

# 盐渍土中盐分的X射线分析

袁朝良 许冀泉

(中国科学院南京土壤研究所)

## X-RAY ANALYSIS OF SALTS IN SALT-AFFECTED SOIL

Yuan Chaoliang and Xu Jiquan

(Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing)

土壤溶液是由各种阴离子和阳离子所组成的复杂盐溶液,通过土壤溶液中盐分的分析,可以确定盐分的类型和含量,了解盐渍土的性质,研究盐渍土的利用和改良对策。

土壤盐分的常规分析方法是用水浸提液来测定可溶性盐分的阴阳离子组成,这种方法不能指出盐分在土中的实际化学特征,因此,常应用化学中的溶度积法来探求盐分的类型,如 Duff 和 Doneen<sup>[5]</sup> 应用溶度积的概念来预测含有石膏的土壤溶液中的盐分组成; Nakayama<sup>[6]</sup> 利用溶度积常数解决土壤中碳酸钙、硫酸钙的溶解性问题,研究了混合盐溶液中的盐分组成。利用溶度积只能间接推测阴阳离子的结合,但是,相分析可以直接测知盐类的结晶类型,因此,可能成为一个有意义的盐渍土分析方法。Л. Г. 别尔格<sup>[3]</sup>曾对混合物中相分析的重要性作了阐述。为了解决相分析的问题,已研究出了结晶光学、热谱分析、X射线分析等有效的方法。目前,相分析已广泛应用于盐湖、海水、制盐等方面的研究<sup>[2]</sup>。Brown 和 Lehr<sup>[4]</sup>曾利用相律的概念来研究土壤中磷酸盐的化学性质。X射线可以直接鉴定从溶液中结晶出来的盐分的组成和结晶形态,可以补充化学分析法的不足;当盐分含量高时,还可直接用盐渍土或土中析出的盐类晶粒进行分析。它的优越性目前尚未引起人们的注目,本文报道利用X射线对盐渍土中盐分进行分析的一点初步尝试。

### 一、试样和方法

供试样品有盐化浅色草甸土(采自山东聊城,代号 N<sub>3</sub>-1),“油碱(卤碱)”盐结皮(采自山东聊城)和“白不咸”盐结皮(采自河南原阳),以及采自青海柴达木盆地盐土中的盐积层(景-9,景-13)和甘肃酒泉边湾镁质碱化盐渍土的白土层;纯盐标准试样有岩盐、石膏、芒硝、泻利盐。

取土壤样品20克共三份,以1:5的土:水比例浸提24小时,过滤,滤液分别在20℃、35℃、50℃的温度下烘干。为了避免土壤中其它离子对盐类结晶的干扰,进一步研究不同盐分组成和不同温度条件下的盐分结晶情况,曾模拟盐化浅色草甸土的水提液中阴离子的化学分析结果,称取1.93克 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O 和2.2克 NaCl 两份,分别和1.1克 CaCl<sub>2</sub> 和1.3克 MgCl<sub>2</sub>·7H<sub>2</sub>O 配成两组盐分混合物,各加水40毫升溶解,过滤,将滤液分别在20℃、35℃、50℃下烘干,为了观察低温的影响,另取 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O、NaCl、MgCl<sub>2</sub>·

7H<sub>2</sub>O 配成混合液,在 -10℃ 下放置 4 小时,将析出的盐结晶取出晾干。盐分晶体磨细,过 100 目筛,分别压入玻璃试样架的凹槽中,用 CuKα 辐射在 X 射线衍射仪上进行分析。X 射线管工作电压为 34 千伏,管流为 10 毫安,以盖缪计数管探测,测角仪每分钟转 1° (2θ),用线性电子电位记录仪记录。

