

土壤中粘土矿物的电子显微镜观察

中国科学院南京土壤研究所电镜实验室

电子显微镜从1932年出现到现在已有40多年的历史,因为它有很高的放大倍数(几万倍——几十万倍),能辨别很微小的物体,小到几个埃(\AA),许多光学显微镜不能看到的東西,可用电子显微镜观察。因此,它是探索微观世界的有力工具,目前已在近代科学领域里获得广泛的应用。1940年以后电子显微镜开始应用于粘土矿物的研究,电子显微镜可以直接观察粘土矿物晶体的大小、形状、种类及研究其内在的变化规律;了解某些营养元素在粘土矿物上固定、释放的关系;鉴别有机与无机矿物的复合性能;剖视作物根分泌的粘液与土壤吸附状况等。电子显微镜除直接观察样品的形象外,还可以进行电子衍射。根据衍射图样可以鉴定物质是晶质还是非晶质,测量晶体的晶面间距和其他有关参数,进行微区空间结构的分析。

近年来电子显微镜的用途愈来愈广,仪器本身的改进和发展速度很快,除了传统透射式电子显微镜外,还出现了超高压电子显微镜,扫描电子显微镜,透射扫描电子显微镜等等。其中扫描电子显微镜从1965年生产以来,深受研究工作者的重视,已广泛应用于物理学、化学、生物学、地质学、土壤学等各方面。由于它的放大倍数范围广(即从10倍——10万倍以上或更高),能获得立体的三维图象,同时样品制备手续简便,不破坏样品的原始状态,所以特别适用于土壤学的微形态研究。

电子显微镜分析与X射线分析、差热分析、红外光谱分析、化学分析等方法相配合,能互相取长补短帮助我们鉴别土壤的性质,了解土壤的形成和演变,并为土壤的发生分类以及土壤改良提供科学依据。

一、电子显微镜的原理及其在粘土矿物中的应用

(一) 电子显微镜的基本原理

光学显微镜由于受到光波波长的限制,其分辨能力只有0.2微米,只能看清大于2000埃的物体。为了提高显微镜的分辨能力,必须找到一个比光波波长短得多的照明源。被高电压加速的电子束具有极短的波长,比可见光的波长要小十万倍左右,电子束可以被一定形状的静电场或电磁场聚焦。电子显微镜就是采用电子束作照明源,采用静电场或电磁场作透镜的显微镜。它的最大优点就是具有极高的分辨能力和放大倍率。现代电子显微镜的分辨能力几乎达到了理论极限(可达到2—3埃)。电子显微镜的成象过程是:从阴极发射的电子束,通过聚光镜聚焦照射到样品上。从样品上透射过的电子束,通过物镜、中间镜、投影镜三级放大,在荧光屏上形成可以观察的终端象,并可在照相底片上照相记录。电子束通过样品时,由于样品的厚度、密度不同而产生不同程度的散射。散射的电子被物

镜光阑阻挡,不能参加成象,因而形成反差。从电子源到荧光屏的长度,往往在1米以上,为了使电子射线能够不受到气体分子的碰撞扰乱,整个显微镜内部必须抽至极高真空,使得电子的自由程大于从电子源到荧光屏的长度。我们工作中所使用的是国产DXA3—8型透射电子显微镜,其加速电压为4、6、8万伏,分辨能力优于10埃,最大放大倍率为20万倍。

(二) 粘土矿物的样品制备

透射电子显微镜观察的样品要求很薄(约0.1微米以下),才能使电子束透射。为了保持镜筒的真空度,样品必须经过干燥处理。支持样品的载网,一般为直径3毫米的极薄小铜网。载网上复有薄膜作支持膜,支持膜常用火棉胶——碳膜或聚乙烯醇缩甲醛膜,也可用石英膜、氧化膜等。适用于粘土矿物电子显微镜观察的制样方法很多。如颗粒悬浮法、复型法、冰冻干燥法、超薄切片法、投影法等,可根据样品的形状、性质和研究的目的不同来选择。现将上述方法简单介绍于下。

