

不同孔隙度土壤气体扩散系数测定

苏志慧, 吴 兵, 龚元石^{*}

(中国农业大学资源与环境学院土壤与水科学系, 北京 100193)

摘 要: 土壤气体扩散系数是研究土壤气体传输过程的一个重要参数, 它随土壤质地、容重和孔隙的改变而变化, 难以估算, 为准确测定和研究其特征, 依据气体扩散原理设计并研制了土壤气体扩散系数测定装置。以石英砂和砂质壤土为试验材料, 利用该装置研究了气体扩散系数与不同含水量和容重下的充气孔隙度间的关系。结果表明: 砂质壤土原状土和装填土的气体扩散系数差别很小; 土壤相对扩散系数随土壤总孔隙度减小而变小, 且粒径较小的土壤具有相对较小的气体扩散系数; 原状和装填砂质壤土的相对扩散系数与充气孔隙度之间的关系均可以用幂函数方程来拟合, 方程中的参数与土壤质地密切相关, 原状土非活性孔隙度为 0。Buckingham 模型的预测值与实测结果基本一致(均方根误差=0.008), 但 Millington and Quirk 模型(均方根误差=0.032)和 SWLR 模型(均方根误差=0.023)的预测结果偏差较大。

关键词: 土壤; 孔隙度; 模型; 气体扩散系数; 充气孔隙度; 测定装置

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2015.15.015

中图分类号: S152.6

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2015)-15-0108-06

苏志慧, 吴 兵, 龚元石. 不同孔隙度土壤气体扩散系数测定[J]. 农业工程学报, 2015, 31(15): 108—113.

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2015.15.015 http://www.tcsae.org

Su Zhihui, Wu Bing, Gong Yuanshi. Determination of gas diffusion coefficient in soils with different porosities[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2015, 31(15): 108—113. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2015.15.015 http://www.tcsae.org

0 引 言

土壤空气交换主要是通过土壤中相互连接的充气孔隙进行的, 其主要的交换机制是气体扩散运动^[1-2]。土壤中的气体扩散的快慢程度用土壤气体扩散系数(D_s)来表征。 D_s 不仅对于描述土壤结构及土壤孔隙特征等具有重要意义^[3-4], 而且也是估算土壤气体(如: CO_2 和 N_2O)产生量或地表释放通量的必要参数^[5-7]。

D_s 的获取只有 2 个途径: 实测或通过模型估算。实测方法最早追溯到 1960 年, Currie 在室内用单气室法测定了氢气向空气扩散的 D_s 值^[8], 方法简单且应用较广泛。同时, 也有其他研究者在室内利用双气室法测定 D_s 值^[9], 此方法可以研究分层或有水分梯度的介质, 但缺点是测定土柱装卸困难。室外测定过程相对复杂, 特别是含水量和温度等条件不容易控制^[10-11]。近年来, 随着技术的进步, 气室内或土样中示踪气体的测定方法也得到不断的改进, 如气体扩散测定由早期的化学方法或称重法^[12-13], 改进为气相色谱测定或用浓度传感器实时测定^[14-16], 使气体扩散测定过程更加简便, 结果更加准确。

D_s 也可以通过模型进行估算。Buckingham^[12]提出 D_s 与该气体在自由大气中的扩散系数 D_0 的比值(D_s/D_0)和土

壤充气孔隙度 ε 的平方呈正比; Penman^[13]则在试验中发现, 当 ε 在 $0\sim 0.7\text{ cm}^3/\text{cm}^3$ 范围内, D_s/D_0 与 ε 之间存在很好的线性关系; Millington 和 Quirk^[17]提出了考虑土壤总孔隙度的气体扩散系数估算模型; Troeh 等^[18]基于已有模型, 提出了 1 个针对多种土壤质地类型的经验公式; Moldrup 等^[19]改进了模型, 将水分特征曲线和弯曲系数考虑在内; Moldrup 等^[20]基于 Millington 和 Quirk 建立的模型, 考虑了由于水分进入而使孔隙弯曲度增加的减小项; Moldrup 等^[21]在扩散系数模型中加入了多孔介质介质复杂性因子 C_m , 考虑了不同的土壤结构, 并保留了水分引起的线性减小项, 建立了 SWLR 模型(structure-dependent water-induced linear reduction model)。综上, 已有的基于充气孔隙度(ε)的线性或幂函数经验、半经验模型较多, 但不同模型可能适用性存在差异, 若不用实测数据率定, 直接应用这些模型来估算其他扩散系数, 进而确定土壤气体如 CO_2 产生量或地表释放通量, 可能会导致较大的误差^[7]。

