

# 土壤水分运移的能垒分析

张富仓 张一平 康绍忠

(西北农业大学, 陕西杨陵, 712100)

**摘 要** 活化能是化学动力学中一个重要概念,当应用于土壤水流过程时,是指水流过程中需要克服的能垒(energy barrier)。土壤水的表现或平均活化能是耗费在一个水分子越过两个流线准平衡位置势能垒所需能量,此能垒是速率限制因子,可由 Arrhenius 方程式计算。实验对陕西省四种典型土壤不同水流过程中活化能进行了测定计算,提出了“土壤水渗透活化能”,“渗吸活化能”,“扩散活化能”及“蒸发活化能”等概念。且此四种活化能均呈质地较粘重的土壤大于质地较轻的土壤,同一质地土壤其水分运移形式不同,活化能大小不同。“蒸发活化能”明显大于其它形式的活化能。

**关键词** 活化能 能垒 土壤水流

## An Analysis of Energy Barrier of Soil Water Movement

Zhang Fucang Zhang Yiping Kang Shaozhong

(Northwestern Agricultural University, Yangling, Shaanxi. 712100)

**Abstract** The activation energy is an important concept in the field of chemical kinetics. Means a potential energy barrier which need to be overcome in soil water flow process. The apparent or average activation energies for soil water is the energy expended by a molecule in surmounting a potential energy barrier between two quasi-equilibrium positions along the line of flow, and it is factor of rate-limiting and can be calculated by Arrhenius equation. The activation energies are calculated from the experimental measurements for the four kinds of soils of Shannxi province at different soil water flow processes. This paper propound the idea of “Permeability Activation Energy”, “Infiltration Activation Energy”, “Diffusion Activation Energy” and “Evaporation Activation Energy”, and the value of four kinds of activation energies show that the heavy texture soils is higher more than light texture soils, for the same texture soils, the value of activation energy is depended on the soil water movement way, the activation energy of evaporation is much greater than the others kinds of activation energy.

**Key words** activation energy energy barrier soil water movement

土壤水分能量观点已获普遍运用,该观点的应用不仅限于表述一定状态下的土壤水分能量

特征,而且在研究水分运移过程中水分能态变化对水分运移速率的影响等亦有重要意义。本文将化学动力学的原理应用于土壤的水流过程,对土壤水分运移过程中土壤活化能的特征进行了探讨。

## 1 理论基础

土壤是由固、液、气组成的多相体系,由于土壤颗粒大小、形状及组成不均一,加之土壤孔隙不规则和不连续性,以及土壤中无机和有机物的存在等,使土壤系统更为复杂。因此,土壤水分运移的阻力比起自由水来说大大增加,在该系统中,能垒(energy barrier)的概念有助于我们认识土壤水分运移的机制。

活化能是化学动力学中一个重要概念,说明温度对化学反应速率的影响与须克服的反应能垒有关。当用于土壤水流过程时,则是指水分运移过程中需要克服的能垒。土壤水的表观或平均活化能是耗费在一个水分子越过两流线准平衡位置势能垒所需能量<sup>[1]</sup>。此能垒是水分子运移速率的限制因子,它可由 Arrbenius 式计算,其关系式可写为:

$$V = V^0 e^{-E^*/RT} \quad (1)$$

式中:  $V$  —— 过程的速率,  $V^0$  —— 与水分子性质有关的频率因素,  $E^*$  —— 活化能,  $R$  —— 通用气体常数,  $T$  —— 开氏温度。为测定活化能,可用任何能适当表示反应或过程速率特征的因素<sup>[2]</sup>。土壤水分运移方式不同,表征其运移的参数不同,因而计算其活化能的途径各异。

### 1.1 土壤水渗透活化能

达西定律可用来描述饱和土壤水运动,其方程式为:

$$Q = K_s A I \quad (2)$$

式中:  $Q$  —— 水的流量( $\text{cm}^3/\text{min}$ ),  $K_s$  —— 土壤的渗透系数( $\text{cm}/\text{min}$ ),  $A$  —— 土壤水流截面积( $\text{cm}^2$ ),  $I$  —— 水力梯度,上方程也可写为:

$$Q = \frac{k}{\eta} \cdot A \cdot I \quad (3)$$

式中:  $k$  —— 土壤内渗透率,反映介质的几何因子对水流动的影响,它包括孔隙度和曲折率等因素,  $\eta$  —— 水的动力学粘滞度,因

$$\eta = B e^{E_p^*/RT} \quad (4)$$

则(3)式可写为

$$Q = \frac{k}{B} A I e^{-E_p^*/RT} \quad (5)$$

两边取对数为

$$\lg Q = \lg\left(\frac{k}{B} A I\right) - E_p^*/2.303RT \quad (6)$$

式中  $E_p^*$  称为渗透活化能。对一定试验条件下,式中  $\lg\left(\frac{k}{B} A I\right)$  为常数,测定不同温度下水的流量,以  $\lg Q - \frac{1}{T}$  作图,则得一直线,其斜率为  $E_p^*/2.303R$ ,这样就可求得土壤水的渗透活化能  $E_p^*$ 。

