

盐渍土中盐结晶的显微研究*

I. 芒硝 $\rightleftharpoons$ 无水芒硝的转换因素和 蓬松盐土蓬松层的形成

张粹雯 王遵亲

(中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

应用偏光显微镜技术与扫描电子显微镜技术,对三种不同类型盐土的盐结晶进行观察研究。从土壤溶液的蒸发过程中,我们观察到石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、泻利盐($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、石盐(NaCl)结晶的析出过程,析出顺序受温度的影响。用这种方法可以快速确定土壤溶液中主要盐分类型。扫描电子显微镜的照片,展示出某些盐类结晶的自然特征,它们是:与土粒胶结紧密的石盐(NaCl)、由芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)脱水转变成的无水芒硝(Na_2SO_4)、或由硫酸钠、硫酸钙形成的复盐——钙芒硝 $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ 。各种盐类在土壤中结晶出来形态清晰。以硫酸钠的溶解特性为例,扼要地讨论了土壤中芒硝—无水芒硝的转化条件及其对土壤结构产生的影响。

长期以来,在盐渍土的研究中都是采用化学分析的方法,根据土壤溶液中离子的组成和含量,了解盐分在土壤中的分布、迁移、积累和转化,阐明盐渍土的发生、形成,并对它进行分类^[1]。但用化学分析结果来推断的盐分组成,不能完全反映它们在土壤中的实际情况。因此,根据结晶学理论,盐类的形成与其生成的物理条件,用直接观察盐类结晶的光学方法来研究盐渍土的发生与演变,愈来愈受到人们的重视。

近年来,土壤微形态研究方法已有很大进展,这种方法也已经用于盐渍土研究,主要研究易溶性盐和难溶性盐的矿物形态特征、以及盐分对土块结构的影响。Феофанова^[11,12]最早用非水溶剂从土壤溶液中分离出四种易溶性盐,石盐(NaCl)、无水芒硝(Na_2SO_4)、钙芒硝($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$)、白钠镁矾($\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)。在偏光显微镜下鉴定它们的形态特征,并查明戈洛德草原(Голодный степь)盐土的盐结皮中聚积的是石盐、半水石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$)和无水芒硝(Na_2SO_4)。Driessen 和 Schoorl^[7]首先用扫描电镜技术,对土耳其大库帕(Konya)盆地的土壤表面盐结晶中的卤化物和硫酸盐结晶,作了矿物学和形态学的鉴定。Stoops 等^[9]用扫描电镜研究了不同气候条件下土壤中易溶性和难溶性的自生硫酸盐矿物。易溶性硫酸盐为芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、无水芒硝(Na_2SO_4)、六水泻盐($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、白钠镁矾($\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)及石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、

* 本工作在祝寿泉同志共同讨论下完成,并得到许冀泉、杨德湧同志的帮助。

半水石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) 等,并对不同晶体的晶形加以研究,提供了多种的盐分结晶的资料,它们的生成与土壤环境条件有密切关系。Doner^[6] 对土壤环境中的碳酸盐、卤化物和硫酸盐矿物的形成条件进行了探讨。Eswaran^[8] 用扫描电镜、X射线衍射和化学分析对旱地土壤表层盐结壳中的盐结晶进行研究,根据盐分的组合顺序,将 3—4 厘米厚的盐结壳自然结构体分成四个层次。盐分依据其不同溶解度,呈环状带逐次析出,结壳的形成与土壤溶液浓度、温度、湿度有关。Tursina^[10] 采用大、中、微和超微形态研究方法对易溶性盐和难溶性盐的形态特征和盐分对土块结构的影响,进行了详细的研究,阐明盐渍土的发生。

本实验试图借助偏光显微镜、扫描电子显微镜和 X 射线衍射分析等测试手段,对土壤—盐分自然结构体进行观察、研究土壤溶液在一定条件下析出的盐结晶的形态特征及其在土壤中的自然积聚状态,为盐渍土的发生与分类提供依据。