虽然已有原理方法可供选择, 相关技术也比较成熟, 但是国内现缺乏简单、可靠的产品设备, 所以本文提出的测定装置为相关基础研究提供直接测定的可能。因此, 本研究基于土壤气体传输原理, 设计并研制了 1 套土壤气体扩散系数测定装置, 并应用石英砂和砂质壤土开展了室内试验, 对测定结果进行了验证, 并将已有的经验模型估算结果与实测值进行比较, 评价这些模型估算石英砂和砂质壤土中气体扩散系数的能力, 以期能为土壤气体扩散系数的估算提供参考。

1 土壤气体扩散系数测定装置

1.1 设计原理

Currie 在文献[8]详细介绍了气体扩散原理并提出了

收稿日期: 2015-04-06 修订日期: 2015-07-10

基金项目: 农业部农业科研杰出人才及创新团队(2012); 长江学者和创新团队发展计划(IRT0412)

作者简介: 苏志慧, 女, 山东人, 博士生, 主要从事土壤气体扩散相关研究。北京 中国农业大学资源与环境学院, 100193。Email: zhihuisu@126.com
*通信作者: 龚元石, 男, 江苏人, 教授, 博士生导师, 主要从事土壤物理方向研究。北京 中国农业大学资源与环境学院, 100193。Email: gongyus@cau.edu.cn

土壤气体扩散系数的计算方法。因 Currie 计算过程相对复杂, 所以本文的测定采用计算原理相对简单的 Taylor 方法^[22]。该方法首先需要在需要测定 D_s 的土样两端无气压梯度的基础上建立示踪气体浓度差, 示踪气体由浓度高的一端扩散进入浓度低的一端, 测定浓度低一端示踪气体随时间的增长速率, 而此速率与该测定土壤的 D_s 有关。Taylor 的计算方法与 Currie 相比, 未考虑土柱中示踪气体浓度变化而引起的该示踪气体储量的变化, 会造成最终结果的不准确, 所以需要进行一定的结果校正^[9]。由于方法简便, 一直被广泛应用于扩散系数试验中, 且随着传感器技术的应用进行了不断的改进^[16]。

1.2 测定装置设计

笔者设计的土壤气体扩散系数装置由上下 2 部分组成(图 1): 上部是内径为 55 mm 的聚氯乙烯管(polyvinyl chloride, PVC)土样室, 可以容纳一个环刀(内径 50 mm、外径 53 mm、高 51 mm)和密封 O 型圈, 土样室上端与大气连通, 下端与扩散室连通; 下部为透明树脂(内径 50 mm、高 62 mm)气体扩散室, 方便观察室内情况。气室壁上设有出气口、进气口、传感器口及平衡管口, 底部封口。 O_2 传感器型号为 KE-25 (Figaro Inc., Japan), 精确度 $\pm 1\%$ 。土样室下端和扩散室上端均有 2 块大小相等的 PVC 板(长宽均为 100 mm、厚 10 mm)支撑, 2 块 PVC 板相对面上嵌有 O 型橡胶圈来密封。在上端土样室和下端扩散室中间由一块不锈钢板隔开, 控制扩散的开始和结束。

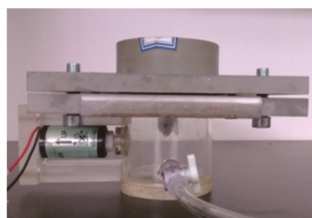
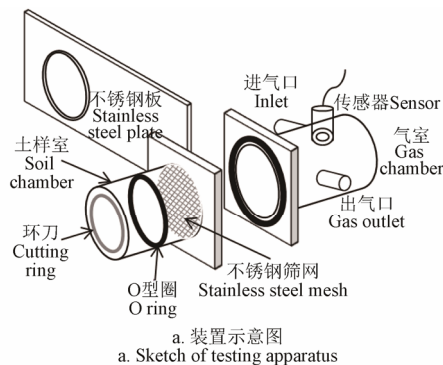


图 1 土壤气体扩散系数测定装置示意图

Fig.1 Sketch diagram of soil-gas diffusion coefficient testing apparatus

2 室内试验

2.1 土壤样品准备

为验证装置所测数据的可信度, 笔者选取了石英砂和砂质壤土作为试验材料。石英砂的测定结果与前人的实测结果进行比较, 说明该装置测定结果的可信性。用

砂质壤土的结果进行实测数据的拟合, 比较 D_s 预测模型是否可以完全替代实测值拟合曲线。

选取一种砂质壤土和 3 种粒径的石英砂(0.15~0.5、>0.5~2、>2~3 mm)进行试验。砂质壤土 2014 年 5 月 20 日取自中国农业大学上庄试验站小麦耕作层(0~5 cm), 用容重环刀采集 6 个原状土, 带回实验室, 随机选择其中 3 个原状土风干过 2 mm 筛。砂质壤土 <0.002、0.002~0.02、≥0.02~2 mm 粒径的质量分数分别为 12%、11%和 77% (用吸管法测定, 国际制划分), 有机质质量分数为 6.4 g/kg (重铬酸钾法测定), 土粒密度为 2.65 g/cm³ (比重瓶法测定), 容重为 1.40 g/cm³。将风干砂质壤土分别装填到 3 个容重环刀中, 使其容重为田间容重值 1.40 g/cm³。另外, 用风干石英砂装填在容重环刀中, 使其容重分别为 1.50、1.55、1.60、1.65、1.70 g/cm³, 各处理 3 次重复, 共 15 个石英砂土柱。在装填土柱时, 环刀有切口的一侧向下。

