

无机盐和有机质对毛管水 上升高度的影响

尉庆丰 王益权
(西北农业大学)

THE INFLUENCE OF INORGANIC SALTS AND ORGANIC MATTER ON THE HEIGHT OF CAPILLARY WATER IN SOIL

Wei Qingfeng and Wang Yiquan
(The Northwestern University of Agriculture)

在干旱、半干旱地区,地下水位和矿化程度过高,是土壤盐渍化的根本原因。地下水的盐分组成与含量,以及分散在水中的一定量的有机物质,对毛管水的上升无疑会产生影响。但是影响的程度如何?作用机制是什么?都是值得研究的问题。这些问题的解决,对于科学地确定盐渍土地区的临界深度,以及水盐运动数学模拟的研究,将有重要的意义。

早在1855年,Young和Laplace便提出了著名的毛细公式:

$$h = \frac{2\sigma \cos\theta}{\rho r g}$$

式中: h 为毛管水上升高度; σ 为液、气界面的表面张力; θ 为固、液相间的接触角,在完全湿润的情况下,它等于零; ρ 为液相密度; r 为毛管半径; g 为重力加速度。

此式表明,当接触角为零,毛管半径固定不变时,毛管水上升高度仅受溶液密度和表面张力两个因子的影响。

1937年 Jones 和 Ray 等发现氯化钾及硫酸钾等无机盐,能增加纯水的表面张力,属表面非活性物质。早年 Traube (1891年)的研究指出,脂肪酸具有降低纯水表面张力的作用,属表面活性物质。并且随着碳链的增长和浓度的增大,表面张力相应地逐步降低。Chen 和 Schnitzer^[3] 以及 Visser (1964) 等的研究表明,胡敏酸和富里酸也属表面活性物质,其溶液的表面张力随浓度的增大而减小。

无机盐和有机质溶解或分散在水中时,既会改变水的表面张力,又影响水的密度,因而对于毛管水上升高度的作用究竟如何?仍有值得研究的必要。

一、材料与方 法

试验选用盐渍土地区常见的无机盐 NaNO_3 、 NaCl 、 Na_2SO_4 、 Na_2CO_3 、 CaCl_2 和 MgCl_2 ，配成 0、1、3、5、10、30、60、90 及 120 克/升的水溶液。又从泥炭中用 0.1 N NaOH 提取腐殖酸，随之以 0.1 N H_2SO_4 分离胡敏酸和富里酸，通过电渗析纯化后，分别配制成 0、174、348 及 696 ppm 溶液。此外，还配制了 0、50000、100000 ppm 的蔗糖水溶液，供溶液密度 (ρ)、表面张力 (σ) 及毛管水上升高度 (h) 的测定。

溶液表面张力测定，是用最大气泡压力法 (Maximum Bubble Pressure Method)^[2]，在 20℃ 恒温水浴中进行。并且，在同样的恒温条件下，以直径 0.046 毫米的玻璃毛细管测定毛管水上升高度。溶液密度的测定，是用比重计在 16.0—19.0℃ 的室温条件下进行的。

二、结果和讨论

(一) 无机盐、有机质与溶液密度的关系

如表 1 所示，供试物质，无论有机的，或是无机盐类，当其溶解或分散在水中之后，溶液密度均随浓度的增加而增大，因为这些供试材料的密度都大于纯水。

(二) 供试溶液的表面张力

1. 无机盐水溶液的表面张力：一般水溶性无机盐都是强电解质，与水分子的亲和力很强，因而在气、液界面发生负吸附，属表面非活性物质，能够增大水的表面张力。如图 1 所示，供试的 6 种无机盐类，其水溶液的表面张力均随浓度的增加而增大，这与 Jones 和 Ray 等的研究结果基本符合。