一、供试土壤和方法

供试土样有三种:(1)硫酸盐-氯化物盐土,取自新疆吐鲁番盆地。表层 0—12 厘米为密实的含盐胶结层。12—24 厘米为疏松层,有一定的团聚性,孔隙大且多,盐结晶占很大比例,在低倍(20—40 倍)显微镜下可见到粒状和树枝状透明体、半透明的放射状晶簇、呈灰黄色的半透明斜方薄片晶体和土—盐聚积体。(2)氯化物-硫酸盐盐土:取自新疆焉耆盆地。表层为盐结壳,11—17 厘米为疏松的土—盐聚积体,可见到白色颗粒状的盐结晶。(3)氯化物盐土:三个样品分别取自新疆吐鲁番盆地的洪积盐土、山东的滨海盐土和河南封丘的盐化潮土的表层盐结皮。并从土—盐混合体和地下水中提取溶液作结晶过程观察。

在偏光显微镜透射光下观察土壤溶液结晶过程和晶体特征,与标准样品进行比较,并进行光性鉴定^[11]和显微照相。另各取一份原状土壤样品,经干燥并喷镀碳和喷镀金后,在扫描电子显微镜下作形貌

表 1 土壤易溶性盐分析结果(土水比 1:5)

Table 1 Soluble salt in different saline soils (1:5 soil: water extract)

采样地点 Site	土 壤 层 次 Horizon of soil		离 子 组 成 (毫克当量/100 克土) Composition of ions (meq/100g soil)						$\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$	SAR
	深度 (cm) Depth	土 样 状 况 Regime of soil	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$		
新 疆 吐鲁番盆地	0—12	密实的土—盐胶结层	2.39	565	257	33.5	157	908	2.19	93
	12—24	疏松的土—盐聚积体	0.99	97	253	15.0	18.0	383	0.38	94
新 疆 焉耆盆地	0—1	土—盐结壳	1.98	138	199	20.0	61.6	269	0.69	42
	1—11	密实的土—盐胶结层	3.24	232.8	315	26.0	171	414	0.74	42
	11—17	疏松的土—盐聚积体	2.04	25.0	227	14.0	23.6	226	0.11	52
河 南 封丘	0—1	已经碾磨的土壤样品	0.47	14.3	2.29	1.78	6.02	9.33	6.27	4.7
	1—5		0.55	6.92	1.90	0.24	0.67	8.47	3.64	12.5
	5—10		0.90	2.43	1.34	0.08	0.20	4.39	1.81	11.8
新 疆 吐鲁番盆地	0—0.2	土—盐胶结的硬壳	0.18	173	30.2	12.8	0.56	190	5.76	73
山东滨海	0—1	已经碾磨的土壤样品	0.51	54.8	0.71	5.47	13.6	36.98	7.72	12

观察。对能挑选出的同样的盐结晶,碾碎后用X射线衍射和红外吸收光谱作为辅助鉴定。

三种类型盐土的易溶性盐化学分析结果列于表1。

二、结果与讨论

(一) 土壤溶液结晶过程的偏光显微镜观察

在偏光显微镜下,可以观察不同盐结晶的状态和盐分从溶液中析出的过程。土壤溶液的组成甚为复杂,应用水—盐体系相平衡图解法^[3],说明盐类析出的顺序和盐类之间的组合关系,有实际意义,当盐分从土壤溶液中析出时,主要受溶液中离子种类和浓度的影响,但其析出顺序与温度有密切关系。

照片1-a, b, c为常温(24℃)下,用偏光显微镜观察到的石盐从土壤溶液中析出的过程。用氯化物盐土(氯离子与钠离子分别占阳离子和阴离子总当量的85%以上)表层制备土壤溶液,置于载玻片中让水分自然蒸发,在偏光显微镜下进行连续观察,则可见到溶液中首先晶出的漏斗状的石盐骸晶(照片1-a),其后骸晶逐渐扩展,晶体增大(照片1-b, c)三幅照片系连续拍摄,每幅间隔时间5秒。照片1-e, f为从盐化潮土表层盐结晶制备的土壤溶液中观察到的顺序结晶出来的氯化钠(石盐)和含七个结晶水的硫酸镁。

但当结晶温度在20℃以下时,观察到的盐分晶出顺序与上述相反,硫酸镁首先晶出,继之才是氯化钠晶出。照片1-d为芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)的结晶形态,结晶温度在25℃以下时在氯化钠之前晶出,25℃以上时氯化钠首先结晶出来。可见温度对盐类晶出的影响是十分显著的。