将原状土或装填土土柱(共 21 个土柱)用去离子水饱和, 放入烘箱(70℃)中, 烘干到一定含水量后, 取出土样并用保鲜膜包裹, 平衡 2~7 d, 以保证水分在容重环刀中均匀分布, 测定该含水量下土样的气体扩散系数; 然后, 将该土样重新用去离子水饱和后放入烘箱中, 烘干至更低的含水量。

2.2 土壤气体扩散系数测定方法及计算

试验前, 室内保持常温 25℃。因设计中使用 O_2 传感器, 故需用标准 O_2 气体(体积分数为 0、10%和 30%)进行标定, 绘制 O_2 浓度与输出电压的标准曲线, 并检测装置的密封程度是否满足要求。将不锈钢板有孔一侧移动到土样室和气室正中间, 使上下部分正好通过板中央的孔连通。上部土样室的顶端用封口泥封堵, 并用橡皮筋和保鲜膜包裹, 确保顶端密封严实(最好用重物压在顶端, 以防通气时气体压力将保鲜膜吹开而漏气)。测定此时的输出值, 即为装置漏气产生的 D_s 误差值。

测定步骤如下: 1) 将抽拉板无孔一侧移动到土样室和气室正中间, 将土样室和气室阻隔开; 2) 将土样室和扩散室用螺丝固定好, 打开下部气室的出气口和进气口, 从进气口处通入扩散室 100% N_2 , 空气从出气口排出。待 O_2 浓度降到 0 并且保持一段时间后, 停止 N_2 的通入, 3~5 s 后关闭进、出气口(使扩散室内气压与室外大气压相同); 3) 将抽拉板有孔一侧移动到土样室和气室正中间使上下部分正好通过板中央的孔连通, 开始气体扩散并计时, O_2 传感器测定扩散室内 O_2 的浓度随时间的变化, 并按照气体传输原理计算扩散系数, 由 Fick 第一定律:

$$\frac{dq}{dt} = -D_s' \cdot A \cdot \frac{\Delta C}{h_s} \quad (1)$$

式中: q 为进入扩散室气体量, cm³; t 为扩散时间, s; A 为土壤扩散面面积(环刀内横截面积), cm²; h_s 为土样的高度, cm, 这里取值为 5.1 cm; D_s' 为该土柱的气体扩散系数, cm²/s; ΔC 为土样两端的 O_2 浓度差, g/cm³。

O_2 扩散进入扩散室内的体积随时间的变化速率也可以表示为:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{d(\Delta C_t)}{dt} \cdot h_c \cdot A \quad (2)$$

式中: h_c 是扩散室的高度, cm, 这里取值为 6.2 cm。

式 (1) 和 (2) 联立得:

$$-D'_s \cdot A \cdot \frac{\Delta C_t}{h_s} = \frac{d(\Delta C_t)}{dt} \cdot h_c \cdot A \quad (3)$$

开始时刻 ($t=0$), 土样室下端连通的扩散室内 O_2 浓度为 0, 上端连通的大气 O_2 浓度为 C_0 , 此时土样两端的 O_2 浓度差 $\Delta C_0=C_0$; 扩散开始后, O_2 通过土样扩散至扩散室中, 造成扩散室内 O_2 浓度升高, 在 t 时刻, 扩散室 O_2 浓度为 $f(t)$, 大气 O_2 浓度保持恒定为 C_0 , 土样两端 O_2 浓度差为 $\Delta C_t=C_0-f(t)$ 。由初始条件 $t=0$ 、 $\Delta C_t=\Delta C_0=C_0$, 对方程两端进行 $0 \sim t$ 积分得:

$$\ln\left(\frac{\Delta C_t}{\Delta C_0}\right) = -\frac{D'_s}{h_s \cdot h_c} \cdot t \quad (4)$$

令 $-\frac{D'_s}{h_s \cdot h_c} = K$, 则式 (4) 变为:

$$\ln\left(\frac{\Delta C_t}{\Delta C_0}\right) = K \cdot t \quad (5)$$

绘制 $\ln\left(\frac{\Delta C_t}{\Delta C_0}\right)$ 和 t 的散点图, 获得直线部分的斜率即

为 K 值, 从而计算 $D'_s = h_s \cdot h_c \cdot K$ 。

当考虑土壤中的气体当浓度变化引起的储存量变化时, 引入校正系数 K_j [16]:

$$K_j = \frac{D_s}{D'_s} = \frac{\varepsilon}{\alpha_1^2} \cdot \frac{1}{h_s \cdot h_c} \quad (6)$$