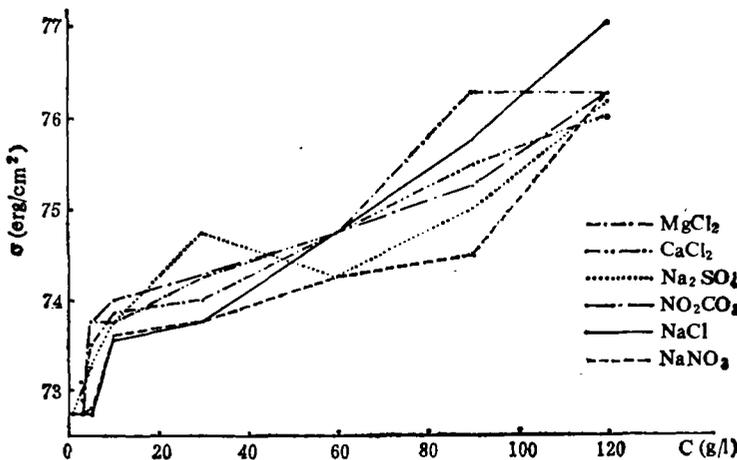


图 1 无机盐溶液的表面张力与浓度的关系

Fig. 1 Relationship between σ and C of aqueous solutions of salts

2. 有机溶液的表面张力：图 2 表明，蔗糖属表面非活性物质，它溶解于水后，能使表面张力增大，这也与前人的测定结果大体相符^[1]，只是在数值上稍有出入。

胡敏酸及富里酸属表面活性物质，其溶液的表面张力随浓度的增大而减小。而且富

表1 基本数据
Table 1 The basic data

样品 Sample	参数 Parameter	C														
		0	1	3	5	10	30	60	90	120	174	348	696	50000	100000	
MgCl ₂	h	19.05	18.90	18.85	18.80	18.75	18.55	18.40	17.80	17.58						
	σ	72.75	72.75	72.90	73.50	73.85	74.00	74.74	76.24	76.24						
	ρ	0.9994	0.9994	1.0000	1.0007	1.0026	1.0234	1.0458	1.0720	1.0920						
CaCl ₂	h	19.05	18.93	18.90	18.78	18.75	18.60	18.25	18.05	17.78						
	σ	72.75	72.75	73.10	73.75	73.75	74.24	74.74	75.49	75.99						
	ρ	0.9994	0.9999	1.0013	1.0026	1.0056	1.0208	1.0420	1.0620	1.0820						
Na ₂ SO ₄	h	19.05	18.95	18.80	18.75	18.75	18.53	18.25	18.00	17.70						
	σ	72.75	72.75	73.00	73.25	73.75	74.74	74.24	74.99	76.11						
	ρ	0.9994	0.9995	1.0014	1.0031	1.0075	1.0265	1.0520	1.0800	1.1000						
Na ₂ CO ₃	h	19.05	18.88	18.88	18.78	18.65	18.45	18.10	17.83	17.70						
	σ	72.75	72.75	72.75	73.75	74.00	74.24	74.74	75.25	76.24						
	ρ	0.9994	0.9994	1.0015	1.0034	1.0083	1.0280	1.0570	1.0860	1.1100						
NaCl	h	19.05	18.85	18.83	18.90	18.70	18.58	18.35	18.00	17.78						
	σ	72.75	72.75	72.75	72.80	73.55	73.75	74.74	75.74	76.99						
	ρ	0.9994	0.9995	1.0005	1.0025	1.0051	1.0208	1.0420	1.0620	1.0820						
NaNO ₃	h	19.05	18.88	18.88	18.85	18.68	18.43	18.28	17.98	17.68						
	σ	72.75	72.75	72.75	72.75	73.60	73.75	74.24	74.49	76.24						
	ρ	0.9994	0.9995	1.0005	1.0017	1.0056	1.0180	1.0400	1.0600	1.0770						
胡敏酸 HA	h	18.90									18.75	17.70	17.30			
	σ	72.75									72.75	71.74	71.23			
	ρ	0.9984									0.9986	0.9992	1.0002			
富里酸 FA	h	18.90									18.85	17.85	17.35			
	σ	72.75									72.75	71.74	70.73			
	ρ	0.9984									1.0004	1.0025	1.0060			
蔗糖 Sucrose	h	18.90												18.45	18.35	
	σ	72.75												73.26	74.23	
	ρ	0.9984												1.0171	1.0372	

C 为浓度, g/l (无机盐溶液)或 ppm (有机溶液); h 为毛管水上升高度 (cm), σ 为表面张力 (erg/cm²); ρ 为密度 (g/cm³).

