

DOI: 10.13930/j.cnki.cjea.180376

李少博, 徐英德, 高晓丹, 张昀, 张广才, 李嵩, 许晨阳, 田锐, 汪景宽. 离子界面行为在土壤有机无机复合体形成中的作用[J]. 中国生态农业学报, 2018, 26(11): 1682-1691

LI S B, XU Y D, GAO X D, ZHANG Y, ZHANG G C, LI S, XU C Y, TIAN R, WANG J K. The role of ionic interfacial behaviors in formation of soil organic-inorganic complexes[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2018, 26(11): 1682-1691

## 离子界面行为在土壤有机无机复合体形成中的作用\*

李少博<sup>1</sup>, 徐英德<sup>1</sup>, 高晓丹<sup>1\*\*</sup>, 张 昀<sup>1</sup>, 张广才<sup>1</sup>, 李 嵩<sup>1</sup>,  
许晨阳<sup>2</sup>, 田 锐<sup>3</sup>, 汪景宽<sup>1</sup>

- (1. 沈阳农业大学土地与环境学院/土肥资源高效利用国家工程实验室/农业部东北耕地保育重点实验室 沈阳 110866;  
2. 西北农林科技大学资源与环境学院 杨凌 712100; 3. 西南大学资源与环境学院/土壤多尺度界面过程与调控重庆市  
重点实验室 重庆 400715)

**摘 要:** 土壤有机物质与土壤矿物质表面之间的相互作用普遍存在, 有关土壤有机无机复合体形成理论的研究倍受关注, 土壤有机质与矿物质结合的紧密程度直接关系到土壤碳库的稳定性, 在环境科学与农业资源利用领域有重要意义。但关于土壤有机无机复合体形成机制还不完善, 土壤宏观、介观及微观各尺度间的作用机制未能衔接。本文综述了土壤有机无机复合胶体的形成(形成学说、作用机制与影响因子)及此过程中离子的界面行为; 系统地梳理了离子在土壤有机无机复合体形成中的作用机制; 回顾了土壤有机无机组分相互作用的研究方法; 最后强调了离子特异性效应在土壤有机无机复合体形成中的作用, 特别是化合价相同的不同离子对土壤系统的性质与过程具有不同的影响。即离子电子层数和外层电子排布的微小差异在土壤表面附近的强电场中被放大, 通过极化作用提高离子的有效电荷, 增强离子所受的库仑作用力。离子的有效电荷数可以定量表征该土壤胶体复合过程中界面上离子作用的强弱程度。结论不断完善土壤有机无机复合体形成理论, 为土壤培肥和污染土壤修复提供理论依据, 对促进土壤有机无机复合体环境化学和微粒污染物迁移动力学研究具有重要的科学意义与实践意义。

**关键词:** 土壤有机无机复合体; 离子吸附; 离子键; 离子特异性效应; 土壤有机质

**中图分类号:** S153.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-3990(2018)11-1682-10

## The role of ionic interfacial behaviors in formation of soil organic-inorganic complexes\*

LI Shaobo<sup>1</sup>, XU Yingde<sup>1</sup>, GAO Xiaodan<sup>1\*\*</sup>, ZHANG Yun<sup>1</sup>, ZHANG Guangcai<sup>1</sup>, LI Song<sup>1</sup>, XU Chenyang<sup>2</sup>,  
TIAN Rui<sup>3</sup>, WANG Jingkuan<sup>1</sup>

- (1. College of Land and Environment, Shenyang Agricultural University / National Engineering Laboratory for Efficient Utilization of Soil and Fertilizer Resources / Northeast Key Laboratory of Arable Land Conservation and Improvement, Ministry of Agriculture, Shenyang 110866, China; 2. College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 3. College of Resources and Environment, Southwest University / Chongqing Key Laboratory of Soil Multi-scale Interfacial Process and Control, Chongqing 400715, China)

\* 国家自然科学基金青年科学基金(41601230)、中国博士后科学基金(2017M611265)和公益性行业(农业)科研专项基金(201503118-10)资助

\*\* 通信作者: 高晓丹, 主要研究方向为土壤化学。E-mail: wataxi221@126.com

李少博, 主要研究方向为土壤胶体与界面化学。E-mail: bobshaoli@163.com

收稿日期: 2018-04-12 接受日期: 2018-05-30

\* The study was supported by the National Natural Science Foundation of China (41601230), the Postdoctoral Science Foundation of China (2017M611265) and the Special Fund for Agro-scientific Research in the Public Interest of China (201503118-10).

\*\* Corresponding author, E-mail: wataxi221@126.com

Received Apr. 12, 2018; accepted May 30, 2018

**Abstract:** Interactions between soil organic matter and mineral surfaces are ubiquitous. Research on soil organic-inorganic complexes has received much attention. The association of soil organic matter and mineral has been related to the stability of soil carbon pool directly, and this is of great significance to the environmental sciences and agricultural resource utilization. However, the mechanism of the formation of soil organic-inorganic complexes has far remained from perfect, and the link of interaction mechanism at the macroscopic, mesoscopic, and microscopic scales of soil have not been reasonably explained. Therefore, this paper discussed the formation of organic-inorganic composite colloids (formation theory, action mechanism and influencing factors) and the interfacial behavior of ions in this process. It systematically combed the mechanism of ions in the formation of soil organic-inorganic complexes and recalled advanced technologies of studying the interaction between soil organic and inorganic components. Finally, the paper summarized the role of ion-specific effects on the formation of soil organic-inorganic complexes. In particular, different ions with the same valence had different effects on the properties and processes of soil systems. This meant that slight differences between the number and arrangement of the outer electrons were amplified in the strong electric field near the soil surface, which enhanced effective charge of ions and coulombic force on ions by polarization. The effective charge number of ions was used to quantify the strength of ion interaction at the interface during soil colloids association. The conclusions were that soil organic-inorganic complexes improved the complex formation theory of soil organic-inorganic aggregates, provided theoretical basis for soil fertility and bioremediation, promoted environmental chemistry regarding soil organic-inorganic complexes and advanced research on particulate pollutant migration dynamics.

