变化和这一关系式大致是符合的<sup>[8]</sup>。一般土壤中  $\text{CO}_2$  气压大致在  $10^{-1} \sim 10^{-4} \text{atm}$  之间, 而 pH 值则在 6 ~ 8.5 之间变化。

### 2.3 求 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度的近似值 ( $\text{CAC}_1$ )

由上述土壤  $\text{CaCO}_3$  化学热力学平衡体系的方程式可导出土壤  $\text{Ca}^{2+}$  的活度求解公式的对数形式为<sup>[11]</sup>

$$\log \alpha_{\text{Ca}} = -\log K_1 - \log K_2 - \log K_3 - \log P_{\text{CO}_2} + \log K_4 - 2\text{pH} \quad (18)$$

由此式求得  $\text{Ca}^{2+}$  活度 ( $\alpha_{\text{Ca}}$ ), 设其为浓度的初始值 ( $\text{cac}_1$ ), 由式(11)和(10)先后求得离子强度 ( $I$ ) 和活度系数 ( $\gamma$ ), 再由式(9)求浓度  $\text{cac}_2 = \alpha_{\text{Ca}}/\gamma$ , 当  $\text{cac}_2$  与  $\text{cac}_1$  相差绝对值大于给定精度值时, 将  $\text{cac}_2$  赋给  $\text{cac}_1$  (即  $\text{cac}_1 = \text{cac}_2$ ), 重复求离子强度 ( $I$ ) 和活度系数 ( $\gamma$ ) 及  $\text{cac}_2$ , 直到  $\text{cac}_2$  与  $\text{cac}_1$  相差绝对值小于给定精度时, 所得的  $\text{cac}_2$  值, 即为初次近似的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度值  $\text{CAC}_1$ 。

### 2.4 求活度系数 ( $\gamma_{\text{Ca}}$ 和 $\gamma_{\text{HCO}_3}$ )

由  $\text{Ca}^{2+}$  浓度的近似值  $\text{CAC}_1$  求离子强度 ( $I$ ) 以及  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{HCO}_3^-$  的活度系数 ( $\gamma_{\text{Ca}}$  和  $\gamma_{\text{HCO}_3}$ )。

### 2.5 求 pH 值 ( $\text{pH}_2$ )

由式(13), 经变换得

$$\alpha_{\text{H}}^4 = \frac{P_{\text{CO}_2}^2 K_1^2 K_2^2 K_3 \gamma_{\text{Ca}}}{2 K_4 \gamma_{\text{HCO}_3}} \alpha_{\text{H}} + \frac{K_1^2 K_2^2 K_3 P_{\text{CO}_2}^2}{K_4} \quad (19)$$

设

$$y = \alpha_{\text{H}} \quad (20)$$

$$a = \frac{P_{\text{CO}_2}^2 K_1^2 K_2^2 K_3 \gamma_{\text{Ca}}}{2 K_4 \gamma_{\text{HCO}_3}} \quad (21)$$

$$b = \frac{K_1^2 K_2^2 K_3^2 P_{\text{CO}_2}^2}{K_4} \quad (22)$$

式(19)即可表达为一个简单明了的4次方程式

$$y^4 = ay + b \quad (23)$$

解此高次方程式即求得氢离子活度。

本算法中采用迭代逼近方法求4次方程式(23)的近似解。即给  $y$  赋一初始值,求  $e_1 = y^4 - (ay + b)$ ,再将  $y$  加一增量,求  $e_2 = (y + \Delta)^4 - (a(y + \Delta) + b)$ ,比较  $e_1$  与  $e_2$ ,如果  $|e_2| < |e_1|$ ,则将  $e_2$  值赋给  $e_1$ ,  $y + \Delta$  赋给  $y$ ,再求  $e_2$ ,如此迭代,逐步逼近,直到  $e_2$  的绝对值不再小于  $e_1$  的绝对值时的  $y$  值即为所求的近似解。由此得到  $\text{pH}_2$ 。

### 2.6 逐步逼近求解 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度 ( $\text{CAC}_2$ )

根据所获得的  $\text{pH} = \text{pH}_2$  值,由式(18)求  $\text{Ca}^{2+}$  活度,并由步骤④求得的活度系数求浓度  $\text{CAC}_2$ ,将  $\text{CAC}_2$  与  $\text{CAC}_1$  比较,当两者差值的绝对值大于给定的精度值时,将  $\text{CAC}_2$  赋给  $\text{CAC}_1$ ,重复步骤④~⑥。逐步逼近,直到  $\text{CAC}_2$  与  $\text{CAC}_1$  相差满足精度要求时的  $\text{CAC}_2$  值即为所求的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度。

在求解  $\text{Ca}^{2+}$  浓度的同时,以同样的方法比较  $\text{pH}_1$  与  $\text{pH}_2$ ,以求得  $\text{pH}$  值(图1)。