式中: D_s 为校正后扩散系数, D'_s 为校正前扩散系数, α_1

为方程 $(\alpha \cdot h_s) \cdot \tan(\alpha \cdot h_s) = h_s \cdot \frac{\varepsilon}{h_c}$ 的第 1 个 >0 的解 [9]。

2.3 相关变量的计算

2.3.1 总孔隙度 Φ

总孔隙度的计算公式为:

$$\Phi = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_s} \quad (7)$$

式中: Φ 为土壤总孔隙度, cm^3/cm^3 ; ρ_b 为土柱容重, g/cm^3 ; ρ_s 为土壤的颗粒密度, g/cm^3 。

2.3.2 充气孔隙度 ε

本研究根据土壤体积含水率来调节充气孔隙度, 计算公式为:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_s} - \theta_v \quad (8)$$

式中: θ_v 为土壤体积含水量, cm^3/cm^3 。

2.3.3 相对扩散系数

1) 实测值的计算

D_s/D_0 为直接测定的土壤气体扩散系数与该气体在相同的温度大气压于自由大气中的扩散系数之比。 D_s 根据式 (6) 计算。根据文献 [9], 在 0°C 和标准大气压 101 kPa, O_2 向 N_2 中扩散的扩散系数为 $0.181 \text{ cm}^2/\text{s}$ 。本研究中, 测定

温度为 25°C , 故 D_0 需要用根据下式进行温度校正 [23]:

$$D_0(T_2) = D_0(T_1) \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{1.72} \quad (9)$$

式中: T_1 为校正前温度和 T_2 为校正后温度, $^\circ\text{C}$ 。

2) Buckingham 模型 [12]:

$$\frac{D_s}{D_0} = \varepsilon^2 \quad (10)$$

3) Millington 和 Quirk 模型 [17]:

$$\frac{D_s}{D_0} = \frac{\varepsilon^{10/3}}{\Phi^2} \quad (11)$$

4) SWLR 模型 [21]:

$$\frac{D_s}{D_0} = \varepsilon^{(1+C_m \cdot \Phi)} \frac{\varepsilon}{\Phi} \quad (12)$$

式中: C_m 为模型中的多孔介质复杂性因子, 对于风干装填土, $C_m=1$; 原状土, $C_m=2.1$ 。

2.3.4 均方根误差和偏差

用均方根误差 (root mean square error, RMSE) 和偏差 (bias) 来比较不同的气体相对扩散系数模型的精度。偏差值为正, 说明模型估计值过高, 偏差值为负, 说明估计值过低。

3 结果与分析

3.1 气体相对扩散系数随总孔隙度的变化

笔者利用设计的气体扩散系数测定装置测定了不同总孔隙度的石英砂气体相对扩散系数, 如图 2 所示。结果表明, 当粒径为 $0.15 \sim 3 \text{ mm}$ 时, 石英砂气体相对扩散系数均随总孔隙度减小而逐渐变小。对同一种石英砂而言, 当土壤中只有固、气两相时, 总孔隙度减小是由于固相比例增加、气相比例减少造成的。由于气体只能通过相互连接的孔隙进行传输, 充气孔隙的减少使气体扩散路径更加曲折, 因而气体扩散系数也相应变小。

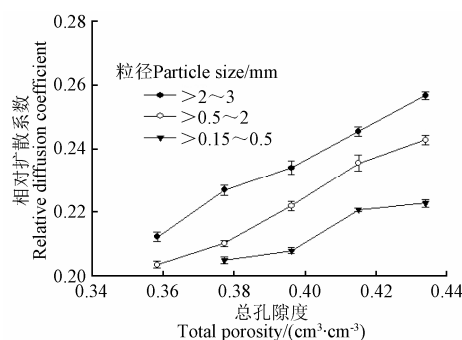


图 2 基于实测值的石英砂相对气体扩散系数随总孔隙度的变化
Fig.2 Changes in measured relative air diffusion coefficients with total porosity in quartz sand

从图 2 中可以看出在相同总孔隙度下, 粒径较小的石英砂的气体扩散系数也小, 这与不同粒径石英砂的孔隙大小分布情况有关。较细石英砂颗粒组成的孔隙中小孔隙的比例一般比较大, 大孔隙比例少, 小孔隙比例大会增加气体扩散路径的曲折程度, 表现为相对扩散系数较小。Hamamoto 等 [24] 在砂质土壤上研究了土壤粒径和压实作用对气体扩散系数影响, 发现较大的平均粒径导致

