

# X 射线吸收精细结构光谱在土壤中的应用\*

周世伟<sup>1</sup> 马义兵<sup>1†</sup> 徐明岗<sup>1</sup> 罗磊<sup>1,2</sup> 张淑贞<sup>2</sup>

(1 中国农业科学院农业资源与农业区划研究所, 北京 100081)

(2 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

**摘要** 由于 X 射线吸收精细结构 (X-ray absorption fine structure, XAFS) 可以原位探测吸收原子的 2~3 个邻近配位壳层, 获得目标元素的电子结构信息和化学结构信息, 所以 XAFS 已成为微观领域最重要的结构分析工具, 丰富了对元素的重要化学性质和反应过程的认识。本文简述了 XAFS 的基本原理, 探讨了样品制备、测试及数据分析等过程需关注的问题, 重点综述了应用 XAFS 研究土壤重金属和营养元素的形态、土壤固-液界面的反应过程和机理, 并指出其应用的局限性和未来发展的前景, 旨在推动我国 XAFS 在土壤科学中的应用。由于土壤中界面反应的复杂性, XAFS 应结合其他结构分析技术, 结构分析技术应结合宏观数据和计算机模拟, 土壤学应与其他学科交叉、融合, 只有这样, 才有可能在时间和空间尺度上阐明土壤组分在环境界面上的复杂反应过程和机理。

**关键词** X 射线吸收精细结构 (XAFS); 元素形态; 界面反应; 土壤  
**中图分类号** S153.3 **文献标识码** A

阐明土壤无机、有机及微生物组分在环境界面上的反应, 包括污染物在土壤中的形态、营养元素的循环及其对全球气候变化的影响, 准确预测污染物在环境中的速率、转化及归宿等, 已成为土壤学尤其是环境土壤学的研究前沿<sup>[1, 2]</sup>。随着分析技术的提高, 一些基于同步辐射光源的分析手段可以使人们在分子、原子水平上研究反应机理。毋庸置疑, 它已成为近十多年土壤环境学的主要发展方向, 导致一门新的学科——分子环境土壤学的诞生<sup>[1~3]</sup>。

目前应用最为广泛的同步辐射光谱技术是 X 射线吸收精细结构 (XAFS), 它一般包括扩展 X 射线吸收精细结构 (Extended X-ray absorption fine structure, EXAFS) 和 X 射线吸收近边结构 (X-ray absorption near edge structure, XANES) 两部分。得益于同步辐射光源的高亮度和高分辨率, XAFS 具有下列无可比拟的优点: EXAFS 现象来源于吸收原子周围最近邻的几个配位壳层作用, 决定于短程有序作用, 不依赖晶体结构, 因此可用于非晶态物质的研究, 能得到吸收原子近邻配位原子的种类、距离、配位数及无序度因子; X 射线吸收边具有原子特征,

可以调节 X 射线的能量, 对不同元素的原子周围环境分别进行研究; 利用强 X 射线或荧光探测技术可以测量几个  $\text{mg kg}^{-1}$  浓度的样品; EXAFS 可用于测量固体、液体、气体样品, 一般不需要高真空, 不损坏样品<sup>[4]</sup>。所以, XAFS 作为一种实用的结构分析方法, 备受人们的青睐, 在材料、化学、生物、环境等多个领域被普遍应用, 一度在世界各地的同步辐射装置上, XAFS 实验站曾占到全部实验站的  $1/4 \sim 1/3$ <sup>[5]</sup>。

鉴于 XAFS 的许多优点, 国内外众多的研究者纷纷将其应用于土壤科学研究。在国外, Brown 领导的科研小组做了开拓性尝试<sup>[6~8]</sup>; 稍后, Sparks 和 Manceau 为代表的科学家做了大量工作<sup>[2, 9~15]</sup>。在国内, 一些学者也开展了相关研究<sup>[16~20]</sup>。虽然已有一些优秀的综述和专著出版<sup>[6, 21~23]</sup>, 但是由于起步较晚, 尤其是国内这方面的工作还十分有限, 如在 2005 年国家同步辐射 XAFS 实验站的立项课题中, 环境科学仅占 5%<sup>(1)</sup>。可见应用 XAFS 解决土壤前沿问题还需要做大量的工作。

本文简要叙述了 XAFS 的基本原理, 探讨了土

\*国家自然科学基金项目 (40571071)、国家重点基础研究发展规划项目 (2002CB410809) 和土壤与农业可持续发展国家重点实验室研究基金 (0551000014) 资助

† 通讯作者, E-mail: ybma@caas.ac.cn

作者简介: 周世伟 (1975~), 男, 汉族, 河南滑县人, 博士研究生, 从事土壤重金属老化机理研究。E-mail: swzhou77@163.com

(1) 2006 年全国同步辐射 XAFS 讲习班资料

收稿日期: 2006-12-18; 收到修改稿日期: 2007-04-11

壤样品制备、测试及数据分析等过程需关注的问题,重点综述了应用 XAFS 研究土壤重金属和营养元素的形态、土壤固-液界面的反应过程和机理,最后指出其局限性和未来发展的前景,以推动 XAFS 在我国土壤科学中的应用。

## 1 XAFS 基本原理

20 世纪 20 年代,人们发现在吸收边附近有一

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} S_0^2 f_j(k) e^{-2\frac{R_j}{\lambda}} e^{i\frac{2R_j}{\lambda}k} \sin[2kR_j + \phi_j(k)]$$

振幅衰减因子  $S_0^2$  通常恒定 ( $0.7 < S_0^2 < 1.0$ ),因此,若知道邻近原子的散射性质:散射振幅  $f(k)$  和相移  $\phi(k)$  以及光电子的平均自由程  $\lambda(k)$ ,就能确定邻近原子的配位数  $N$ 、配位距离  $R$  和无序度<sup>[2]</sup>。输入与期待结构相近的已知的物理结构参数 ( $x$ 、 $y$ 、 $z$ ),并选择中心原子,然后利用计算机程序 FEFF,就可获得一系列 feff 文件 (feff0001.dat, feff0002.dat, ...),每个 feff 都包含着  $f(k)$ 、 $\phi(k)$  和  $\lambda(k)$ ,是一特定的散射路径“path”<sup>[24]</sup>。

### 1.2 XANES

吸收系数在吸收边前至边后约 40 eV 处连续的强振荡,称为 XANES,它含有吸收原子的近邻原子结构和电子结构信息。

由于低  $k$  (光电子波矢) 时  $\chi(k)$  增加,使得 EXAFS 公式不再适用,再加上 XANES 区包含更多的化学信息 (化合价和配位环境),所以较之 EXAFS, XANES 的解释和计算更加困难,至今还没有一个定量描述其光谱特征的公式<sup>[24]</sup>。

