

长期秸秆还田对农田土壤水分运动与热力学函数关系初探

刘思春¹, 张红¹, 吕家珑^{1*}, 王永一¹, 郭文龙²

(1.西北农林科技大学资源环境学院, 农业部西北植物营养与农业环境重点实验室, 陕西 杨凌 712100; 2.咸阳职业技术学院, 陕西 咸阳 712046)

摘要:利用长期定位试验的土壤,研究了温度、水分、热力学函数之间的关系。结果表明,不同玉米秸秆还田土壤比较,土壤水势温度效应为高量玉米秸秆还田>低量玉米秸秆还田>单施化肥;在同一温度条件下,提高土壤水势可增加土壤非饱和导水率,呈现高量玉米秸秆还田>低量玉米秸秆还田、单施化肥;在相同的土壤含水量条件下,增加温度可提高土壤非饱和导水率,其导水率温度效应值(dk/dt)高量玉米秸秆还田<低量玉米秸秆还田和单施化肥。土壤含水量一定时,随着相对偏摩尔自由能变和相对偏摩尔焓变增大,土壤非饱和导水率也增大,并且高量玉米秸秆还田大于低量玉米秸秆还田和单施化肥,拟合得出的相对偏摩尔自由能变和相对偏摩尔焓变与土壤非饱和导水率方程,具有较好的适应性。

关键词:玉米秸秆还田;热力学函数;土壤导水率

中图分类号:S181 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2012)09-1791-08

A Preliminary Study on Soil Water Transport and Thermodynamics in a Loess Soil with Straw Returning for Long Time

LIU Si-chun¹, ZHANG Hong¹, LÜ Jia-long^{1*}, WANG Yong-yi¹, GUO Wen-long²

(1.College of Resources and Environmental Science, Northwest Sci-Tech University of Agricultural and Forestry, Yangling 712100, China; 2.Xianyang Vocational Technical College, Xianyang 712046, China)

Abstract: A 23 years-located field experiment of wheat-corn rotation with straw returning was employed to study soil water conductivity by soil water potential under different temperature. The results showed that in the different treatments, effect of temperature on soil water potential was at the order of soil with high rate corn straw>soil with low rate corn straw>soil with only chemical fertilizer. At the same temperature condition, increase in water potential resulted in rising of soil water unsaturated flow rate, which was affected by different treatment with the order of soil with high rate corn straw>soil with low rate corn straw>soil with only chemical fertilizer. In the case of soil water being constant, rising of temperature could result in increase in soil water unsaturated flow rate, the value of dk/dt was lower in soil with high rate corn straw than in soil with lower rate corn straw and soil with chemical fertilizer. With increase in relative partial molal free energy $[\Delta(\Delta G)]$ and relative partial molal enthalpy $[\Delta(\Delta H)]$, soil water unsaturated flow rate also increased, which was at the order of soil with high rate corn straw > soil with low rate corn straw>soil with only chemical fertilizer. The equations of $[\Delta(\Delta G)]$ and $[\Delta(\Delta H)]$ and k were founded.

Keywords: corn straw returning; thermodynamic functions; soil water conductivity

植物残体还田是保持土壤有机质平衡,改善土壤有机质状况和培肥土壤的重要手段。植物残体在土壤有机质的更新转换过程中起重要作用,植物残体的分解速率,是计算和评价植物残量、保持和改善

土壤有机质状况的重要依据。土壤水分是农作物生长的重要条件之一,也是评价土壤生产力的主要参数^[1-2],水分对土壤生物的活性、土壤养分的分解和转化、土壤温度与土壤空气等各种理化、生物性质都有深刻的影响^[4-8]。

影响黄土高原地区土壤持水性的因素较多,其中土壤有机质是最重要的因素之一,与土壤水分分蓄有直接关系。在土壤水分运动研究中,有关土壤水分

收稿日期:2011-11-02

基金项目:国家自然科学基金资助项目(40471069)

作者简介:刘思春(1963-),男,陕西乾县人,高级实验师。

* 通信作者:吕家珑 E-mail:ljll@nwsuaf.edu.cn

运动参数与土壤水势关系研究的报道较多。但关于长期定位秸秆还田土壤水分运动与热力学的理论性探讨^[4,7,12],尚未见试验研究报道。本文通过对不同秸秆还田量对土壤非饱和导水率影响,以及不同有机质含量壤土在不同温度、水势条件下,非饱和土壤水分运动参数与热力学函数关系的初步研究,以探讨黄土高原地区土壤水分热力学函数与土壤肥力关系,从而探求土壤施有机肥与土壤水分的关系,也就是土壤的水肥效应关系。

1 供试材料和方法

定位试验选择陕西杨凌西北农林科技大学实验农场,土壤是壤土,试验小区面积 20 m²,重复 3 次,试验自 1977 年 10 月播种小麦开始,持续至 2000 年 10 月,田间试验方案见表 1。每年对玉米秸秆按不同秸秆还田量深翻还田,耕作制度是小麦-玉米轮作,玉米秸秆(新鲜样切成约 5 cm 还田)和过磷酸钙在每年冬小麦播种前一次施用,氮肥每季作物施 102.6 kg·hm⁻² (N)。

2000 年 4 月分别采集定位试验地 0~20 cm 土样,风干过筛,测定土样有机质、速效氮、速效磷、速效钾和机械组成(所有测定均为 3 次重复的平均值)。测定方法分别为重铬酸钾比色法、扩散皿法、钼酸铵比色法、火焰光度计法和吸管法。经过 23 年不同施肥处理土壤有机质、速效 N、P、K 和机械组成见表 2。