颗粒悬浮法 将土壤或粘土岩经过处理提取<1微米粒级的悬浮液,经过超声波充分分散(必要时加适量的分散剂如氢氧化铵等),然后吸取一小滴,滴于有膜的载网上,干燥后即可在电子显微镜下观察。这是最经典、最常用的方法,适用于颗粒细小、能充分分散在悬浮剂中的样品。在我们工作中大多采用此法。

复型法 即用一层薄膜(常用火棉胶或聚乙烯醇缩甲醛)将标本表面的轮廓复印下来,再把这复型放在电子显微镜下观察。一般对于厚度大、电子束不能透射的样品,或者易受温度和真空度影响的样品,不能在电子显微镜中直接观察,需用此法。复型法分一级复型法和二级复型法两种。

冰冻干燥法 有些样品在普通条件下干燥容易变形。为了防止样品变形,需将样品放在低温下(-100°C以下),使之迅速冷却,并置于真空中使水分升华干燥。例如对于蒙脱石的研究,在普通条件下干燥时,由于受表面张力的影响容易变形,采用此法可以充分显示出三八面体蒙脱石的结构形态。

超薄切片法 生物样品,大部用此法进行制样。近来亦将此法用于粘土矿物。为了进一步研究粘土矿物的内部构造,可用超薄切片机,将样品切成薄片(厚度约几百个埃),然后在电子显微镜下观察。例如埃洛石,用超薄切片法可以观察到横切面呈管形,并能测量其直径的大小。

投影技术 应用高真空镀膜机,在真空室中使金属加热至熔点而呈极细的颗粒,并以一定的角度喷落在有样品的载网上,于是材料表面就会沉积一层不同厚度的金属,而样品背离金属蒸发源的一面,就成为没有金属粒子的阴影区,使样品的不同区域对电子的散射和吸收也显出不同,从而增大图象的反差。为了测定样品颗粒的大小或增加反差可采用投影技术。

(三) 粘土矿物的性质

粘土矿物是土壤粘粒部分的主体,这种矿物很细小(一般小于2微米),多属岩石风化和成土作用的产物。粘土矿物一般带阴电荷,能吸附阳离子和有机物质,吸收水分以后具有膨胀性和可塑性,干燥后有粘结性。所以粘土矿物与土壤的物理和机械性能,与营养

物质的吸收、释放性能关系极大。各类土壤中粘土矿物的种类和含量是不相同的,我国温带土壤中多伊利石和蒙脱石,而热带和亚热带土壤中多高岭石和铁铝氧化物矿物。在研究土壤的发生演变和土壤肥力时,都需要了解粘土矿物的组成及其性质。它是研究提高土壤肥力方面的一个重要部分,也是土壤分类的一个重要依据。过去人们对粘土矿物进行了大量的研究工作,特别是应用X—射线分析、差热分析、电子显微镜等各种现代技术对粘土矿物的构造、形态特征及其变化规律已有了深入的了解。土壤粘粒中的矿物,主要是层状铝硅酸盐类,也包括硅、铝、铁的氧化物。层状铝硅酸盐有:(1) 1:1型层状硅酸盐类,即由一层硅氧四面体和一层铝氧八面体所构成。例如高岭石、埃洛石(多水高岭石)、迪凯石等。(2) 2:1型层状硅酸盐类,即由二层硅氧四面体和一层铝氧八面体所构成。例如蒙脱石、蛭石、伊利石、云母等。(3) 规则混合型如绿泥石等。(4) 链状构造形如凹凸棒石、蛸螺石等。铁铝氧化物矿物如赤铁矿、针铁矿、三水铝石,非晶质粘土矿物主要指铁、铝、硅的氧化物凝胶,如水铝英石等。

二、粘土矿物的电子显微镜照相

电子显微镜可以直接观察粘土矿物晶体的形状、大小及其晶形完整程度,并可用电子衍射进一步确定难以分辨的矿物晶性。现将我们初步的工作介绍如后。

(1) **高岭石** 高岭石的晶层与晶层间没有阳离子,氧和氢氧离子是通过氢键直接重迭,所以,高岭石无膨胀性,并有完整的解理面,在电子显微镜下可以清晰地看到六角形的高岭石晶片。晶体的长宽比例差距很大,有时向一边延长,有时出现双晶排列。结晶不良的高岭石,六角形不明显,边缘不完整,有时只能看见一二个晶面,但总的来讲高岭石的晶体轮廓鲜明,在电子显微镜下很容易和其他矿物分别开来(图1)。红壤和砖红壤中高岭石的含量很高,经常与氧化铁、三水铝矿在一起,从图2中可以看到六角晶形的高岭石,晶体边缘也很清楚,但由于风化淋溶作用使六角形不甚完整,另外还可以看见很多颜色很深的小圆球状赤铁矿和小薄片的水三铝石。