里酸的表面活性又较胡敏酸为强,这可由图 3 看出。Chen 和 Schnitzer^[5] 认为: 富里酸表面活性较强的原因,是因“它比胡敏酸具有更大的电荷密度和较小的分子量”。

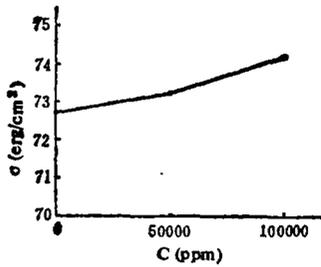


图 2 蔗糖水溶液的表面张力与浓度的关系
Fig. 2 Relationship between σ and C of aqueous solution of sucrose

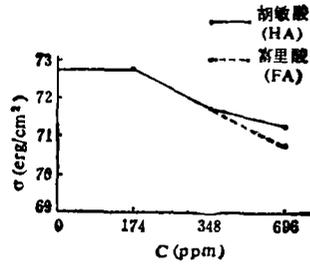


图 3 腐殖酸溶液的表面张力与浓度的关系
Fig. 3 Relationship between σ and C of solutions of humic acids

(三) 无机盐和有机质对毛管水上升高度的影响

由表 1 可见, 无机盐和有机质都使毛管水上升高度 (h) 明显降低,但其作用机制并不相同。

就无机盐而言,随着浓度的增加,表面张力 (σ) 渐次增大,根据 Laplace 公式,这种作用力可以提高毛管水的上升高度。然而,浓度的增加,却伴随着溶液密度 (ρ) 的增大,这又会使毛管水上升高度降低。结果如何,则要视两种作用的对比情况而定。

表 2 无机盐溶液的表面张力及密度的增加率对浓度的回归方程
Table 2 The regression equations of the increase rate of σ and ρ vs. C of the salt solution

样 品 Sample	表面张力增加率对 C 的回归方程	密度增加率对 C 的回归方程
MgCl ₂	$\log \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_0} = 0.0084 \log C - 2.16 (r = 0.82)$	$\log \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} = 0.017 \log C - 2.74 (r = 0.89)$
CaCl ₂	$\log \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_0} = 0.0062 \log C - 2.00 (r = 0.87)$	$\log \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} = 0.016 \log C - 2.62 (r = 0.88)$
Mg ₂ SO ₄	$\log \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_0} = 0.0071 \log C - 2.12 (r = 0.82)$	$\log \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} = 0.013 \log C - 2.34 (r = 0.91)$
Na ₂ CO ₃	$\log \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_0} = 0.0043 \log C - 1.83 (r = 0.99)$	$\log \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} = 0.013 \log C - 2.31 (r = 0.91)$
NaCl	$\log \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_0} = 0.0069 \log C - 2.03 (r = 0.99)$	$\log \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} = 0.014 \log C - 2.50 (r = 0.90)$
NaNO ₃	$\log \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_0} = 0.0052 \log C - 2.01 (r = 0.98)$	$\log \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} = 0.014 \log C - 2.54 (r = 0.90)$

σ_0 为纯水的表面张力; ρ_0 为纯水的密度; σ 为溶液的表面张力; ρ 为溶液的密度。

如表 2 所示, 各种无机盐溶液的表面张力或密度增加率的对数值与浓度的对数值间呈线性关系,但密度增加率对浓度 ($\log \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0}$ 对 $\log C$) 作图的直线, 其斜率比表面张

表 3 有机溶液的表面张力及密度的增加率与浓度的关系
Table 3 The relationship between the increase rate of σ or ρ and C of the organic solution