**Keywords:** Organic-inorganic complex of soil; Ion adsorption; Ionic bond; Ion specificity effects; Soil organic matter

土壤有机无机复合体是形成土壤良好结构的物质基础且密切影响着土壤的肥力特性,对重金属离子的吸附和污染微粒的迁移也具有重要作用。研究单纯的无机胶体和有机胶体都不能反映真实的土壤体系,急需对土壤有机无机复合体性质进行研究。在介观尺度下,有机胶体、无机胶体的复合是决定土壤有机无机复合体数量和质量的核心。带电土壤胶体与离子之间的相互作用一直是土壤界面化学研究的中心任务。在农业资源污染日益严重的形势下,土壤固液界面上离子的效应和行为对土壤有机无机复合体形成和稳定的影响颇受关注。本文主要从土壤有机无机复合体的形成、此过程中的界面行为及土壤胶体界面反应中的离子特异性效应 3 个方面进行综述,并做出展望。这些过程和机制的系统梳理可为深入揭示土壤有机无机复合体的形成机制提供方向,进而对更好地调控土壤肥力、修复受污染的土壤具有一定的理论意义与实践价值。

## 1 土壤有机无机复合体的形成

土壤有机无机复合体即土壤黏粒级复合体,是植物营养的供给源和土壤结构形成的物质基础,也是固持重金属及有机污染物的载体<sup>[1]</sup>。土壤中的有机胶体(腐殖质胶体、微生物胶体)和无机胶体(矿质胶体)总是以不同形式通过各种力的作用相互结合,形成紧密程度各异的有机无机复合体<sup>[2]</sup>。土壤中大部分养分元素和重金属元素主要集中在黏粒部分,土壤温度、湿度、pH 和土壤溶液中的离子组成和强度等外界因素直接关系到有机无机胶体的结合程度,

这些因素通过影响土壤有机无机复合体的性质而对土壤的理化性质和宏观效应具有重要影响<sup>[3-4]</sup>。

### 1.1 土壤有机无机复合体形成学说

有机无机复合体形成学说最初是基于土壤有机无机复合模型提出假设:Edwards 等<sup>[5]</sup>在 1967 年提出以有机无机复合体为基础,通过高价金属离子占据吸附位点的微团聚体形成模式;Tisdall 等<sup>[6]</sup>在 1982 年指出团聚体的组成和性质是决定土壤性质的重要因素,并提出基于有机物质胶结的不同稳固程度的几种有机无机复合模式。在此基础上,随着研究手段的完善及现代分析测试技术的应用,在土壤矿物-腐殖质相互作用形成复合体结构特征的角度上,有学者提出了土壤腐殖质、金属离子、硅酸盐矿物三元配合物的可能结构特征,即两种配合模型:矿物-金属离子-腐殖质和矿物-腐殖质-金属离子,其中矿物着重代表吸附点位。在蒙脱石、腐殖质、金属离子体系中,表面形成的三元配合物可能结构为矿物-金属离子-腐殖质型;当多价金属离子含量较多时,在有机无机复合过程中的作用通常表现为形成黏粒-多价金属-有机质复合体<sup>[7-8]</sup>;而高岭石与金属氧化物、腐殖质、金属离子体系中,表面形成的三元配合物可能结构为矿物-腐殖质-金属离子型<sup>[9-12]</sup>。Schulten 等<sup>[13]</sup>采用分子力学计算对有机无机复合体之间的胶结物质和各种化学键的键能、键角都有所揭示,提出了精确的有机质-Fe 土壤复合体的三维分子构型结构模型,进一步表明范德华力和氢键在 Fe-土壤有机质复合体中也起了重要作用。Gao 等<sup>[14]</sup>通过动态光散射、红外光谱和密度泛函理论联合表

征离子在蒙脱石及蒙脱石和胡敏酸复合物表面的吸附行为, 阐明复合体结构和其形成机制。研究发现: 胡敏酸-蒙脱石复合物在  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  电解质溶液中形成稳定的三元复合结构。无论胡敏酸、蒙脱石的添加顺序如何, 都可以形成蒙脱石-Ca-胡敏酸三元复合结构, 其中金属离子作为三元结构的中心存在, 金属离子的加入大大提高了此结构的稳定性。Rennert 等<sup>[15]</sup>采用 AFM(原子力显微镜)发现, 土壤矿物-有机复合体中矿物表面被约 0.9 nm 厚度的有机物覆盖。还有研究发现大部分胡敏酸和富里酸通过  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  等离子的络合与矿物黏粒结合<sup>[3,16]</sup>。而土壤微生物分泌的一些蛋白质, 也可与黏土矿物形成黏土-蛋白质复合体<sup>[17]</sup>。

## 1.2 有机无机复合的作用机制

有机无机复合体的研究主要有分组和合成两种方法, 从微观角度揭示有机无机组分的复合机制时多用合成法<sup>[18-19]</sup>。在用合成法研究有机无机复合机理的过程中常常选取蒙脱石和有机质结合为例, 且一定的土壤湿度会导致蒙脱石的硅氧烷表面发生褶皱, 这为小颗粒有机质在其表面的吸附奠定了基础<sup>[16]</sup>。有机矿质复合体形成学说的报道称带电胶体颗粒的凝聚过程, 可用 DLVO(Derjguin-Landau-Verwey-Overbeek)理论来描述<sup>[20]</sup>。朱华玲等<sup>[21]</sup>研究认为黏粒和腐殖质的复合只是多价电解质( $\text{CaCl}_2$ )作用下导致的结果, 但依靠静电力结合的有机无机复合过程具有一定的可逆性。Wang 等<sup>[22]</sup>通过有机质的提取和吸附试验表明蒙脱石选择性吸附腐殖质溶液中的烷基和羧基化合物, 在此过程中疏水键和离子键桥交互作用可能是导致有机无机复合的主要机制。而在纳米级体系中, 还存在水化或疏水相互作用。近年来, 一种新型的非键作用阳离子- $\pi$  作用也被提出, 我们也不排除某些体系还存在磁力及空间斥力<sup>[23-25]</sup>。当在某些强电场或强磁场等特殊体系环境条件下, 经典 DLVO 理论不能解释传统胶体体系中颗粒间的相互作用及凝聚与分散行为<sup>[26]</sup>。这时扩展的 DLVO 理论即 EDLVO(Extended-Derjguin-Landau-Verwey-Overbeek)理论, 全面考虑颗粒间各种相互作用力, 更好地解释颗粒间的分散或凝聚行为<sup>[27]</sup>。

现实的土壤黏粒矿物表面常为大表面积的非晶形或晶形不好的铁、硅、铝氧化物或氢氧化物胶膜所覆盖, 且这些膜分布很多正电荷, 所以带负电荷的腐殖质分子可以通过离子交换反应通过静电

作用与氧化物结合<sup>[3]</sup>。而有机无机相互作用处于多组分体系中而产生更为复杂的现象, 最初 Mortland<sup>[28]</sup>曾将有机无机复合机理归纳为若干键合力, Greenland<sup>[29]</sup>又将这些键合力具体归纳为阳离子桥、氢键合、阴离子交换和配位体交换 4 种机理。近年来, 有学者提出阳离子- $\pi$  作用, 即一种存在于阳离子和芳香体系之间的相互作用<sup>[24-25]</sup>。与一些经典的作用(如氢键、阴、阳离子键合)相比, 阳离子- $\pi$  作用被认为是一种新型的非键作用, 研究发现金属离子在有机物质表面的吸附常由阳离子- $\pi$  作用占主要地位<sup>[30]</sup>。当土壤中有大量高价金属离子存在时, 离子与土壤中的高分子有机化合物即土壤腐殖质之间势必也存在  $\pi$  键作用<sup>[31]</sup>。矿物晶格中发生同晶置换, 二八面体晶格中的  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  取代  $\text{Al}^{3+}$  而产生负电荷, 使复三角形网孔的 Lewis 碱的作用增强, 使其可能与阳离子和偶极分子形成更稳定的配合物<sup>[23]</sup>。在现实中, 除 pH 极低的土壤外都可产生配位体交换, 有机阴离子可穿入氢氧化物表面铁或铝原子的配位层, 而结合为表面氢氧层。复合体形成过程中可同时有多种机理起作用, 我们普遍接受的作用机理如图 1 所示。以上机理大多沿用至今, 仍是目前研究要重点细化和解决的问题。

