

沉积物中分子扩散系数的几种测定方法*

METHODS FOR DETERMINING DIFFUSION COEFFICIENT IN SEDIMENTS

刘素美 张 经

(青岛海洋大学 266003)

成岩模型描述了沉积物中的物理、化学或矿物变化,可用于描述和预测沉积物间隙水中溶解物质的浓度变化^[2]、估算沉积物水界面物质的扩散通量及描述降解有机质的组成。这些模型将扩散过程处理为有效扩散系数(D_e), $D_e = D_s + D_b + D_i + D_{wc}$, 其中 D_s 为分子扩散系数; D_b 为颗粒混合引起的生物扩散系数; D_i 为因底栖生物活动引起的灌溉系数; D_{wc} 为浪流混合系数。沉积物间隙水中 D_b 、 D_i 、 D_{wc} 引起的溶质迁移与 D_s 相似,但机理不同。深海沉积物中 D_b 、 D_i 和 D_{wc} 一般比 D_s 小;而浅海有机质丰富的沉积物中 D_i 和 D_{wc} 可能明显高于 D_b 或 D_s , 生物或物理扰动带以下,分子扩散是主要的迁移过程。因而沉积物水界面溶质或污染物交换过程中分子扩散是重要过程。分子扩散基本遵循 Fick 定律,由于沉积物几何弯曲效应可显著影响分子扩散系数,使沉积物中分子扩散系数的测定相当复杂。目前沉积物中分子扩散系数的测定主要包括以下 4 种方法:

1 直接测定法

Krom 等 1980 年基于两点假设:(1) 扩散主要发生于间隙水中,分子扩散系数恒定,随时间、空间变化可以忽略;(2) 吸附作用是简单的线性平衡吸附。

将两块混匀且待测组分浓度差异大的沉积物样品放入并列的圆柱形装置中,中间用 Waterman No. 1 滤膜分隔。据 Fick 第二扩散定律建立基本的扩散方程:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left(\frac{D_s}{1+K} \right) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

式中, C 为间隙水中浓度; D_s 为扩散系数; K 为无量纲线性吸附常数(即吸附和溶解态组分的浓度比); x 为距离; t 为时间。初始条件为: $t=0$: $x>0$, $C=C_2$; $x<0$, $C=C_1$; 边界条件 $t>0$: $x \rightarrow \infty$, $C \rightarrow C_2$; $x \rightarrow -\infty$, $C \rightarrow C_1$ 。得:

$$C = C_2 + 1/2(C_1 - C_2) \operatorname{erfc}[x/(4D_s t)^{1/2}]$$

$$D_s' = D_s(1+K) \quad (2)$$

由不同深度(x)、不同时间(t)测得的浓度(C)得 D_s' ,并由 K 值得 D_s 。

这种方法适于相当厚的均一沉积物介质,不太适于 D_s 急剧变化的沉积物水界面附近。沉积物水界面处 D_s 可用微电极的方法得到。如 Andrews 等 1981 年用微阻力电极得到沉积物水界面处的扩散系数是水相中的 74%~87%,高于普遍认定的值。Revsbech 1986 年用氧微电极测定了界面处的 D_s 。据 Fick 第一扩散定律:

$$J(x) = -D(x) \frac{\partial C(x)}{\partial x} \quad (3)$$

式中 $J(x)$ 是单位面积扩散通量; $C(x)$ 是浓度; $D(x)$ 是不同深度处的表观扩散系数。假设沉积物不同深度氧的扩散通量恒定,即无明显的氧的生成或消耗。 $\frac{\partial C(x)}{\partial x}$ 的降低与 $D(x)$ 增加成比例。由此可得 D_s 。

Revsbech 1989 年据 Fick 第二扩散定律:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + P - R \quad (\text{均相介质}) \quad (4)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \left[\frac{\partial D_s}{\partial x} + \rightarrow \leftarrow \frac{D_s}{\varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right] \frac{\partial C}{\partial x} + (P - R) \quad (\text{异相介质}) \quad (5)$$

式中 P 和 R 分别为不同 x 和 t 时的生成速率和消耗速率。用氧微电极测定 $C \sim x$, t , 用计算机模拟出不同 D_s 时的 $C \sim x$, t 曲线,以给出最佳 D_s 。

上述直接测定方法的缺点是费时、数学处理较繁琐。

2 示踪培养测定法

Van Rees 等评价了 3 种用示踪技术直接测定沉

* 国家自然科学基金资助项目 49525609, 49736190 号。

收稿日期: 1998-06-30; 修回日期: 1998-09-07

积物中分子扩散系数的方法。(1)沉积物与加标上覆水间培养;(2)加标沉积物与上覆水间培养;(3)加标沉积物与沉积物间培养。其数学依据均为 Fick 第二扩散定律,即:

$$\frac{\partial C_t}{\partial t} = \frac{D_s}{R} \frac{\partial^2 C_s}{\partial x^2} \quad (6)$$