较大土壤孔径，更有利于气体的传输。

虽然 D_s 实测原理已经比较成熟，但是没有公认的实测装置。但本研究对设计的装置进行了试验率定，测漏结果显示由漏气造成的误差值为 $D_{漏}/D_0=6\times10^{-5}$ ，因气体扩散系数实测值远远大于此值，笔者认为漏气可以忽略，该装置测定结果应该是可信的。除此之外，石英砂和同等粒径范围的砂土风干装填的土柱中，颗粒排列相对比较均匀，在相同或相近孔隙度下的空隙状况相近，笔者认为此时 D_s/D_0 值具有一定的可比性。本试验中， $>2\sim3\text{ mm}$ 石英砂 ε 为 $0.415\text{ cm}^3/\text{cm}^3$ 时 D_s/D_0 为 0.246，与 Currie^[25]测定的 $2\sim3\text{ mm}$ 砂土在 ε 为 $0.411\text{ cm}^3/\text{cm}^3$ 时的 D_s/D_0 值 0.262 相近。本试验中 $0.15\sim0.5\text{ mm}$ 粒径石英砂在 ε 为 0.377 和 $0.396\text{ cm}^3/\text{cm}^3$ 时的 D_s/D_0 值为 0.20 和 0.21，结果稍低于 Hamamoto 等^[24]测定的中等颗粒大小的砂土 ($0.25\sim0.42\text{ mm}$) 在 ε 为 0.37 和 $0.40\text{ cm}^3/\text{cm}^3$ 时的 D_s/D_0 值 0.25 和 0.26，可能是因为 2 种试验介质不完全一样。石英砂 $0.15\sim0.25\text{ mm}$ 粒径的颗粒可能导致孔隙的弯曲

度增加，结果有略微的降低，但总体结果相近。因此，该测定装置的结果是可信的。

3.2 砂质壤土相对扩散系数与充气孔隙度的关系

在土壤孔隙中有水的情况下，气体是通过相互连接的充气孔隙来进行扩散的。基于实测数据的原状土砂质壤土气体相对扩散系数在不同的土壤充气孔隙度的变化如图 3a 所示，气体相对扩散系数随充气孔隙度的增加而增大，其关系可以用幂函数方程来表示：

$$\frac{D_s}{D_0} = a \cdot (\varepsilon - c)^b \tag{13}$$

式中： a 和 b 分别为拟合曲线的形状因子，其值的大小可能与土壤质地类型有关； c 可以理解为土壤中的非活性充气孔隙度，由于非活性充气孔隙不与其他充气孔隙连通，因此，并不参与气体扩散， c 值越大，表明土壤中的非活性充气孔隙越多。对于本试验中的原状砂质壤土，拟合结果表明 c 为 0，说明砂质壤土（原状土）中没有非活性充气孔隙。

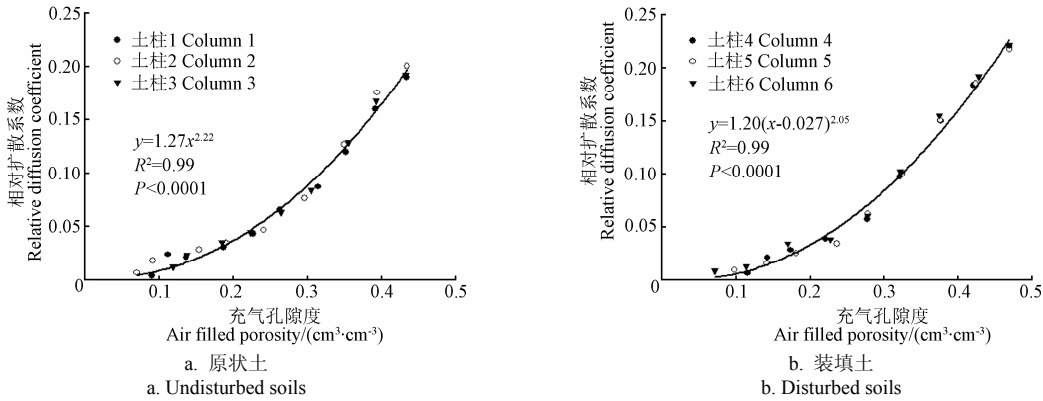


图 3 砂质壤土在不同充气孔隙度下的相对扩散系数
Fig.3 Relative diffusion coefficients of sandy loam in different air-filled porosities

对砂质壤土（装填土）气体扩散系数的实测结果表明（图 3b），应用最小二乘法拟合的相对扩散系数与充气孔隙度的关系式中，参数 a 、 b 、 c 值均与原状土的略有不同，特别是 c 为 $0.027\text{ cm}^3/\text{cm}^3$ ，说明装填土中存在少量的非活性孔隙，有可能是因为装填过程的压实作用产生的。