## 1.3 土壤有机无机复合过程的影响因子

### 1.3.1 土壤矿物胶体和有机胶体的初始状态和比例

在黏粒含量高的情况下, 腐殖质可以直接吸附在黏粒矿物的表面, 形成包被在矿物表面的“单层”结构, 腐殖质分子的体积和分子量越大, 分子越复杂, 越不易与黏粒矿物紧密结合。在黏粒含量低时, 疏水的腐殖质分子吸附在有机无机复合体表面, 形成包被在黏粒表面的“多层”结构, 而没有与黏粒直接键合的外层腐殖质更容易被土壤微生物所降解<sup>[16,32]</sup>。土壤有机无机复合体总量与土壤黏粒含量有极显著正相关关系, 说明复合体总量是受黏粒含量制约, 并直接影响土壤性质<sup>[33]</sup>。黏粒的种类不同, 其聚合有机质的能力也不同。周广业等<sup>[34]</sup>研究发现: 蒙脱石比高岭石更易吸附低分子量的富里酸, 从而导致更高的碳残留、胡敏酸含量和低分解率。另有学者通过计算机模拟研究得出, 重力条件下的矿物胶体和有机质胶体快凝聚中分形维数随颗粒半径增加而增加; 颗粒密度直接影响到碰撞概率从而影响到凝聚速率, 并且随着颗粒密度的增加, 凝聚体结构的分形维数也有增加的趋势<sup>[19]</sup>。可见土壤胶体悬液的初始状态和性质会对有机无机复合产生影响。

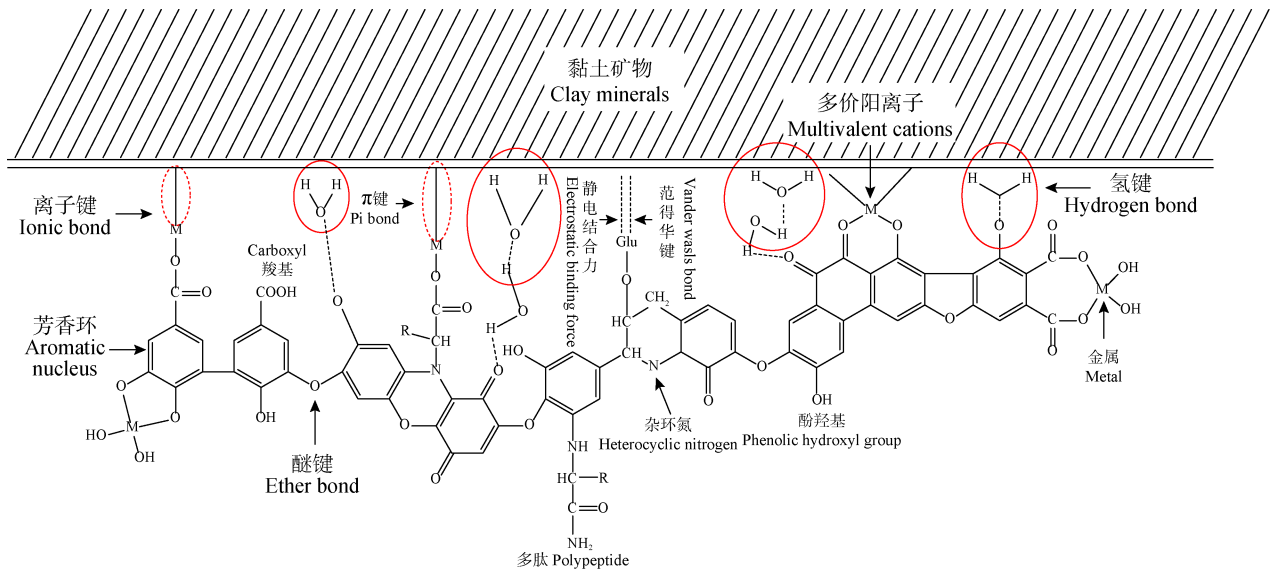


图 1 几种典型的土壤有机无机复合作用示意图

Fig. 1 Diagrams of several typical soil organic-inorganic complex interactions

### 1.3.2 有机质的性质

在相同黏粒含量情况下,腐殖质的不同特性是导致有机无机复合体中有机物质分解速率不同的主要原因<sup>[32]</sup>。土壤中的有机物质与黏粒组成有机无机复合体,有利于形成比较大的团聚体,对养分和水分的吸附、贮存与释放起着重要的协调作用<sup>[34]</sup>。目前研究认为土壤有机质中的腐殖酸是影响土壤胶体稳定性的主要物质,但具体的原理和过程各有差异<sup>[35-37]</sup>。有机质的性质直接影响其与矿物胶结的紧密程度。因此,在土壤腐殖质的提取中,人们根据腐殖质提取的难易程度,把腐殖质分为游离松结态腐殖质、吸着联结态腐殖质以及紧结态腐殖质<sup>[38]</sup>。鉴于胡敏素中腐殖质分离的困难而推论腐殖质可能进入黏土矿物晶面间。结合态的胡敏酸与富里酸多以复合体形式存在<sup>[39]</sup>。由此,土壤有机无机复合体的研究与结合态腐殖质的研究建立起了紧密联系<sup>[16]</sup>。综上,影响土壤有机质含量的因素都直接或间接影响土壤有机无机复合体含量。

### 1.3.3 水热条件(pH 和温度)

pH 可以通过影响胶体表面的电位和电荷密度及类型进而影响土壤有机组分和无机组分之间的静电作用力和化学键,形成不同的复合过程,尤其在可变电荷表面的影响更显著;pH 变化还导致原本就是阳离子的  $H^+$  变化而使体系中阳离子的浓度改变,双电层受压缩而导致胶体凝聚,另外复合的强弱程度也受 pH 与电荷零点 ZPC (zero point charge) 大小关系的影响<sup>[19]</sup>。理论上讲,温度的升高既促进颗粒的布朗运动增大了碰撞概率发生凝聚,但又使颗粒双电层厚度增加、排斥力增大,而阻碍相邻颗粒之

间的凝聚,由此温度对于凝聚的影响是双重的<sup>[40]</sup>。

### 1.3.4 离子的种类和浓度

金属离子在土壤有机无机复合过程中起着至关重要的作用,特别是高价金属离子“桥”的作用<sup>[22]</sup>,我们熟知土壤胶体颗粒的凝聚与否受电解质影响,其原因在于胶体悬液体系中的表面电位和双电层厚度会受到影响,导致双电层排斥势垒发生变化。通常用临界絮凝浓度 CFC(critical flocculation concentration)或临界聚凝浓度 CCC(critical coagulation concentration)来反映不同电解质对某一胶体分散体系的聚沉能力<sup>[40]</sup>。CCC 或 CFC 值增大,表明胶体的稳定性增加;反之值若减少,则胶体不稳定易聚凝。Tian 等<sup>[41]</sup>研究了不同种类的二价阳离子对可变电荷表面土壤胶体复合过程的影响,研究发现  $Cu^{2+}$  在引发土壤胶体复合凝聚的过程中存在一种不同于传统的扩散控制凝聚机制的吸引——引力扩散联合控制团簇凝聚(ADLCA)。前人也曾提出不同种类的阴离子负吸附随电解质浓度的增加而减小的趋势,阴离子在土壤胶体表面的吸附同样影响土壤胶体的复合过程<sup>[42]</sup>。