在偏光显微镜下,也可观察到石膏的晶出过程及其形态。石膏是难溶性盐,在内陆盐土中含量颇高。它在水中的溶解度约为2克/升,但在不同离子强度的溶液中其溶解度不同^[4],在高浓度的氯化钠溶液中,由于盐效应,它的溶解度增大。从硫酸盐—氯化物盐土和洪积盐土制备的土壤溶液中,均可见到石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)自液滴边缘首先析出(照片1-g, h),它们都具有明显的燕尾状双晶的特征。

总的来说,通过土壤溶液(或地下水)的结晶过程,可以迅速了解土壤的含盐类型,如,需要了解某种盐土有无石膏存在,只要制备土壤溶液进行观察即可知道。此外,还可以用这种方法了解不同温度下土壤盐分的组合类型和溶解速度,为盐渍土的发生和改良提供依据。

(二) 土壤盐结晶形态的扫描电子显微镜观察

在盐渍土的微形态学研究方面,大都着眼于石灰(CaCO_3)、石膏(CaSO_4)等难溶性盐的形态特征,而对石盐(NaCl)、芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、无水芒硝(Na_2SO_4)等易溶性盐的形态特征目前还很少报道,其原因之一是这些分散在土壤中的盐结晶颗粒细小,在用树脂包埋制成薄片的过程中易被溶化。近年来国外开始用扫描电子显微镜技术,观察土壤自然结构体上易溶性盐结晶的形态及微域分布,在阐明盐渍土形成方面有新的突破。

扫描电子显微镜技术可以避免制备样品时盐结晶的溶解消失,因为样品可直接置于扫描电镜下观察,保持着它的自然结晶状态,照片2-a为氯化物—硫酸盐盐土(11—17厘米)土—盐聚积体上的无水芒硝集合体(240倍),经X射线分析($4.66\text{ \AA}$, $3.18\text{ \AA}$, $2.78\text{ \AA}$)。

鉴定得到进一步证实。照片 2-b 为该集合体放大至 2400 倍时看到的形态,可以看出其结晶呈明显的棱柱状。照片 2-c 为硫酸盐-氯化物盐土中无水芒硝累积体 (900 倍),照片 2-d 为放大至 4500 倍时的棱柱状结晶。照片 2-e 为洪积盐土 (0—0.2 厘米) 表层,与土粒胶结在一起的石盐结晶 (120 倍) 为立方体。照片 2-f 为硫酸盐-氯化物盐土中见到的复盐——钙芒硝 $[\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$ 结晶 (180 倍)。照片 2-g, h 为在扫描电镜下观察到的燕尾石膏晶体 (分别为 3000 倍和 300 倍)。综上所述,我们已经可以用扫描电子显微镜鉴别出土壤中下列各种盐分: 石盐 (NaCl)、无水芒硝 (Na_2SO_4)、石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 和钙芒硝 $[\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$ 复盐等,它们在土壤中分别结晶出来,形态清晰,这是化学分析无法显示出来的。当然,盐结晶的形成类型与土壤(溶液)中阴、阳离子的种类和数量有密切关系。例如,以氯化钠为主要成分的氯化物盐土中,可见到呈明显立方体状的石盐结晶,但在阴、阳离子种类复杂、浓度各异的情况下,就可能形成各种盐类组合。同时,温度对各种盐结晶的形成和形态,将产生显著的影响,下面我们以芒硝为例来讨论其结晶形成的条件和它们的结晶形态。

在常温 ($<33^\circ\text{C}$) 条件下,硫酸钠是以带十个结晶水的固相盐——芒硝 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 从溶液中晶出,在这个温度范围内它的溶解度随温度上升而增大。当温度上升

到 33°C 以上时,芒硝的溶解度随着温度上升反而

下降,此时它便脱水为无水芒硝 (Na_2SO_4), (见

图 1)。除温度之外,盐类之间的相互作用也影响

它们的溶解度,在氯化钠饱和条件下,降低了形成

无水芒硝的温度,在 18°C 时芒硝便脱水为无水芒

硝(图 1)。图中, $\widehat{AC}$ 线为芒硝的饱和曲线, $\widehat{BD}$

线为无水芒硝的饱和曲线, $\widehat{AC}$ 线与 $\widehat{BD}$ 线的交

点 B 为这两种盐的转变点 (32.4°C) (在氯化钠饱

和情况下则为 18°C), 在 $\widehat{AC}$ 线范围内(经 B 点)

