

DOI: 10.11766/trxb202507150347

CSTR: 32215.14.trxb202507150347

崔宸阳, 张万年, 王成, 万彪, 王小明, 殷辉, 谭文峰, 冯雄汉. 同步辐射相关分析技术在土壤化学中的应用研究进展[J]. 土壤学报, 2026, 63 (1): 25–41.

CUI Chengyang, ZHANG Wannian, WANG Cheng, WAN Biao, WANG Xiaoming, YIN Hui, TAN Wenfeng, FENG Xionghan. Research Progress on the Application of Synchrotron Radiation-Related Analytical Techniques in Soil Chemistry[J]. Acta Pedologica Sinica, 2026, 63 (1): 25–41.

同步辐射相关分析技术在土壤化学中的应用研究进展^{*}

崔宸阳, 张万年, 王成, 万彪, 王小明, 殷辉, 谭文峰, 冯雄汉[†]

(农业农村部长江中下游耕地保育重点实验室, 土壤环境与污染修复湖北省重点实验室, 华中农业大学资源与环境学院, 武汉 430070)

摘要: 土壤化学研究经过近几十年的快速发展已经形成了较为完整的理论体系与技术方法体系, 以同步辐射光源为代表的大科学装置在土壤化学领域的研究中起到愈来愈重要的作用。基于同步辐射的相关分析技术以独特的优势能够在分子水平上对复杂环境介质中的元素和物质循环进行原位研究, 为土壤化学涵盖的土壤矿物化学、土壤有机质化学、土壤无机养分化学以及土壤污染化学等研究内容提供了更为完善的技术支持, 其中, 在弱晶质矿物鉴定、有机(金属)-矿物复合物结构与空间分辨、重金属形态与空间分布等方面取得了有效进展。近年来, 同步辐射与其他前沿光谱以及成像技术的联用也越来越多地运用到土壤学研究当中, 极大地推动了地球化学学科的进一步发展。本文对基于同步辐射光源大科学装置的相关技术以及其他联用技术在土壤化学领域取得的成果进行了综述, 并对同步辐射光源的发展、互补性技术联用以及实际土壤化学应用等方面进行了展望。

关键词: 同步辐射技术; 土壤矿物化学; 土壤有机质化学; 土壤无机养分化学; 土壤污染化学

中图分类号: S153 文献标志码: A

Research Progress on the Application of Synchrotron Radiation-Related Analytical Techniques in Soil Chemistry

CUI Chengyang, ZHANG Wannian, WANG Cheng, WAN Biao, WANG Xiaoming, YIN Hui, TAN Wenfeng, FENG Xionghan[†]

(Key Laboratory of Arable Land Conservation (Middle and Lower Reaches of Yangtze River), Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Hubei Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: Soil chemistry has developed rapidly over the past few decades and has formed a relatively complete theoretical system and technical system. Scientific apparatus represented by synchrotron radiation sources are playing an increasingly important role in the research of soil chemistry. The related technologies based on synchrotron radiation, with their unique advantages, can conduct *in-situ* analysis on the cycling of elements and substances in complex environments at the molecular level, providing more comprehensive technical support for the research covered by soil chemistry, such as soil mineral chemistry, soil organic

* 国家自然科学基金项目 (42030709, 42377303, W2521004) 资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 42030709, 42377303, and W2521004)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: fxh73@mail.hzau.edu.cn

作者简介: 崔宸阳 (1995—), 男, 博士研究生, 主要研究方向: 土壤矿物与环境化学。E-mail: ccy170409@163.com

收稿日期: 2025-07-15; 收到修改稿日期: 2025-10-08; 网络首发日期 (www.cnki.net): 2025-10-15

chemistry, soil inorganic nutrient chemistry and soil pollution chemistry. Significant advances have been made in several areas, including the identification of poorly crystalline minerals, the structural and spatial resolution of organo(metal)-mineral complexes, and the characterization of the morphology and spatial distribution of heavy metals. In recent years, the combination of synchrotron radiation with other spectral and imaging techniques has been increasingly applied in soil research, greatly promoting the development of geochemistry. In this paper, it has been reviewed the progress made in the field of soil chemistry by related technologies based on synchrotron radiation sources and other combined technologies. Finally, prospects for the development of synchrotron radiation sources, for the further integration of complementary techniques, and for the application of related technologies based on synchrotron radiation to the actual soil environment are proposed.

Key words: Synchrotron radiation; Soil mineral chemistry; Soil organic matter chemistry; Soil inorganic nutrient chemistry; Soil pollution chemistry

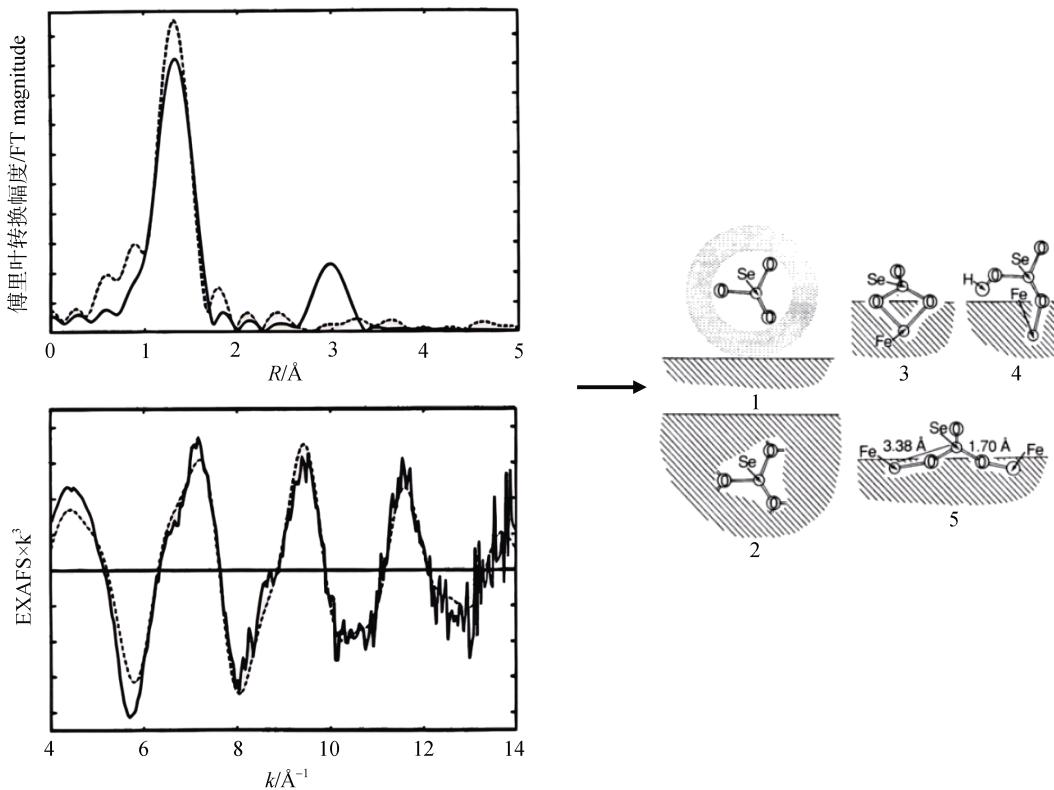
土壤是地球表面植物赖以生存的基本生产资料,也是重要的农业资源。土壤化学研究以地球表层系统为对象,重点揭示土壤矿物形成演化、土壤养分与有机质周转、土壤环境污染以及其他元素生物地球化学循环等关键过程的化学本质。作为土壤学的基础性分支学科,土壤化学在推动土壤学研究方面具有重要作用^[1-2]。