## 二、分析结果

### (一) 单纯盐类标准试样的分析

如图 1 所示,各种盐的 X 射线衍射谱各有特征,互不冲突。

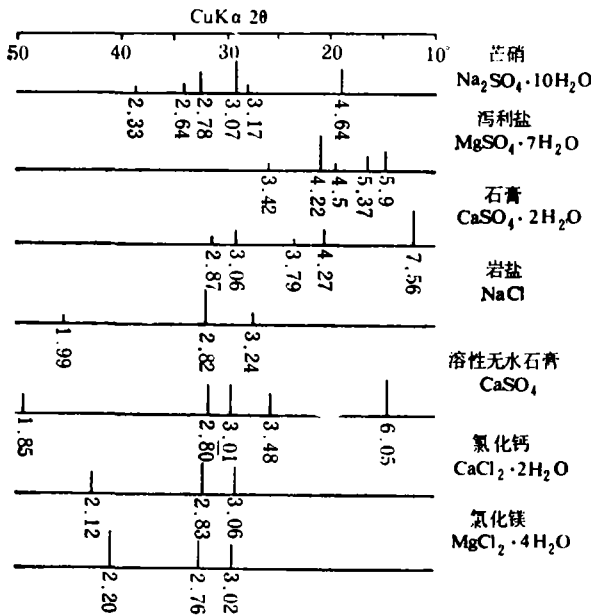


图 1 盐的 X 射线衍射谱简化图 (溶性无水石膏、氯化钠和氯化镁系根据 ASTM X 射线衍射数据卡)

合,故形成 CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 较少,其后尚有镁盐析出,所以化学分析与 X 射线分析两者的结果是吻合的。

在三种不同的温度处理下,所得盐分基本相同,但在 50℃ 时处理的样品中,出现了溶性无水石膏(6.05 Å, 3.48 Å, 3.01 Å),因此在烘干浸提液时的温度,不能高于气温过多。

土壤积盐层的化学分析结果如表 2 所示, X 射线分析表明,景-9 的盐分主要是 NaCl (3.24 Å, 2.82 Å, 1.99 Å),其中 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (7.56 Å, 4.27 Å, 3.06 Å) 和 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O (3.07 Å, 4.64 Å, 2.78 Å) 含量不多。但景-13 的盐分主要是 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (7.56 Å, 4.24 Å, 3.06 Å) 和 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O (4.64 Å, 3.07 Å, 2.78 Å)。X 射线分析结果与化学分析结果基本上符合。

盐结皮的 X 射线分析结果指出,“油碱”盐结皮以 NaCl (3.24 Å, 2.82 Å, 1.99 Å) 和 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O (4.64 Å, 3.07 Å, 2.78 Å) 为主。“白不咸”盐结皮则以 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O (4.64 Å, 3.07 Å, 2.78 Å) 为主, NaCl (3.24 Å, 2.82 Å, 1.99 Å) 极少。

### (二) 盐化浅色草甸土的盐分分析结果

X 射线分析结果表明,土壤浸提液在 20℃、35℃、50℃ 下所生成的盐分,主要是 NaCl (3.24 Å, 2.82 Å, 1.99 Å) 及 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (7.56 Å, 4.27 Å, 3.06 Å), MgCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (2.20 Å, 2.76 Å, 3.06 Å) 还有少量 CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (2.80 Å, 3.05 Å)。从化学分析的结果(表 1) 看出,其中以 Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 以及 Na<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup> 等离子较多。根据离子的溶度积大小来看,当这些离子所组成的盐分溶液进行浓缩时,首先是硫酸钙析出,接着是大量的氯化钠,因大量的 Ca<sup>++</sup> 与 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 结合,故形成 CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 较少,其后尚有镁盐析出,所以化学分析与 X 射线分析两者的结果是吻合的。

表 1 土壤中全盐及阴阳离子分析结果\*

代号	深度 (cm)	全盐 (%)	阴离子 (毫克当量/100 克)				阳离子 (毫克当量/100 克)			
			CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>
N <sub>3-1</sub>	0—3	4.57	—	0.14	59.61	11.95	14.10	11.44	0.29	48.24