但是实验中, XANES 谱较之 EXAFS,更易获得,常常在吸收原子含量较低或样品测量条件较差的情况下就能获得比较满意的谱图。更为重要的是,吸收边的位置和形状对化合价状态、配位体类型以及配位环境十分敏感,即 XANES 具有指纹效应<sup>[4, 24]</sup>。故随着分子轨道理论、能带理论和多重散射理论的运用和发展, XANES 也得到快速发展,其应用也日益广泛,与 EXAFS 相互补充,成为定量测定键长、原子有效电荷、局部几何结构的有力工具<sup>[4]</sup>。

吸收边位置与吸收原子的有效电荷密切相关,一般增加氧化态时,吸收边向高能方向移动。而吸收边的形状则包含配位体的种类、对称性、成键类型等作用,如四面体配位易于产生边前吸收峰,且主吸收峰

些分立的峰或起伏振荡,这现象被称为 X 射线吸收的精细结构<sup>[5]</sup>,通常其谱图分为两部分: EXAFS 和 XANES。

### 1.1 EXAFS

吸收系数在吸收边后 40~1 000 eV 连续缓慢的弱振荡,称为 EXAFS,它含有吸收原子的近邻原子结构信息 (近邻原子种类、配位数、配位距离等)。

用量子力学理论和近程单电子散射理论可以推导出 EXAFS 基本公式如下:

的宽度也较八面体配位的大;共价键较离子键的吸收峰宽;氨配位时总是使主吸收峰分裂;羰基使金属 K 边出现强度和大小接近的双吸收峰。总之,由吸收边的特征可以得到吸收原子的有效电荷、配位对称性、化学键类型、配位体种类等许多化学信息<sup>[4]</sup>。在 XANES 实际应用中,基本都是通过与标准参照物的谱图进行比较,根据吸收边位置的偏移以及边前峰的高度和位置定性判断化合价状态和配位环境。然而已有人尝试基于量子化学理论从头计算来定量分析 XANES 谱,如中国科学院高能物理研究所吴子玉为首的科研小组运用 Static-exchange (STEX) 近似模拟方法,初步取得了较为理想的结果<sup>(1)</sup>。这种努力值得关注和鼓励,因为它有助于解释某一特定谱学的键合轨道和结构特征<sup>[24]</sup>。

关于 XAFS 的基本原理、实验方法、样品制备、数据分析以及研究进展等可参阅下列一些专著与综述<sup>[4-6, 21~23]</sup>和国际 XAFS 协会网站<sup>(2)</sup>。

## 2 土壤样品制备、实验及数据分析过程需注意的问题

XAFS 实验有其独特的特点和样品要求,采集到的数据又有典型的数学处理方法,因而,为获得较满意的 XAFS 谱及对实验做出较合理的解释,就务必在样品制备、实验测试以及数据分析过程中注意一些问题。

### 2.1 样品制备和实验

在 3~35 keV 的能量范围内,原子序数  $Z > 18$  的元素都有 K 边或 L 边可供选择<sup>[24]</sup>。但是,由于同步辐射光源等限制,各实验站覆盖的元素将有所差异,如合肥国家同步辐射 XAFS 实验站测试的元素范围是 K 边:22  $Z$  33;L 边:52  $Z$  73<sup>(1)</sup>。因

(2) International XAFS Society. <http://ixs.iit.edu/>

此,实验之前必须清楚所利用的同步辐射试验站所能覆盖的元素情况,以便有的放矢。

吸收系数  $\mu(E)$  常用两种方式测量:一是透射法,二是荧光法。表 1 是这两种方法的比较,可见,选择透射法还是荧光法主要取决于待测元素的浓度(约以 10% 为界)。如果条件允许,就尽可能选用透射模式,因为此方法信号强,容易获得好的数据。一旦选择了透射模式,样品要求就显得十分严格,涂抹在胶带上的样品必须均匀、没有小孔(Pinhole),厚度  $d$  满

足  $d \mu(E) \ll 1$ 。具体的计算可用程序 Hephaestus 完成,如  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的 Fe K 边(7 112 eV)的  $d = 6.8 \mu\text{m}^{[24]}$ 。但是,通常土壤中研究的目标元素含量都比较低,大多在 0.1% 左右。因此,一般除了标准物质样品用透射法外,土壤样品都不得不选择荧光法。这样对 K 边而言,减少 线和散射,增强 线就成主要考虑目标。一个切实可行的方法是在荧光电离室前安装 'Z-1' 滤波片,如图 1 所示,对 Fe K 边而言,Mn 滤波片吸收了散射和 Fe 的 K 线,使 K 线通过<sup>[24]</sup>。

表 1 XAFS  $\mu(E)$  的两种测量模式比较

Table 1 Comparison between two ways in measuring  $\mu(E)$  of XAFS

	透射法 Transmission mode	荧光法 Fluorescence mode
样品要求 Required sample	测试元素浓度 > 10%, 样品具有较严格的厚度要求,粉末样品必须均匀(400 目),样品与光路垂直	测试元素浓度 < 10%, 直至几十 $\text{mg kg}^{-1}$ , 无需调整样品厚度,宜填充法放置样品,少用胶带,样品与光路呈 45 角
电离室气体选择 Required ion-chamber gas	保证前电离室吸收 20%, 后电离室吸收 80% 以上,前后电离室气体最好一致	前电离室气体选择同透射模式,但后电离室气体选用 Ar
需要的特殊材料 Required special material	无	在荧光电离室前安装滤波片(通常选用 Z-1 的滤波片)
采样时间 Sampling time	1 ~ 2 s	8 ~ 10 s

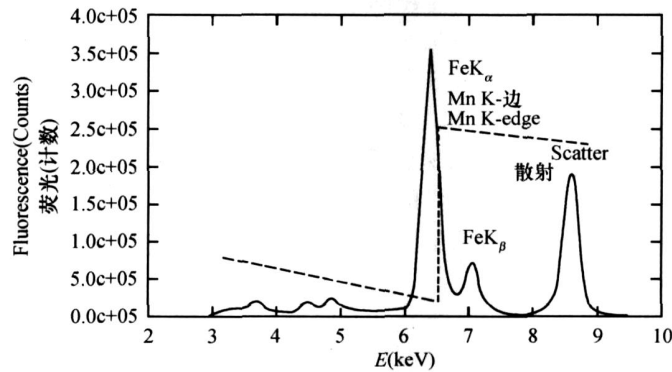


图 1 Mn 滤波片吸收散射及 Fe 的 K 线<sup>[24]</sup>

Fig. 1 Absorption and dispersion of Mn filter and Fe K line, while passing the Fe K line<sup>[24]</sup>

XAFS 谱的能量扫描范围一般是边前 200 eV ~ 边后 1 000 eV,可分为若干段,每段设不同的步长。通常的做法是在边前拟合扣除背景区(- 200 ~ - 20 eV),步长疏,为 5.0 ~ 10 eV;在 XANES 区(- 20 ~ 30 eV),由于振荡剧烈而步长加密,采取 0.25 ~ 1.0 eV;在 EXAFS 区(30 ~ 800 eV),振荡趋于平缓,步长再次变疏,为  $0.5 \text{ nm}^{-1}$ <sup>[24]</sup>。