土壤化学领域的研究方法主要是基于物质结构和元素形态分析的动力学与热力学方法。然而,以传统化学溶液提取的元素形态分析,仅具有操作意义上的分离特点,不能真实反映元素化学形态与空间分布;常规X射线衍射(XRD)虽可表征晶质矿物结构,但难以解析土壤中活性弱晶质矿物结构。近年来,基于同步辐射的光谱、显微成像等技术手段被广泛运用于土壤学研究,极大地推动了土壤化学领域的发展^[3]。这些技术主要包括X射线吸收精细结构光谱(XAFS)、X射线荧光光谱(XRF)、同步辐射X射线衍射(SR-XRD)、基于高能X射线总散射的配对分布函数光谱(PDF)、同步辐射傅里叶变换红外光谱(SR-FTIR)、同步辐射红外显微镜(SR-IRM)、同步辐射光电子能谱(SR-XPS)、扫描透射X射线显微镜(STXM)以及同步辐射显微计算机断层扫描(CT)等多种技术,不仅可实现环境样品(准)原位分析,且灵敏度高、具有微纳米级空间和时间分辨能力,为探究土壤中微尺度矿物结构和元素形态提供了可靠手段^[4-6]。

1 同步辐射技术的发展

1987年, Hayes等^[7]率先运用同步辐射XAFS

技术直接揭示了硒酸根在铁氧化物表面吸附的分子机制(图1)。1994年, Fendorf等^[8]系统提出利用XAFS技术研究土壤元素的微观结构形态,推进同步辐射技术在土壤化学中的应用。XAFS包括两种互补的技术,即X射线吸收近边结构(XANES)光谱和扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)光谱。EXAFS能够提供样品中所研究原子的局部配位环境信息^[9],XANES则分析原子的电子态和化学环境^[10]。利用EXAFS可准确揭示各种金属离子在铁锰氧化物中的赋存形态,以及重金属在腐殖质上的结合机制^[11-12]。XANES的吸收边能量位置会随氧化态的增加而增加,如As(III)吸收边的能量低于As(V)数个电子伏^[13]。近年来,基于同步辐射的微区X射线吸收精细结构(μ -XAFS)和微区X射线荧光光谱(μ -XRF)联用也越来越多用于土壤-植物系统等复杂多相环境样品中金属元素的赋存形态和空间分布解析^[14]。随着高能同步辐射和散裂中子源的发展,PDF技术逐渐应用于表征材料中近邻原子间的距离和配位情况,通过对X射线或中子全散射数据进行傅里叶变换,得到原子径向分布函数,即原子对之间距离的真实空间分布,揭示固体相变、界面反应等过程中结构的变化和机理。相比常规XRD技术,SR-XRD的分辨率更高,宽波谱范围广,可实现微区分析和快速测试。基于同步辐射的STXM有效地集成了X射线显微镜和X射线吸收光谱,以高空间、高能量分辨率和低辐射剂量,在二维(2D)和三维(3D)模式下提供元素、官能团和氧化态的定量、化学特异性成像,并越来越多地用于地球科学领域的复杂系统、环境过程和机制等方面的研究^[15-16]。同步辐射技术历经近三十年的发展可分为非原位



注: k 为光电子波矢大小, R 为原子距离; 1 为外圈、离子对吸附络合物, 2 为亚硒酸盐固溶体, 3~5 为内圈络合物; 其中 5 的结构参数由 EXAFS 测定。Note: The photoelectron wave vector magnitude is given by k , and the interatomic distance is designated as R . An outer-sphere, ion-pair adsorption complex 1 with the first hydration sphere shown as a shaded area; a solid solution of selenite 2 in the oxide phase; and inner-sphere complexes 3 through 5 on the oxide surface. Distances determined from the selenium EXAFS analysis are shown for the model structure 5, which is consistent with the EXAFS data. The oxide is shown as the striped area below the line that represents the oxide-water interface.

图 1 硒酸盐和亚硒酸盐在 α -FeOOH-水界面吸附的扩展 X 射线吸收精细结构 (EXAFS) 光谱 (左图), 及亚硒酸盐在 α -FeOOH 表面的吸附分子构型 (右图)^[7]

Fig. 1 Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectra of selenate and selenite adsorbed to α -FeOOH (solid lines) as compared with the dissolved sodium salts (dashed lines) (Left), and structures for selenite adsorbed to α -FeOOH (Right)^[7]

(*Ex-situ*)、原位 (*In-situ*) 与工况技术 (*Operando*) 等三个阶段, 逐步向环境真实性、时间连续性以及结构-功能关联性等方向迈进。*Operando* 旨在突破传统 *Ex-situ* 和 *In-situ* 技术的局限^[17], 其应用有望实时揭示实际环境条件下土壤化学行为。

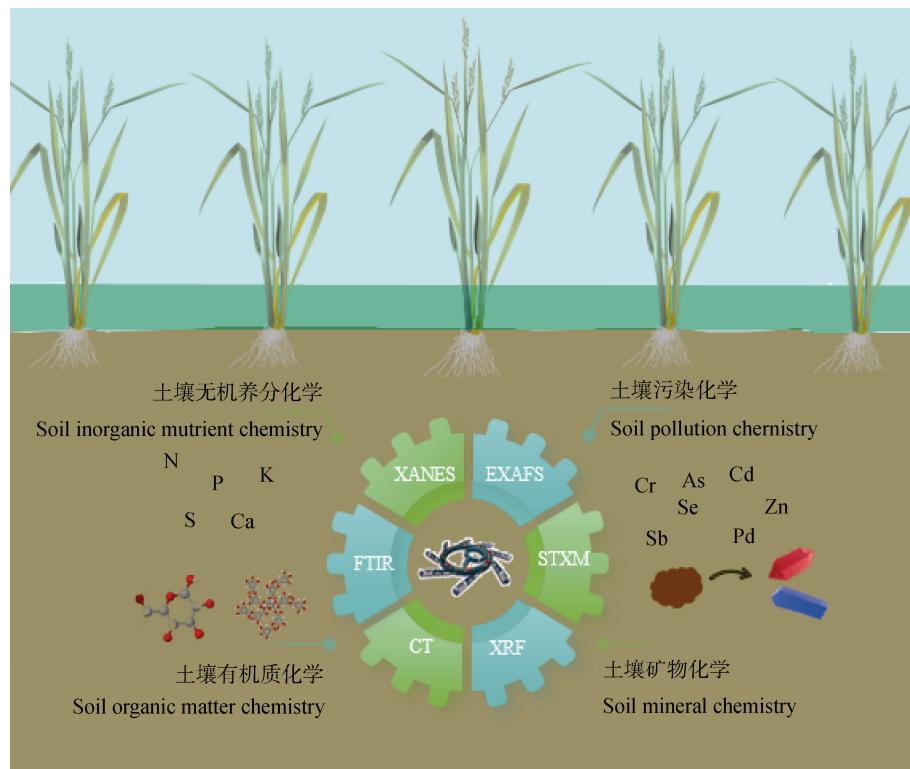
土壤化学领域的核心问题涵盖土壤物质的组成与特性、关键化学过程与机制及其与环境各圈层多介质的相互作用等研究内容。探究土壤相关元素形态、转化、迁移及其环境效应等土壤化学过程, 可持续地支持植物生长, 提高生态环境质量并应对全球变化。本文将对同步辐射相关技术在土壤矿物化学、土壤有机质化学、土壤无机养分化学和土壤污染化学等四个土壤化学领域的应用以及技术联用的