### 1.2 土壤水渗吸活化能

土壤一维垂直入渗条件下,累积入渗量可用 Philip 入渗表达为

$$I = S t^{\frac{1}{2}} + A' t \quad (7)$$

式中:  $I$  —— 累积入渗量,  $S$  —— 土壤吸着率,  $A'$  —— 与土壤渗透性能有关的参数。实验发现,  $S$  随温度变化而变化, 应用 Arrhenius 方程式得:

$$S = Ae^{-E_s'/RT} \quad (8)$$

式中:  $A$  —— 常数,  $E_s$  —— “渗吸活化能”, (8) 式两边取对数得

$$\lg S = C - \frac{E_s}{2.303RT} \quad (9)$$

则  $\lg S$  与  $\frac{1}{T}$  成线性关系, 这样就可求得  $E_s$ 。

### 1.3 土壤水分加权扩散活化能

土壤水分扩散率  $D$  是含水量的函数, 同时又是温度的函数, 为此 Gardner<sup>[3]</sup> 提出了土壤水加权平均扩散率  $\bar{D}$  的概念, 就水平柱入渗而言, 土壤水分加权平均扩散率为

$$\bar{D} = \frac{q^2 \pi}{4(\theta_i - \theta_r)^2 t} \quad (10)$$

式中:  $q$  —— 单位面积入渗能量,  $\theta_i$  —— 土壤初始含水率,  $\theta_r$  —— 水源处土壤含水率,  $t$  —— 时间,  $\bar{D}$  随温度变化而变化<sup>[4]</sup>, 应用 Arrhenius 方程式

$$\bar{D} = \bar{D}_0 e^{-E_D/RT} \quad (11)$$

式中:  $\bar{D}_0$  —— 与水特性有关的常数,  $E_D$  —— “扩散活化能”, (11) 式两边取对数得

$$\lg \bar{D} = C - \frac{E_D}{2.303RT} \quad (12)$$

以  $\lg \bar{D}$  与  $\frac{1}{T}$  作图, 便可计算出扩散活化能  $E_D$ 。

### 1.4 土壤水分蒸发活化能

土壤水分蒸发对温度的依赖性取决于两方面: 一是温度影响大气的蒸发力; 二是温度影响土壤的导水性能。土壤累积蒸发量一般可用幂函数给予描述, 即:

$$Q = at^b \quad (13)$$

式中:  $Q$  —— 累积蒸发量,  $t$  —— 时间。Wiegand 和 Taylor(1962)<sup>[5]</sup> 指出方程中  $a$  为速率因子, 随温度变化而变化, 引入 Arrhenius 方程式:

$$a = Be^{-E_e'/RT} \quad (14)$$

式中:  $B$  —— 常数,  $E_e$  —— “蒸发活化能”, 上式两边取对数:

$$\lg a = C - \frac{E_e}{2.303RT} \quad (15)$$

以  $\lg a$  与  $\frac{1}{T}$  作图可计算  $E_e$ 。

## 2 试验材料和方法

### 2.1 材料

供试土壤为陕西省的主要土类: 黄绵土、黑垆土、潞土、和黄泥巴, 四种土壤的质地分别为轻壤土、中壤土、重壤土和轻粘土(表1)。

### 2.2 方法

土壤渗透系数用渗透仪测定, 土壤入渗试验分别用水平土柱和垂直土柱法; 土壤蒸发试验采用垂直土柱, 以上试验均在恒温箱内进行, 恒温箱控温范围  $-10 \sim 55^\circ\text{C}$ , 控温精度  $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 。

表1 供试土壤的机械组成

土壤	地点	深度 (cm)	各级颗粒含量 (%)、粒径(mm)					
			1~0.25	0.25~0.05	0.05~0.01	0.01~0.005	0.005~0.001	<0.001
黄绵土	陕西延安	0~20	2.64	17.1	56.5	5.3	8.4	10.1
黑垆土	陕西洛川	0~10	1.08	2.4	57.0	8.6	17.7	13.2
塬土	陕西杨陵	0~20	0.51	7.2	48.0	12.0	18.1	21.4
黄泥巴	陕西城固	0~10	0.94	7.7	31.1	5.0	15.0	4.03