\* 由本所张粹雯同志提供。

表 2 土壤积盐层化学分析结果\*

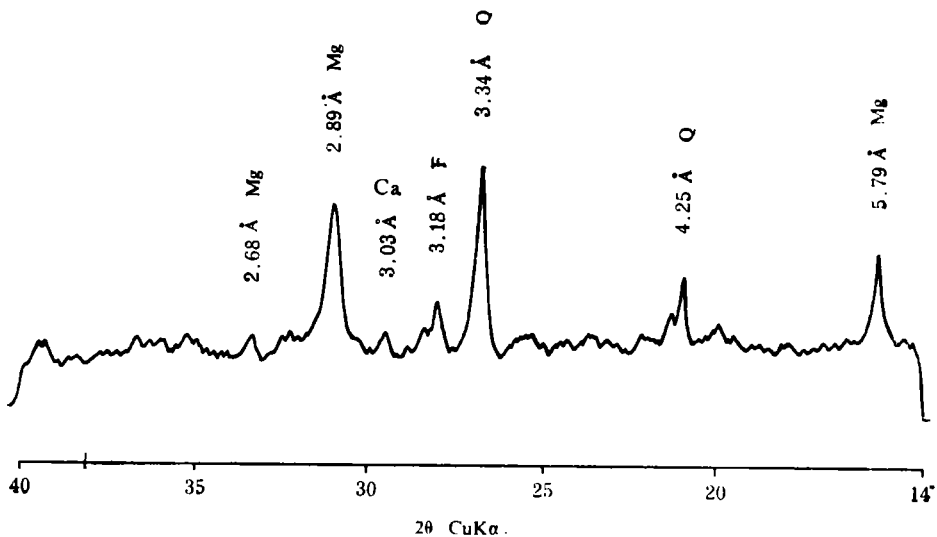
代号	全盐 (%)	阴离子 (毫克当量/100 克)		阳离子 (毫克当量/100 克)			
		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup> + Na <sup>+</sup>
景-9	13.60	9.50	187.50	3.52	—	193.72	—
景-13	1.75	9.00	3.00	2.13	0.04	—	10.19

\* 由南京大学地理系刘育民提供。

酒泉镁质碱化盐渍土的白土层,经 X 射线 (图 2) 和电子显微镜 (照片 1, 2) 分析表明是以水菱镁矿  $Mg_4(OH)_2(CO_3)_3 \cdot 3H_2O$  ( $5.79 \text{ \AA}$ ,  $2.89 \text{ \AA}$ ,  $2.68 \text{ \AA}$ ) 为主, 并有少量方解石 ( $3.03 \text{ \AA}$ )。过去根据化学分析结果判断白土层是  $MgCO_3$  与  $CaCO_3$  的富集层<sup>[1]</sup>, 其实这一判断不完全正确。水菱镁矿的发现可使白土层的强碱性 (pH 9.4) 得到充分解释。

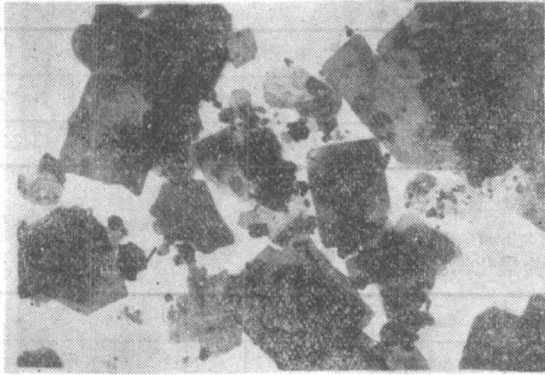
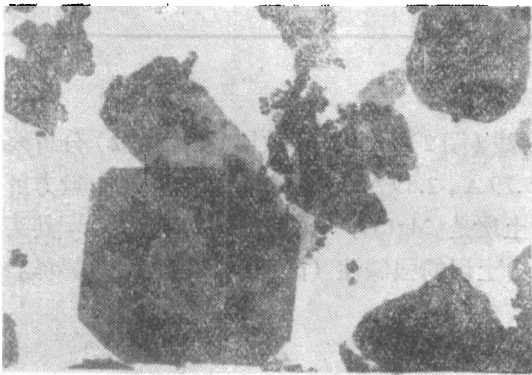
### (三) 模拟盐分混合物的分析结果