最新研究进展进行总结归纳 (图 2), 以期提高同步辐射等大科学装置在土壤化学领域研究中的运用, 并对以同步辐射光源为基础的相关技术的发展, 以及在土壤健康培育、固碳减排及新污染物防控等土壤化学方面的应用进行了展望。

2 同步辐射技术在土壤化学研究中的应用

2.1 土壤矿物化学中的应用

土壤矿物作为土壤的“骨架”, 不仅是土壤的主要物质组成, 还直接影响土壤形成演化、养分循环及污染物迁移转化等土壤化学过程。在土壤矿物中, 黏土矿物和铁锰氧化物等次生矿物因其粒径小、结



注: XANES, X 射线吸收近边结构; EXAFS, 扩展边 X 射线吸收结构; FTIR, 傅里叶变换红外光谱; CT, 计算机断层扫描; XRF, X 射线荧光光谱; STXM, 扫描透射 X 射线显微镜。下同。Note: XANES, X-ray absorption near edge structure; EXAFS, Extended X-ray absorption fine structure; FTIR, Fourier transform infrared spectroscopy; CT, Computed tomography; XRF, X-ray fluorescence spectroscopy; STXM, Scanning transmission X-ray microscopy. The same below.

图 2 同步辐射相关技术在土壤化学领域的应用
Fig. 2 Application of synchrotron radiation techniques in the field of soil chemistry

晶弱、活性高，在土壤过程中扮演着关键角色。土壤黏土矿物含量高、阳离子交换容量大以及胶体化学特性对土壤养分供给、水分保持和物理性状等产生重要影响；而铁锰氧化物具有丰富的表面官能团、氧化还原特性与催化活性以及较大的比表面积，是土壤中反应活性最强的矿物。运用 SR-XRD 可在一定程度上提高对土壤弱晶质矿物鉴定的灵敏度，结合 XAFS，通过局域结构可对弱晶质矿物进行鉴定与定量分析，弥补了衍射技术对弱晶质相分析的不足，同时将多个特征参考标准样品 XAFS 指纹图谱线性组合拟合 (LCF)，可分析土壤中多矿物组合中不同矿物组分的相对含量。此外，通过 PDF 技术对矿物表面吸附与未吸附的矿物 PDF 谱图差分得到差分原子对分布函数 (d-PDF)，可进一步解析矿物表面吸附质的配位结构。因此，基于同步辐射的相关技术可揭示土壤矿物的体相与表面结构、反应特性与构效关系^[18]。

水铁矿、绿锈以及施氏矿物是土壤中常见的弱晶质铁氧化物，在土壤老化或 Fe (II) 催化等条件下转化为更稳定的铁氧化物（包括针铁矿 (α -FeOOH)、纤铁矿 (γ -FeOOH)、赤铁矿 (α -Fe₂O₃) 以及磁铁矿 (Fe₃O₄)）。通过 XAFS-LCF 阐明了光照射下配体-金属电荷转移与铁电子转移原子 (IET-AE_{Fe-Fe²⁺}) 耦合下水铁矿的转化特征和砷的固定形态^[19]。通过 EXAFS 与 d-PDF 分析，揭示水铁矿对磷酸盐的吸附及其转化过程中的尺寸效应，通过精确获取 P-Fe 配位距离，解析了磷吸附分子机制^[20-21]。利用 PDF 定量评估表面吸附阴离子铁氧化物成核-生长机制的影响：外圈络合物（如硝酸根）易促进针铁矿的成核，而内圈络合物（如磷酸根）则有利于赤铁矿的晶体生长^[22]。此外，EXAFS 还揭示了施氏矿物在酸性土壤铁-硫循环中的行为特征，阐明其对营养元素迁移性的关键影响^[23]。

δ -MnO₂ 是环境中多种锰氧化物形成的常见前

体。通过 EXAFS 区分和定量表征了 δ -MnO₂ 向三斜水钠锰矿转化过程中的矿物组成, 厘清了 δ -MnO₂ 向水钠锰矿纳米花球、锰钾矿、钙锰矿等氧化锰矿物转化的环境条件、组装过程及反应机制^[24-25]。Sparks 团队利用快速扫描 X 射线吸收精细结构光谱 (Quick-XAFS) 探讨了 As (III)/Cr (III) 在 δ -MnO₂ 表面的氧化动力学过程, 通过对反应初始阶段的快速 XAFS 数据采集, 提供了较传统方法更精确的反应动力学参数^[26-27]。使用 XAFS 表征了 Mn (II) 在水铁矿表面催化氧化的价态变化和多种氧化锰矿物成核过程, 揭示了 Mn (II) 在氧化铁表面催化氧化的电化学电子传递途径及与共存 As (III) 氧化的耦合关系^[28-29]。通过 XAFS 揭示了活性铁氧化物表面 Mn (II)-Mn (III) 的氧化还原循环与溶解性有机质 (DOM) 分解之间的耦合过程^[30]。运用 Mn K-edge XAFS 光谱对 32 种天然和合成的锰化合物进行了系统分析, 为区分不同锰氧化物类型提供了标准参考光谱, 显著提升了对土壤中锰物种识别与定量分析的准确性^[31]。

在土壤黏土矿物研究中, 同步辐射技术在矿物结构与赋存组分分析上展现出独特优势。利用 SR-XRD 探明了中国东部温带、亚热带和热带七种地带性森林土壤 (包括棕色针叶林、暗棕壤、棕壤、黄棕壤、黄壤、赤红壤和砖红壤) 的黏粒矿物组成特征^[32]。利用 Quick-XAFS 实时分辨能力, 阐明了锌、钴和镍等离子在凹凸棒石等链状及层状黏土矿物表面形成表面沉淀反应的历程与微观机制^[33]。此外, 结合 SR-FTIR 和二维相关光谱 (2D-COS) 协同分析, 实现了贫瘠红壤与典型黑土中矿物与有机质分布的同步成像 (图 3), 揭示了不同土壤类型在微观尺度上的显著空间异质性, 为土壤矿物-有机物复合体分析提供了新途径^[34]。

2.2 土壤有机质化学中的应用

土壤有机质 (SOM) 的形成与周转过程对农业生产力的维持、土壤健康的提升和减缓气候变化具有关键意义。长期以来, 采用多种物理、(电) 化学和生物方法表征 SOM 组分、结构与转化。例如, 基于分子标记研究 SOM 的来源与动态变化, 常规的高分辨质谱技术可揭示有机组分的分子组成与结构特征, 并用于探讨其在环境变化下的行为。然而, 传统分子标记方法在反映 SOM 的结构复杂性与空间

异质性方面仍存在局限。为了揭示 SOM 的空间分布以及与矿物的相互作用, 需要采用原位表征技术以及各种基于光谱或质谱的成像技术, 例如基于同步辐射的光谱显微镜、纳米二次离子质谱 (NanoSIMS) 以及其他新兴的化学成像技术。这些技术可在微观或纳米尺度上分析 SOM 及其赋存矿物中的元素、同位素和功能基团的空间分布, 从而深化对 SOM 结构特征、稳定机制及其环境行为的认识^[35]。