### 3 结果与分析

#### 3.1 土壤水渗透活化能

对四种供试土壤在5℃, 20℃, 35℃及50℃下进行渗透流量测定, 根据方程(6), 用  $\lg Q - \frac{1}{T}$  作图, 其拟合方程及活化能的计算结果见表2。

表2 四种土壤  $\lg Q - \frac{1}{T}$  拟合式及活化能

土壤	拟合方程式 $\lg Q = C - E_p/2.303RT$	相关系数	渗透活化能(kJ/mol)
黄绵土	$\lg Q = 5.580 - 15384.11/T$	-0.990	29.45
黑垆土	$\lg Q = 5.33 - 1551.6511/T$	-0.989	29.70
塬土	$\lg Q = 5.42 - 1744.751/T$	-0.996	33.39
黄泥巴	$\lg Q = 5.12 - 1736.181/T$	-0.995	33.23

由表2可见, 四种土壤  $\lg Q - \frac{1}{T}$  均很好地符合直线关系。活化能 ( $E_p$ ) 计算结果看:  $E_p$  黄绵土  $\approx E_p$ , 黑垆土  $\approx E_p$ , 黄泥巴, 显示出质地较重土壤渗透活化能大于质地较轻土壤, 说明土壤饱和水流在质地较重土壤中流动需克服的能垒值高, 土壤渗透力弱。

#### 3.2 土壤渗吸活化能

对黄绵土和塬土在5℃, 20℃及35℃条件下进行表层积水垂直入渗试验, 土柱长50cm, 直径4cm, 装土容重1.4g/cm<sup>3</sup>, 积水层厚度3cm, 水位由马氏瓶控制, 重复三次。试验结果表明, 入渗累积曲线均可用 Philip 入渗公式很好表达, 其入渗特征见表3。

由表3可知, 入渗公式中土壤水吸着率 ( $S$ ) 和与土壤渗透系数有关的参数  $A'$  均随温度升高而增大。由公式(9)计算得两种土壤渗吸活化能 ( $E_p$ ) (表4)。

表3 两种土壤入渗特性表

供试土壤	温度(℃)	原积入渗量		入渗速率
		$I = St\frac{1}{2} + A't$		$i = \frac{1}{2}St - \frac{1}{2} + A'$
		$S$	$A'$	(mm/min)
黄绵土	5	4.350	0.0461	2.2
	20	5.214	0.0881	2.7
	35	6.229	0.1286	3.2
塬土	5	2.603	0.0654	1.4
	20	3.173	0.151	1.7
	35	4.398	0.226	2.4

表4表明, 质地较重的塬土其渗吸活化能明显大于质地较轻的黄绵土, 说明质地较轻的黄绵土其入渗速率大于塬土, 符合一般的土壤水动力学理论。另外从渗吸活化能与渗透活化能的比

较看,两种土壤的渗透活化能明显大于渗吸活化能,这与土壤水渗吸过程中,因存在一定的干湿土间吸力梯度,因而渗吸需克服的能垒小,而在渗透过程中,需外加一定的水压梯度,因而其渗透需克服较大的能垒有关。

表4 两种土壤渗吸活化能计算结果

土壤	拟合方程式 $\lg S = C - E_s/2.303RT$	相关系数	渗吸活化能 ( $E_s$ ) (kJ/mol)
黄绵土	$\lg S = 2.24 - 444.72 \text{ } 1/T$	0.999	8.52
娄土	$\lg S = 2.73 - 646.84 \text{ } 1/T$	0.986	12.39

3.3 土壤水扩散活化能

试验用水平土柱法测定了黄绵土和娄土在5℃,20℃,35℃及50℃时土壤水分扩散率  $D$ ,为分析方便,我们计算了不同温度下土壤水分加权平均扩散率  $\bar{D}$ ;其计算结果如表5所示。表5表明,两种土壤加权平均扩散率( $\bar{D}$ ),随温度升高而增大,由(12)式计算出两种土壤加权平均扩散活化能( $E_{\bar{D}}$ )(表6)。表6可见,娄土  $\lg \bar{D} - \frac{1}{T}$  很好地符合直线关系而黄绵土则较差,并且娄土的扩散活化能大于黄绵土,说明质地较轻的土壤水的扩散性能较强。