另外,也要根据土壤样品性质选择合适的谱段和标样,以便重点对其做数据处理。如果样品中研究元素的浓度较高,就可考虑 EXAFS,并且使

选择的标样结构与期待的结构尽可能接近,这样可得到目标元素化学结构的定量信息。反之,若是目标元素浓度较低,就重点考虑 XANES,一方面采用更密的步长和更长的采样时间,以得到较强的信号;另一方面要尽可能多地选用相关的标样,不仅可通过与标样的比较得到较准确的化学结构和配位信息,而且能通过数学方法获得化学组成的定量信息。

## 2.2 数据分析

XANES 谱大多是定性分析,通过与标准样品的

比较,根据吸收边的特征(吸收边位置移动、吸收峰形状以及边前峰位置和高度等)获得吸收原子的化学结构和电子结构信息。在定量应用上则是要确定土壤中对测量光谱有贡献的各个化学形态的比例,这一般通过两种方法实现:光谱反卷积(Spectral deconvolution)和最小方差线性拟合(Least-squares linear combination fitting, LCF)<sup>[25]</sup>。目前,由于主成分分析(Principal component analysis, PCA)能够提供选择标样个数的统计标准,并且相比复杂的 LCF 拟合,它能够获得较小的偏差,所以在 XANES 谱的拟合中得到了较为广泛的应用<sup>[17, 25~27]</sup>。

对 EXAFS 谱的数据处理主要是为得到结构参数  $N$ 、 $R$  和  $\sigma^2$ 。为此,首先将测量的强度信号  $I$  转变为  $\mu(E)$ ;然后进行本底吸收的扣除、归一化、 $\mu_0$  拟合与扣除,得到  $\mu(E)$ ;再确定  $E_0$ ,将  $\mu(E)$  转变为  $k$ ;将  $k$  加权成  $k^n$  ( $k$ ) 后进行傅立叶变换 (FT),从而使  $k$  空间变成  $R$  空间(径向结构函数 RSF);最后截取某一配位层,对其做傅立叶反变换 (IFT),得到与该配位层对应的  $k^n$  ( $k$ )。这些过程可通过专门软件如 Athena、UWXAFS、NSRLXAFS 等处理,需要特别注意的是本底扣除、 $\mu_0$  拟合与扣除均对结果的优劣有大的影响。获得与某配位层对应的  $k^n$  ( $k$ ) 后,可以使用 Artemis 等软件对其进行曲线拟合,利用 FEFF 程序产生的  $f(k)$ 、 $\chi(k)$  和  $\chi^2(k)$ ,得到理论谱,遵循最小二乘逼近,即可得到该配位层的结构参数。在使用相关软件拟合时,要求好的拟合应满足:拟合曲线与实验曲线在幅度和频率两方面有高的吻合度;相对误差不高于 0.05。

### 3 XAFS 在土壤元素形态研究中的应用

土壤中营养元素的形态及分布与其生物有效性和养分循环关系极为密切,而有毒元素形态对其生态毒害以及修复治理等有重要的影响,因此元素在土壤中的赋存形态(包括价态)是土壤学研究的一个热点。

近十多年来,XAFS 已普遍用于土壤许多元素形态和价态研究,如碳<sup>[28, 29]</sup>、氮<sup>[30]</sup>、磷<sup>[26, 31, 32]</sup>、硫<sup>[33, 34]</sup>、铜<sup>[17, 35, 36]</sup>、锌<sup>[15, 27, 37, 38]</sup>、铬<sup>[39~41]</sup>、镍<sup>[42]</sup>、铅<sup>[13, 43, 44]</sup>、汞<sup>[45~47]</sup>、砷<sup>[48~51]</sup>、硒<sup>[52, 53]</sup>、锰<sup>[42, 54, 55]</sup>等。

作为微观领域强有力的探测工具,XAFS 在土壤元素形态研究中的应用取得了许多重要成果,它们一方面检验和修正了化学方法的结果,另一

方面揭示了新的现象,这些都无疑将加深人们对土壤中营养元素和有毒元素的形态及价态的认识,从而正确评价其生物有效性和环境风险。下面略举三例说明应用 XAFS,在土壤元素形态研究中取得的成就。

在土壤金属形态研究中,化学连续提取方法被广泛接受和普遍应用,然而它面临的一个主要问题是由于重新吸附和沉淀等快速化学反应,金属在提取过程中其形态发生了大的改变<sup>[56, 57]</sup>,因此,连续提取法得到的结果不能反映土壤中金属真实的形态。Scheckel 等<sup>[57]</sup>发现铅污染土壤添加  $\text{CaHPO}_4$  后,可提取的铅明显转变为残渣态。这种重新分配是由于溶解在提取剂里的铅与磷发生化学反应,生成了沉淀,EXAFS 证实生成了磷氯铅矿(Pyromorphite)。显然,在受人为扰动强烈的土壤,比如施肥的农业土壤或污染的土壤,可能会有大量的阴离子(磷、硫、有机酸等),这种情况下,运用连续提取方法研究土壤的重金属(铅、锌、钴、铬、镍、铜等)将极大地低估各提取形态,进而低估其环境风险。此时,既不改变目标元素也不改变土壤组分的物理化学变化的形态原位分析(诸如 XAFS 等光谱技术)的应用就显得尤为必要。

土壤锰的氧化还原反应对锰的植物吸收、吸附在氧化锰上的微量元素的生态毒理、土壤的某些真菌病原等方面有重要的作用<sup>[54, 55]</sup>,但是直接测定锰的氧化状态十分困难。Schulze 等<sup>[55]</sup>为应用微区 XANES 探测土壤锰的氧化状态建立了校准曲线,并进行了测试。根据  $\text{Mn}^{2+}$  白线峰(6 552.6 eV)与  $\text{Mn}^{4+}$  白线峰(6 560.9 eV)的强度比,可以定量分析锰的氧化状态。据此,他们评价了印地安那州四个风干表层土样的  $\text{Mn}^{2+}/(\text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}) = 0.26 \sim 0.44$  ( $\pm 0.1$ )。

长期以来人们普遍认为有机粪肥中的磷主要以有机磷形态存在;传统土壤化学也认为 Fe-P 和 Al-P 主要发生于酸性土壤,Ca-P 则在石灰性土壤中占主导。然而,最近应用 XANES,研究者有新的发现,颠覆了传统观点。例如,Beauchemin 等<sup>[26]</sup>证实加拿大魁北克省一个酸性土壤(pH 5.5)上 Ca-P 是主要形态,高达 75%。Toor 等<sup>[58]</sup>表明正常饲料喂养下的鸡,其粪中的磷 77% 为磷酸二钙,没有羟基磷灰石;而在缺磷的饲料喂养下,鸡粪含等量的磷酸二钙(33%~45%)和羟基磷灰石(35%~39%)。并且在长期施用禽粪的酸性土壤中,Ca-P 有明显的积聚<sup>[32]</sup>。