采用稳态流法测定土壤非饱和导水率装置^[3],在

直径 80 mm、长 138 mm 的塑料筒中,把土样装入土柱并配成起始含水量 250 g·kg⁻¹。在塑料筒上的两个小圆孔中插入复合式水银张力计^[3-4](南京土壤研究所物理室 U 型管式),筒两端加盖密封,放入恒温箱内,使张力计的上部露于箱外,同时在箱内放置一温度计,在恒温下平衡。平衡后,示差张力计一端的密封盖换为有孔盖,用以控制蒸发速率,使蒸发速率保持相对稳定^[3-4],土柱中的水随即会由于蒸发而向蒸发面流动。用称重法确定土柱内水分含量变化,分别记录同一温度下,含水量由 250 g·kg⁻¹ 变为 240、230、220、210、200、190、180 g·kg⁻¹ 时的张力计读数以及各含水量变化阶段所需时间及土壤水分重量减少量。

土壤非饱和水的运动规律与饱和水的运动规律一样也符合达西定律,即土壤水流通量与作用的水势梯度成正比。在一短水平土柱中,土柱的一端保持相对稳定的蒸发条件,水流便通过一定长度的土柱以稳定流速向蒸发面传输。

土壤非饱和导水率通过计算求得^[4],土壤水分热力学函数依据热力学关系式求得^[4,6,8]。计算公式列出如下。

土壤非饱和导水率公式为^[3]:

$$k = \frac{\Delta W \cdot 24L}{\Delta t \cdot S \cdot 2\Delta h}$$

式中: k 为导水率,cm·d⁻¹; ΔW 为两次称重差,g; L 为张力计两陶土头之间距离,cm; Δt 为两次称重时间间隔,h; S 为蒸发面积,cm²; Δh 为两陶瓷头间吸力差,Pa。

表 1 试验方案

Table 1 Experimental design

处理 Treatment	施肥种类 Kinds of fertilizer applied/kg·hm ⁻²		
	氮 Nitrogen	磷 Phosphorus	玉米秸秆 Corn straw
单施化肥 Chemical fertilizer	206	70	0
低量玉米秸秆还田 Low quantity of corn straw	206	70	9375
高量玉米秸秆还田 High quantity of corn straw	206	70	37 500

注:玉米秸秆养分含量(平均)Nutrient content in corn straw(average):C(46.2%),N(0.63%),P(0.08%)。

表 2 供试壤土的基本性质

Table 2 The basic properties of experimental lou soil

处理 Treatment	深度 Depth/cm	有机质 Organic matter/g·kg ⁻¹	速效氮 Available nitrogen/mg·kg ⁻¹	速效磷 Available phosphorus/mg·kg ⁻¹	比表面 Specific surface/m ² ·g ⁻¹	各级颗粒含量/g·kg ⁻¹		
						>0.01	0.01~0.001	<0.001
单施化肥 Chemical fertilizer	0~20	5.16	5.32	4.63	216.3	486.6	312.0	202.4
低量玉米秸秆还田 Low quantity of corn straw	0~20	11.63	10.56	9.67	278.5	570.3	263.7	166.1
高量玉米秸秆还田 High quantity of corn straw	0~20	22.24	18.65	16.86	346.8	665.6	203.3	131.4

注:有机质——重铬酸钾容量法;速效氮——康维皿扩散法;速效磷——钼酸铵比色法;比表面——乙二醇醚吸附法;土壤机械分析——吸管法。

土壤水分热力学函数依据下列各关系式求得^[3]：水分导水率的关系。

$$\Delta \bar{G} = -\bar{V} \cdot \tau, \Delta \bar{S} = -\bar{V} \left(\frac{\partial \tau}{\partial T} \right), \Delta \bar{H} = \Delta \bar{G} + T \cdot \Delta \bar{S}$$

式中： $\bar{V}$ 为纯水的偏摩尔体积， $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ； τ 为土壤水吸力，Pa； T 为绝对温度，K； $\Delta \bar{G}$ 为大气压下土壤水的相对偏摩尔自由能， $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ； $\Delta \bar{S}$ 为大气压下土壤水的相对偏摩尔熵， $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ； $\Delta \bar{H}$ 为大气压下土壤水的相对偏摩尔焓， $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 玉米秸秆还田农田土壤水势及导水率

为了研究玉米秸秆还田土壤水分运动与热力学函数的关系，首先研究温度、土壤水势与非饱和土壤

由表 3 可看出，温度对玉米秸秆还田土壤水势具有明显的影响，温度升高土壤水势提高。在研究土壤含水量范围时，随温度升高，土壤非饱和导水率为高量玉米秸秆还田>低量玉米秸秆还田>单施化肥。这是因温度升高，水的粘滞度和表面张力降低^[6-9]和玉米秸秆还田量的不同，导致培肥土壤的程度差别（表 2）。玉米秸秆还田土壤水势与导水率温度效应总的趋势是随土壤含水量增加，水势（ Ψ ）和导水率（ k ）温度效应（温度变化一个单位而引起土壤水势或导水率的变化值之比用 $d\Psi/dt$ 或 dk/dt 表示）降低（表 3）。不同玉米秸秆还田量的土壤比较，土壤水势温度效应（ $d\Psi/dt$ ）为高量玉米秸秆还田>低量玉米秸秆还田>单施化

表 3 不同温度、水势条件下土壤导水率(k)
Table 3 Water transmitting rate of unsaturated soil under different temperature and water potential