有机质与土壤矿物结合形成有机-矿物复合体是土壤碳长期固存的主要机制^[36]。由于缺乏能够同时表征有机质和土壤矿物的技术手段, 对有机-矿物结合的直接研究受到阻碍。随着同步辐射和原位高分辨成像技术的快速发展, 原位同步表征土壤有机无机复合体的组分及配位价态结构成为土壤固碳领域的研究热点。高空间分辨率的扫描透射 X 射线显微镜-近边 X 射线精细结构 (STXM-NEXAFS) 光谱是观察有机质-矿物相互作用最直接的方法。利用 STXM-NEXAFS 光谱研究了土壤黏粒中碳 (C) 与钙 (Ca)、铁 (Fe)、铝 (Al) 和硅 (Si) 的关系 (图 3), 结合 C 和 N NEXAFS、Fe K-edge EXAFS 光谱和 XRD 表征了土壤黏粒中主要碳形态, 揭示了钙、铁氧化物和铝硅酸盐在有机 (金属)-矿物相互作用中的重要结构作用^[37]。以酸性土壤为研究对象, 利用 STXM-NEXAFS 发现与 Ca 相关的 C 较与 Fe 相关的 C 具有更高的芳香族、烯烃和酚类-C 官能团含量^[38]。Varga 等^[39]运用同步辐射 STXM-NEXAFS, 结合穆斯堡尔光谱、XPS、SEM 与 STEM 等技术, 研究土壤中 Ca 和 Fe 的赋存形式及其在 SOM 稳定中的竞争作用发现, 方解石结合的有机质富含脂质和蛋白质, 而铁氧化物结合的有机质则以芳香化合物为主。通过 C K_{1s} 和 Fe L_{3,2} NEXAFS 表征了沉积物表层不同有机碳和铁的分布, 探究了波动氧化还原条件对湖泊表层沉积物铁结合有机碳组分的影响^[40]。基于 NEXAFS 发现, 钙积土中的碳官能团主要为芳香碳、脂肪族碳、羧基碳等, 且针铁矿含量越高, 羧基官能团的强度越大^[41]。此外, 基于 SR-FTIR/2D COS 和 μ -XRF 对 25 年有机肥处理后的铁铝土中微团聚体内部进行了原位成像分析, 实现了识别重叠光谱和量化碳固存活性的量化评估, 结果表明, Fe/Al (氢) 氧化物和层状硅酸盐可在不受空间扰动影响的情况下调节有机质的固存行为^[42]。

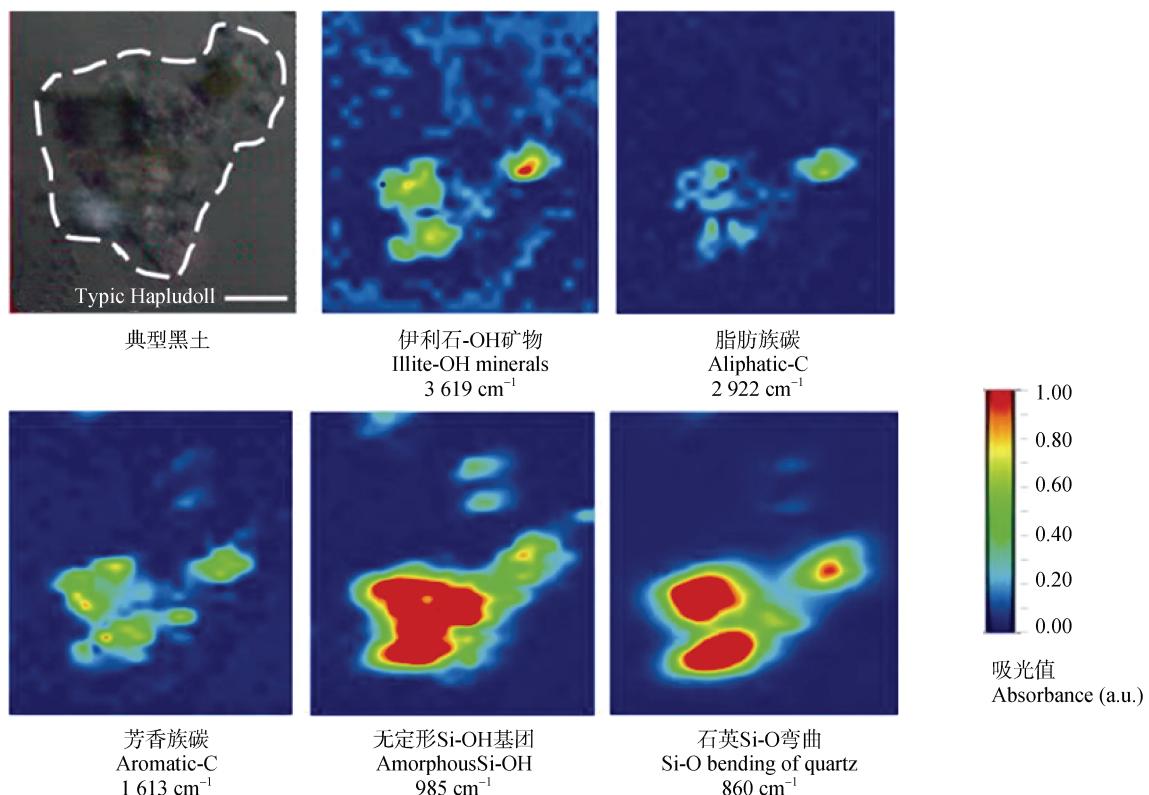


图3 基于同步辐射红外光谱的典型黑土剖面官能团分布图^[34]

Fig. 3 Distribution maps of functional groups in typic Hapludoll section detected by SR-based FTIR strategy

采用同步辐射显微红外 (SR-IRM) 技术可对土壤复合体中有机碳的分布进行显微成像, 结合其他技术可确定有机碳的种类与形态。SR-IRM 对土壤团聚体切片原位成像揭示了有机质与矿物在团聚体中的空间分布特征, 明确了土壤团聚体通过有机-矿物复合体实现有机质的稳定固存^[43]。此外, 土壤团聚体中的有机碳呈非均匀分布, 以脂肪碳、芳香碳和多糖等形态存在, 同时还与 Fe-O、Al-O、Si-O 等氧化物赋存^[44], 有机碳的稳定性则与土壤黏土矿物中 O-H 空间分布密切相关^[45]。通过同位素标记, 结合 SR-IRM 和 NanoSIMS 发现, 红壤因富含铁氧化物而能对多糖物质进行选择性保护, 进而促进“有机碳-有机碳相互作用”, 提高土壤固碳潜力^[46], 揭示了长期被忽视的碳积累重要途径, 挑战了主流的“碳饱和度”概念。

利用同步辐射 X 射线荧光显微镜 (XFM) 对团聚体结构进行显微成像发现, 植物源的颗粒有机质是促进团聚体形成的关键因素^[47], 而另一项研究则表明微生物源脂肪族碳通过有机-矿物相互作用对微团聚体形成具有重要贡献^[48]。同步辐射显微 CT