## 4 XAFS 在土壤固 - 液界面反应中的应用

离子在土壤固 - 液界面发生的化学反应十分复杂,大体包括吸附作用、表面沉淀或共沉淀作用、氧化还原作用等。

Stumm<sup>[59]</sup>认为金属阳离子及含氧酸阴离子与土

壤表面官能团发生配位交换反应,生成外层络合物 (Outer-sphere complex) 和内层络合物 (Inner-sphere complex)。但是在各种光谱技术,尤其是 XAFS 被应用于土壤之前,这种认识只是停留在猜想阶段,正是由于 XAFS 能够区分内层和外层络合物形式<sup>[11, 60]</sup>, 所以为验证该理论提供了可能。表 2 列举了近十多年来,在土壤及矿物对离子的吸附反应研究方面应用 XAFS 所取得的一些成果。

表 2 XAFS 在土壤及矿物表面吸附研究中的应用

Table 2 Application of XAFS to study on ion adsorption on soils and soil minerals

反应离子 Reaction ions	土壤/矿物 Soils/ Minerals	吸附机理 Adsorption mechanisms	参考文献 References
Cu <sup>2+</sup>	葡萄园土壤	内层络合物	[61]
Cu <sup>2+</sup>	有机土壤/溶解性有机质	内层络合物(与氨基、羧基、羰基形成五元环)	[62]
Cu <sup>2+</sup>	一水软铝石	内层络合物、外层络合物	[63]
Cu <sup>2+</sup> 、Pb <sup>2+</sup>	水铁矿	内层络合物	[64]
Pb <sup>2+</sup>	蒙脱石	外层络合物、内层络合物	[11]
Pb <sup>2+</sup>	氧化铝	内层双齿配位	[65]
Pb <sup>2+</sup>	方解石	单核内层络合物、沉淀	[66]
Pb <sup>2+</sup>	二氧化硅	单核内层络合物、Pb-Pb 二聚物	[67]
Pb <sup>2+</sup> 、Cu <sup>2+</sup> 、Cd <sup>2+</sup>	土壤有机质	铅和铜是内层络合物,镉为外层络合物	[18]
Cd <sup>2+</sup>	(氢)氧化铁矿物	内层络合物	[68]
Cd <sup>2+</sup>	腐殖酸	镉散开球状腐殖酸颗粒,与腐殖酸官能团的六个氧原子配位,形成豆形结构络合物	[69]
Zn <sup>2+</sup>	铝、硅氧化物	内层络合物、Zr-Al 双层氢氧化物沉淀、氢氧化锌沉淀	[10]
Zn <sup>2+</sup>	水铁矿	双齿单核内层络合物、氢氧化锌多核聚合物	[70]
Zn <sup>2+</sup>	有机土壤	内层络合物(四配位 S 和 O/N 与六配位 O 的混合物)	[71]
Zn <sup>2+</sup>	矿区土壤	外层络合物、Zr 有机质内层络合物、Zn/Al-水滑石、Zr 贝硅酸盐、锌铁矿	[72]
Ni <sup>2+</sup>	高岭石-腐殖酸	在高岭石表面是 Ni-Al 双层氢氧化物沉淀,与腐殖酸内层络合,在腐殖酸包裹的高岭石表面则是氢氧化镍沉淀	[73]
Ni <sup>2+</sup>	一水软铝石-富里酸	富里酸成悬液状态时形成内层双齿单核络合物 Ni-一水软铝石,富里酸共吸附状态时为 FA-Ni-一水软铝石和 Ni-一水软铝石的混合络合物	[74]
Co <sup>2+</sup>	腐殖酸	内层络合(生成螯合环)	[75]
Cr <sup>3+</sup>	氧化铝	内层络合物	[76]
Cr <sup>3+</sup>	二氧化硅	单齿络合物、表面氢氧化物聚合物	[77]
Cs <sup>+</sup>	蛭石和蒙脱石	外层络合物、内层络合物	[78]
AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	针铁矿	双核桥键内层络合物	[79]
AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	红壤	内层双核络合物	[19]
AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	森林土壤	内层双核桥键络合物	[80]
SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	铁氧化物和氢氧化物	赤铁矿上为内层络合物,针铁矿和水化氧化铁上则是内层络合物和外层络合物	[81]

事实上,外层络合物和内层络合物是共存的,随环境条件如 pH、离子强度、表面覆盖度、反应时间等,占主导的表面络合物形式会发生变化。通常随 pH 升高或离子强度增加,金属阳离子吸附的内层络合物比例增加,甚至较高 pH 情况下有多核聚合物

(Multinuclear polymer) 或沉淀生成<sup>[11, 67, 70]</sup>。Fendorf 等<sup>[82]</sup>证实针铁矿吸附硝酸盐和铬酸盐时,低表面覆盖度以单齿络合物 (Monodentate) 为主,中等覆盖度下主要形成双齿单核络合物 (Bidentate),高覆盖度时双核络合物 (Binuclear) 占主导。Lee<sup>(3)</sup>的研究表

(3) Lee S. An XAFS Study of Zn and Cd Sorption Mechanisms on Montmorillonite and Hydrated Ferric Oxide over Extended Reaction Times. Ph. D. Dissertation. Ann Arbor, MI: ProQuest Information and Learning Company, 2003

明:离子形式和浓度、表面类型以及反应时间等对在固-液界面上的反应有重要影响。比如,锌在蒙脱石表面生成外层单核络合物,样品老化至 11 d,多核表面络合物或表面沉淀生成,老化至 20 d 后,生成类似 Zn-贝硅酸盐(Zn-phyllsilicate)或 Zn/Al-水滑石(Zn/Al-hydrotalcite)的混合金属共沉淀;而在水氧化铁表面,低浓度时生成内层络合物,高浓度则生成内层和多核聚合物,并且这些表面络合物形式不随时间改变。对镉而言,在这两种表面上都形成外层络合物,不随反应时间以及镉浓度变化。

随吸附反应的进行,离子在土壤表面不断聚集,可形成多核聚合物或表面沉淀<sup>[2, 76, 84, 85]</sup>。对于钴、铬、锰、镍、锌等金属,若在富含铝的土壤表面吸附,还能形成金属-Al 双层氢氧化物沉淀(Layered double hydroxide, LDH)<sup>[85~88]</sup>。另外,金属阳离子和含氧酸阴离子共存吸附时,可以生成共沉淀物<sup>[85, 89, 90]</sup>。可见,离子在土壤表面的吸附和沉淀作用复杂,欲准确揭示和模拟这些化学过程,必须将宏观的吸附试验数据和微观的光谱分析结果结合起来。