处理 Treatment	含水量 Watercon- tent/g·kg ⁻¹	温度 Temperature/K										dΨ/dt/ kPa·℃ ⁻¹	dk/dt/ cm·d ⁻¹ · ℃ ⁻¹
		288		293		298		303		308			
		Ψ/kPa	k/ 10 ⁻³ cm·d ⁻¹	Ψ/kPa	k/ 10 ⁻³ cm·d ⁻¹	Ψ/kPa	k/ 10 ⁻³ cm·d ⁻¹	Ψ/kPa	k/ 10 ⁻³ cm·d ⁻¹	Ψ/kPa	k/ 10 ⁻³ cm·d ⁻¹		
单施化肥 Chemical fertiliz- er	170	-60.76		-56.82		-52.18		-48.54		-45.07		0.793	
	180	-57.97	2.184	-54.46	4.209	-49.96	6.338	-46.45	8.961	-43.35	11.548	0.745	0.470
	190	-51.96	2.978	-48.90	4.613	-44.94	6.997	-41.72	9.562	-37.68	12.446	0.715	0.478
	200	-42.65	3.782	-39.94	5.576	-35.97	7.863	-33.47	10.778	-29.96	14.166	0.637	0.519
	210	-30.85	4.931	-28.66	7.283	-24.76	10.428	-22.52	13.862	-16.84	17.843	0.633	0.648
	220	-19.75	6.968	-17.76	9.148	-14.76	13.034	-12.38	17.664	-8.87	23.443	0.543	0.829
	230	-13.00	9.854	-10.83	13.109	-7.79	18.438	-5.63	27.089	-2.82	32.864	0.511	1.200
	240	-9.98	15.848	-7.58	20.668	-5.02	26.934	-3.45	36.093	-1.48	42.762	0.423	1.385
	250	-7.49	20.763	-5.49	25.004	-3.81	30.612	-2.77	42.006	-0.96	45.911	0.316	1.346
低量玉米 秸秆还田 Low quantity of corn straw	170	-87.44		-80.53		-73.76		-67.87		-62.36		1.256	
	180	-84.95	2.475	-78.41	4.516	-71.52	6.645	-66.08	9.264	-59.93	11.926	1.247	0.473
	190	-79.95	3.083	-71.72	4.926	-62.73	7.392	-59.90	9.865	-54.15	12.783	1.238	0.487
	200	-70.25	3.884	-60.45	6.082	-57.36	8.978	-50.97	11.086	-45.54	14.491	1.178	0.524
	210	-56.76	5.236	-49.25	8.189	-46.64	10.531	-40.66	14.453	-35.65	18.676	1.016	0.663
	220	-44.65	7.671	-38.75	11.454	-35.35	14.358	-28.95	17.975	-24.89	23.774	0.986	0.775
	230	-34.06	11.552	-28.77	15.918	-25.09	19.575	-20.46	27.401	-16.75	34.197	0.859	1.135
	240	-28.04	17.861	-23.96	22.975	-19.71	28.256	-15.66	36.418	-12.66	42.123	0.781	1.239
	250	-21.88	23.074	-18.03	27.311	-14.82	35.923	-10.66	43.371	-7.14	47.242	0.737	1.288
高量玉米 秸秆还田 High quantity of corn straw	170	-93.33		-88.53		-82.75		-77.87		-72.53		1.045	
	180	-90.98	3.848	-84.41	5.651	-78.51	7.844	-72.65	10.359	-64.62	12.658	1.290	0.447
	190	-85.96	4.041	-77.71	6.012	-72.71	8.521	-65.90	11.032	-60.00	13.823	1.275	0.492
	200	-77.26	4.862	-66.44	7.823	-61.36	9.842	-56.13	12.865	-51.03	15.798	1.255	0.538
	210	-63.77	7.275	-55.24	11.519	-50.95	13.932	-46.52	17.654	-40.65	20.473	1.099	0.651
	220	-51.66	12.516	-44.75	16.905	-40.08	20.016	-34.75	24.123	-29.88	30.035	1.071	0.845
	230	-41.06	19.584	-34.77	24.753	-29.21	28.988	-25.95	33.356	-21.75	36.549	0.949	0.851
	240	-35.05	27.851	-29.95	32.685	-23.88	37.921	-21.15	40.214	-17.66	44.346	0.872	0.810
	250	-27.01	32.889	-23.03	37.123	-18.80	41.365	-15.65	44.857	-10.10	48.341	0.824	0.773

肥,表明玉米秸秆还田量为 25 000~37 500 kg 对土壤水势温度的反应更为敏感。随温度升高土壤水分能量提高,促进了土壤水分运动,这与玉米秸秆还田土壤团聚体增多,土壤微团粒结构改善,有机质含量较高有关^[5,9-10,12]。而土壤非饱和导水率温度效应(dk/dt)是单施化肥>低量玉米秸秆还田>高量玉米秸秆还田,从表 3 土壤非饱和导水率温度效应(dk/dt)还可以看出,高量玉米秸秆还田土壤在 25~35 °C 时导水率温度效应明显低于低量玉米秸秆还田和单施化肥,也就是在土壤温度升高时,单施化肥和低量玉米秸秆还田的农田土壤水分运动剧烈程度大于高量玉米秸秆还田。特别在黄土高原地区春夏季节,温度一般在 28~35 °C 左右,利用光合作用仪测蒸腾速率和干湿球温度计测农田间干湿度确定土壤水分蒸散损失也为单施化肥>低量玉米秸秆还田>高量玉米秸秆还田。

土壤水势反映土壤水的能量水平,土壤水势梯度是非饱和土壤水分运动的驱动力。在一定温度条件下,在实验设计的土壤水分含水量范围内(170~250 g·kg⁻¹),不同玉米秸秆还田壤土均呈现随水势提高,导水率增大的变化趋势。在不同温度条件下,同一土壤含水量,非饱和土壤水分导水率随玉米秸秆还田量的增加而增大,这与在研究的农田土壤范围内,玉米秸秆还田提高农田土壤有机质含量,有机质增加,改善土壤团粒结构,提高土壤通透性等有关^[8,11],从而提高土壤非饱和导水率。这也是在黄土高原地区,干旱半干旱气候条件下,给农田增施有机肥,提高土壤肥力能够起到“以肥调水”作用,土壤肥力提高土壤团粒结构发达,土壤毛细管发达,水分毛管作用加强,使得土壤非饱和导水率提高的结果。