(SR-mCT) 技术可无损获取土壤团聚体连续切面图像以及完整的 3D 结构, 定量不同类型及大小团聚体内部的孔隙度和 3D 分布模式, 用于研究耕作、土地利用方式和施肥等对团聚体内部孔隙特性的影响^[49-52]。土壤有机碳易受到耕作及农艺措施的影响, 深耕能够减轻土壤压实, 从而改善土壤结构^[53]。采用基于同步辐射的 X 射线微计算机断层扫描 (SR- μ CT) 和有机碳组分分析等方法, 分析了不同耕作方式下团聚体结构和有机碳组分^[54]。利用同步辐射透射 X 射线显微镜 (TXM) 对 Allophanic 火山灰衍生土壤微团聚体的内部多孔结构进行 3D 断层扫描, 使用 C NEXAFS 光谱发现 Allophanic 古土壤中的 SOM 以羧基/羰基官能团为主, 其次是醌基、芳香族和脂肪族碳, 微团聚体结构保护了 SOM^[55]。TXM 和 C NEXAFS 光谱结合有助于表征土壤和 SOM 的精细结构, 在土壤碳循环研究中具有很大的潜力。结合固态 ^{13}C 核磁共振和同步辐射 XANES 光谱进一步揭示, 生物质炭中芳香碳、烷基碳、邻烷基碳、酚碳和羧基碳的含量差异较大, 会直接影响土壤中的有机碳组分^[56]。基于 SR- μ CT 研究发现, 生物质

炭改善了土壤孔隙度和团聚体结构等理化性质, 进而影响了土壤有机碳的矿化和固存^[57]。此外, 有机质与有机污染物常具有碳、氢、氧和氮等相近的元素组成, 可通过 NEXAFS 对不同结构类型碳进行定量分析来区分。同时, 利用 SR-XPS 分析不同元素的结合能, 可区分其特征化学形态^[58], 采用 NanoSIMS 分析其元素及同位素组成与分布来区分有机质与有机污染物^[33]。

2.3 土壤无机养分化学中的应用

土壤作为地球表层活性物质的重要载体, 控制着植物生长所需的多种养分元素, 包括氮 (N)、磷 (P)、钾 (K)、硫 (S)、钙 (Ca) 和硅 (Si) 等。养分元素在土壤中以不同形式存在, 并通过复杂的物理化学和生物过程影响植物养分利用、土壤肥力及生态环境健康。然而, 传统的土壤养分元素分析方法, 如化学提取法和常规光谱技术, 通常仅能提供元素的总量或某些特定形态的信息, 难以完整反映元素在土壤微环境中的真实赋存形态、空间分布与化学转化机制。同步辐射相关技术对养分元素 (氮、磷和硫等) 化学形态及其分布具有高灵敏度响应, 从而揭示其土壤化学过程与高效利用途径。

磷是植物生长的关键限制性营养元素, 深度参与能量转移、遗传信息传递等重要生物过程。然而, 土壤复杂的物质组分限制了对磷形态的准确表征。基于同步辐射的 XANES 光谱技术可提供更为准确的土壤磷空间分布、分子形态和化学价态等信息。Hesterberg 等^[59]率先利用 P K-edge XANES 光谱区分了土壤中不同形态的无机磷组分 (Fe-P、Ca-P、Al-P)。利用同步辐射技术与其他微观光谱及化学提取方法有机结合^[60], 以期深入理解土壤与环境介质中磷素化学形态及转化机制。通过 d-PDF 技术分析不同尺寸水铁矿和吸附磷后的总散射数据, 获得了水铁矿与吸附磷的 P-Fe 原子间距为 3.25 Å, 阐明了尺寸效应对水铁矿反应性的影响, 证实了磷酸根吸附的双齿双核配位机制^[20]。通过化学提取法、P K-edge XANES 光谱及相关性分析, 揭示了矿区土壤及团聚体样品中磷的化学形态和分布, 以及与土壤 pH、铁铝重金属组分、团聚体粒径等理化特性的内在关联^[61]。将 XFM 与薄膜扩散梯度 (DGT) 技术结合建立了土壤中活性磷的可视化定量分析方法^[62]。此外, 利用 SR-CT 技术研究表明, 土壤根系在磷肥施用带附近显著增殖, 明确了钙质土中小麦根系对

不同磷肥施用量的响应机制^[63], 为进一步探索植物-土壤相互作用提供了新视角。然而, XAFS 分析土壤中的有机磷和无机磷时, 由于近边和拓展边的光谱特征性不强, 结构中磷酸基团的重叠使得谱图解译时难以有效区分这两种形式的磷。因此, 通过化学提取后结合液相 ³¹P-核磁共振 (NMR) 技术进行分析, 可在分子尺度上互补性地解释土壤磷的无机和有机结合形态^[64-66]。

土壤有机氮是全球氮循环中的重要源和汇, 有机氮的 1/3~1/2 通常被归类为“未知氮”, 由于缺乏有效的分子水平的分析手段, 仍然是存在争议的土壤化学问题。将 N K-edge XANES 应用于环境中氮的化学形态及转化分析, 发现不同类型氮化合物具有独特的光谱“指纹”特征, 可反映其电子结构与氧化态特征^[67]。研究发现, 酰胺氮是腐殖物质及沉积物中的主要氮类型, 而吡啶氮则是总氮的重要组成部分。随后, 进一步明确了咪唑、吡唑和嘌呤等有机氮结构的 N K-edge-XANES 标准光谱数据库^[68], 为复杂土壤体系中未知有机氮的解析提供了依据。基于 N K-edge XANES 原位测定表明, 长期不同施肥可显著改变黑土及黏粒中的有机氮官能团构成^[69]。相比传统湿化学提取方法, N K-edge XANES 能更准确区分高山森林土壤中有机氮的来源, 结果表明有机氮结构与组成因植被种类的不同而存在差异^[70]。此外, N K-edge XANES 揭示了植物根系分泌物与微生物代谢活动形成了特异根际有机氮循环模式, 根际区域富集硝基芳香化合物与烷基酰胺化合物^[71]。与现有的热解技术相比, 同步辐射技术对土壤根际氮素有机化学分析提供了重要信息。

钾是植物生长必需的营养元素, 尽管土壤中钾储量丰富, 但大部分钾存在于矿物结构中, 使得植物难以有效利用。相关研究结合 K K-edge XANES 和多种化学提取方法揭示了土壤中的钾主要来源于伊利石、伊利石-蒙脱石、蒙脱石和钾长石等矿物^[72]。此外, Richardson 等^[73]探究低分子量有机酸与土壤钾之间的相互作用结果表明, 不同有机配体的电子供体能力和空间构型可显著影响钾的特征峰和能级分布。上述研究为深入理解土壤钾的生物有效性及其在矿物表面的行为提供了重要基础。

硫作为重要的植物养分元素, 位居氮、磷和钾之后。采用 S K-edge XANES 和 EXAFS 光谱技术可有效识别和分析硫酸盐在施氏矿物中的配位环境

^[74]。基于 XANES-LCF 的定量分析显示, 高氧化态硫是长期施肥潮土中硫的主要存在形式, 其中有机硫组分占总硫含量的比例高达 77%^[75]。此外, 化学提取法测定的硫含量与 XANES 光谱所得的氧化态硫含量之间存在显著的相关性, 为硫在土壤中的存在形式提供了互补证据^[76]。Barnard 等^[77]运用 S K-edge XANES 研究 145 年来土地利用变化及不同土壤改良剂施用后土壤硫形态变化发现, 土壤硫形态的变化与土壤有机碳的变化密切相关, 揭示了不同农业实践和土地利用变化下含硫物质形成的长期动态过程。近期探索了一种基于 X 射线的互补光谱法——S-K β X 射线发射光谱法 (XES), 成为复杂样品中硫形态分析的潜在分析工具, 研究显示, S K-edge XANES 在非芳香性硫化合物的表征中优于 S-K β XES, 而在芳香性硫化合物中则相反, 结合 S-K β XES 和 K-edge XANES 两种技术的优点, 能够进一步明确复杂介质中的硫形态^[78]。