式中 C_t 是水体中溶质浓度; C_s 为间隙水中溶质浓度; C_0 为水相中的初始浓度; D_s 是分子扩散系数; R 为无量纲阻滞因子; x 为距离; t 是时间。阻滞因子:

$$R = 1 + \rho K_d / \theta \quad (7)$$

式中 ρ 是沉积物密度, θ 是水的体积含量, K_d 是线性等温吸附系数。

方法(1),水相中示踪物浓度随时间变化方程为:

$$\frac{\partial C_t}{\partial t} = \left(\frac{D_s \theta}{a_0} \frac{\partial C_s}{\partial x} \right) \Big|_{x=0} \quad (8)$$

式中, a_0 为水相的高度。其初始条件为: $t=0$: $C_s(x, 0)=0$, $C_t(0)=C_0$; 界面条件为: $x=0$, $C_s(0, t)=C_t(t)$; $x \rightarrow \infty$, $C_s(\infty, t)=0$, 得水相中溶质浓度变化方程:

$$\frac{C_t(t)}{C_0} = \exp\left(\frac{\theta^2 R D_s t}{a_0^2}\right) \operatorname{erfc}\left[\frac{\theta(R D_s t)^{1/2}}{a_0}\right] \quad (9)$$

沉积物间隙水中溶质浓度变化方程:

$$\frac{C_s(x, t)}{C_0} = \exp\left(\frac{\theta R x}{a_0} + \frac{\theta^2 R D_s t}{a_0^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{R^{1/2} x}{4 D_s t} + \frac{\theta(R D_s t)^{1/2}}{a_0}\right) \quad (10)$$

据上式由 $C_t/C_0 \sim t$ 和 $C_s/C_0 \sim x$ 可得 D_s 。

方法(2),方程(6)的初始条件为: $t=0$: $C_s(x, 0)=C_0$; $C_t(0)=0$; 界面条件为: $x=0$, $C_s(0, t)=C_t(t)$; $\frac{\partial C_t}{\partial t} = \left(\frac{D_s \theta}{a_0} \frac{\partial C_s}{\partial x} \right) \Big|_{x=0}$; $x \rightarrow \infty$, $\frac{\partial C_s}{\partial x} \Big|_{x=\infty}=0$, 则上覆水中溶质浓度变化方程为:

$$\frac{C_t(t)}{C_0} = \left\{ 1 - \left[\exp\left(\frac{D_s t}{l^2 l_f^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{(D_s t)^{1/2} l_f}{l l_f}\right) \right] \right\} \quad (11)$$

式中 V_p 和 V_r 分别为沉积相和水相的体积, l 是沉积柱的长度, 由 $C_t/C_0 \sim t$ 得 D_s 。

方法(3),方程(6)的初始条件为: $t=0$, $-\infty \leq x \leq 0$, $C_s(x, 0)=C_0$; $0 \leq x \leq +\infty$, $C_s(x, 0)=C_i$; 界面条件为: $-\infty \leq x \leq 0$, $C_s(-\infty, t)=C_0$; $0 \leq x \leq +\infty$, $C_s(\infty, t)=C_i$, 式中 C_i 是非加标沉积物间隙水中的初始浓度; C_0 为加标沉积物间隙水中的初始浓度, 得

$$\frac{C_s - C_i}{C_0 - C_i} = 0.5 \operatorname{erfc}\left(\frac{x R^{1/2}}{4 D_s t}\right) \quad (12)$$

由沉积物间隙水中的 C_s , C_0 和 x 可得 D_s 。

这3种示踪方法中,方法(1)较方法(2)和(3)的主要优点是省时和简单,而方法(2)和(3)实验前需较

长时间的预处理。同时方法(3)得到的结果低于方法(1)和(2),可能由于沉积物的推出和分割过程中引起间隙水组成浓度的明显变化。示踪法在实际应用中常因测定方法而受到限制。

由于溶液与沉积物颗粒表面之间离子的吸附解吸作用使沉积物分子扩散系数的测定复杂化。直接测定的往往是沉积物的表观分子扩散系数 D_s' 。 $D_s' = D_s(1+K)$ 。这也是直接测定法的又一缺陷。

3 通过测定沉积物和分离出的间隙水的电阻来推算扩散系数

由于沉积物中组分 i 的分子扩散系数(D_i)和水溶液中分子扩散系数(D_0)间存在如下关系:

$$D_i = D_0 / \theta^2 \quad (13)$$

式中 θ 为几何弯曲因子,即离子 i 实际迁移距离与其直线距离的比值。并且,

$$\theta^2 = \Phi F$$

式中 Φ 为孔隙率; F 为形成阻力因子($=R_s/R_w$),即沉积物电阻和间隙水电阻的比值。由此得

$$D_i = D_0 / \Phi F \quad (15)$$

又 $F = \Phi^{-m}$, m 为合适的指数,取决于沉积物的孔隙率。当 $\Phi \leq 0.7$ (未岩化的沙或泥质沉积物)时, $F \approx \Phi^{-2}$; 当 $\Phi \geq 0.7$ (如泥)时, $F \approx \Phi^{-2.5} \sim \Phi^{-3}$ 。由于电阻的测定相对较容易,所以这种间接测定沉积物中分子扩散系数的方法具有较大的优越性,得到了广泛的应用。