样 品 Sample	C (ppm)						
	0	174	348	696	50000	100000	
胡敏酸 (HA)	$\frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_0}$	0	0	-1.39×10^{-2}	-2.09×10^{-2}		
	$\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0}$	0	2.00×10^{-4}	8.01×10^{-4}	1.80×10^{-3}		
富里酸 (FA)	$\frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_0}$	0	0	-1.39×10^{-2}	-2.78×10^{-2}		
	$\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0}$	0	2.00×10^{-3}	4.11×10^{-3}	7.61×10^{-3}		
蔗 糖 (Sucrose)	$\frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_0}$	0				7.01×10^{-3}	2.03×10^{-2}
	$\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0}$	0				1.87×10^{-2}	3.89×10^{-2}

力增加率对浓度 ($\log \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_0}$ 对 $\log C$) 的直线的斜率约大一个数量级。说明随着无机盐浓度的增大,密度的增加率远远超过表面张力的增加率,因而促使毛管水上升高度渐次降低。也就是说,在接触角 θ 为零,毛管半径 r 固定的条件下,毛管水上升高度 h 与 σ/ρ 的比值呈线性关系。这个结论完全符合 Laplace 方程。各种无机盐水溶液的 h 对 σ/ρ 的线性回归方程列于表 4。

表 4 毛管水上升高度 h 对 σ/ρ 的回归方程
Table 4 The regression equations of h vs. σ/ρ

样 品 Sample	回 归 方 程 Regression equations	r Correlation coefficients	显著水准 Levels of significance
MgCl ₂	$h = 0.373 \sigma/\rho - 8.43$	0.9035**	$r_{0.05} = 0.666$
CaCl ₂	$h = 0.360 \sigma/\rho - 7.47$	0.9049**	$r_{0.01} = 0.798$
Na ₂ CO ₃	$h = 0.257 \sigma/\rho - 0.053$	0.9311**	
Na ₂ SO ₄	$h = 0.259 \sigma/\rho - 0.064$	0.9301**	
NaCl	$h = 0.555 \sigma/\rho - 21.57$	0.9193**	
NaNO ₃	$h = 0.401 \sigma/\rho - 10.42$	0.8883**	
胡 敏 酸 (HA)	$h = 0.958 \sigma/\rho - 50.95$	0.9941**	$r_{0.05} = 0.950$
富 里 酸 (FA)	$h = 0.632 \sigma/\rho - 27.19$	0.9848**	$r_{0.01} = 0.990$

在有机物质中,蔗糖属表面非活性物质,它对毛管水上升的作用机制与无机盐相似,即毛管水上升高度随浓度的增加而降低,原因在于密度的增加率大大超过了表面张力的增加率(表 3)。

胡敏酸和富里酸都是表面活性物质,当其分散在水中后,既减小了气、液界面的表面

张力,又增大了密度,这两种作用均使毛管水上升高度降低。不过,如表 3 所示,随溶液浓度增加,表面张力的减小率 $\left(\frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_0}\right)$ 比之密度增加率 $\left(\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0}\right)$ 约大一个数量级,说明表面张力的减小是毛管水上升高度降低的主要原因。

三、结 语

供试的无机盐和有机质都降低了毛管水上升高度。无机盐和蔗糖系表面非活性物质,它们促使毛管水上升高度降低的原因,在于随着溶液浓度的增大,溶液密度的增加率远远超过了表面张力的增加率。

胡敏酸及富里酸都是表面活性物质,它们使毛管水上升高度降低的原因,在于既减小了水的表面张力,又增加了水的密度。从两种作用的大小来看,表面张力的降低是主要的。

参 考 文 献

- [1] 尚仰震, 1986: 物理化学及胶体化学。194 页,四川科学技术出版社。
- [2] 复旦大学等, 1980: 物理化学实验。189—192 页,人民教育出版社。
- [3] Chen, Y. and Schnitzer, M., 1978: The surface tension of aqueous solutions of soil humic substances. Soil Sci. 125 (1):