应用 XAFS,除了很好地探测表面络合物结构,从而揭示离子在土壤固-液界面的吸附作用外,在土壤氧化还原研究中也发挥了极其重要的作用。例如,在土壤氧化锰对痕量元素的氧化<sup>[91~93]</sup>、土壤还原性有机硫的稳定性及对重金属的络合<sup>[94~96]</sup>、硒和铬的氧化还原与迁移<sup>[97~99]</sup>等方面都开展了大量的研究,取得了可喜的成果。

## 5 土壤研究中应用 XAFS 的局限性及前景展望

如上所述,作为一种强有力的结构探测技术,XAFS 在土壤研究中发挥了重要的作用,并且其应用日益得到加强。但是,应该认识到没有一种技术能够达到完美无缺,XAFS 也不例外,它自身的局限性和土壤本身的复杂性将对其应用有一定的限制。

土壤的大多数环境元素含量都很低,由于 XAFS 探测的是总样品而不是某个孤立区域,所以应用该技术分析这些痕量元素十分困难;同时,当研究这些元素的表面形态时,其吸收只占到总样品的极小一部分,这就加重了测试难度。一般研究的吸收元素含量在 10%,甚至更高时考虑透射法 XAFS。虽然荧光法 XAFS 可将测量限降低 2~3 个数量级,并且随着聚焦系统的改进及更灵敏探测器的应用(如多通道固体探测器),已能够测量几十个  $\text{mg kg}^{-1}$  的样

品,但毕竟对更低含量的元素探测,在目前还无能为力。

相比 XANES,EXAFS 的信号弱,为得到好的谱图,要求 X 射线能量要高、目标元素浓度也要高;另外,在复杂的体系(如土壤),其他元素的吸收可能产生干扰,或者使荧光强度信号丢失。这些因素都限制了 EXAFS 的应用,因此,通常 EXAFS 研究的元素的原子序数都大于 20,并且研究的体系都比较简单(相比土壤而言)。在实际的土壤体系,XANES 应用更加广泛些,因为它要求的 X 射线能量相对较低、待测元素的含量也可低些,并且较强的样品吸收信号也能抵消其他元素的干扰。然而,一方面 XANES 难以定量获得吸收原子邻近原子的配位信息(配位数、键长等),另一方面 XANES 需要较多的标准样品来近似模拟实际测量的谱图,故其应用也将受一定的限制,毕竟标样与土壤有一定的出入,模拟的结果需慎重解释。

此外,好的 XAFS 谱图获得需借助同步辐射光源,其庞大的建设和运营经费使得世界上的同步辐射光源为数不多,很难满足日益增进的测试要求,各实验站的 XAFS 分析都得花费数月的时间排队等待。所以,在 XAFS 分析前,需要靠其他技术手段获知研究土壤体系的较为完全的知识,以保证在每年有限的 XAFS 机时内得到有意义的信息。

还要认识到 XAFS 探测的是土壤中某吸收原子的邻近 2~3 个配位壳层的结构信息和电子信息,这都属于短程有序(Short-range order)范畴,因此,当要给出这个元素的完全信息时,它不能给出长程有序(Long-range order)的研究结果,这些需借助 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)技术;它也不能直接给出分子交互信息,这些通常利用核磁共振波谱(Nuclear magnetic resonance, NMR)或红外光谱(Infrared spectroscopy, IR)方便地获得。因此,不能完全迷信 XAFS,从而削弱甚至排除其他实验技术。结构分析本身就是一项十分复杂的工作,必须 NMR、电子顺磁共振波谱(Electron paramagnetic resonance, EPR)、IR、拉曼光谱(Raman spectroscopy)、质谱(Mass spectroscopy, MS)、XRD、XAFS、透射电镜(Transmission electron microscopy, TEM)和扫描电镜(Scanning electron microscopy, SEM)等互相补充,更何况 XAFS 有许多不足和局限,在复杂的土壤体系,有时使用其他结构分析技术更为必需。

土壤中的反应更加复杂,为了较准确和全面地揭示反应机理,不仅需要各结构分析技术的联合应

用,而且需要结合宏观的平衡吸附-解吸实验、吸附动力学数据、计算机模拟等。因而需要多学科的交叉、融合,诚如 Scheidegger 和 Sparks<sup>[100]</sup>所宣称的土壤学家应该理解其他科学家和工程师的“语言”。

Sparks<sup>[3]</sup>认为 21 世纪土壤科学研究的主旋律是土壤化学和物理反应过程的生物效应。所以,土壤学家应特别注重与分子生物学家的合作,依靠 XAFS 等原子、分子尺度技术,结合宏观数据和计算机模拟,在时间和空间尺度上阐明土壤无机、有机及微生物组分在环境界面上的复杂反应过程和机理。