2.2 玉米秸秆还田土壤水分热力学函数与导水率

2.2.1 玉米秸秆还田土壤水分热力学函数

本文采用相对偏摩尔自由能(ΔG)、焓(ΔH)、熵(ΔS)3 种热力学函数,从不同侧面反映土壤水分能量及状态特征。相对偏摩尔焓反映土壤水以热的形式表现出的总能量变化;相对偏摩尔自由能反映土壤水分有效能量的高低;相对偏摩尔熵反映土壤水分子的有序程度^[4,6]。

由表 4 可见,玉米秸秆还田土壤在不同水势、不同温度下的土壤水分热力学函数皆为负值。这表明土壤水的相对偏摩尔自由能、焓和熵均较纯水低,这与他人的结论是一致的^[4,6]。温度对偏摩尔自由能具有明显的影响,在不同土壤含水量时,不同量的玉米秸秆还田土壤皆呈现随温度升高土壤水分偏摩尔自由能的绝

对值减小,即土壤水分偏摩尔自由能增大的特点。

比较不同玉米秸秆还田量的土壤,在同一含水量条件下,相对偏摩尔自由能、焓和熵值皆是单施化肥>低量玉米秸秆还田>高量玉米秸秆还田。这表明,在同一含水量条件下,单施化肥农田土壤水分自由能高,水分的总能量也高,相应的土壤水分子混乱度较大,有序性较小,水分子有利用散失。相反玉米秸秆还田土壤水分自由能低,总能量也低,水分子混乱度小,有序性较好,土壤水分子活性降低,水分子相对稳定,这显然与玉米秸秆还田土壤的团聚体增多,结构性好,比表面较大是密切相关的,这样有利于土壤水分保蓄,这也是干旱地区增施有机肥能提高农作物产量原因所在。

2.2.2 玉米秸秆还田土壤水分相对偏摩尔自由能变与导水率的关系

本试验土柱含水量是从 250 g·kg⁻¹ 开始连续蒸发,在试验过程中不断称重求其导水率,为探讨导水率与水分热力学函数关系,引入土壤水分相对偏摩尔自由能变 $[\Delta(\Delta G)]$ 量值,即以土柱初始含水量(250 g·kg⁻¹)为基础,以土柱蒸发后任一土壤含水量的偏摩尔自由能(ΔG)减去土壤含水量 250 g·kg⁻¹ 的偏摩尔自由能(ΔG_0),即为该土壤含水量区间的水分相对偏摩尔自由能变: $[\Delta(\Delta G)]=\Delta G-\Delta G_0$ 。

由图 1 至图 3 可见,在一定土壤温度条件下,随着土壤水分相对偏摩尔自由能变 $[\Delta(\Delta G)]$ 的增大,土壤非饱和导水率升高, $[\Delta(\Delta G)]$ 与导水率(k)呈正相关,这是由于土壤水分能量变化越大,对土壤水分运动推动力影响越大,土壤非饱和导水率(k)值越大。比较施化肥、低秸、高秸还田土壤可看出,在同一相对偏摩尔自由能变下,土壤非饱和导水率单施化肥<低量玉米秸秆还田<高量玉米秸秆还田。这是由于在同一水分运动推动下,同一土壤质地条件下,长期高秸还田土壤有机质含量高,土壤团粒结构性好,毛管孔隙发达,水分运动受到阻力小,有利于土壤水分运动进行,土壤导水率好;相反,土壤有机质含量低,土壤团粒结构性差,小孔隙较多,水分运动受到阻力较大,土壤导水率差。

从相关方程可看出,施化肥、低秸、高秸还田土壤的 $\ln k$ 与 $[\Delta(\Delta G)]$ 均达到极显著正相关,同时由表 5 可见,在各温度条件下,导水率(k)的计算值与测定值之间的差异很小(含水量 ≤ 210 g·kg⁻¹)。例如:含水量为 210 g·kg⁻¹ 时,298 K 施化肥 $k_2-k_1=-0.192\times 10^{-3}$ cm·d⁻¹,低秸 $k_2-k_1=0.181\times 10^{-3}$ cm·d⁻¹,高秸 $k_2-k_1=0.232\times 10^{-3}$

表 4 不同温度、水势条件下土壤水分热力学函数

Table 4 Thermodynamic functions of soil water under different temperature and water potential