(2) **埃洛石(又称多水高岭石)** 它是高岭石的同分异构体,与高岭石不同之处可能在于四面体和八面体以及水分子的取向排列。埃洛石常分为二种类型,即四水型的安潭石和二水型的偏埃洛石。它们含有较弱的层间水分子,所以相邻二层间的联结力较弱。在电子显微镜的观察下,埃洛石的晶形与高岭石很不相同,埃洛石多呈细长的空心管状,管的长短不一,有的可以长达几微米,短的不到0.1微米(图3)。热带和亚热带多雨湿润地区的土壤中含埃洛石较多,并常与高岭石伴存在一起。关于埃洛石的晶形,有的认为是管状,有的认为结晶本来是薄片状,因受外界水热条件等影响而后卷成管状。

(3) **伊利石** 伊利石是云母风化时向蛭石或蒙脱过渡的中间矿物。伊利石的电荷主要是由四面体上的同晶置换作用产生的。由于层间有交换性钾离子存在,使晶层紧密地相互结合,所以没有膨胀性。根据电子显微镜的观察,伊利石的晶形变化较大,有的是大小不同的不规则的薄片,有些是板条状或团块状。珠穆朗玛峰原始高山草甸土中的伊利石呈板条状,边缘清晰,说明这种土壤的成土作用较弱,伊利石可能是由云母初步风化而来(图4)。南京黄棕壤中的伊利石,由于风化程度较高,呈不规则的团块状(图5)。此外东北白浆化黑土中有一种膨胀型的伊利石,虽呈薄片状,但部分边缘已卷曲或呈丛毛状。这可能是由伊利石转变为蒙脱的象征。

(4) **蛭石** 蛭石是黑云母和伊利石等2:1型层状硅酸盐经过脱钾作用而成,因为层间只有二层水分子,所以层间的联结力较蒙脱石为大。在电子显微镜的观察下,蛭石呈大小不等的极薄的片状,在电子束的透射下可以看到许多不规则的波纹。我国西北和华北等地区的土壤中含有较多的蛭石。特别是褐土中蛭石含量较高。用电子显微镜观察土壤中的蛭石也呈极薄的薄片状,其中也有不规则的波纹(图6)。

(5) **蒙脱石** 蒙脱石是2:1型层状硅酸盐中膨胀性和吸收容量最大的一种粘土矿物,因为层间结合不紧密,可以吸附多层水分子而引起膨胀。在电子显微镜的观察下,充分分散的蒙脱石呈极薄的棉絮状,而团聚的蒙脱石则为大小不等的团块状,边缘卷起,类似饺子皮(图7)。栗钙土、黑土和黑钙土等土壤中,蒙脱石含量很高,根据电子显微照相,土壤中的蒙脱石也是棉絮状,团聚性大,有些边缘已卷起(图8)。交换性阳离子可以影响蒙脱石的形状,H-蒙脱石呈棉絮状,Ca-蒙脱石呈小薄片状,Na-蒙脱石表现为云状或膜状。

(6) **硅铁铝的氧化物** 包括针铁矿、赤铁矿、三水铝石、二氧化硅等。这些矿物颗粒细小,特征明显。由于重金属元素对电子散射能力较强,反差较好,因此在电子显微镜下很容易观察。针铁矿常呈针状或很小的杆状(图9)。赤铁矿呈小圆球状(图10)。二氧化硅有些呈细粒状有些呈薄片状而中间有很多小孔。这些矿物即使含量很低,也可用电子显微镜观察到。硅藻在土壤中有很多种形态,如梭状、条状和圆盘状,它们内部存在着规则排列的孔隙(图11)。