## 参考文献

- [1] Sparks D L. Elucidating the fundamental chemistry of soils: Past and recent achievements and future frontiers. *Geoderma*, 2001, 100: 303 ~ 319
- [2] Sparks D L. *Environmental Soil Chemistry*. 2nd Ed. San Diego, CA: Academic Press, 2003
- [3] Sparks D L. Advances in elucidating biogeochemical processes in soils: It is about scale and interfaces. *Journal of Geochemical Exploration*, 2006, 88: 243 ~ 245
- [4] 王其武, 刘文汉. X 射线吸收精细结构及其应用. 北京: 科学出版社, 1994. Wang Q W, Liu W H. *X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy and Its Applications* (In Chinese). Beijing: Science Press, 1994
- [5] 马礼敦, 杨福家. 同步辐射应用概论. 上海: 复旦大学出版社, 2001. Ma L D, Yang F J. *Application Conspectus of Synchrotron Radiation* (In Chinese). Shanghai: Fudan University Press, 2001
- [6] Brown G E Jr, Parks G A. Synchrotron-based X-ray absorption studies of cation environments in earth materials. *Reviews of Geophysics*, 1989, 27: 519 ~ 533
- [7] Chisholm-Brause C J, O Day P A, Brown G E Jr, et al. Evidence for multinuclear metal-ion complexes at solid/solution interfaces from X-ray absorption spectroscopy. *Nature*, 1990, 348: 528 ~ 530
- [8] Hayes K F, Roe A L, Brown G E Jr, et al. In situ X-ray absorption study of surface complexes: Selenium oxyanions on  $\alpha$ -FeOOH. *Science*, 1987, 238: 783 ~ 786
- [9] Arai Y, Elzinga E J, Sparks D L. X-ray absorption spectroscopic investigation of arsenite and arsenate adsorption at the aluminum oxide-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, 235: 80 ~ 88
- [10] Roberts D R, Ford R G, Sparks D L. Kinetics and mechanisms of Zn complexation on metal oxides using EXAFS spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 263: 364 ~ 376
- [11] Strawn D G, Sparks D L. The use of XAFS to distinguish between inner- and outer-sphere lead adsorption complexes on montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, 216: 257 ~ 269
- [12] Dähn R, Scheidegger A M, Manceau A, et al. Structural evidence for the sorption of Ni (II) atoms on the edges of montmorillonite clay minerals: A polarized X-ray absorption fine structure study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67: 1 ~ 15
- [13] Manceau A, Boisset M C, Sarret G, et al. Direct determination of lead speciation in contaminated soils by EXAFS spectroscopy. *Environmental Science and Technology*, 1996, 30: 1540 ~ 1552
- [14] Manceau A, Charlet L. The mechanism of selenate adsorption on goethite and hydrous ferric oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1994, 168: 87 ~ 93
- [15] Manceau A, Lanson B, Schlegel M L, et al. Quantitative Zn speciation in smelter-contaminated soils by EXAFS spectroscopy. *American Journal of Science*, 2000, 300: 289 ~ 343
- [16] Chang T W, Wang M K, Jang L Y. An extended X-ray absorption spectroscopy study of copper (II) sorption by oxides. *Geoderma*, 2005, 129: 211 ~ 218
- [17] Hsiao M C, Wang H P. Speciation of copper in a contaminated soil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2003, 71: 804 ~ 809
- [18] Guo X Y, Zhang S Z, Shan X Q, et al. Characterization of Pb, Cu, and Cd adsorption on particulate organic matter in soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2006, 25: 2366 ~ 2373
- [19] Luo L, Zhang S Z, Shan X Q, et al. Arsenate sorption on two Chinese red soils evaluated with macroscopic measurements and extended X-ray absorption fine-structure spectroscopy. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2006, 25: 3118 ~ 3124
- [20] 潘纲, 李贤良, 秦延文, 等. EXAFS 研究 Zn 在  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 上的吸附-解吸机理. *环境科学*, 2003, 24(4): 54 ~ 59. Pan G, Li X L, Qin Y W, et al. EXAFS studies on adsorption-desorption mechanism of Zn at  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>-water interface (In Chinese). *Environmental Science*, 2003, 24(4): 54 ~ 59
- [21] Fendorf S E, Sparks D L, Lamble G M, et al. Applications of X-ray absorption fine structure spectroscopy to soils. *Soil Science Society of America Journal*, 1994, 58: 1583 ~ 1595
- [22] Prange A, Mcdrow H. X-ray absorption spectroscopy and its application in biological, agricultural and environmental research. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 2002, 1: 259 ~ 276
- [23] Schulze D G, Bertsch P M. Synchrotron X-ray techniques in soil, plant, and environmental research. *Advances in Agronomy*, 1995, 55: 1 ~ 66
- [24] Newville M. Fundamentals of X-ray absorption fine structure. <http://cars.uchicago.edu/xafs/>, 2005
- [25] Beauchemin S, Hesterberg D, Beauchemin M. Principal component analysis approach for modeling sulfur K-XANES spectra of humic acids. *Soil Science Society of America Journal*, 2002, 66: 83 ~ 91
- [26] Beauchemin S, Hesterberg D, Chou J, et al. Speciation of phosphorus in phosphorus-enriched agricultural soils using X-ray absorption near-edge structure spectroscopy and chemical fractionation. *Journal of Environmental Quality*, 2003, 32: 1809 ~ 1819
- [27] Scheinost A C, Kretzschmar R, Pfister S. Combining selective sequential extractions, X-ray absorption spectroscopy, and principal component analysis for quantitative zinc speciation in soil. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36: 5021 ~ 5028
- [28] Jokić A, Cutler J N, Ponomarenko E, et al. Organic carbon and sulphur compounds in wetland soils: Insights on structure and transfor-

- mation processes using K-edge XANES and NMR spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67: 2 585 ~ 2 597
- [29] Solomon D, Lehmann J, Kinyangi J, *et al.* Carbon K-edge NEXAFS and FTIR-ATR spectroscopic investigation of organic carbon speciation in soils. *Soil Science Society of America Journal*, 2005, 69: 107 ~ 119
- [30] Jokic A, Cutler J N, Anderson D W, *et al.* Detection of heterocyclic N compounds in whole soils using N-XANES spectroscopy. *Canadian Journal of Soil Science*, 2004, 84: 291 ~ 293
- [31] Lombi E, Scheckel K G, Armstrong R D, *et al.* Speciation and distribution of phosphorus in a fertilized soil: A synchrotron-based investigation. *Soil Science Society of America Journal*, 2006, 70: 2 038 ~ 2 048
- [32] Sato S, Solomon D, Hyland C, *et al.* Phosphorus speciation in manure and manure-amended soils using XANES spectroscopy. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39: 7 485 ~ 7 491
- [33] Prietzel J, Thieme J, Neuhäusler U, *et al.* Speciation of sulphur in soils and soil particles by X-ray spectromicroscopy. *European Journal of Soil Science*, 2003, 54: 423 ~ 433
- [34] Zhao F J, Lehmann J, Solomon D, *et al.* Sulphur speciation and turnover in soils: Evidence from sulphur K-edge XANES spectroscopy and isotope dilution studies. *Soil Biology and Biochemistry*, 2006, 38: 1 000 ~ 1 007
- [35] Frenkel A I, Korshin G V. Studies of Cu(II) in soil by X-ray absorption spectroscopy. *Canadian Journal of Soil Science*, 2001, 81: 271 ~ 276
- [36] Sayers D E, Hesterberg D, Zhou W, *et al.* XAFS characterization of copper contamination in the unsaturated and saturated zones of a soil profile. *Journal De Physique Iv*, 1997, 7: 831 ~ 832
- [37] Isaure M P, Manceau A, Laboudigue A, *et al.* Zn speciation in a soil contaminated by the deposition of a dredged sediment by synchrotron X-ray techniques. *Journal De Physique Iv*, 2003, 107: 657 ~ 660
- [38] Roberts D R, Scheinost A C, Sparks D L. Zinc speciation in a smelter-contaminated soil profile using bulk and microspectroscopic techniques. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36: 1 742 ~ 1 750
- [39] Doelsch E, Basile-Doelsch I, Rose J, *et al.* New combination of EXAFS spectroscopy and density fractionation for the speciation of chromium within an andosol. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40: 7 602 ~ 7 608
- [40] Shaffer R E, Cross J O, Rose-Pehrson S L, *et al.* Speciation of chromium in simulated soil samples using X-ray absorption spectroscopy and multivariate calibration. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 442: 295 ~ 304
- [41] Szulczewski M D, Helmke P A, Bleam W F. Comparison of XANES analyses and extractions to determine chromium speciation in contaminated soils. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31: 2 954 ~ 2 959
- [42] Manceau A, Tommaseo C, Rihs S, *et al.* Natural speciation of Mn, Ni, and Zn at the micrometer scale in a clayey paddy soil using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69: 4 007 ~ 4 034
- [43] Kaste J M, Bostick B C, Friedland A J, *et al.* Fate and speciation of gasoline-derived lead in organic horizons of the northeastern USA. *Soil Science Society of America Journal*, 2006, 70: 1 688 ~ 1 698
- [44] Scheckel K G, Ryan J A. Spectroscopic speciation and quantification of lead in phosphate-amended soils. *Journal of Environmental Quality*, 2004, 33: 1 288 ~ 1 295
- [45] Andrews J C. Mercury speciation in the environment using X-ray absorption spectroscopy. *Structure and Bonding*, 2006, 120: 1 ~ 35
- [46] Bernaus A, Gaona X, van Ree D, *et al.* Determination of mercury in polluted soils surrounding a chlor-alkali plant -Direct speciation by X-ray absorption spectroscopy techniques and preliminary geochemical characterisation of the area. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 565: 73 ~ 80
- [47] Kim C S, Bloom N S, Rytuba J J, *et al.* Mercury speciation by X-ray absorption fine structure spectroscopy and sequential chemical extractions: A comparison of speciation methods. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37: 5 102 ~ 5 108
- [48] Arai Y, Lanzirotti A, Sutton S R, *et al.* Spatial and temporal variability of arsenic solid-state speciation in historically lead arsenate contaminated soils. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40: 673 ~ 679
- [49] Arcón I, van Elteren J T, Gass H J, *et al.* EXAFS and XANES study of arsenic in contaminated soil. *X-Ray Spectrometry*, 2005, 34: 435 ~ 438
- [50] Manning B. Arsenic speciation in As(III)- and As(V)-treated soil using XANES spectroscopy. *Microchimica Acta*, 2005, 151: 181 ~ 188
- [51] Takahashi Y, Ohtaku N, Mitsunobu S, *et al.* Determination of the As(III)/As(V) ratio in soil by X-ray absorption near-edge structure (XANES) and its application to the arsenic distribution between soil and water. *Analytical Sciences*, 2003, 19: 891 ~ 896
- [52] Pickering I J, Brown G E Jr, Tokunaga T K. Quantitative speciation of selenium in soils using X-ray absorption spectroscopy. *Environmental Science and Technology*, 1995, 29: 2 456 ~ 2 459
- [53] Ryser A L, Strawn D G, Marcus M A, *et al.* Microscopically focused synchrotron X-ray investigation of selenium speciation in soils developing on reclaimed mine lands. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40: 462 ~ 467
- [54] Guest C A, Schulze D G, Thompson I A, *et al.* Correlating manganese X-ray absorption near-edge structure spectra with extractable soil manganese. *Soil Science Society of America Journal*, 2002, 66: 1 172 ~ 1 181
- [55] Schulze D G, Sutton S R, Bajt S. Determining manganese oxidation state in soils using X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectroscopy. *Soil Science Society of America Journal*, 1995, 59: 1 540 ~ 1 548
- [56] Calmano W, Mangold S, Welter E. An XAFS investigation of the artefacts caused by sequential extraction analyses of Pb-contaminated soils. *Fresenius's Journal of Analytical Chemistry*, 2001, 371: 823 ~ 830
- [57] Scheckel K G, Impellitteri C A, Ryan J A, *et al.* Assessment of a