因为烘干法控制土壤含水量时，无法确定 3 个土柱在同一含水量水平，所以无法将 2 种土壤的曲线进行差异显著性分析。为比较砂质壤土原状土和装填土的相对扩散系数，笔者分别计算了原状土和装填土充气孔隙度为 0.1、0.2、0.3、 $0.4\text{ cm}^3/\text{cm}^3$ 时的 D_s/D_0 值。如表 1 所示，对容重同为 $1.40\text{ g}/\text{cm}^3$ 的砂质壤土，原状土和装填土的相对扩散系数差别不大 (<0.006)。需要指出的是，该结果仅限于本试验条件下的砂质壤土，对其他质地的土壤，原状土与装填土的相对扩散系数可能有差异。

表 1 原状土和装填土不同充气孔隙度下的相对扩散系数比较
Table 1 Comparison of relative diffusion coefficients between undisturbed and disturbed sandy loam under different air filled porosity

土壤 Soils	充气孔隙度 Air filled porosity/($\text{cm}^3\cdot\text{cm}^{-3}$)			
	0.1	0.2	0.3	0.4
原状土 Undisturbed soil	0.00759	0.0354	0.0870	0.165
装填土 Disturbed soil	0.00561	0.0329	0.0838	0.159

3.3 三种预测模型对砂质壤土原状土相对扩散系数的预测值与实测值的比较

与常用的 3 种预测模型进行比较（图 4），发现 Buckingham 模型与本试验结果的拟合曲线最接近，Millington and Quirk 模型表现为在充气孔隙度低时 ($\leq 0.3\text{ cm}^3/\text{cm}^3$) 会低估气体扩散系数，而在充气孔隙度高时 ($>0.3\text{ cm}^3/\text{cm}^3$) 则高估，而应用 SWLR 模型估算砂质壤土的气体扩散系数时则整体偏低。

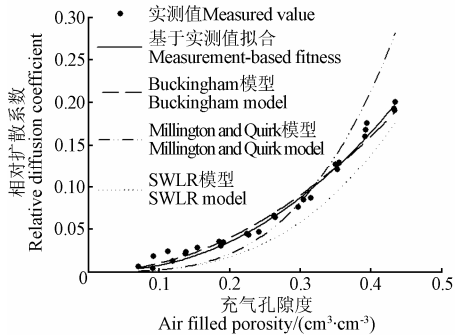


图 4 原状砂质壤土相对扩散系数预测模型比较
Fig.4 Comparison of models for relative diffusion coefficients estimation in undisturbed sandy loam

定量的数据分析显示(表2),拟合曲线与 Buckingham 模型的 RMSE 和 Bias 值均比较小且在同一数量级范围内,而应用 Millington and Quirk 模型和 SWLR 模型的 RMSE 均比前两者大 1 个数量级,SWLR 模型的 Bias 值甚至要大 2 个数量级。

表2 四个模型估算砂质壤土原状土相对扩散系数的 RMSE 和 Bias 值

Table 2 RMSE and bias of relative diffusion coefficients estimation from four models in undisturbed sandy loam

模型 Model	关系式 Equations	均方根误差 RMSE/ 10^{-2}	偏差 Bias/ 10^{-3}
实测值拟合 Measurement-based fitness	$D_s/D_0=1.26\varepsilon^{2.22}$	0.678	-0.568
Buckingham 模型 Buckingham model	$D_s/D_0=\varepsilon^2$	0.799	-0.249
Millington and Quirk 模型 Millington and Quirk model	$D_s/D_0=\varepsilon^{10/3}/\Phi^2$	3.24	7.68
SWLR 模型 SWLR model	$D_s/D_0=\varepsilon^{(1+\Phi)}\cdot(\varepsilon/\Phi)$	2.30	-20.8

表 3 列出了在充气孔隙度分别 0.1、0.2、0.3 和 0.4 cm^3/cm^3 时应用 4 个模型估算的气体相对扩散系数。结果显示,应用 Buckingham 模型的预测值与实测值基本一致,Millington and Quirk 模型的预测值在充气孔隙度小于 0.3 cm^3/cm^3 时偏小,而当充气孔隙度为 0.4 cm^3/cm^3 时却偏大,SWLR 模型的相对扩散系数估计值则总是低 0.02~0.03。

表3 各模型对砂质壤土原状土相对扩散系数估算值

Table 3 Estimated relative diffusion coefficients from each model for undisturbed sandy loam

充气孔隙度 Air filled porosity/ ($\text{cm}^3\cdot\text{cm}^{-3}$)	基于实测值拟合 Measurement-Based fitness	Buckingham 模型 Buckingham model	Millington and Quirk 模型 Millington and Quirk model	SWLR 模型 SWLR model
0.1	0.00759	0.01	0.0021	0.00219
0.2	0.0354	0.04	0.0212	0.0174
0.3	0.087	0.09	0.0818	0.0584
0.4	0.165	0.16	0.213	0.138