有一个芒硝与无水芒硝两种盐同时存在的结晶

区,在这个范围内溶液为这两种化合物所饱和,芒

硝与无水芒硝两者中的任何一种都不再溶解,高

于或低于该温度范围时两者之一将发生改变,可

用热力学计算,算出不同温度下硫酸钠溶解度近似值。根据溶液的组成,用相图表示则可

划分出六个区: 即液相区、芒硝结晶区、芒硝与无水芒硝结晶共存区、无水芒硝结晶区、石

盐与无水芒硝结晶区和石盐结晶区。存在着三种固相盐, 即石盐、芒硝和无水芒硝。

在盐土中芒硝与无水芒硝晶体都是不稳定的,无水芒硝可以潮解为芒硝,芒硝也可以

脱水为无水芒硝,它们随着环境条件的改变相互转化。在氯化物-硫酸盐盐土中,在紧实、

潮润的土层中可看到玻璃状体的芒硝,在疏松、干燥的土层中硫酸钠呈白色颗粒状的无水

芒硝形态存在,用扫描电子显微镜观察则清晰地看到它们实际上是呈细棱柱状的无水芒

硝集合体(照片 2-a, b, c, d), 是由芒硝脱水转变成的。在温度较高时无水芒硝比芒硝稳

定,芒硝则常常出现在土壤表面以下几厘米,在冬季寒冷时无水芒硝转变为芒硝。不仅是

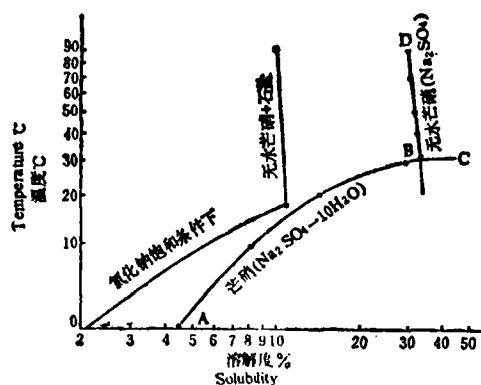


图 1 硫酸钠溶解度曲线

Fig. 1 Solubility curve of Na_2SO_4 .

用热力学计算,算出不同温度下硫酸钠溶解度近似值。根据溶液的组成,用相图表示则可划分出六个区: 即液相区、芒硝结晶区、芒硝与无水芒硝结晶共存区、无水芒硝结晶区、石盐与无水芒硝结晶区和石盐结晶区。存在着三种固相盐, 即石盐、芒硝和无水芒硝。

在盐土中芒硝与无水芒硝晶体都是不稳定的,无水芒硝可以潮解为芒硝,芒硝也可以脱水为无水芒硝,它们随着环境条件的改变相互转化。在氯化物-硫酸盐盐土中,在紧实、潮润的土层中可看到玻璃状体的芒硝,在疏松、干燥的土层中硫酸钠呈白色颗粒状的无水芒硝形态存在,用扫描电子显微镜观察则清晰地看到它们实际上是呈细棱柱状的无水芒硝集合体(照片 2-a, b, c, d), 是由芒硝脱水转变成的。在温度较高时无水芒硝比芒硝稳定,芒硝则常常出现在土壤表面以下几厘米,在冬季寒冷时无水芒硝转变为芒硝。不仅是