### 1.3.5 土壤微生物

土壤中半数以上的微生物都是黏附在有机无机复合体,形成单个的微生物落或生物膜<sup>[43]</sup>。微生物代谢活动旺盛,可以分解腐殖质分子阻止其与黏粒矿物结合,但是,在腐殖质形成有机无机复合体后,其本身抵抗微生物分解的能力变强,稳定性更高<sup>[44-45]</sup>。大多可溶性有机物经由土壤微生物作用生成,疏水性有机物富含的功能团如  $-COOH$ 、 $-OH$  等,与矿质胶体形成复合体<sup>[46]</sup>。土壤微生物的分泌物和分解

产物,以及在分解有机质过程中合成的结构复杂的产物是土壤矿物和团聚体的“黏合剂”,促进土壤团聚体的形成和物理性状的发育。土壤有机-无机-微生物的相互作用受其表面性质如表面电荷、疏水性和所处环境条件如温度、pH 的影响,当土壤微生物吸附于矿物、有机质表面后,其细胞代谢将会发生明显变化,从而影响到土壤中与生物相关的一系列土壤环境过程如土壤污染物质的活化与钝化和污染土壤的生物修复。由此,土壤微生物对于有机无机复合的作用不可忽视。

## 2 土壤有机无机复合过程中离子的界面行为

我国在 20 世纪 60 年代已经开始了土壤界面化学的研究,并认可土壤电荷在土壤固—液相界面上和固相间(有机质与矿物质)的重要地位<sup>[47]</sup>。土壤化学工作者通过对离子交换吸附本质的认识,交换平衡机理模型的建立、吸附态离子活度系数的理论计算等建立扩散过程、静电吸附过程和专性吸附过程的区分方法,还包括配位形态、酸根离子的竞争吸附等<sup>[48-52]</sup>。

### 2.1 离子吸附机制

#### 2.1.1 静电吸附

土壤黏粒一般带有净负电荷,但常被  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{H}^+$  等阳离子所补偿,在胶体表面附近形成扩散双电层结构,被吸附的阳离子通过静电引力和热运动的平衡作用,保持在扩散双电层的外层中。这种吸附作用是可逆的、可以等当量的互相置换,并遵守电荷质量平衡作用定律,通常称为交换吸附作用,也即静电吸附。有试验表明,当体系处于低 pH 条件时,水稻土对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附多为静电吸附<sup>[53]</sup>。Brogowski 等<sup>[54]</sup>的研究表明有机无机复合体平均含有 90%~95% 的可交换  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$  和  $\text{Na}^+$ ,其中大部分吸附由黏粒的静电吸附引起。

#### 2.1.2 专性吸附

某些离子能进入氧化物的金属原子配位壳中,可与配位壳中的配位基进行交换,从而直接通过共价键或配位键结合在固体表面,使吸附效果增强。这种发生在胶体决定电位层中,被吸附的金属离子进入双电层内层作用称为专性吸附(化学吸附)或强选择性吸附。有研究表明水合氧化物、可变电荷土壤对重金属离子的吸附主要是专性吸附<sup>[55-56]</sup>。复合体对重金属物质的吸附量随粒级的增大(黏粒级到粗砂级)而减少<sup>[54]</sup>。在 Halle 和 Saale 的两个长期土壤实验中,复合体中重金属含量的关系为:  $\text{Zn} > \text{Pd} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cd}$ <sup>[57]</sup>。这些重金属大多聚集在黏粒

级复合体中且多发生专性吸附现象。低黏粒含量和高有机质含量是影响金属污染物向黏粒复合体富集的重要因素<sup>[58-59]</sup>,Cs 在有机质含量高且黏粒含量低的土壤中含量明显高于有机质含量低、黏粒含量高的土壤,说明 Cs 的主要吸附方式是非同于静电吸附的特殊吸附方式<sup>[16,60]</sup>。

#### 2.1.3 色散力吸附

阴离子在带电表面可以发生色散力吸附,即两个分子或原子以色散力进行的吸附作用<sup>[61]</sup>。Parsons 等<sup>[62]</sup>在不同浓度的  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  和  $\text{Rb}^+$  4 种电解质下利用从头算法计算云母的表面电位(或 Zeta 电位),发现浓度分别为  $0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $0.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时,  $\text{Rb}^+$  和  $\text{K}^+$  表面电位由负值变为正值,电位发生反转。即原先带净负电荷的云母表面带上了净正电荷,这在经典双电层模型中是不可能的现象。且研究中,  $\text{Rb}^+$  和  $\text{K}^+$  体系发生电荷反转的电解质浓度分别高达  $0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $0.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,可认为色散力吸附通常在高浓度体系中才发生。

#### 2.1.4 离子水合、络合和螯合

由于腐殖质的特有分子结构和官能团,可与重金属离子发生交换、络合和螯合等作用。在有水存在的体系中,土壤颗粒间就会产生巨大的水合斥力。在颗粒表面电荷所产生的电场作用下,固液界面处水分子的结构就可能会发生变化,在两个表面相互靠近的情况下,水化的反离子或离子官能团可以脱水致使自由能增加而形成斥力。Churaev 等<sup>[63]</sup>发现水合斥力的大小仅与颗粒间距离成指数衰减的关系,因此颗粒距离相同时的水合斥力相差不大。Israelachvili 等<sup>[64]</sup>通过 AFM 测定颗粒间水合斥力,也发现电解质浓度与类型对水合斥力的影响较小。重金属离子与电子给予体以配位键方式结合的过程称为络合反应,其产物称为络合物(或配位化合物)。土壤中常见的配位活性基团包括:稀醇基( $-\text{O}^-$ )、胺基( $-\text{NH}_2$ )、偶氮基( $-\text{N}=\text{N}-$ )、羧基( $-\text{COO}^-$ )、磷酸基 $[-\text{PO}(\text{OH})_2]$ 等。在络合反应中,具有 1 个以上配位基团的配位体与金属离子络合形成的络合物称为螯合物,且螯合物必须具备环状结构<sup>[65]</sup>。

#### 2.1.5 离子极化

离子极化是在离子化合物中,阴、阳离子的电子云分布在对方离子的电场作用下发生变形的现象。离子极化使阴、阳离子之间在原静电相互作用的基础上又附加以新的作用,它是由离子在极化时产生的诱导偶极矩引起的。阴、阳离子虽可互相极化,但一般说,由于阳离子半径小,电子云不易变

形,可极化性小,主要作为极化者。离子极化的结果使离子键成分减少,而共价键成分增加,从而产生一定的结构效应,影响化合物的物理、化学性质<sup>[66]</sup>。根据计算,土壤黏粒包括矿物质和有机质表面附近的电场强度均高达  $108\sim 109\text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ <sup>[67-68]</sup>,因此其表面吸附的反离子因该强电场而被强烈极化。强烈极化的结果将导致离子在界面附近受到的库仑力远远超过离子电荷所能产生的库仑力,进而影响土壤有机无机的复合过程。