若间隙水的离子组成和电阻与上覆水相似, $F = R_s/R_0$, 即 F 为沉积物电阻(R_s)与上覆水电阻(R_0)的比值。使 D_s 的测定更加简单、方便。

用形成阻力因子方法测定沉积物中分子扩散系数不适于测定沉积物-水界面 D_s 有困难^[1]。

4 放射同位素法测定海水和沉积物的扩散系数

Li 等 1974 年用放射性同位素研究了深海沉积物的分子扩散系数。据沉积物和海水中分子扩散系数之间的关系: $D_{j, \text{sed}} = D_j^* \alpha / \theta^2$ 。式中 $D_{j, \text{sed}}$: 沉积物间隙水中离子 j 的扩散系数; D_j^* 为水溶液中离子 j 的扩散系数; α 为水溶液粘度与间隙水平均粘度的比值, α 与沉积物孔隙率和间隙水含盐量有关,常小于 1,但对深海沉积物因子 $\Phi 70\% \sim 80\%$, 间隙水含盐量高 $\alpha \approx 1$; θ 为弯曲因子。 α / θ^2 可较容易地通过测定 Cl^- 或

SO_4^{2-} 离子的 D_{sed} 和 D_s^* 确定,如 Li 等 1974 年得到深海粘土 $\alpha/\theta^2 = 0.55 \pm 0.04$ 。由此可据上式得到沉积物中不同离子的扩散系数。

这种方法与形成阻力因子方法有一定的相似性,都是通过水溶液中分子扩散系数间接得到沉积物中的 D_s 。但 Li 等 1974 年的方法除考虑沉积物几何弯曲效应外,还考虑了间隙水中离子的影响,是用示踪技术首先确定沉积物的 α/θ^2 ,再得到沉积物中不同成分的 D_s ,测定较形成阻力因子方法更繁琐,困难更大。

温度的变化可以引起沉积物分子扩散系数的显著变化,甚至温度变化 1°C 即可引起 D_s 明显变化。但 D_s'/D_0 的比值与温度变化无关,如 $5 \pm 0.3^\circ\text{C}$ 和 $23.7 \pm 0.4^\circ\text{C}$, SO_4^{2-} 的 D_s 分别为 3.3 ± 0.2 和 5.3 ± 0.2 ($10^6 \text{ cm}^2/\text{s}$); D_0 分别为 5.8 和 9.8 ($10^6 \text{ cm}^2/\text{s}$),而 D_s'/D_0 比值均为 0.552 ± 0.036 。 $0 \sim 20^\circ\text{C}$, 温度每增加 1°C , 放射元素的扩散系数增加 2.5% , 且离子的扩散与其盐类组成离子的扩散有关。

除了温度外,生物活动可以影响沉积物中溶质的垂直迁移,从而影响有效扩散系数。如 Sweerts 等 1991 年对淡水沉积物中生物灌溉对溶质迁移的影响和 D_s 的预测研究指出当生物量达 $14\ 000$ 个/m 以上时,生物活动对 D_s 的影响显著。但对大多数淡水沉积物,沉积物的有效扩散系数可由该温度下的 D_s 合理地预测。

生物扰动作用可大大加速溶质的迁移,使夏季物质的扩散通量达到最大值。使沉降到沉积物中的营养物质在几周甚至更短的时间内重新回到水体中,被重新利用。Rutgers 等 1984 年用窒息技术(即假设无氧条件下底栖生物活动停止)研究了分子扩散及生物扰动对物质迁移过程的贡献,结果指出氧存在时,夏季和秋季的通量是由间隙水浓度图据一维分子扩散计算的通量的 $2 \sim 10$ 倍。在两个不同点据底栖生物密度预测的通量差别与测定的通量差别较好地一致。氧消耗后, SiO_3^{2-} 通量降低且接近据分子扩散计算的通量值。有氧与缺氧的通量比几乎等于有效扩散系数和分子扩散系数的比值。冬季 (-1°C) 测定的通量与据 Fick 定律计算通量一致,说明此条件下可忽略底栖生物对溶质迁移的影响。

不同海区、同一海区不同季节沉积物中生物密度、生物组成有较大的差异,如何准确地确定沉积物中有效扩散系数,以准确预测沉积物-水界面物质的扩散通量,合理确定沉积物对水体营养物质循环通量的贡献,需要生物-化学的进一步有机耦合。

主要参考文献

- 1 宋金明. 中国近海沉积物-海水界面化学. 北京: 海洋出版社. 1997, 1~
- 2 Dhakar, S. P. and D. J. Burdige. *American Journal of Science*, 1996, 296: 296~330