土壤中的粘土矿物常与腐殖质结合形成有机-无机复合体。黄棕壤与猪粪中提取的胡敏酸进行人工复合,样品经过金属投影,在4万倍下可观察到粘土矿物颗粒上吸附有很小的球形颗粒,直径约为100埃左右,这种球形颗粒是胡敏酸的聚合物(图12)。

三、几点认识

电子显微镜是研究土壤的重要工具之一,特别是与其它有关方法相配合,更为有力。

1. 电子显微镜能直接观察土壤中粘土矿物的形状和大小。对某些不易为X-射线和差热分析所区分的矿物可在电子显微镜下区分出来。并可研究土壤腐殖质和粘土矿物的复合状况,所以,有其独到之处。

2. 由于电子显微镜上附有微区电子衍射装置,可判断物质是晶质或非晶质,这对土壤中的氧化硅、氧化铁、铝晶性的判断很有价值。

3. 利用电子显微镜同样有可能开展其它矿物的研究工作。如磷矿石的晶形与肥效有很大关系,可利用复型法看到微区变化情况,了解矿物风化速度以及性质,为合理利用肥源提供依据。

4. 对于土壤中含有很少的物质如硅藻类化石、孢子花粉等也可在电子显微镜下观察到,这对土壤发育史的研究很有意义。

5. 在土壤工作中,电子显微镜结合生物超薄切片技术,可以开展土壤与生物之间关系的研究工作,例如根系营养等工作。用电子显微镜还可以观察土壤微生物,深入研究农业生产中很有价值的菌种。例如根瘤菌、磷细菌等。