温度 Tempe- rature/K	含水量 Watercontent/ g·kg ⁻¹	处理 Treatment								
		单施化肥 Chemical fertilizer			低量玉米秸秆还田 Low quantity of corn straw			高量玉米秸秆还田 High quantity of corn straw		
		$\Delta G/J \cdot mol^{-1}$	$\Delta H/J \cdot mol^{-1}$	$\Delta S/J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	$\Delta G/J \cdot mol^{-1}$	$\Delta H/J \cdot mol^{-1}$	$\Delta S/J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	$\Delta G/J \cdot mol^{-1}$	$\Delta H/J \cdot mol^{-1}$	$\Delta S/J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
288	180	-1.04	-4.79	-0.013 0	-1.53	-8.01	-0.022 5	-1.64	-8.32	-0.023 2
	190	-0.94	-4.62	-0.012 8	-1.44	-7.80	-0.022 1	-1.55	-8.03	-0.022 5
	200	-0.77	-4.37	-0.012 5	-1.27	-7.37	-0.021 2	-1.39	-7.73	-0.022 0
	210	-0.56	-0.41	-0.012 3	-1.02	-6.29	-0.018 3	-1.14	-6.85	-0.019 8
	220	-0.36	-3.18	-0.009 8	-0.80	-5.93	-0.017 8	-0.93	-6.49	-0.019 3
	230	-0.23	-2.88	-0.009 2	-0.61	-5.08	-0.015 5	-0.76	-5.68	-0.017 1
	240	-0.18	-2.37	-0.007 6	-0.51	-4.57	-0.014 1	-0.65	-5.16	-0.015 7
	250	-0.14	-1.78	-0.005 7	-0.39	-4.22	-0.013 3	-0.48	-4.75	-0.014 8
293	180	-0.98	-4.78	-0.013 0	-1.41	-8.00	-0.022 5	-1.52	-8.32	-0.023 2
	190	-0.88	-4.63	-0.012 8	-1.29	-7.77	-0.022 1	-1.40	-7.99	-0.022 5
	200	-0.72	-4.38	-0.012 5	-1.09	-7.30	-0.021 2	-1.20	-7.64	-0.022 0
	210	-0.52	-4.12	-0.012 3	-0.89	-6.25	-0.018 3	-0.99	-6.79	-0.019 8
	220	-0.32	-3.19	-0.009 8	-0.70	-5.91	-0.017 8	-0.81	-6.46	-0.019 3
	230	-0.20	-2.89	-0.009 2	-0.52	-5.06	-0.015 5	-0.63	-5.64	-0.017 1
	240	-0.14	-2.36	-0.007 6	-0.43	-4.56	-0.014 1	-0.54	-5.14	-0.015 7
	250	-0.10	-1.74	-0.005 7	-0.32	-4.22	-0.013 3	-0.42	-4.75	-0.014 8
298	180	-0.90	-4.77	-0.013 0	-1.29	-7.99	-0.022 5	-1.41	-8.33	-0.023 2
	190	-0.81	-4.62	-0.012 8	-1.13	-7.71	-0.022 1	-1.31	-8.01	-0.022 5
	200	-0.65	-4.37	-0.012 5	-1.03	-7.35	-0.021 2	-1.11	-7.67	-0.022 0
	210	-0.45	-4.11	-0.012 3	-0.84	-6.29	-0.018 3	-0.92	-6.82	-0.019 8
	220	-0.27	-3.19	-0.009 8	-0.64	-5.94	-0.017 8	-0.72	-6.47	-0.019 3
	230	-0.14	-2.88	-0.009 2	-0.45	-5.07	-0.015 5	-0.53	-5.62	-0.017 1
	240	-0.09	-2.35	-0.007 6	-0.36	-4.56	-0.014 1	-0.42	-5.10	-0.015 7
	250	-0.07	-1.74	-0.005 7	-0.27	-4.23	-0.013 3	-0.34	-4.75	-0.014 8
303	180	-0.84	-4.78	-0.013 0	-1.19	-8.01	-0.022 5	-1.31	-8.34	-0.023 2
	190	-0.75	-4.63	-0.012 8	-1.08	-7.77	-0.022 1	-1.19	-8.00	-0.022 5
	200	-0.60	-4.39	-0.012 5	-0.92	-7.34	-0.021 2	-1.01	-7.68	-0.022 0
	210	-0.41	-4.13	-0.012 3	-0.73	-6.28	-0.018 3	-0.84	-6.84	-0.019 8
	220	-0.22	-3.19	-0.009 8	-0.52	-5.91	-0.017 8	-0.63	-6.47	-0.019 3
	230	-0.10	-2.89	-0.009 2	-0.37	-5.06	-0.015 5	-0.47	-5.65	-0.017 1
	240	-0.06	-2.36	-0.007 6	-0.28	-4.55	-0.014 1	-0.38	-5.14	-0.015 7
	250	-0.05	-1.75	-0.005 7	-0.19	-4.22	-0.013 3	-0.28	-4.77	-0.014 8
308	180	-0.78	-4.78	-0.013 0	-1.08	-8.01	-0.022 5	-1.16	-8.31	-0.023 2
	190	-0.68	-4.62	-0.012 8	-0.98	-7.78	-0.022 1	-1.08	-8.01	-0.022 5
	200	-0.54	-4.39	-0.012 5	-0.82	-7.35	-0.021 2	-0.92	-7.69	-0.022 0
	210	-0.30	-4.09	-0.012 3	-0.64	-6.28	-0.018 3	-0.73	-6.83	-0.019 8
	220	-0.16	-3.18	-0.009 8	-0.45	-5.93	-0.017 8	-0.54	-6.48	-0.019 3
	230	-0.05	-2.88	-0.009 2	-0.30	-5.08	-0.015 5	-0.39	-5.66	-0.017 1
	240	-0.03	-2.37	-0.007 6	-0.23	-4.57	-0.014 1	-0.32	-5.15	-0.015 7
	250	-0.02	-1.74	-0.005 7	-0.13	-4.22	-0.013 3	-0.18	-4.74	-0.014 8

cm·d⁻¹。这说明在试验温度条件及一定含水量范围内,
 k 与 $[\Delta(\Delta G)]$ 的经验方程有良好的适应性,可由土壤水

分相对偏摩尔自由能变推求相应的土壤导水率。

将导水率($\ln k$)与 $[\Delta(\Delta G)]$ 进行回归,得到一组

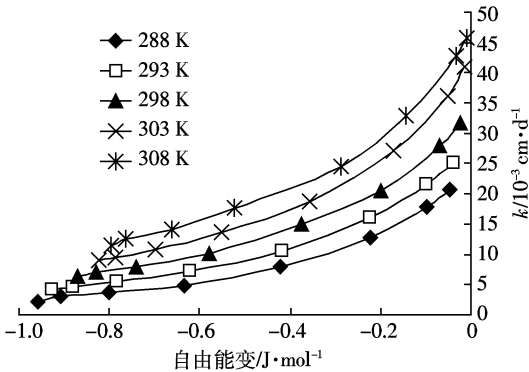


图1 单施化肥土壤[Δ(ΔG)]与导水率(*k*)关系
Figure 1 Relationship curves between [Δ(ΔG)] and water transmitting rate(*k*) in chemical fertilizer soil