(1)  $CaCl_2 + Na_2SO_4 \cdot 10H_2O + NaCl$  的结果 在三种不同温度下, 所生成的盐分晶体, 经 X 射线分析表明是  $NaCl$  ( $3.24 \text{ \AA}$ ,  $2.82 \text{ \AA}$ ,  $1.99 \text{ \AA}$ ),  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  ( $7.56 \text{ \AA}$ ,  $4.27 \text{ \AA}$ ,  $3.06 \text{ \AA}$ ),



Mg——水菱镁矿; Ca——方解石; Q——石英; F——长石

图 2 酒泉边湾白土(下层)的 X 射线衍射谱

照片1 酒泉边湾上层白土的电子显微镜照片( $\times 10000$ )照片2 酒泉边湾下层白土的电子显微镜照片( $\times 10000$ )

与土壤浸提液的结果一样。经  $50^{\circ}\text{C}$  处理,石膏也同样脱水成溶性无水石膏 ( $6.05 \text{ \AA}$ ,  $3.48 \text{ \AA}$ ,  $3.01 \text{ \AA}$ )。

(2)  $\text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$  的结果 X 射线分析结果指出,在三种不同温度处理下,所生成的盐分总的看来是  $\text{NaCl}$  ( $3.24 \text{ \AA}$ ,  $2.82 \text{ \AA}$ ,  $1.99 \text{ \AA}$ ) 和  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $4.22 \text{ \AA}$ ,  $5.90 \text{ \AA}$ ,  $5.37 \text{ \AA}$ )。但不同温度处理所生成的盐分组成有所不同,在  $20^{\circ}\text{C}$  和  $35^{\circ}\text{C}$  时形成较多的  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $50^{\circ}\text{C}$  时则生成  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $4.38 \text{ \AA}$ ,  $2.90 \text{ \AA}$ )。另外,为了寻求芒硝的形成条件,曾将此组盐分溶液置于  $-10^{\circ}\text{C}$  的温度下处理 4 小时后,见溶液中有针状结晶物析出,经 X 射线鉴定,证明此针状结晶是芒硝 ( $4.64 \text{ \AA}$ ,  $3.17 \text{ \AA}$ ,  $2.78 \text{ \AA}$ ,  $2.64 \text{ \AA}$  等),余液经蒸干结晶出来  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  等。因此可以说明,低温有利于芒硝的生成。

### 三、小 结

1. 利用 X 射线鉴定盐渍土中的盐结皮、盐晶,方法简捷准确,可以弥补化学分析之不足。
2. 温度的高低,可影响盐分的结晶和含结晶水的多少。
3. 在人为条件下制得的盐分晶体,进行 X 射线分析,有助于对盐分结晶规律的阐明。

### 参 考 文 献

- [1] 田兆顺、董汉章,1977: 河西走廊镁质碱化盐渍土的初步研究。土壤,第5期,233—240页。
- [2] 曲懿华,1979: 盐矿物鉴定手册。地质出版社。
- [3] JI. Г. 别尔格(胡克源译,1955) 1952: 快速定量相分析。科学出版社。
- [4] Brown, W. E. & Lehr, J. R., 1959: Application of phase rule to the chemical behavior of monocalcium phosphate monohydrate in soil. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 23: 7—12.
- [5] Duff, G. R. & Doneen, L. D., 1963: Predicting solute composition of the saturation extract from soil undergoing salinization. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 27:627—630.
- [6] Nakayama, F. S., 1971: Problems associated with the solubility product constant. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 35: 442—445.