季节性天气条件改变, 昼夜的温度和湿度的波动也会导致这两种易溶性盐类型改变, 而芒硝与无水芒硝的互相转变, 使这一层土壤的结持性经常发生改变。这种盐—盐之间和土—盐之间的化学和物理性质的变化, 致使该层留存大量孔隙、土粒松散, 形成与盐结壳分离的蓬松层, 可能这就是蓬松层发生的原因。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院南京土壤研究所主编, 1980: 中国土壤。611—626 页, 科学出版社。
- [2] 曲懿华、钱自强、韩蔚田编著, 1979: 盐矿物鉴定手册。地质出版社。
- [3] 亚历山大·芬德利原著, [美] A. N. 坎贝尔 N. O. 司密斯改编(源浩译), 1959: 相律及其应用。化学工业出版社。
- [4] 袁朝良、许冀泉, 1983: 盐渍土中盐分的 X 射线分析。土壤学报, 第 20 卷 1 期, 97—100 页。
- [5] Bennett, A. P. and Adams, F., 1972: Solubility and solubility product of gypsum in soil solution and other aqueous solutions. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 36: 288—291.
- [6] Doner H. E. and Warren C. Lynn., 1977: Carbonate, Halide, sulfate, and sulfide minerals. *MINERALS IN SOIL ENVIRONMENTS* p. 75—98. Soil Science Society of America, Inc.
- [7] Driessen, P. M. and Schoorl R., 1973: Mineralogy and Morphology of salt efflorescences on saline soils in the Great Konya Basin. Turkey. *J. Soil Sci.*, 24: 436—442.
- [8] Eswaran, H. and Garrena, M., 1980: Mineralogical zonation in salt crust. *International Symposium on Salt Affected Soil*, Karnal. p. 20—30.
- [9] Stoops, G., Eswaran, H. and Abtahi, 1977: Scanning Electron Microscopy of Authigenic Sulphate Mineral in Soils. *Proceedings of the fifth International Working Meeting on Soil Micromorphology*. Department of Edaphology University of Granada-Spain., p. 1093—1113.
- [10] Tursina, T. 1980: The microstructure and the origin of new salt formation of salt affected soils. *International Symposium on Salt Affected Soils*. Karnal. p. 35—43.
- [11] Феофарава и. и. 1940: Минералогическое определение водно-растворимых минералов в засоленных почвах. *Почвоведение*, Ио. 12, 40—53.
- [12] Феофарава и. и. 1958: Сульфаты в засоленных почвах Тр. почв. ин-та им вв. докучаева т. 53 p. 89—103.