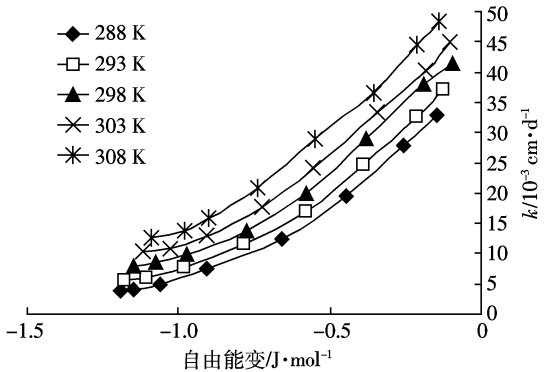


图3 高量玉米秸秆还田土壤[Δ(ΔG)]与导水率(*k*)关系
Figure 3 Relationship curves between [Δ(ΔG)] and water transmitting rate(*k*) in high quantity of corn straw soil

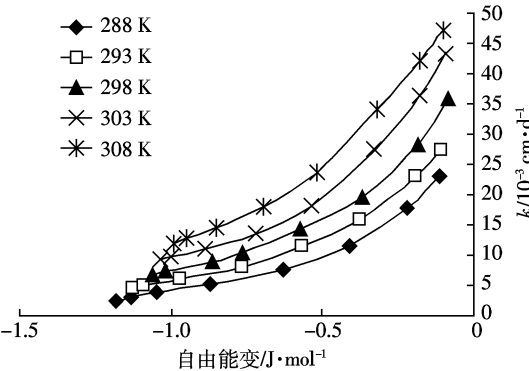


图2 低量玉米秸秆还田土壤[Δ(ΔG)]与导水率(*k*)关系
Figure 2 Relationship curves between [Δ(ΔG)] and water transmitting rate(*k*) in low quantity of corn straw soil

$\ln k$ 与 $[\Delta(\Delta G)]$ 经验方程(表5)。
2.2.3 土壤水分相对偏摩尔焓变与导水率的关系
与 $[\Delta(\Delta G)]$ 类同,土壤水分相对偏摩尔焓变 $[\Delta(\Delta H)]$ 是指任一土壤含水量相对偏摩尔焓变减去土壤含水量 $250\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的相对偏摩尔焓(ΔH_0),即:
 $[\Delta(\Delta H)] = \Delta H - \Delta H_0$ 。
从图4至图6可以看出,在同一土壤温度条件下,随着土壤水分相对偏摩尔焓变 $[\Delta(\Delta H)]$ 的增大,土壤非饱和导水率也增大, $[\Delta(\Delta H)]$ 与导水率(k)呈正相关。这与土壤水分总能量变化越大,驱动土壤水分运动的能量越大有关。并且在同一相对偏摩尔焓变

表5 土壤导水率(*k*)与相对偏摩尔自由能[Δ(ΔG)]相关方程
Table 5 Correlation equation between soil water transmitting rate(*k*) and relative partial molal free energy variation[Δ(ΔG)]

土壤 Soil	温度/K Temperature	相关方程 Correlation equation	相关系数 Correlation coefficient	$k_1/$ $10^{-3}\text{ cm}\cdot\text{d}^{-1}$	$k_2/$ $10^{-3}\text{ cm}\cdot\text{d}^{-1}$	$k_2-k_1/$ $10^{-3}\text{ cm}\cdot\text{d}^{-1}$
单施化肥 Chemical fertilizer	288	$\ln k=2.956+2.162\alpha$	0.987 6	4.931	4.891	-0.040
	293	$\ln k=3.244+1.977\alpha$	0.998 4	7.283	7.525	0.242
	298	$\ln k=3.433+1.849\alpha$	0.997 9	10.828	10.636	-0.192
	303	$\ln k=3.659+1.827\alpha$	0.996 1	13.962	14.161	0.199
	308	$\ln k=3.777+1.698\alpha$	0.995 6	17.843	18.005	0.162
低量玉米秸秆还田 Low quantity of corn straw	288	$\ln k=3.311+1.954\alpha$	0.997 0	5.236	4.998	-0.238
	293	$\ln k=3.452+1.731\alpha$	0.998 8	8.189	8.411	0.222
	298	$\ln k=3.655+1.678\alpha$	0.997 4	10.531	10.712	0.181
	303	$\ln k=3.859+1.629\alpha$	0.995 6	14.453	14.556	0.103
高量玉米秸秆还田 High quantity of corn straw	308	$\ln k=4.006+1.558\alpha$	0.999 0	18.676	18.688	0.212
	288	$\ln k=3.864+2.107\alpha$	0.998 4	7.275	7.079	-0.238
	293	$\ln k=3.881+1.847\alpha$	0.999 1	11.519	11.456	-0.063
	298	$\ln k=3.931+1.652\alpha$	0.998 1	13.932	14.164	0.232
	303	$\ln k=3.983+1.514\alpha$	0.997 6	17.654	17.829	0.175
	308	$\ln k=4.112+1.476\alpha$	0.995 9	20.473	20.608	0.135

注: k_1 为定温下不同含水量土壤的导水率测定平均值; k_2 为定温下不同含水量利用 $(\ln k)$ 与 $[\Delta(\Delta G)]$ 关系式计算的土壤导水率平均值;
 $\alpha=[\Delta(\Delta G)]$ 。