- sequential extraction procedure for perturbed lead-contaminated samples with and without phosphorus amendments. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37: 1 892 ~ 1 898
- [58] Toor G S, Peak J D, Sims J T. Phosphorus speciation in broiler litter and turkey manure produced from modified diets. *Journal of Environmental Quality*, 2005, 34: 687 ~ 697
- [59] Stumm W. Coordinative interaction between soil solids and water-An aquatic chemist's point of view. *Geoderma*, 1986, 38: 19 ~ 30
- [60] Papelis C, Hayes K F. Distinguishing between interlayer and external sorption sites of clay minerals using X-ray absorption spectroscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1996, 107: 89 ~ 96
- [61] Boudesocque S, Guillon E, Aplincourt M, *et al.* Sorption of Cu(II) onto vineyard soils: Macroscopic and spectroscopic investigations. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 307: 40 ~ 49
- [62] Karlsson T, Persson P, Skyllberg U. Complexation of copper(II) in organic soils and in dissolved organic matter - EXAFS evidence for chelate ring structures. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40: 2 623 ~ 2 628
- [63] Weesner F J, Bleam W F. X-ray absorption and EPR spectroscopic characterization of adsorbed copper(II) complexes at the boehmite (AlOOH) surface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, 196: 79 ~ 86
- [64] Scheinost A C, Abend S, Pandya K I, *et al.* Kinetic controls on Cu and Pb sorption by ferrihydrite. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35: 1 090 ~ 1 096
- [65] Strawn D G, Scheidegger A M, Sparks D L. Kinetics and mechanisms of Pb(II) sorption and desorption at the aluminum oxide water interface. *Environmental Science and Technology*, 1998, 32: 2 596 ~ 2 601
- [66] Rouff A A, Elzinga E J, Reeder R J, *et al.* X-ray absorption spectroscopic evidence for the formation of Pb(II) inner-sphere adsorption complexes and precipitates at the calcite-water interface. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38: 1 700 ~ 1 707
- [67] Elzinga E J, Sparks D L. X-ray absorption spectroscopy study of the effects of pH and ionic strength on Pb(II) sorption to amorphous silica. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36: 4 352 ~ 4 357
- [68] Randall S R, Sherman D M, Ragnarsdottir K V, *et al.* The mechanism of cadmium surface complexation on iron oxyhydroxide minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63: 2 971 ~ 2 987
- [69] Liu C, Frenkel A I, Vairavamurthy A, *et al.* Sorption of cadmium on humic acid: Mechanistic and kinetic studies with atomic force microscopy and X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Canadian Journal of Soil Science*, 2001, 81: 337 ~ 348
- [70] Trivedi P, Dyer J A, Sparks D L, *et al.* Mechanistic and thermodynamic interpretations of zinc sorption onto ferrihydrite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 270: 77 ~ 85
- [71] Karlsson T, Skyllberg U. Complexation of zinc in organic soils - EXAFS evidence for sulfur associations. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41: 119 ~ 124
- [72] Juillot F, Morin G, Ildefonse P, *et al.* Occurrence of Zn/Al hydro-talcite in smelter-impacted soils from northern France: Evidence from EXAFS spectroscopy and chemical extractions. *American Mineralogist*, 2003, 88: 509 ~ 526
- [73] Nachttegaal M, Sparks D L. Nickel sequestration in a kaolinite-humic acid complex. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37: 529 ~ 534
- [74] Strathmann T J, Myneni S C B. Effect of soil fulvic acid on nickel(II) sorption and bonding at the aqueous-boehmite (-AlOOH) interface. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39: 4 027 ~ 4 034
- [75] Ghabbour E A, Scheinost A C, Davies D. XAFS studies of cobalt(II) binding by solid peat and soil-derived humic acids and plant-derived humic acid-like substances. *Chemosphere*, 2007, 67: 285 ~ 291
- [76] Fitts J P, Brown G E Jr, Parks G A. Structural evolution of Cr(III) polymeric species at the  $-Al_2O_3$ /water interface. *Environmental Science and Technology*, 2000, 34: 5 122 ~ 5 128
- [77] Fendorf S E, Lamble G M, Stapleton M G, *et al.* Mechanisms of chromium(III) sorption on silica. 1. Cr(III) surface-structure derived by extended X-ray-absorption fine-structure spectroscopy. *Environmental Science and Technology*, 1994, 28: 284 ~ 289
- [78] Bostick B C, Vairavamurthy M A, Karthikeyan K G, *et al.* Cesium adsorption on clay minerals: An EXAFS spectroscopic investigation. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36: 2 670 ~ 2 676
- [79] Manning B A, Fendorf S E, Goldberg S. Surface structures and stability of arsenic(III) on goethite: Spectroscopic evidence for inner-sphere complexes. *Environmental Science and Technology*, 1998, 32: 2 383 ~ 2 388
- [80] Beaulieu B T, Savage K S. Arsenate adsorption structures on aluminum oxide and phyllosilicate mineral surfaces in smelter-impacted soils. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39: 3 571 ~ 3 579
- [81] Peak D, Sparks D L. Mechanisms of selenate adsorption on iron oxides and hydroxides. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36: 1 460 ~ 1 466
- [82] Fendorf S E, Eick M J, Grossl P, *et al.* Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 1. Surface structure. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31: 315 ~ 320
- [83] Alvarez-Puebla R A, Aisa C, Blasco J, *et al.* Copper heterogeneous nucleation on a palygorskite clay: An XRD, EXAFS and molecular modeling study. *Applied Clay Science*, 2004, 25: 103 ~ 110
- [84] Scheidegger A M, Lamble G M, Sparks D L. Investigation of Ni sorption on pyrophyllite: An XAFS study. *Environmental Science and Technology*, 1996, 30: 548 ~ 554
- [85] Boyle-Wight E J, Katz L E, Hayes K F. Spectroscopic studies of the effects of selenate and selenite on cobalt sorption to  $-Al_2O_3$ . *Environmental Science and Technology*, 2002, 36: 1 219 ~ 1 225
- [86] Scheckel K G, Scheinost A C, Ford R G, *et al.* Stability of layered Ni hydroxide surface precipitates - A dissolution kinetics study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64: 2 727 ~ 2 735
- [87] Scheidegger A M, Lamble G M, Sparks D L. Spectroscopic evidence for the formation of mixed-cation hydroxide phases upon metal sorption