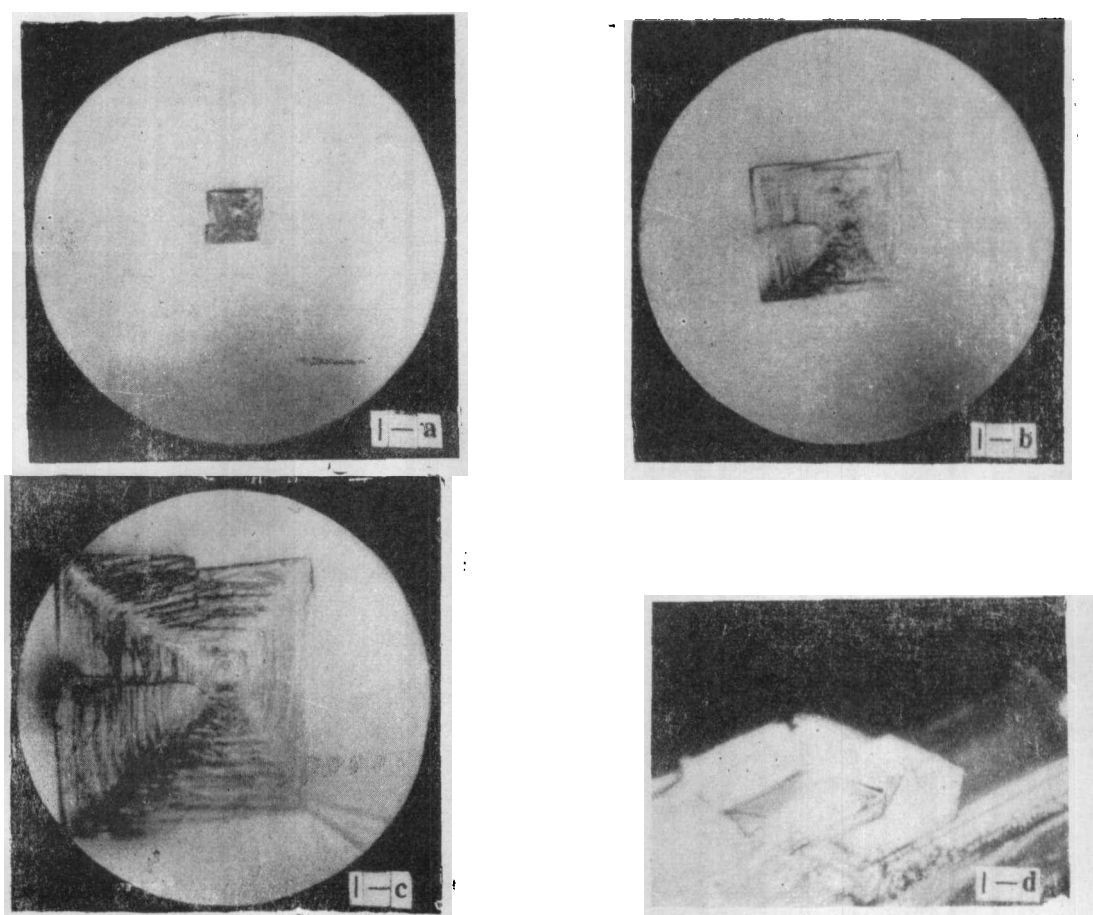
MICROSCOPICAL RESEARCH ON THE CRYSTALLIZATION OF SALTS IN SALINE SOILS

Zhang Cuiwen and Wang Zunqin

(Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing)

Summary

The crystallization of salts in three kinds of saline soil was studied, with polarizing microscope and of scanning electron microscope (SEM). It was found that the crystallization order depended on temperature, and under different temperature the main salts in soil solution were determined rapidly. The morphology of several salts in soil were studied by SEM Technique. It was found that halite (NaCl) was closely cemented with soil particles, thenardite (Na_2SO_4) was transformed from mirabilite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) by dehydration, and the glauconite [$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$] was formed by calcium sulfate and sodium sulfate. These salt crystals separated were clear, without any mixture. They would be formed in complex salt under certain conditions. As an example, the condition which affected the transformation of mirabilite-thenardite and its effect on the development of soil structure are discussed.



1-a,b,c: 氯化钠(石盐)的晶出过程 ($\times 40, 24^{\circ}\text{C}$)

crystallization processes of the sodium chloride (halite) ($\times 40, 24^{\circ}\text{C}$)

a: 溶液中最初析出的漏斗状氯化钠骸晶

initial funnel-like skeleton crystals from solution

b,c: 该晶体的增长过程

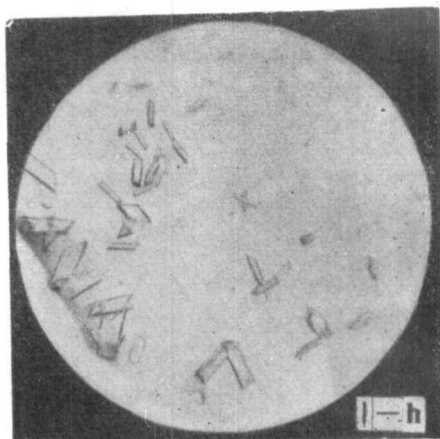
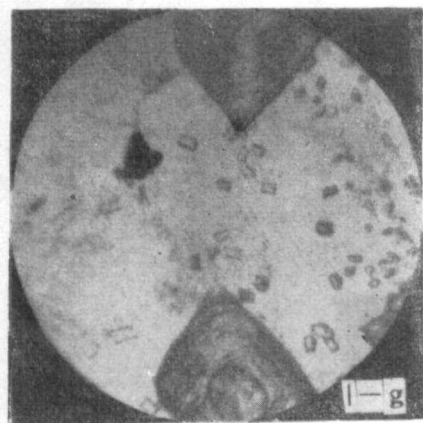
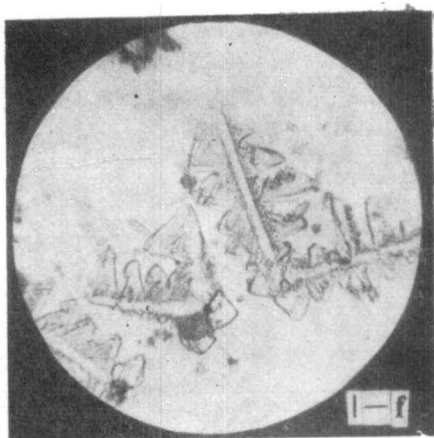
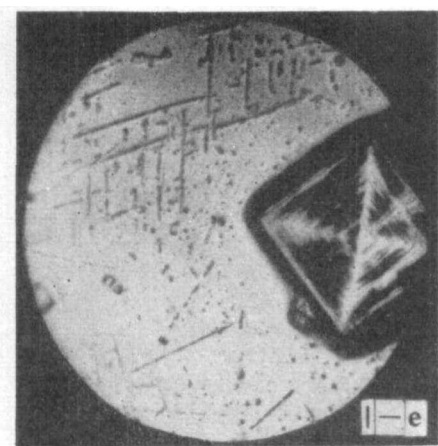
growing processes of crystal