## 2.2 离子界面行为的研究技术

目前土壤学的研究虽运用了物理和化学等相关知识,但由于土壤本身的特殊复杂性质,要建立属于自身的知识体系,就更要深入在宏观、介观、分子、原子尺度上的思考研究<sup>[69]</sup>。近年来,随着核磁共振、红外光谱、色谱、质谱、热解技术等测试技术以及计算机技术的应用,使人们能够在配位化学、纳米(分子或原子)化学水平和三维分子结构模型上来重新认识有机无机复合体的结构和性质,使有机无机复合体的定量化研究成为可能。所涉及的实验方法以静态吸附实验为主,并结合多种定量、界面定性表征方法。涉及的理论方法主要为吸附热力学和动力学过程理论,过程机理表达多以相应的热力学或动力学模型方程参数来实现<sup>[70-71]</sup>。

傅立叶红外光谱(FTIR)、X 射线光电子能谱(XPS)、原子力显微镜(AFM)、同步辐射傅立叶转换红外光谱(SR-FTIR)、二次纳米离子质谱(Nano-SIMS)、微量热技术等新兴现代测试技术在土壤界面化学研究中不断得到应用。FTIR 被认为是研究纳米微粒界面吸附过程中有效的分析工具<sup>[72]</sup>,近年来已在多领域被广泛应用的 X 射线吸收近边结构(XANES)和扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)光谱法也被公认是表征重金属离子-纳米颗粒界面吸附状态的重要手段,能够有效表征界面反应过程后吸附离子的氧化还原态变化、键合状态和吸附几何态等<sup>[73-74]</sup>。通过 X 射线衍射(XRD)数据可清晰地看出有机长链胺侵入蛭石层间,并且黏土矿物的表面有高密度的电荷<sup>[75]</sup>。Hu 等<sup>[76]</sup>运用 TEM(透射电子显微镜)、XRD 和 XPS 等表征手段,通过对金属离子-铁氧化物纳米微粒表面吸附过程进行研究,证实了  $\text{Cr}^{4+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒表面吸附反应主要是静电力吸引和离子交换作用的共同结果,而  $\text{Ni}^{2+}$  的吸附仅源于静电吸引作用。基于同步辐射的 X 射线吸收光谱技术使在分子水平上探讨表面反应的机制成为可能,因此有研究应用 X 射线精细结构光谱研究了  $\text{Zn}^{2+}$  在氧化锰表面的吸附机制<sup>[77]</sup>、磷酸根在可

变电荷土壤表面的吸附机制及  $\text{Cu}^{2+}$  与硝基酚在红壤表面的协同作用机制<sup>[78]</sup>。SR-FTIR 可以原位检测土壤团聚体中矿物和有机官能团<sup>[79]</sup>。有效的土壤电化学方法的建立在研究土壤界面化学中起到不可或缺的作用,推进相关研究工作的同时开辟了其他新领域的研究。

## 3 土壤胶体界面反应中的离子特异性效应

离子特异性效应,又称 Hofmeister 效应,一百多年前 Hofmeister 做蛋白质凝聚实验时发现,当溶液中含有不同的阳离子或阴离子时,特别是化合价相同的不同离子,蛋白质表现出不同的凝聚特征<sup>[80]</sup>。该效应指在阴离子或阳离子固定的条件下,不同阳离子或阴离子对系统的性质与过程具有不同的影响,同时也是胶体颗粒相互作用中经典双电层理论和 DLVO 理论部分失效的根本原因。

### 3.1 阳离子特异性效应对土壤有机无机组分相互作用的影响

我们熟知土壤中存在离子特异性效应的现象,如含交换性  $\text{Na}^+$  较多的盐碱土结构差,肥力低,而富含  $\text{K}^+$  的紫色土却恰恰相反;同价的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  对土壤胶体也表现出不同的聚沉能力<sup>[81]</sup>。这是由阳离子化合价数、同价离子的水化半径等不同造成的,通常阳离子的凝聚能力大小为:  $\text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{H}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ 。

金属离子极化作用的差异也决定着不同碱金属溶液中土壤胶体凝聚的离子特异性效应,  $\text{H}^+$  由于只含有 1 个质子,自身体积小,因而表现出更强烈的离子特异性效应。Liu 等<sup>[67]</sup>发现  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  在蒙脱石矿物表面的选择系数不同,进而导致离子在表面发生交换能力的差异。Liu 等<sup>[82]</sup>和 Hu 等<sup>[83]</sup>通过胶体表面附近离子交换试验和土壤团聚体的稳定性试验均发现,在离子浓度较低条件下,  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等碱金属和碱土金属离子存在特异性效应,并且该效应强度随着离子浓度的降低而增强,丰富了现有离子特异性效应的起源学说。另有研究在土壤有机(胡敏酸)无机(蒙脱石)复合凝聚过程中发现了  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  4 种离子的特异性效应,提出了基于激光散射技术测定离子有效电荷的方法,并成功获得被强烈极化后的离子有效电荷数值<sup>[84]</sup>。研究结果表明:离子在强电场中的极化将大大提高离子的有效电荷,从而极大地增强离子所受的库仑作用力;离子的电子层数越多,离子极化越强烈,离子的有效电荷增加越多。离子的有效电荷数可以定量表征该土壤胶体复合过程中的离子特异

性效应。以上均说明土壤离子种类和性质对土壤的理化性质和宏观效应具有重要影响。

### 3.2 阴离子特异性效应对土壤有机无机组分相互作用的影响

通常来看,阴离子的离子半径要大于阳离子的离子半径,所以阴离子周围的电子云更加“柔弱”,易发生形变,而由此产生的离子特异性效应要比阳离子更强<sup>[85]</sup>。Tian 等<sup>[86]</sup>通过研究几种阴离子对黄壤胶体颗粒凝聚分散能力的实验,发现以下的 Hofmeister 序列:  $\text{H}_2\text{PO}_4^- < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{HPO}_4^{2-} < \text{PO}_4^{3-}$ 。另有研究表明,阴离子特异性效应会显著影响带负电荷胶体的凝聚速率,这主要是由几种阴离子核外电子云结构的差异带来的极化效应不同所引发的<sup>[87]</sup>。因此土壤中阴离子发生的非经典极化有可能使阴离子在表面吸附,导致表面负电荷量增加,强化了土壤电场和土壤颗粒间静电斥力,进而改变颗粒间的净相互作用力,并最终影响到土壤胶体有机无机相互作用。但目前土壤胶体复合过程中的阴离子特异性效应研究有待进一步扩展。