表5 两种土壤加权平均扩散率  $\bar{D}$

土壤	温度(℃)	加权平均扩散 ( $\bar{D}$ ) (cm <sup>2</sup> /min)
黄绵土	5	0.401
	20	0.704
	35	0.804
	50	0.877
娄土	5	0.185
	20	0.299
	35	0.366
	50	0.508

表6 两种土壤加权平均活化能

土壤	拟合方程式 $\lg \bar{D} = C - E_{\bar{D}}/2.303RT$	相关系数	扩散活化能(kJ/mol)
黄绵土	$\lg \bar{D} = 2.016 - 656.40 \text{ } 1/T$	-0.927	12.54
娄土	$\lg \bar{D} = 2.318 - 843.25 \text{ } 1/T$	-0.991	16.14

3.4 土壤水分蒸发的活化能

表7 两种土壤累积蒸发量( $Q$ )与时间( $t$ )的拟合式及参数

土壤	温度(℃)	蒸发方式 (I、II)	$Q = at^b$ (mm)		
			a	b	r
黑垆土	5	I	2.765	0.827	0.990
	20	I	4.393	0.659	0.982
	35	I	13.139	0.292	0.999
娄土	5	I	2.874	0.778	0.984
		II	1.586	0.925	0.983
	20	I	4.708	0.657	0.986
		II	3.513	0.723	0.978
	35	I	13.761	0.430	0.973
		II	7.956	0.620	0.982

蒸发试验在垂直土柱中进行,土柱高50cm,直径4.2cm,供试土壤为黑垆土和娄土,试验前先

向土柱灌水使其40cm土柱达到田间持水量。灌水完毕后,分别放置在3个恒温箱中让其在5℃, 20℃, 35℃条件下蒸发,同时对水面蒸发进行测定,不同时段称土柱重,计算土壤的累积蒸发量。同时对垆土还作了入渗后马上蒸发(I)及入渗后平衡3天再蒸发(II)处理,试验结果表明,两种土壤的累积蒸发量随时间变化符合幂函数关系,表7列出了用幂函数的拟合结果。

表7表明,温度对两种土壤水分蒸发产生显著影响,对于一定的蒸发方式(I或II),随着温度的升高,方程式中 $a$ 值增大, $b$ 值较小。由(5)式计算两种土壤水分蒸发活化能( $E_a$ ) (表8)。

表8 两种土壤蒸发活化能( $E_a$ )

土壤	拟合方程式 $\lg a = C - E_a / 2.303RT$	相关系数	蒸发活化能(kJ/mol)
黑垆土	$\lg a = 8.29 - 1916.81 / T$	-0.966	36.89
垆土入渗后 马上蒸发(I)	$\lg a = 8.35 - 1927.34 / T$	-0.971	36.89
垆土入渗后平衡 3天再蒸发(II)	$\lg a = 8.38 - 1996.80 / T$	-0.999	38.22

由表8可知,黑垆土和垆土入渗后马上蒸发(I)蒸发活化能相近,说明两种土壤水分蒸发性能与质地无很大关系,与李玉山<sup>[6]</sup>看法相同。而垆土(I)和垆土(II)蒸发活化能差别显著, $E_a(II) > E_a(I)$ ,说明由于土壤水分向下的再分布,土壤水蒸发能垒增大,有削弱土壤蒸发的作用,同时看出两种土壤蒸发活化能值远大于土壤水渗透活化能,渗吸活化能及扩散活化能,即蒸发比入渗和扩散来说其能垒更大,进而说明,在同样的数学边界条件下,吸湿过程比脱湿过程容易进行。

#### 参考文献

- 1 Anderson, D. M., A. Linville., and G. Sposito., Temperature Fluctuations at a wetting front; II. Apparent activation energies for water movement in the liquid and vapor phases. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1963, 27: 610~613
- 2 Taylor, S. A., (华孟等译). 物理的土壤学, 北京: 农业出版社, 1983
- 3 Gardner, W. R., Diffusivity of soil water during sorption as affected by temperature. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1959, 23: 406~408
- 4 Jackson, R. D., Temperature and soil-water diffusivity relations. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1963, 27: 363~366
- 5 Wiegand, G. E., and S. A. Taylor., Temperature depression and temperature distribution in drying soil columns. Soil Sci., 1962, 94: 75~79
- 6 李开元, 李玉山. 黄土高原土壤在不同给水条件下的蒸发性能. 干旱地区农业研究, 1991, (3): 77~83