综上所述, Buckingham 模型之外的其他 2 个模型对该砂质壤土的相对扩散系数值的预测较差。而 Buckingham 模型对其他质地结构土壤的预测情况还有待研究。可见,现有土壤气体扩散系数预测模型不能完全代替实测值拟合曲线。应充分考虑各种土壤结构的特殊性和实测拟合 ε 与 D_s 关系曲线的重要性,因为 D_s 所造成的误差很可能对扩散通量的计算造成更大的影响。例如:在计算土壤呼吸 CO_2 释放量时, D_s/D_0 相差 0.01,在标准大气压 101 kPa、25℃下, 1 $\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$ 的 CO_2 浓度梯度可能造成每年每平方米 CO_2 释放量的估算产生 191 g 的误差。所以可以利用本研究设计的扩散系数测定装置实测 D_s 减小类似计算中的误差。

4 结 论

本试验设计的装置可以通过实际测定得到充气孔隙度与相对扩散系数关系曲线,为相关研究提供了基础。

试验率定结果显示,该装置由漏气造成的误差值为 6×10^{-5} ,远远小于实测值,保证了数据的可靠性。 $>2\sim 3\text{ mm}$ 石英砂 ε 为 0.415 cm^3/cm^3 时 D_s/D_0 为 0.246, $>0.15\sim 0.5\text{ mm}$ 粒径石英砂在 ε 为 0.377 和 0.396 cm^3/cm^3 时的 D_s/D_0 值为 0.20 和 0.21,与 Currie 和 Hamamoto 等的试验结果相近。原状土或装填土的砂质壤土气体相对扩散系数差别较小(两者 D_s/D_0 差值 <0.006)。Buckingham 模型的预测值与实测结果基本一致(RMSE=0.008, bias=-0.0003),但 Millington and Quirk 模型(RMSE=0.032, bias=0.008)和 SWLR 模型(RMSE=0.023, bias=-0.021)的预测结果偏差较大。

但本研究只测定了石英砂和砂质壤土的相对扩散系数,预测模型的比较检验结果有一定的局限性。今后的研究可以针对其他有特征性的土壤进行研究分析。本试验研制的设备虽然简单,但是需要测定者熟练的连续操作,在测定方面,今后的研究可以提高测定装置的自动化,让测定过程更加省时省力。

[参 考 文 献]

- [1] Taylor S A. Oxygen diffusion in porous media as a measure of soil aeration[J]. Soil Science Society Proceedings, 1949, 14: 55—61.
- [2] Gliniski J, Stepniewski W. Soil Aeration and its Role for Plants[M]. Boca Raton: CRC Press, 1985.
- [3] Ball B C. Pore characteristics of soils from two cultivation experiments as shown by gas diffusivities and permeability and air filled porosities[J]. Soil Science, 1981, 32(4): 483—498.
- [4] Moldrup P, Olesen T, Komatsu T, et al. Tortuosity, diffusivity, and permeability in the soil liquid and gaseous phases[J]. Soil Science Society of America Journal, 2001, 65(3): 613—623.
- [5] Werner D, Grathwohl P, Hohener P. Review of field methods for the determination of the tortuosity and effective gas-phase diffusivity in the vadose zone[J]. Vadose Zone Journal, 2004, 3(4): 1240—1248.
- [6] DeSutter T M, Sauer T J, Parkin T B, et al. A subsurface, closed-loop system for soil carbon dioxide and its application to the gradient efflux approach[J]. Soil Science Society of America Journal, 2008, 72(1): 126—134.
- [7] Pingintha N, Leclerc M Y, Beasley J P, et al. Assessment of the soil CO_2 gradient method for soil CO_2 efflux measurements: Comparison of six models in the calculation of the relative gas diffusion coefficient[J]. Tellus Series B: Chemical and Physical Meteorology, 2010, 62(1): 47—58.
- [8] Currie J A. Gaseous diffusion in porous media Part 1: A non-steady state method[J]. British Journal of Applied Physics, 1960, 11(8): 314—317.
- [9] Rolston D E, Moldrup P. Gas diffusivity[M]// Dane J H, Topp G C. Methods of Soil Analysis. Madison, U S: ASA and SSSA, 2002, 1113—1139.
- [10] Werner D, Grathwohl P, Hohener P. Review of field methods for the determination of the tortuosity and effective gas-phase diffusivity in the vadose zone[J]. Vadose Zone Journal, 2004, 3(4): 1240—1248.
- [11] Allaire S E, Lafond J A, Cabral A R, et al. Measurement of gas diffusion through soils: comparison of laboratory methods[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2008, 10(11): 1326—1336.
- [12] Buckingham E. Contributions to our knowledge of the aeration of soils[R]. Washington DC, U S: U S Dep of Agric, 1904.
- [13] Penman H L. Gas and vapour movements in soil: The diffusion of vapours through porous solids[J]. Journal of Agricultural Science, 1940, 30(3): 437—462.