## 4 结语

介观尺度下土壤黏粒级有机胶体、无机胶体和团聚体的复合是决定土壤有机无机复合体数量和质量的核心。土壤固液界面上离子的效应和行为对土壤有机无机复合体形成和稳定的影响颇受关注。带电土壤胶体与离子之间的相互作用涉及土壤化学、胶体化学、微生物学等多个领域,要融会贯通深入揭示其有关机制仍是该领域的重点难点。未来研究将继续关注土壤有机无机复合体的形成过程和形成机制。得益于现代化技术手段的支持,AFM 和 Nano-SIMS 等技术的发展将为土壤有机无机复合和金属离子参与有机无机复合过程的研究提供进一步的空间。未来可借助于先进的技术手段,直观地使微米和纳米尺度范围内有机-矿物相互作用可视化,特别是实现原位原态地观测作用过程。此外,以往通过合成法研究土壤有机无机复合过程多选用单纯矿物或标准有机物质为模型体系开展理论研究,而现实土壤为情况复杂的多分散体系,矿物和有机质种类众多,可进一步从土壤中提取天然土壤的矿物组分和有机物组分开展研究,验证和发展有机无机复合机制理论。关于离子在土壤有机无机复合过程中的作用也多是在纯化后的单一离子体系中开展的研究,可进一步开展多种离子组合体系中土壤的有机无机复合过程。总之,开展从分子尺度到纳米尺度范围内的土壤有机无机复合机制的研究是建立起

土壤中众多宏观现象和微观机制的桥梁。今后要在不断完善土壤有机无机复合体形成理论的基础上,提出更有效的手段来提高土壤肥力,改善土壤污染的状况。

## 参考文献 References

- [1] 史吉平, 张夫道, 林葆. 长期定位施肥对土壤有机无机复合状况的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2002, 8(2): 131-136
- [2] SHI J P, ZHANG F D, LIN B. Effects of long-term fertilization on organo-mineral complex status in soils[J]. Plant Nutrition and Fertilizer Science, 2002, 8(2): 131-136
- [3] 熊毅, 蒋剑平. 土壤胶体: 土壤胶体的物质基础(第一册)[M]. 北京: 科学出版社, 1983
- [4] XIONG Y, JIANG J P. The Physical Basis of Soil Colloids (Soil Colloids Volume 1)[M]. Beijing: Science Press, 1983
- [5] 魏朝富, 谢德体, 李保国. 土壤有机无机复合体的研究进展[J]. 地球科学进展, 2003, 18(2): 221-227
- [6] WEI C F, XIE D T, LI B G. Progress in research on soil organo-mineral complexes[J]. Advances in Earth Sciences, 2003, 18(2): 221-227
- [7] HUFSCHEID Y, NEWCOMB C J, GRATE J W, et al. Direct visualization of aggregate morphology and dynamics in a model soil organic-mineral system[J]. Environmental Science & Technology Letters, 2017, 4(5): 186-191
- [8] EDWARDS A P, BREMNER J M. Microaggregates in soils[J]. Journal of Soil Science, 1967, 18(1): 64-73
- [9] TISDALL J M, OADES J M. Organic matter and water-stable aggregates in soils[J]. Journal of Soil Science, 1982, 33(2): 141-163
- [10] RIMMEN M, MATTHIESEN J, BOVET N, et al. Interactions of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , and  $\text{Ca}^{2+}$  with benzene self-assembled monolayers[J]. Langmuir, 2014, 30(30): 9115-9122
- [11] HU F N, XU C Y, LI H, et al. Particles interaction forces and their effects on soil aggregates breakdown[J]. Soil and Tillage Research, 2015, 147: 1-9
- [12] GU B H, SCHMITT J, CHEN Z H, et al. Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: Mechanisms and models[J]. Environmental Science & Technology, 1994, 28(1): 38-46
- [13] MURPHY E M, ZACHARA J M, SMITH S C, et al. Interaction of hydrophobic organic compounds with mineral-bound humic substances[J]. Environmental Science & Technology, 1994, 28(7): 1291-1299
- [14] PENG X J, LUAN Z K, ZHANG H M. Montmorillonite-Cu(II)/Fe(III) oxides magnetic material as adsorbent for removal of humic acid and its thermal regeneration[J]. Chemosphere, 2006, 63(2): 300-306
- [15] HIEMSTRA T, VAN RIEMSDIJK W H. A surface structural approach to ion adsorption: The charge distribution (CD) model[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1996, 179(2): 488-508
- [16] SCHULTEN H R, LEINWEBER P. New insights into organic-mineral particles: Composition, properties and