1-d: 芒硝的结晶形态(正交偏光) ($\times 100, 24^{\circ}\text{C}$)

crystal morphology of mirabilite from solution (under crossed polarizers) ($\times 100, 24^{\circ}\text{C}$)

照片 1 土壤溶液中几种盐结晶形态(偏光显微镜照片)

Photo 1 Morphology of salt crystals from soil solution (polarization microscope micrograph)



1-e: 盐化潮土溶液中析出的氯化钠(石盐)和硫酸镁(泻利盐) ($\times 40, 32^{\circ}\text{C}$)

halite and epsomite crystals from solution of the salinized soils ($\times 40, 32^{\circ}\text{C}$)

1-f: 泻利盐 ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 的结晶形态 ($\times 100, 32^{\circ}\text{C}$)

crystal morphology of epsomite from solution ($\times 100, 32^{\circ}\text{C}$)

1-g: 洪积盐土中的氯化钠和石膏 ($\times 40, 24^{\circ}\text{C}$)

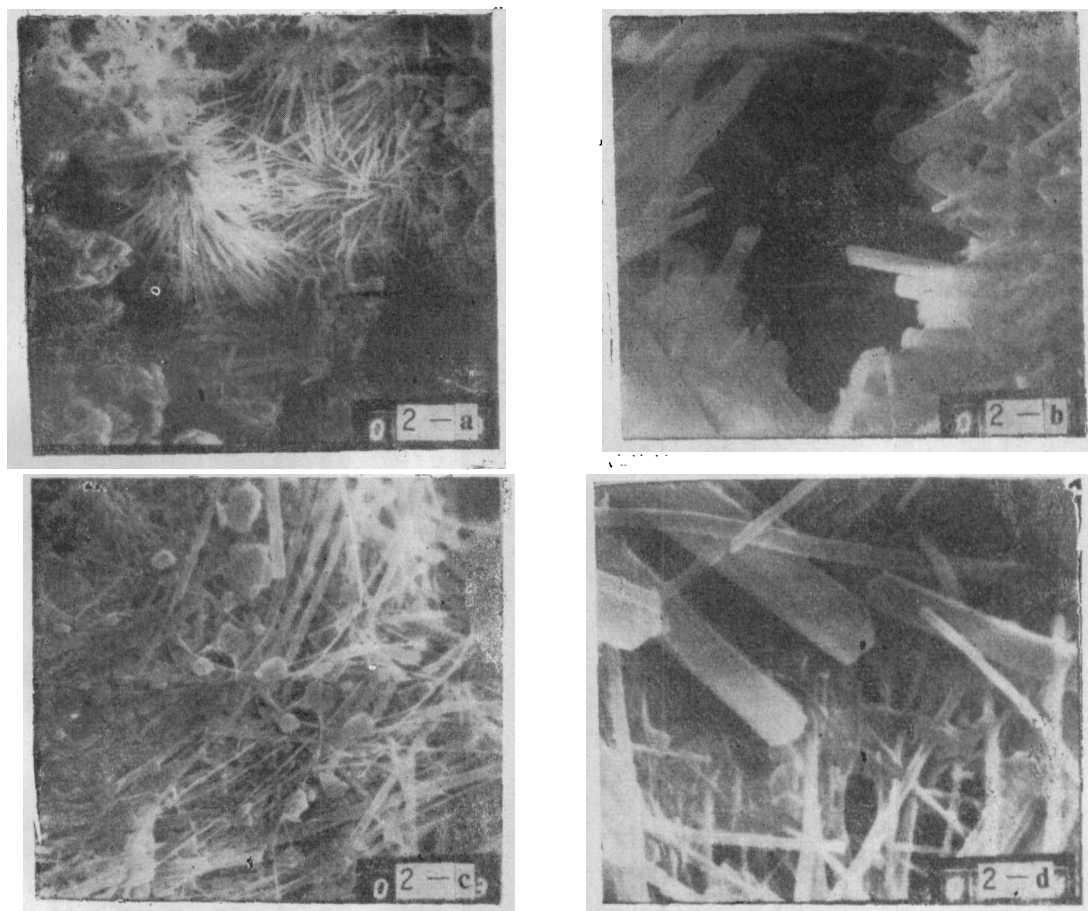
sodium chloride and gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) crystals from salinized soils ($\times 40, 24^{\circ}\text{C}$)