## 3 结 语

土壤碳酸钙淋溶淀积过程的机理研究及建模,必然要涉及到碳酸钙溶解和沉淀的化学热力学平衡体系的数学模型与计算。本文针对数学建模与模拟过程中,遇到有些重要参数难以获得而影响模拟的计算机实现这一难题,提出了逐步逼近算法,在土壤碳酸钙化学热力学平衡体系的模拟中,仅需要输入土壤空气中的二氧化碳分压和土壤温度,即可求得土壤溶液的钙离子浓度和  $\text{pH}$  值,为实现土壤碳酸钙过程的计算机模拟提供了重要的技术支持。本算法在 CAEDP 模型<sup>[3]</sup>中应用结果表明算法的化学理论和数学基础可靠、结构设计合理、计算结果稳定并保证精度、程序简便容易实现。算法程序是用 Borland C++ V3.1 语言开发实现的,可在 386 以上微机的 DOS 环境下运行。

在实际土壤中的碳酸钙并非纯态,土壤溶液中氢离子也还有其他来源。由于 CAEDP 模型是针对干旱地区石灰性土壤的长期模拟而设计的,因此在建模与算法设计中作了一些必要的假设和简化<sup>[3]</sup>。

## 参 考 文 献

1. 于天仁. 土壤化学原理. 北京: 科学出版社, 1987. 352
2. 段建南, 李保国, 石元春等. 确定人类活动与土壤变化之关系的建模研究. 见: 黄巧云主编. 迈向 21 世纪的土壤与植物营养科学. 北京: 中国农业出版社, 1997. 266 ~ 270
3. 段建南, 李保国, 石元春等. 干旱地区土壤碳酸钙淀积过程模拟. 土壤学报, 1999, 36(3): 318 ~ 326
4. Garrels R M, Christ C L. Solutions, Minerals, and Equilibria. New York: Harper and Row, 1965
5. Marion G M, Schlesinger W H, Fonteyn P J. CALDEP: A regional model for soil  $\text{CaCO}_3$  (caliche) deposition in southwestern deserts. Soil Sci., 1985, 139 (5): 468 ~ 481
6. Sposito G. The Thermodynamics of Soil Solutions. Oxford: Clarendon Press, 1981

7. Marion G M, Babcock K L. Predicting specific conductance and salt concentration in dilute aqueous solutions. *Soil Sci.*, 1976, 122:181 ~ 187
8. 袁可能. 植物营养元素的土壤化学. 北京:科学出版社, 1983. 232 ~ 237
9. 赵玉萍. 土壤化学. 北京:北京农业大学出版社, 1991. 278 ~ 283
10. Greenland D T, Hayes M H B. *The Chemistry of Soil Processes*. Bath, Avon: John Wiley & Sons, Ltd., 1981. 82 ~ 85
11. 蒋以超, 张一平. 土壤化学过程的物理化学. 北京:中国科学技术出版社, 1993. 261 ~ 269

## AN ALGORITHM OF SUCCESSIVE APPROXIMATION USED TO CALCULATE $\text{Ca}^{2+}$ CONCENTRATION AND pH VALUE IN SOIL SOLUTIONS OF ARID AREAS

Duan Jian-nan<sup>1</sup> Wang Gai-lan<sup>2</sup> Li Bao-guo<sup>3</sup> Li Xu-lin<sup>1</sup> Ren Shi-fang<sup>1</sup>

(1 *Institute of the Loess Plateau, Shanxi University, Taiyuan 030006*)

(2 *Dryland Agriculture Research Centre, Shanxi Academy of Agricultural Sciences, Taiyuan 030031*)

(3 *Department of Soil and Water Sciences, China Agricultural University, Beijing 100094*)

### Summary

In modeling the processes of soil  $\text{CaCO}_3$  eluviation and deposition, the  $\text{Ca}^{2+}$  concentration and the pH value in soil solution must be calculated based on the principles of the soil chemical thermodynamic equilibrium. But it is difficult to calculate them directly, for some parameters (*e. g.* ionic activity coefficients in soil solutions) are hardly available, which leads to unrealizability of computer simulation of the process. Focused on this problem, this paper presents an algorithm of successive approximation. With known  $\text{CO}_2$  partial pressures in soil air and soil temperatures, the algorithm enables computation of  $\text{Ca}^{2+}$  concentrations and pH values in soil solutions at arid area, which provides a significant supporting technology for computer to simulate the process of soil  $\text{CaCO}_3$  eluviation and deposition. This method has been applied and verified in CAEDP model (A model for  $\text{CaCO}_3$  eluviation and deposition process in arid area soils). The results show that the method is solidly grounded in theory with results accurate and stable, and process simple and easy to follow.

**Key words** Soil  $\text{CaCO}_3$ , Successive approximation algorithm, Soil solution, Simulation and modeling