- models of molecular structure[J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2000, 30(5/6): 399–432
- [14] GAO X D, YANG G, TIAN R, et al. Formation of sandwich structure through ion adsorption at the mineral and humic interfaces: A combined experimental computational study[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2015, 1093: 96–100
- [15] RENNERT T, TOTSCHKE K U, HEISTER K, et al. Advanced spectroscopic, microscopic, and tomographic characterization techniques to study biogeochemical interfaces in soil[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2012, 12(1): 3–23
- [16] 侯雪莹, 韩晓增. 土壤有机无机复合体的研究进展[J]. *农业系统科学与综合研究*, 2008, 24(1): 61–67  
HOU X Y, HAN X Z. Research review on soil organo-mineral complexes[J]. *System Sciences and Comprehensive Studies in Agriculture*, 2008, 24(1): 61–67
- [17] 荣兴民, 黄巧云, 陈雯莉, 等. 土壤矿物与微生物相互作用的机理及其环境效应[J]. *生态学报*, 2008, 28(1): 376–387  
RONG X M, HUANG Q Y, CHEN W L, et al. Interaction mechanisms of soil minerals with microorganisms and their environmental significance[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2008, 28(1): 376–387
- [18] TYULIN A T. The composition and structure of soil organo-mineral gels and soil fertility[J]. *Soil Science*, 1938, 45(4): 343–358
- [19] 袁勇智, 熊海灵, 李航, 等. 重力场和电解质浓度对胶体凝聚体分形结构的影响[J]. *物理化学学报*, 2007, 23(5): 688–694  
YUAN Y Z, XIONG H L, LI H, et al. Effect of gravity and electrolyte concentration on the fractal structure of colloidal aggregates[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2007, 23(5): 688–694
- [20] 胡纪华, 杨兆禧, 郑忠. 胶体与界面化学[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 1997: 254–330  
HU J H, YANG Z X, ZHENG Z. *Colloid and Interface Chemistry*[M]. Guangzhou: South China University of Technology Press, 1997: 254–330
- [21] 朱华玲, 李航, 贾明云, 等. 土壤有机/无机胶体凝聚的光散射研究[J]. *土壤学报*, 2012, 49(3): 409–416  
ZHU H L, LI H, JIA M Y, et al. Light scattering studies of aggregation of organic/inorganic colloids in soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2012, 49(3): 409–416
- [22] WANG K J, XING B S. Structural and sorption characteristics of adsorbed humic acid on clay minerals[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2005, 34(1): 342–329
- [23] 李学垣. 土壤化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001  
LI X Y. *Soil Chemistry*[M]. Beijing: Higher Education Press, 2001
- [24] MA J C, DOUGHERTY D A. The cation- $\pi$  interaction[J]. *Chemical Reviews*, 1997, 97(5): 1303–1324
- [25] KIM K S, TARAKESHWAR P, LEE J Y. Molecular clusters of  $\pi$ -systems: Theoretical studies of structures, spectra, and origin of interaction energies[J]. *Chemical Reviews*, 2000, 100(11): 4145–4186
- [26] TIAN R, YANG G, LI H, et al. Activation energies of colloidal particle aggregation: Towards a quantitative characterization of specific ion effects[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(19): 8828–8836
- [27] 胡岳华, 邱冠周, 王淀佐. 细粒浮选体系中扩展的 DLVO 理论及应用[J]. *中南矿冶学院学报*, 1994, 25(3): 310–314  
HU Y H, QIU G Z, WANG D Z. Extended DLVO theory and its applications in flotation of fine particles[J]. *Journal of Central-South Institute of Mining and Metallurgy*, 1994, 25(3): 310–314
- [28] MORTLAND M M. Clay-organic complexes and interactions[M]//SPARKS D L. *Advances in Agronomy*. New York: Academic Press, 1970: 75–114
- [29] GREENLAND D J. Interactions between humic and fulvic acids and clays[J]. *Soil science*, 1971, 111(1): 34–41
- [30] 李力, 陆宇超, 刘娅, 等. 玉米秸秆生物炭对 Cd( ) 的吸附机理研究[J]. *农业环境科学学报*, 2012, 31(11): 2277–2283  
LI L, LU Y C, LIU Y, et al. Adsorption mechanisms of cadmium ( ) on biochars derived from corn straw[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(11): 2277–2283
- [31] KEILUWEIT M, KLEBER M. Molecular-level interactions in soils and sediments: The role of aromatic  $\pi$ -systems[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(10): 3421–3429
- [32] VARADACHARI C, BISWAS N K, GHOSH K. Studies on decomposition of humus in clay-humus complexes[J]. *Plant and Soil*, 1984, 78(3): 295–300
- [33] 王继红, 赵兰坡, 王宇, 等. 吉林省主要耕作土壤胶体复合体的组成特征[J]. *吉林农业大学学报*, 2001, 23(3): 72–77  
WANG J H, ZHAO L P, WANG Y, et al. Study on the composition of organic-mineral complex of major cultivated soil from Jilin Province[J]. *Journal of Jilin Agricultural University*, 2001, 23(3): 72–77
- [34] 周广业, 丁宁平. 旱塬黑垆土肥料长期定位研究[J]. *土壤肥料*, 1991, (1): 10–13  
ZHOU G Y, DING N P. Study on long-term location of fertilizers in black loessial soils[J]. *Soils and Fertilizers*, 1991, (1): 10–13
- [35] 熊毅. 土壤胶体的组成及复合[J]. *土壤通报*, 1979, (5): 1–8  
XIONG Y. Soil colloid composition and compound[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 1979, (5): 1–8
- [36] 高晓丹, 李航, 朱华玲, 等. 特定 pH 条件下  $\text{Ca}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$  引发胡敏酸胶体凝聚的比较研究[J]. *土壤学报*, 2012, 49(4): 698–707  
GAO X D, LI H, ZHU H L, et al. Aggregation of humic colloidal particles as affected by electrolyte and pH[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2012, 49(4): 698–707
- [37] 张桂银, 董元彦, 李学垣, 等. 有机酸对几种土壤胶体吸附-解吸镉离子的影响[J]. *土壤学报*, 2004, 41(4): 558–563  
ZHANG G Y, DONG Y Y, LI X Y, et al. Sorption-desorption of  $\text{Cd}^{2+}$  ion in several soil colloids in the presence of oxalic acid and citric acid[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2004, 41(4): 558–563
- [38] 文启孝. 土壤有机质研究法[M]. 北京: 农业出版社, 1984  
WEN Q X. *Soil Organic Matter Research Method*[M]. Beijing: China Agriculture Press, 1984
- [39] 中国土壤学会. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农



- 业科学出版社, 1982
- Soil Science Society of China. Soil Agricultural Chemical Analysis Method[M]. Beijing: China Agriculture Press, 1982
- [40] JIA M Y, LI H, ZHOU H L, et al. An approach for the critical coagulation concentration estimation of polydisperse colloidal suspensions of soil and humus[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2013, 13(2): 325–335
- [41] TIAN R, LI H, ZHU H L, et al.  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  induced aggregation of variably charged soil particles: A comparative study[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2013, 77(3): 774–781
- [42] EDWARDS D G, POSNER A M, QUIRK J P. Repulsion of chloride ions by negatively charged clay surfaces[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1965, 61: 2808–2815
- [43] NANNIPIERI P, ASCHER J, CECCHERINI M T, et al. Microbial diversity and soil functions[J]. *European Journal of Soil Science*, 2003, 54(4): 655–670
- [44] SEN B C. Bacterial decomposition of humic acid in clay-humus mixtures[J]. *Journal of the Indian Chemical Society*, 1961, 38: 737–740
- [45] GRAMSS G, ZIEGENHAGEN D, SORGE S. Degradation of soil humic extract by wood- and soil-associated fungi, bacteria, and commercial enzymes[J]. *Microbial Ecology*, 1999, 37(2): 140–151
- [46] KAISER K, GUGGENBERGER G, ZECH W. Sorption of DOM and DOM fractions to forest soils[J]. *Geoderma*, 1996, 74(3/4): 281–303
- [47] 于天仁. 土壤电化学的建立与发展[J]. *土壤*, 1999, 31(5): 231–235
- YU T R. Soil electrochemistry establishment and development[J]. *Soils*, 1999, 31(5): 231–235
- [48] 周健民. 新世纪土壤学的社会需求与发展[J]. *中国科学院院刊*, 2003, 18(5): 348–352
- ZHOU J M. Social demand and development of soil science in Early 21st Century[J]. *Bulletin of the Chinese Academy of Sciences*, 2003, 18(5): 348–352
- [49] 李航, 薛家骅. 土壤中离子扩散的动力学研究[J]. *土壤学报*, 1996, 33(4): 327–336
- LI H, XUE J H. Study on ion diffusion kinetics in soil systems[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1996, 33(4): 327–336
- [50] LI H, WU L S. A generalized linear equation for non-linear diffusion in external fields and non-ideal systems[J]. *New Journal of Physics*, 2007, 9(10): 357
- [51] LI H, WU L S. A new approach to estimate ion distribution between the exchanger and solution phases[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2007, 71(6): 1694–1698
- [52] LIU F, HE J Z, COLOMBO C, et al. Competitive adsorption of sulfate and oxalate on goethite in the absence or presence of phosphate[J]. *Soil Science*, 1999, 164(3): 180–189
- [53] 熊建军, 董长勋. pH 值对水稻土  $\text{Cu}^{2+}$  静电吸附与专性吸附的影响[J]. *哈尔滨商业大学学报: 自然科学版*, 2008, 24(3): 309–312
- XIONG J J, DONG C X. Effect of pH value on electrostatic and specific adsorptions of  $\text{Cu}^{2+}$  by paddy soils[J]. *Journal of Harbin University of Commerce: Natural Sciences Edition*, 2008, 24(3): 309–312
- [54] BROGOWSKI Z, GLINSKI J, WILGAT M. The distribution of some trace elements in size fractions of two profiles of soils formed from boulder loams[J]. *Zeszyty Problemowe Postepow Nauk Rolniczych*, 1977, (197): 309–318
- [55] 丁昌璞. 中国土壤电化学的发展历程[J]. *土壤*, 2013, 45(5): 780–784
- DING C P. Developmental course of soil electrochemistry in China[J]. *Soils*, 2013, 45(5): 780–784
- [56] SPOSTO G. On the surface complexation model of the oxide-aqueous solution interface[J]. *Journal of Colloid Interface Science*, 1983, 91(2): 329–340
- [57] LEIWEBER P, PAETSCH C, SCHULTEN H R. Heavy metal retention by organo-mineral particle-size fractions from soils in long-term agricultural experiments[J]. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 1995, 39(4): 271–285
- [58] LIVENS F R, BAXTER M S. Particle size and radionuclide levels in some west Cumbrian soils[J]. *Science of the Total Environment*, 1988, 70: 1–17
- [59] GERZABEK M H, MOHAMAD S A, MUCK K. Cesium-137 in soil texture fractions and its impact on cesium-137 soil-to-plant transfer[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 1992, 23(3/4): 321–330
- [60] DAVIES K S, SHAW G. Fixation of  $^{137}\text{Cs}$  by soils and sediments in the Esk Estuary, Cumbria, UK[J]. *Science of the Total Environment*, 1993, 132(1): 71–92
- [61] 刘大中, 王锦. 物理吸附与化学吸附[J]. *山东轻工业学院学报*, 1999, 13(2): 22–25
- LIU D Z, WANG J. Physisorption and chemisorption[J]. *Journal of Shandong Institute of Light Industry*, 1999, 13(2): 22–25
- [62] PARSONS D F, NINHAM B W. Ab initio molar volumes and Gaussian radii[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2009, 113(6): 1141–1150
- [63] CHURAEV N V, DERJAGUIN B V. Inclusion of structural forces in the theory of stability of colloids and films[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1985, 103(2): 542–553
- [64] ISRAELACHVILI J N, ADAMS G E. Measurement of forces between two mica surfaces in aqueous electrolyte solutions in the range 0–100 nm[J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 1978, 74: 975–1001
- [65] 黄昌勇, 徐建明. 土壤学[M]. 第 3 版. 北京: 中国农业出版社, 2010
- HUANG C Y, XU J M. *Soil Science*[M]. 3rd ed. Beijing: China Agricultural University Press, 2010
- [66] 温元凯, 邵俊. 离子极化导论[M]. 合肥: 安徽教育出版社, 1985
- WEN Y K, SHAO J. *Introduction to Ion Polarization*[M]. Hefei: Anhui Education Press, 1985
- [67] LIU X M, LI H, LI R, et al. Strong non-classical induction forces in ion-surface interactions: General origin of Hofmeister effects[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 5047
- [68] LI S, LI H, XU C Y, et al. Particle interaction forces induce