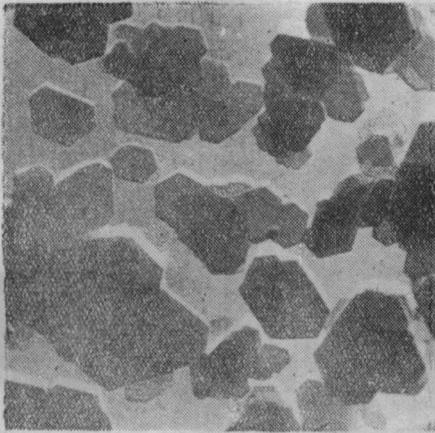


图1 高岭石(江苏苏州)
× 30,000 铬投影

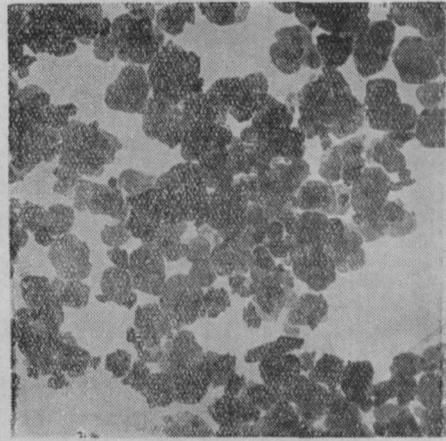


图2 铁质砖红壤中高岭石、赤铁矿
(广东徐闻) × 40,000



图3 埃洛石(四川叙永)
× 60,000 铂投影



图4 原始高山草甸土中伊利石(珠穆朗
玛峰中绒布5,520米) × 10,000

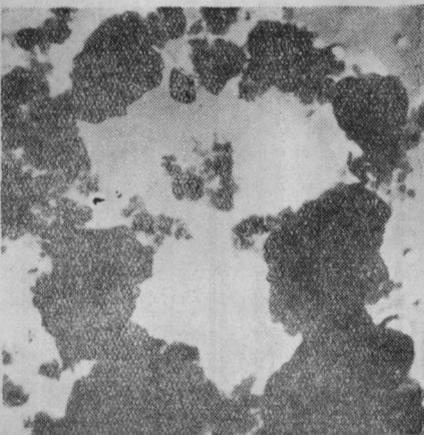


图5 黄棕壤中的伊利石(南京燕子矶)
× 10,000 铬投影



图6 褐土中的蛭石(山西大寨)
× 30,000

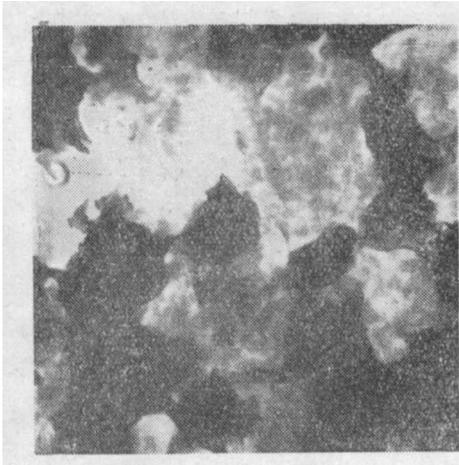


图7 蒙脱石(辽宁锦西)
× 10,000 铂投影



图8 淋溶黑钙土中蒙脱(黑龙江
莫力达瓦旗) × 20,000

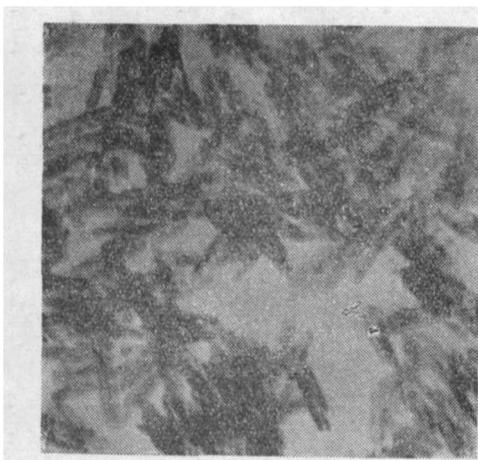


图9 针铁矿(内蒙包头)
× 80,000 铂投影

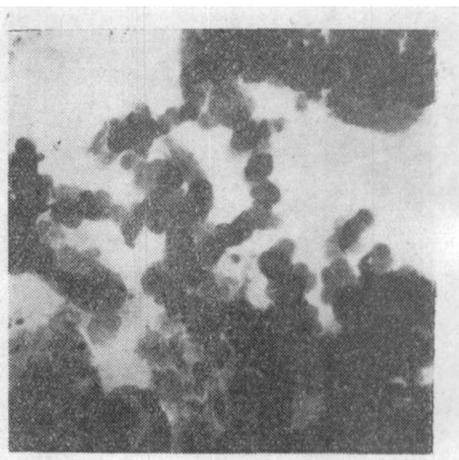


图10 热带稀树草原土中的赤铁矿
(云南元江) × 30,000

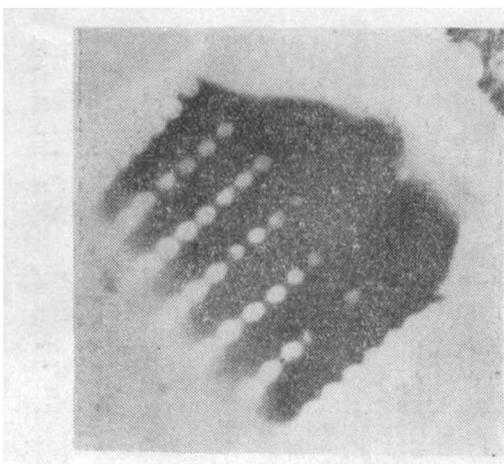


图11 亚高山草甸土中硅藻(珠
穆朗玛峰聂拉木) × 20,000

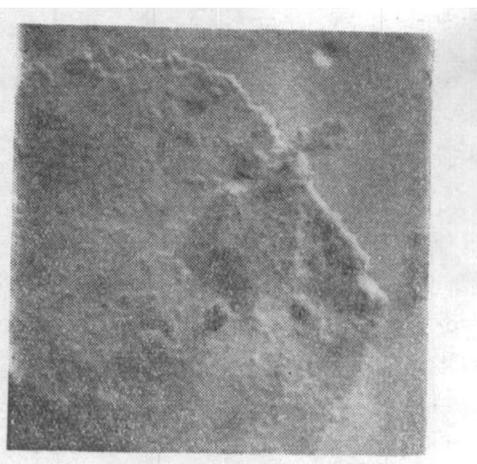


图12 有机无机复合体(黄褐土和猪粪
胡敏酸) × 40,000 铂投影