- on clays and aluminum oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, 186: 118 ~ 128
- [88] Voegelin A, Kretzschmar R. Formation and dissolution of single and mixed Zn and Ni precipitates in soil: Evidence from column experiments and extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39: 5 311 ~ 5 318
- [89] Elzinga E J, Peak D, Sparks D L. Spectroscopic studies of Pb (II)-sulfate interactions at the goethite-water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65: 2 219 ~ 2 230
- [90] Gräfe M, Nachttegaal M, Sparks D L. Formation of metal-arsenate precipitates at the goethite-water interface. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38: 6 561 ~ 6 570
- [91] Li H, Lee L S, Schulze D G, *et al.* Role of soil manganese in the oxidation of aromatic amines. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37: 2 686 ~ 2 693
- [92] Manning B A, Fendorf S E, Bostick B, *et al.* Arsenic (III) oxidation and arsenic (V) adsorption reactions on synthetic birnessite. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36: 976 ~ 981
- [93] Negra C, Ross D S, Lanzirrotti A. Oxidizing behavior of soil manganese: Interactions among abundance, oxidation state, and pH. *Soil Science Society of America Journal*, 2005, 69: 87 ~ 95
- [94] Hutchison K J, Hesterberg D, Chou J W. Stability of reduced organic sulfur in humic acid as affected by aeration and pH. *Soil Science Society of America Journal*, 2001, 65: 704 ~ 709
- [95] Karlsson T, Persson P, Skyllberg U. Extended X-ray absorption fine structure spectroscopy evidence for the complexation of cadmium by reduced sulfur groups in natural organic matter. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39: 3 048 ~ 3 055
- [96] Skyllberg U, Bloom P R, Qian J, *et al.* Complexation of mercury (II) in soil organic matter: EXAFS evidence for linear two-coordination with reduced sulfur groups. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40: 4 174 ~ 4 180
- [97] Peterson M L, Brown G E Jr, Parks G A, *et al.* Differential redox and sorption of Cr (III/VI) on natural silicate and oxide minerals: EXAFS and XANES results. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61: 3 399 ~ 3 412
- [98] Tokunaga T K, Sutton S R, Bajt S, *et al.* Selenium diffusion and reduction at the water-sediment boundary: Micro-XANES spectroscopy of reactive transport. *Environmental Science and Technology*, 1998, 32: 1 092 ~ 1 098
- [99] Tokunaga T K, Wan J M, Firestone M K, *et al.* Chromium diffusion and reduction in soil aggregates. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35: 3 169 ~ 3 174
- [100] Scheidegger A M, Sparks D L. A critical assessment of sorption-desorption mechanisms at the soil mineral/water interface. *Soil Science*, 1996, 161: 813 ~ 831

## APPLICATION OF X-RAY ABSORPTION FINE STRUCTURE SPECTROSCOPY TO SOIL SCIENCE

Zhou Shiwei<sup>1</sup> Ma Yibing<sup>1†</sup> Xu Minggang<sup>1</sup> Luo Lei<sup>1,2</sup> Zhang Shuzhen<sup>2</sup>

(1 *Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China*)

(2 *Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China*)

**Abstract** As the technology of X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy is capable of probing in situ shells of 2 or 3 neighbors closest to an absorbing atom, thus obtaining information about electronic and chemical structures of the target element such as oxidation state, next nearest neighbors, bond distances, and coordination numbers, it has become one of the most important tools in analyzing microscopic structure, and its use has revolutionized, and will continue to, our understanding of important chemical properties and processes. To promote its application to soil science in China, a brief introduction is given to the foundation of XAFS; and issues of concerns in sample preparation, test and data analysis. Besides a review is presented with emphasis on its application in studying speciation of heavy metals and nutrients in soils, and processes and mechanism of the reactions at soil solid-solution interface. Finally, limitations and prospects of XAFS are also discussed. Owing to complexity of the soil interface reactions, it is advisable to apply XAFS in combination with other structure analysis techniques such as X-ray diffraction, nuclear magnetic resonance, infrared spectroscopy, electron paramagnetic resonance, electron microscopy, etc. Some macroscopic approaches such as bulk adsorption, kinetic reactions, and mathematic computation, should be also used. At that time, soil scientists must and will increasingly collaborate with other scientists and engineers. Only in this way, is it possible to elucidate in spatial and temporal scale the complex reactions at environmental interfaces involving inorganic and organic and microbial components of the soils.

**Key words** X-ray absorption fine structure (XAFS); Element speciation; Interface reaction; Soil