条件下, 土壤非饱和导水率为高量玉米秸秆还田>低量玉米秸秆还田>单施化肥。

与 $\ln k - [\Delta(\Delta G)]$ 关系式相同, 得出导水率 $\ln k$ 与 $[\Delta(\Delta H)]$ 的经验方程见表 6。

从表 6 经验方程可以看出, 两种土壤的 $\ln k$ 与 $[\Delta(\Delta H)]$ 均达显著及极显著的正相关, 同时由表 6 可见, 在各温度条件下, 土壤非饱和导水率(k)的理论计算值与测量值之间的差异很小, 这说明在试验温度与一定土壤含水量范围, $\ln k$ 与 $[\Delta(\Delta H)]$ 的相关方程有较好的适应性, 为试验条件下导水率(k)与 $[\Delta(\Delta H)]$ 的互求提供了方便。

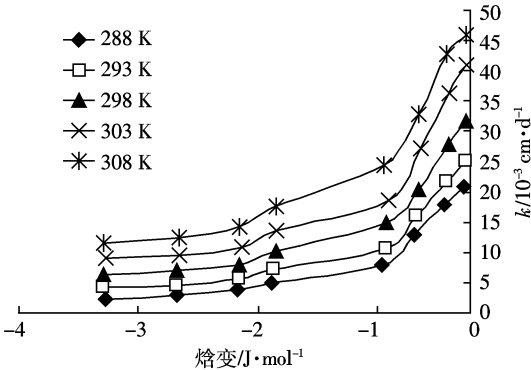


图 4 单施化肥土壤 $[\Delta(\Delta H)]$ 与导水率(k)关系
Figure 4 Relationship curves between $[\Delta(\Delta H)]$ and water transmitting rate(k) in chemical fertilizer soil

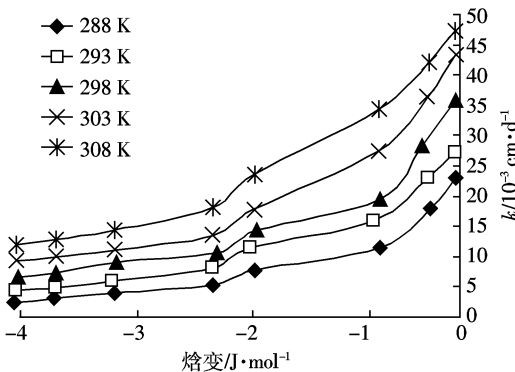


图 5 低量玉米秸秆还田土壤 $[\Delta(\Delta H)]$ 与导水率(k)关系
Figure 5 Relationship curves between $[\Delta(\Delta H)]$ and water transmitting rate(k) in low quantity of corn straw soil

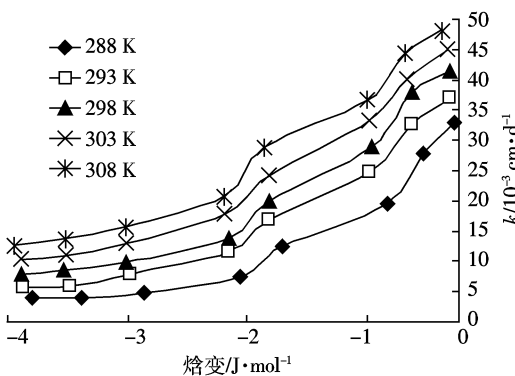


图 6 高量玉米秸秆还田土壤 $[\Delta(\Delta H)]$ 与导水率(k)关系
Figure 6 Relationship curves between $[\Delta(\Delta H)]$ and water transmitting rate(k) in high quantity of corn straw soil

表 6 土壤导水率(k)与相对偏摩尔焓 $[\Delta(\Delta H)]$ 相关方程

Table 6 Correlation equation between soil water transmitting rate and relative partial molal free energy variation						
土壤 Soil	温度/K Temperature equation	相关方程 Correlation coefficient	相关系数 Correlation	$k_1/$ $10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{d}^{-1}$	$k_3/$ $10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{d}^{-1}$	$k_3-k_1/$ $10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{d}^{-1}$
单施化肥 Chemical fertilizer	288	$\ln k=2.777+0.696\beta$	0.970 8	4.931	5.059	0.128
	293	$\ln k=3.053+0.601\beta$	0.966 9	7.283	7.901	0.618
	298	$\ln k=3.296+0.542\beta$	0.966 5	10.828	11.183	0.355
	303	$\ln k=3.525+0.512\beta$	0.956 0	13.962	14.809	0.847
	308	$\ln k=3.656+0.475\beta$	0.969 5	17.843	18.149	0.306
低量玉米秸秆还田 Low quantity of corn straw	288	$\ln k=2.975+0.585\beta$	0.990 5	5.236	5.656	0.420
	293	$\ln k=3.130+0.486\beta$	0.992 3	8.189	8.131	-0.058
	298	$\ln k=3.325+0.443\beta$	0.981 2	10.531	11.001	0.469
	303	$\ln k=3.558+0.407\beta$	0.984 7	14.453	14.777	0.324
	308	$\ln k=3.715+0.371\beta$	0.992 4	18.676	18.692	0.016
高量玉米秸秆还田 High quantity of corn straw	288	$\ln k=3.223+0.640\beta$	0.985 9	7.275	7.755	0.480
	293	$\ln k=3.531+0.558\beta$	0.994 6	11.519	11.624	0.105
	298	$\ln k=3.604+0.492\beta$	0.990 8	13.932	14.202	0.270
	303	$\ln k=3.736+0.435\beta$	0.993 6	17.654	17.885	0.231
	308	$\ln k=3.815+0.395\beta$	0.987 2	20.473	20.846	0.373