- soil particle transport during rainfall[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2013, 77(5): 1563–1571
- [69] 李航, 杨刚. 基础土壤学研究的方法论思考: 基于土壤化学的视角[J]. *土壤学报*, 2017, 54(4): 819–826  
LI H, YANG G. Rethink the methodologies in basic soil science research: From the perspective of soil chemistry[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2017, 54(4): 819–826
- [70] SHARMA Y C, SRIVASTAVA V, WENG C H, et al. Removal of Cr(VI) from wastewater by adsorption on iron nanoparticles[J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2009, 87(6): 921–929
- [71] HU J, CHEN G H, LO I M C. Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles[J]. *Water Research*, 2005, 39(18): 4528–4536
- [72] DE D, MANDAL S M, BHATTACHARYA J, et al. Iron oxide nanoparticle-assisted arsenic removal from aqueous system[J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 2009, 44(2): 155–162
- [73] LIN K S, CHANG N B, CHUANG T D. Fine structure characterization of zero-valent iron nanoparticles for decontamination of nitrites and nitrates in wastewater and groundwater[J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2008, 9(2): 025015
- [74] ZHOU J G, FANG H T, HU Y F, et al. Immobilization of RuO<sub>2</sub> on carbon nanotube: An X-ray absorption near-edge structure study[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(24): 10747–10750
- [75] YARIV S, CROSS H. *Organo-clay Complexes and Interactions*[M]. New York: Marcel Dekker, Inc., 2002
- [76] HU J, CHEN G H, LO I M C. Selective removal of heavy metals from industrial wastewater using maghemite nanoparticle: Performance and mechanisms[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2006, 132(7): 709–715
- [77] LI X L, PAN G, QIN Y W, et al. EXAFS studies on adsorption-desorption reversibility at manganese oxides-water interfaces: . Reversible adsorption of zinc on  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 271(1): 35–40
- [78] LI C B, ZHAO A Z, FRIEDMAN S P. A new method to estimate adsorption energies between cations and soil particles via wien effect measurements in dilute suspensions and an approximate conductivity-activity analogy[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(17): 6757–6764
- [79] LEHMANN J, KINYANGI J, SOLOMON D. Organic matter stabilization in soil microaggregates: Implications from spatial heterogeneity of organic carbon contents and carbon forms[J]. *Biogeochemistry*, 2007, 85(1): 45–57
- [80] PARSONS D F, BOSTRÖM M, LO NOSTRO P, et al. Hofmeister effects: Interplay of hydration, nonelectrostatic potentials, and ion size[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(27): 12352–12367
- [81] 高晓丹. 矿物/腐殖质凝聚的离子特异性效应[D]. 重庆: 西南大学, 2014  
GAO X D. Specific ion effects on mineral and humus aggregation[D]. Chongqing: Southwest University, 2014
- [82] LIU X M, LI X, DU W, et al. Hofmeister effects on cation exchange equilibrium: Quantification of ion exchange selectivity[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(12): 6245–6251
- [83] HU F N, LI H, LIU X M, et al. Quantitative characterization of non-classic polarization of cations on clay aggregate stability[J]. *PLoS One*, 2015, 10(4): e0122460
- [84] 高晓丹, 李航, 田锐, 等. 利用基于 Gouy-Chapman 模型的离子有效电荷定量表征离子特异性效应[J]. *物理化学学报*, 2014, 30(12): 2272–2282  
GAO X D, LI H, TIAN R, et al. Quantitative characterization of specific ion effects using an effective charge number based on the gouy-chapman model[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2014, 30(12): 2272–2282
- [85] KUNZ W, NEUEDER R. An attempt of a general overview[M]. KUNZ W. *Specific Ion Effects*. World Scientific Publishing Co Pte Ltd, 2010: 3–54
- [86] TIAN R, YANG G, ZHU C, et al. Specific anion effects for aggregation of colloidal minerals: A joint experimental and theoretical study[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(9): 4856–4864
- [87] 傅强, 郭霞, 田锐, 等. 不同阴离子对负电荷胶体(蒙脱石)凝聚的影响[J]. *西南大学学报: 自然科学版*, 2016, 38(4): 28–34  
FU Q, GUO X, TIAN R, et al. Effects of different anions on negatively charged colloidal aggregation of Montmorillonite[J]. *Journal of Southwest University: Natural Science Edition*, 2016, 38(4): 28–34