1-h: 石膏结晶 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ($\times 100$)

gypsum crystals from salinized soil. $\times 100$

照片 1 土壤溶液中几种盐结晶形态 (偏光显微镜照片)

Photo 1 Morphology of salt crystals from soil solution (polarization microscope micrograph)

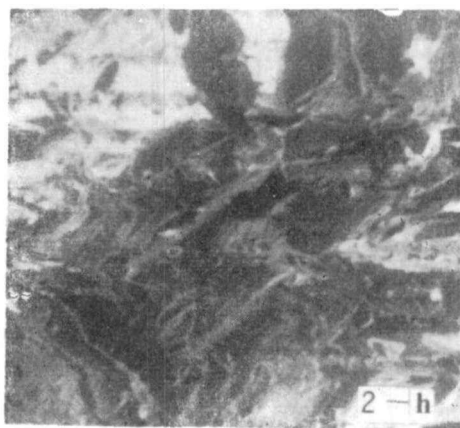
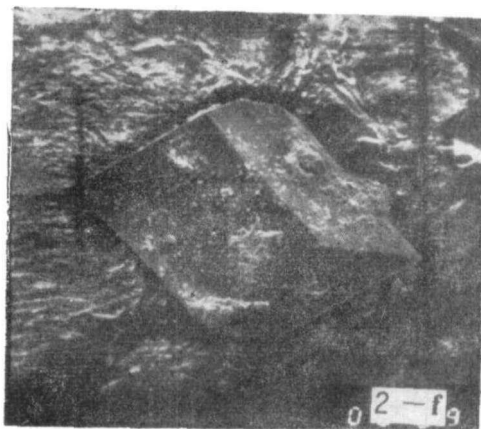
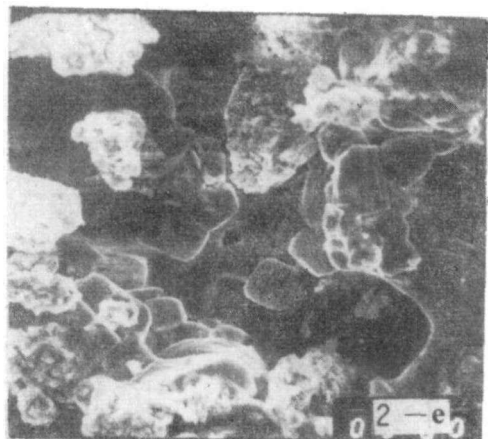


2-a,b: 氯化物-硫酸盐盐土上,具有疏松结构的盐结壳中的无水芒硝集合体(放大倍率: $\times 240$, $\times 2400$)
assemblage of thenardite crystal in salt crusts with a loose structure from chloride-sulphate
solonchak ($\times 240$ and $\times 2400$ resp)

2-c,d: 硫酸盐-氯化物盐土上,具有疏松结构的盐结壳中的无水芒硝(放大倍率: $\times 900$, $\times 4500$)
Thenardite crystals in salt crusts with a loose structure from the sulphate-chloride
solonchak ($\times 900$ and $\times 4500$ resp)

照片 2 土壤自然结构体上的盐结晶形态(扫描电子显微镜照片)*

Photo 2 Morphology of salt crystal on ped surface (SEM micrograph)



2-e: 与土粒胶结在一起的石盐 ($\times 120$)

halite closely cemented with soil particles ($\times 120$)

2-f: 硫酸盐盐土中,由硫酸钙与硫酸钠形成的复盐——钙芒硝 ($\times 180$)

glauconite formed by calcium sulphate and sodium sulphate from sulphate solinichak ($\times 180$)

2-g: 石膏结晶 ($\times 3000$)

gypsum crystals ($\times 3000$)

2-h: 土块中的石膏结晶 ($\times 300$)

gypsum crystals from salinized soil ($\times 300$)

照片 2 土壤自然结构体上的盐结晶形态(扫描电子显微镜照片)*

Photo 2 Morphology of salt crystal on per surface (SEM micrograph)

* 扫描电镜照片为徐梦熊摄。