注: k_1 为定温下不同含水量土壤的导水率测定平均值; k_3 为定温下不同含水量利用 $(\ln k)$ 与 $[\Delta(\Delta H)]$ 关系式计算的土壤导水率平均值; $\beta=[\Delta(\Delta H)]$ 。

比较自由能变 $[\Delta(\Delta G)]$ 和焓变 $[\Delta(\Delta H)]$ 与导水率自然对数相关方程, $\ln k$ 与 $[\Delta(\Delta G)]$ 关系式求得导水率计算值较 $\ln k$ 与 $[\Delta(\Delta H)]$ 关系式求得导水率计算值更接近实测值。并且自由能可以通过土壤水分张力计在田间直接测定,更接近农业生产实际应用,直接指导农业生产。

3 结论

(1)玉米秸秆的施用会提升土壤的水势温度效应,其中高量还田的效果最明显。

(2)在同一含水量条件下,相对偏摩尔自由能、焓和熵值皆是单施化肥>低量玉米秸秆还田>高量玉米秸秆还田。揭示出玉米秸秆还田后土壤水分自由能低,总能量较低,水分子混乱度小,有序性较好,土壤水分子活性降低,水分子相对稳定。

(3)在同一相对偏摩尔自由能变下,土壤非饱和导水率单施化肥<低量玉米秸秆还田<高量玉米秸秆还田。

(4)在长期定位试验的土壤上,当土壤含水量相同时,提升温度可增大土壤非饱和导水率,其导水率温度效应值 (dk/dt) 为高量玉米秸秆还田<低量玉米秸秆还田和单施化肥。

参考文献:

- [1] 邵明安,王全九. 推求土壤水分运动参数的简单入渗法[J]. 土壤学报, 2000, 37(1): 1-8.
SHAO Ming-an, WANG Quan-jiu. A simple infiltration method for estimating soil hydraulic properties of unsaturated soils theoretical analysis[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2000, 37(1): 1-8.
- [2] 王全九,王文焰. 土壤水分运移热力学特性的研究[J]. 水土保持学报, 1994, 8(1): 56-62.
WANG Quan-jiu, WANG Wen-yan. Study on thermodynamic characteristics of soil-water movement [J]. *Journal of Soil Erosion and Soil and Water Conservation*, 1994, 8(1): 56-62.
- [3] 陈志雄,于德芬. 稳定流法测定土壤非饱和导水率[C]//重庆:全国土壤物理专业委员会学术论文集, 1989: 112-118.
CHEN Zhi-xiong, YU De-fen. Determination of unsaturated hydraulic conductivity of soils by steady flow rate[C]//Proceedings of the National Committee of Soil Physical Research of Chongqing, 1989: 112-118.
- [4] 刘思春,吕家珑,张一平,等. 非饱和土壤水分运动与热力学函数关系初探[J]. 土壤学报, 2000, 37(3): 388-395.
LIU Si-chun, LÜ Jia-long, ZHANG Yi-ping, et al. Study on relationship of water movement and thermodynamic function in unsaturated soil [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2000, 37(3): 388-395.
- [5] 路文涛,贾志宽,高飞,等. 秸秆还田对宁南旱作农田土壤水分及作物生产力的影响[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(1): 93-99.
LU Wen-tao, JIA Zhi-kuan, GAO Fei, et al. Effects of straw returning on soil water and crop productivity in the rainfed area of Southern Ningxia, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(1): 93-99.
- [6] 高忠霞,杨学云,周建斌,等. 小麦-玉米轮作期间不同施肥处理氮素的淋溶形态及数量[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(8): 1624-1632.
GAO Zhong-xia, YANG Xue-yun, ZHOU Jian-bin, et al. Effects of straw returning on soil water and crop productivity in the rainfed area of Southern Ningxia, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(8): 1624-1632.
- [7] 张一平,白锦麟,张君常,等. 土壤水分热力学函数研究[J]. 西北农业大学学报, 1990, 18(3): 43-50.
ZHANG Yi-ping, BAI Jin-lin, ZHANG Jun-chang, et al. A study on the thermodynamic functions of soil water[J]. *Acta Universitatis Agriculturae Boreali-Occidentalis*, 1990, 18(3): 43-50.
- [8] 袁剑舫. 土壤水分特征曲线和土壤水分的滞后现象[J]. 土壤通报, 1986(1): 43-47.
YUANG Jian-fang. Soil moisture in soil water characteristic curve and hysteresis[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 1986(1): 43-47.
- [9] 张一平,白锦麟,张君常,等. 温度对土壤水势影响的研究[J]. 土壤学报, 1990, 27(4): 454-458.
ZHANG Yi-ping, BAI Jin-lin, ZHANG Jun-chang, et al. A study of the temperature effect on soil water potential [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1990, 27(4): 454-458.
- [10] 刘思春,张一平,白锦麟,等. 温度梯度对非饱和土壤水分运动的影响[J]. 西北农业大学学报, 1994, 22(1): 44-49.
LIU Si-chun, ZHANG Yi-ping, BAI Jin-lin, et al. Effect of temperature gradient on unsaturated soil water transport[J]. *Acta Universitatis Agriculturae Boreali-Occidentalis*, 1994, 22(1): 44-49.
- [11] 易福华. 地膜内由温度梯度引起的土壤水分运动及其应用[J]. 中国农业科学, 1994, 21(1): 27-31.
YI Fu-hua. Water movement in soils covered with plastic film due to temperature gradients and its application in crop production[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 1994, 21(1): 27-31.
- [12] 马歇尔 T J, 霍姆斯 J W. 土壤物理学[M]. 北京: 科学出版社, 1986: 114-156.
Marshall T J, Holmes J W. Soil physics[M]. Beijing: Science Press, 1986: 114-156.