钙是土壤中重要养分元素, 土壤全钙和交换性钙含量是影响土壤肥力的关键因子。基于 Ca K-edge XANES 光谱对土壤不同形式的钙进行了原位定量分析, 系统揭示了陆地生态系统中土壤钙循环过程中的钙形态变化^[79], 为小空间分辨率 (< 1 cm) 下量化土壤及土壤团聚体中的不同钙形态提供了新视角。硅是农业中一种重要但常被低估的营养元素, 以往对土壤硅的认识多基于结晶矿物学特征, 而利用 Si K-edge XANES 的最新研究加深了对硅的认识。通过对热带农田土壤中黏粒样品的光谱解析发现, 结构硅主要为贝得石相, 而吸附态硅主要赋存在蒙脱石和高岭石表面。谱图中边前峰与主峰位置及强度的差异, 为多种硅矿物标准谱的有效区分提供了依据, 从而更精确地识别土壤中不同硅形态及其结构环境^[80]。

基于同步辐射的相关技术对养分元素的研究极大地推动了土壤化学与植物营养化学的协同发展。然而, 同步辐射技术对于土壤中轻元素的识别与定量仍然存在一定的局限性。例如, 利用 X 射线吸收光谱分析磷含量较低的红壤时, 谱图信噪比较低, 难以解析磷形态与分布。基于电子储存环的第四代同步辐射光源 (4GLS), 其采用紧凑型的多弯铁消色散结构, 可实现接近甚至达到 X 射线衍射极限的超低束流发射度, 将光源亮度进一步提升 2~3 个数量级, 为在本底高和信号弱的复杂土壤体系中获取

足够信噪比的数据提供了硬件基础^[81]。

2.4 土壤污染化学中的应用

土壤污染化学是土壤学与环境科学等学科交叉融合的重要方向, 其核心在于揭示污染物在土壤中的分子结构形态、迁移转化机制及其环境效应。以往基于 Tessier 方法对土壤重金属进行形态分级, 无法直接反映其在土壤中的化学形态和空间分布, 限制了对其环境行为的深入认识^[82]。近年来, 基于同步辐射的 XAFS、XRF 和 STXM 等技术被广泛用于解析土壤重金属及类金属 (砷 As、镉 Cd、铬 Cr、铜 Cu、铅 Pb、锌 Zn、硒 Se、汞 Hg 和锑 Sb 等) (图 4) 和有机污染物 (多环芳烃类等) 在土壤-植物系统中的结构形态与赋存方式, 为揭示、预测金属以及有机物在环境中的迁移转化与归趋提供了重要支撑。

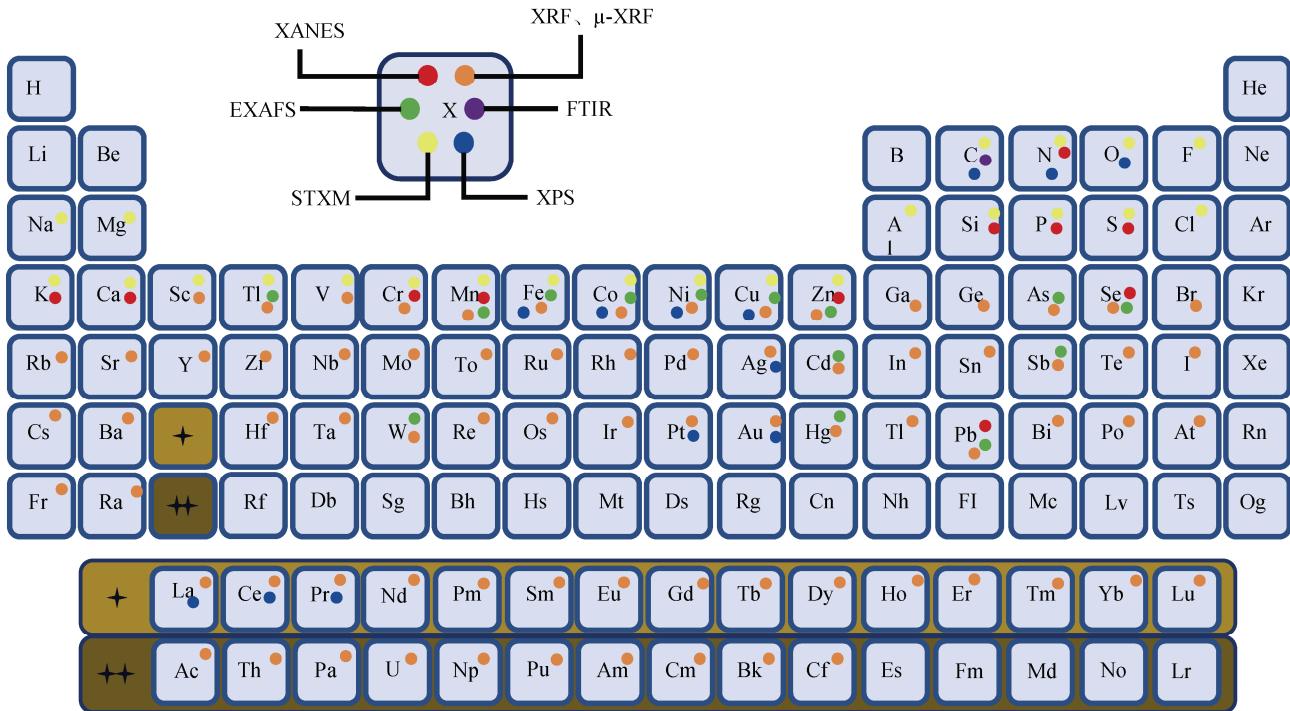
As、Cd 和 Cr 作为典型的有毒重金属, 一直是土壤污染控制与环境风险评估的重要研究对象^[83]。植物-土壤相互作用显著影响污染土壤中 As 的化学形态和生物有效性, 从而决定植物对其吸收和耐受性。利用同步辐射 μ -XRF 与 As K-edge μ -XANES 揭示了施磷和接种菌根真菌可改变超积累植物中 As 的吸收能力与土壤中 As 的价态分布^[84]。在水稻组织中, 结合 XRF 和 NanoSIMS 技术测定了水稻不同部位的 As、Fe、Zn、Mn 和 Cu 及其生理相关常量元素的空间分布特征。As、Fe 和 Zn 在特定细胞类型的液泡中显著富集, 且 As 与 S 的分布呈强相关性, 表明 As (III) 与硫醇配体间存在明显的络合行为^[85]。