- [14] Shimamura K. Gas-diffusion through compacted sands[J]. Soil Science, 1992, 153(4): 274—279.
- [15] Moldrup P, Kruse C W, Yamaguchi T, et al. Modeling diffusion and reaction in soils: I. A diffusion and reaction corrected finite difference calculation scheme[J]. Soil Science, 1996, 161(6): 347—354.
- [16] Schjønning P, Eden M, Moldrup P, et al. Two-chamber, two-gas and one-chamber, one-gas methods for measuring the soil-gas diffusion coefficient: Validation and inter-calibration[J]. Soil Science Society of America Journal, 2013, 77(3): 729—740.
- [17] Millington R, Quirk J P. Permeability of porous solids[J]. Transactions of the Faraday Society, 1961, 57(8): 1200—1207.
- [18] Troeh F R, Jabro J D, Kirkham D. Gaseous-diffusion equations for porous materials[J]. Geoderma, 1982, 27(3): 239—253.
- [19] Moldrup P, Olesen T, Yamaguchi T, et al. Modeling diffusion and reaction in soils: IX. The Buckingham-Burdine-Campbell equation for gas diffusivity in undisturbed soil[J]. Soil Science, 1999, 164(8): 542—551.
- [20] Moldrup P, Olesen T, Gamst J, et al. Predicting the gas diffusion coefficient in repacked soil: Water-induced linear reduction model[J]. Soil Science Society of America Journal, 2000, 64(5): 1588—1594.
- [21] Moldrup P, Deepagoda T K K C, Hamamoto S, et al. Structure dependent water induced linear reduction model for predicting gas diffusivity and tortuosity in repacked and intact soil[J]. Vadose Zone Journal, 2013, 12(3): 1539—1663.
- [22] Taylor S A. Oxygen Diffusion in porous media as a measure of soil aeration[J]. Soil Science Society Proceedings, 1949, 14: 55—61.
- [23] Fuller E N, Schettler P D, Giddings J C. A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients[J]. Industrial and Engineering Chemistry, 1966, 58(5): 19—27.
- [24] Hamamoto S, Moldrup P, Kawamoto K, et al. Effect of particle size and soil compaction on gas transport parameters in variably saturated, sandy soils[J]. Vadose Zone Journal, 2009, 8(4): 986—995.
- [25] Currie J. Gaseous diffusion in porous media Part 2: Dry granular materials[J]. British Journal of Applied Physics, 1960, 11(8): 318—324.

Determination of gas diffusion coefficient in soils with different porosities

Su Zhihui, Wu Bing, Gong Yuanshi^{*}

(Department of Soil and Water Sciences, College of Resources and Environmental Sciences,
China Agricultural University, Beijing 100193, China)

Abstract: Soil gas diffusion coefficient is an important parameter for describing soil gas diffusion process. Its value varies with soil texture, water content, bulk density, and thus is difficult to predict. In this study, we designed a testing apparatus of soil gas diffusion coefficient based Currie's one chamber method and investigated its relationship with air filled porosity. The apparatus was composed of 2 components: a polyvinyl chloride soil chamber on the top with cutting ring and O ring, and gas chamber below. The soil chamber was connected with air and gas chamber on both sides. The gas chamber was made of transparent resin as an observation window. A stainless steel plate was located between soil chamber and gas chamber for gas diffusion control. In addition, KE-25 O₂ sensor from Figaro Inc., Japan was used to transmit voltage to computer screen. From prepared calibration curve of gas concentration and voltage, the gas concentration and the gas diffusion coefficient could be calculated. A preliminary experiment showed that the measurement error caused by gas leakage was 0.000006, smaller than measurement results, indicating that the gas leakage could be ignored and the measurements were relatively accurate. In the laboratory experiment, quartz sand of 3 particle sizes were prepared to investigate the changes of relative gas diffusion coefficient with different total porosity and undisturbed and disturbed sandy loams were used to study the changes of relative gas diffusion coefficient with air-filled porosities. Meanwhile, the relative gas diffusion coefficient estimation based on measurements was compared with 3 models (Buckingham method, Millington and Quirk method, structure-dependent water-induced linear reduction model SWLR model). The results showed that relative diffusion coefficient of quartz sand increased with increasing total porosity regardless of particle sizes and also increased with particle sizes regardless of total porosity. The relationship between relative diffusion coefficient and air-filled porosity followed power function. For the sandy loam, disturbed and undisturbed soils yielded similar results with values smaller than 0.006. Among the three models, the relative diffusion coefficients estimated only from the Buckingham method was closer to that from measurement-based results with bias of -0.219×10^{-3} and root mean square error of 0.799×10^{-3} , indicating caution should be paid when estimators from empirical models were used and the value couldn't replace the measurements. The study would provide valuable information for relative gas diffusion coefficient measurements and calculation.

Key words: soils; porosity; models; gas diffusion coefficient; air filled porosity; measurement device