Cd 同位素分馏行为对理解 Cd 在土壤和水生系统中的地球化学循环提供了新思路。结合 XAFS 和 Cd 同位素技术, 可揭示多环境要素制约下土壤-水稻系统 Cd 的迁移和转运机制^[86]。Cd K EXAFS 分析表明, Cd 在矿物表面形成高度扭曲的 $[CdO_6]$ 八面体结构, 导致轻 Cd 同位素的富集。而在针铁矿结晶过程中, Cd 通过同晶置换方式进入晶格, 使重 Cd 同位素富集。这与反应过程中水铁矿通过溶解-再结晶机制转化为针铁矿有关^[87]。

XANES 分析表明, 污染土壤中 Cr (III) 主要以铬铁矿、辉石和硅酸铬等矿物形态存在, 而不溶性 Cr (VI) 则主要以层状双氢氧化物形式赋存^[88], 该结构特征决定了 Cr (VI) 的环境稳定性与潜在释放风险。将传统 STXM 与叠层相干衍射成像 (STXM-ptychography) 结合能够克服光学成像分辨率的限

制, 在纳米尺度(约10 nm)上对多元素分布进行成像(图5), 利用该技术探明了可溶性有机质以架桥形式促进有机-铁氧化物复合体形成, 且间接提高重金属Cr(III)固定的微界面反应机制^[89]。进一步

结合μ-XRF、μ-XANES和NanoSIMS等技术探明了水稻根尖和成熟区Cr的形态和分布, 即根尖和成熟区细胞层中Cr的形态分别以有机结合态和铁结合态存在^[90]。



注: XPS, X射线光电子能谱; 彩色圆点表明可以通过相应的技术检测该元素。Note: XPS, X-ray photoelectron spectroscopy; Presence of a colored dot indicates that an element can be detected through the corresponding technique.

图4 同步辐射技术(XANES、EXAFS、XRF、FTIR、STXM和XPS)应用元素范围

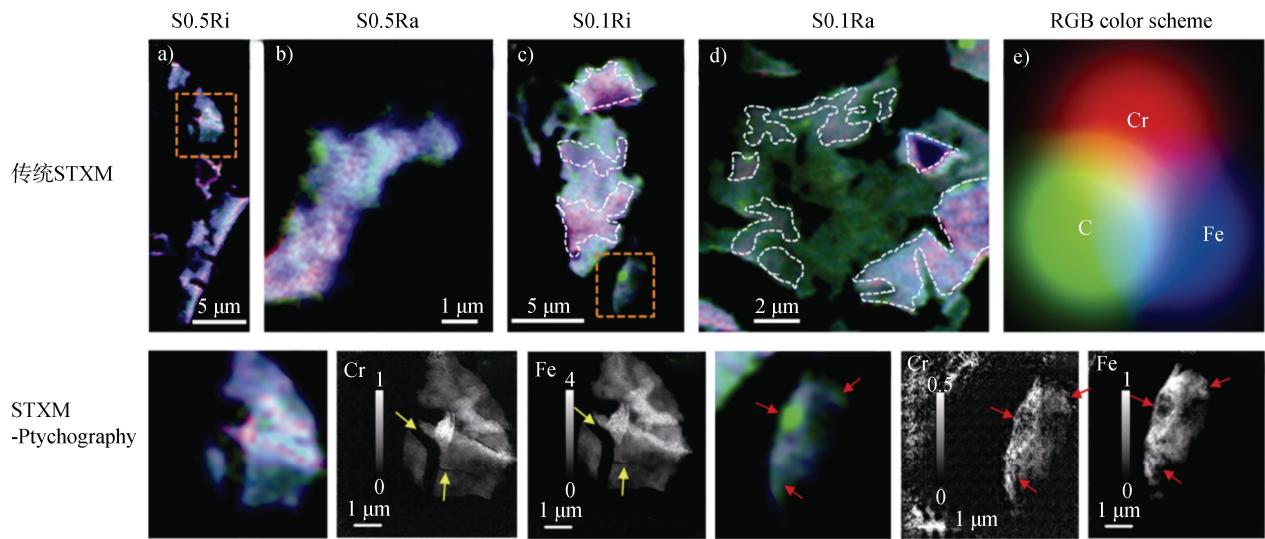
Fig. 4 Elemental range covered by synchrotron radiation techniques (XANES, EXAFS, XRF, FTIR, STXM, and XPS)

Cu、Pb、Zn作为纳米金属颗粒随着工业排放进入土壤且长期存在。μ-XRF分析表明, 施用生物质炭有效抑制Pb在土壤—植物系统中的迁移, 显著降低水稻根系对Pb的吸收^[91]。结合同步辐射XRD和XAES研究发现, 矿区土壤中Pb主要与腐殖质结合, Zn则以伊利石、Zn(OH)₂和腐殖质等复合形态存在; 对于高Zn矿区土壤中, Zn与硅酸盐、水铁矿、类滑石和层状双氢氧化物结合, 显著降低其迁移性和生物可利用性^[92-94]。Shen等^[95]通过μ-XRF和EXAFS探明了稻谷中Zn形态与分布。利用SR-FTIR结合XPS研究发现, Cu单独或与Cd共同作用可引起亚细胞结构和生物大分子组分的显著变化^[96]。此外, 针对TiO₂、Ag-NP和HgS等土壤中的纳米金属颗粒物, 可结合μ-XRF与μ-XAFS探究金属纳米颗粒在土壤中的分布、环境行为及其生物效应, 进而

了解环境纳米金属组学, 或不同金属纳米颗粒的来源以及形成机理, 从而对土壤中金属纳米颗粒的风险评价和污染治理提供基础^[97-99]。

Se作为土壤中营养元素和污染元素受到广泛关注, 其化学形态决定了土壤中硒的生物有效性和迁移能力。结合μ-XANES与μ-XRF研究表明, 尾矿区土壤中Se主要以Se(IV)形式存在, 且主要赋存于氧化铁中^[100], 进一步通过EXAFS分析显示, Se(IV)在中、低pH环境下在针铁矿上的吸附形成双齿内圈表面络合物, 且与共存的锶形成三元络合物^[101]。然而, 上述技术尚难以区分非晶态与晶态铁氧化物吸附的Se, 可结合化学提取等方法获得更准确的赋存信息。

土壤中Hg的迁移转化是其生物地球化学循环的重要环节。运用μ-XAFS和μ-XRF研究表明, 土



注: a)~d) 为在 Fe/C 摩尔比为 0.5 和 0.1 时 DOM-Ri 和 DOM-Ra 与 Fe、Cr 共沉淀的扫描透射 X 射线显微 (STXM) 成像 RGB 图, 分别命名为 S0.5Ri、S0.5Ra、S0.1Ri 和 S0.1Ra; f)、i) 为 S0.5Ri 和 S0.1Ri RGB 图中选定区域 (橙色虚线) 的放大视图; g)、h)、j)、k) 为基于叠层相干衍射成像 (Ptychography) 的铬 (Cr) 和铁 (Fe) 在 L 边选定区域 (橙色虚线) 的元素分布。e) 为采用 RGB 配色方案表示不同颜色 (红色: Cr; 绿色: C; 蓝色: Fe) 的叠加; 当两种或三种颜色混合时代表元素之间的关联性; Cr、C、Fe 的相对浓度分别与红、绿、蓝颜色强度呈正相关。Note: a)~d) are RGB maps of the coprecipitates formed at the Fe/C molar ratios of 0.5 and 0.1 in the presence of DOM_Ri or DOM_Ra based on conventional STXM, named S0.5Ri, S0.5Ra, S0.1Ri, and S0.1Ra, respectively; f) and i) are zoomed-in view of selected regions (orange dashed lines) in the RGB maps of S0.5Ri and S0.1Ri; g), h), j), and k) are elemental distribution maps obtained by the ptychography amplitude images of selected regions (orange dashed lines) at the Cr, Fe L-edge; e) is RGB color scheme was used to indicate the superposition of different colors (red, Cr; green, C; blue, Fe); a new color will be generated when two or three colors are mixed, which represents the association of elements; the relative concentrations of Cr, C, and Fe are positively correlated with the color intensity of red, green, and blue, respectively.

图 5 基于传统 STXM 与叠层相干衍射成像 (STXM-ptychography) 的铁 (Fe)、铬 (Cr) 和碳 (C) 共沉淀体中元素分布图^[89]

Fig. 5 Elemental distribution maps of the Fe, Cr, and C coprecipitates based on conventional STXM and STXM-ptychography^[89]

壤中 Hg 的形态主要为黑辰砂、辰砂、高溶解度的氯硫汞矿 ($Hg_3S_2Cl_2$) 以及无定形态汞 (Hg-S/Cl) 复合物等形态存在^[102]。在厌氧且无光照条件下, 低浓度的溶解性有机质 (DOM) 可将 Hg^{2+} 还原为 Hg^0 , 但随 DOM 浓度的升高, 还原形成的 Hg^0 逐渐降低, 土壤 DOM 与 Hg 的相互作用取决于两者比例及土壤氧化还原条件^[103]。结合 XANES 和透射电镜 - 能谱 (TEM-EDX) 探究土壤中 Se-S-Hg 相互作用发现, 土壤中的 Hg 更易与 Se 结合生成稳定的纳米 $HgSe$ ^[104]。后续研究发现, 向水稻土中施用 Se 以及 Se 和生物质炭的组合影响水稻中甲基汞的累积, 且生物质炭中的有机硫化合物在降低甲基汞方面起关键作用^[105]。

Sb ^[106]、 W ^[107]、 Tl ^[108-110]、 Co 、 Ni 等金属元素离子对环境污染修复带来了新的挑战, 其价态、离子类型及介质条件等影响其与共存矿物相互作用的

结合形态, 并决定其生物有效性。通过同步辐射相关技术解析其形态与分布, 可深入研究这些金属元素在土壤-植物系统中的行为。通过 EXAFS 多壳层拟合, 系统解析了氧化锰固定 $Co^{2+}/Ni^{2+}/Fe^{3+}/Al^{3+}$ 等金属离子的局域结构及其定量分布, 揭示了同晶替代数量随金属离子与取代 Mn 配位半径差呈负相关的作用规律, 加深了对氧化锰矿物固定重金属晶体化学本质的理解^[111-112]。并通过构建 EXAFS 壳层拟合新方法, 探明了层状水钠锰矿向隧道钙锰矿转化过程中固定 Co/Ni 的结构形态与释放行为差异^[113]。

结合 XRF、XAFS 和 Nano-SIMS 为揭示有机污染物在土壤体系中的迁移、固定与降解机制提供了新的研究手段。其中, NEXAFS 较红外光谱、XPS 等对官能团结构的“指纹效应”响应更为灵敏, 能够高灵敏表征能量低于 2 000 eV 的轻元素 (如 C、N、

O) 化学形态, 为解析生物质表面含碳、氮等低原子序数元素官能团类型、(键合)结构、轨道杂化等提供更为详细的信息。结合 NEXAFS 与 STXM 可从纳米尺度揭示样品中含碳官能团微区空间分布, 为阐明有机污染物在环境中固存、转化等微观反应机制提供重要支持^[5]。多环芳烃 (PAHs) 是污染土壤中普遍存在的有机污染物。通过 XAFS 与 NanoSIMS 联用原位分析土壤中矿质元素与有机碳结合的空间分布发现, 苯并芘生物有效性与土壤细微矿物 (黏粒与黏土) 结合的有机质比例密切相关, 土壤细微颗粒越多, 苯并芘生物有效性越低^[114]。结合 XRF 成像与二维 FTIR 研究纳米纤维素淋洗剂修复菲 (PHE) 污染土壤表明, 土壤中的金属离子和矿物在菲去除中起重要作用^[115]。Qu 等^[116]通过硫化反应和掺磷生物质炭 (SnZVI@PBC) 修饰纳米零价铁 (nZVI), 以此设计用于有机污染物降解的高效类芬顿催化剂。通过 XANES 光谱拟合发现, SnZVI@PBC 中存在 Fe^0 、 FeS 和 FePO_4 , Fe^0 主要存在于核心结构中, 而混合壳层主要由 FeS 和 FePO_4 组成。此外, Cui 等^[117]利用 EXAFS 在原位反应池近工况 (Operando) 条件下探究了生物质炭掺杂单原子锰的 Mn-N_4 分子结构及其在光催化降解有机污染物的化学机制, 为工况同步辐射技术在土壤化学中的应用提供了借鉴。综上, 基于同步辐射的光谱与成像技术能够在分子与纳米尺度上揭示有机污染物与矿物、有机质及修复材料间的复杂界面化学过程, 为污染土壤中有机物的固存机理、迁移路径及降解反应提供了可视化证据和理论支撑。

借助同步辐射技术可获得准确的(类)金属原子成键的性质, 并确定其与土壤相互作用的机制, 为从赋存形态以及空间分布着手开展重金属污染控制及修复提供了更为丰富和准确的信息。但有机污染物在土壤中的浓度通常难以达到 XAFS、XRF 等光谱检测要求, 基于同步辐射对土壤有机污染物研究的应用相对较少, 目前多集中于矿物模拟体系和制备污染修复材料的应用。此外, 通过同步辐射技术与同位素技术联用能够更加直观地表征金属元素以及有机污染物的空间分布与迁移转化特征。

3 研究展望

高分辨同步辐射技术的发展及其与人工智能的

结合: 随着第四代同步辐射光源的发展, 高分辨同步辐射技术能够在微尺度上原位表征非均相土壤等复杂环境中的元素形态变化, 并有望实现工况条件下土壤化学过程的实时研究。第四代高亮度同步辐射光源将推动微观动态过程与真实环境下的分析, 以期改善同步辐射技术对轻元素检测不灵敏与土壤元素浓度低等问题, 也为实现工况同步辐射应用于土壤化学研究提供支撑。与此同时, 需要积极推动人工智能与同步辐射技术的深度结合, 其不仅在大规模数据处理和装置运行优化方面具有潜力, 更在土壤组分光谱智能快速解析以及多模态数据融合等方面展现出独特优势, 为土壤界面反应机制与多元元素循环及其耦合过程探究提供有力支撑。

同步辐射技术等多技术的联用: 单一同步辐射技术因本身的局限性限制了其在复杂土壤化学过程研究中的应用, 多种同步辐射技术及其与其他技术联用为其在土壤化学领域的应用提供了更广阔前景。同步辐射相关技术在轻元素形态解析、同位素区分和空间分辨率等方面存在固有不足, 这需要同步辐射相关技术间以及同步辐射技术与核磁共振、质谱及高分辨显微等其他技术联用, 以深入揭示高异质性土壤中多组分互作、同位素分馏及分子尺度元素微观分布等化学过程, 在分子—界面—环境多个维度形成互补优势。多技术联用不仅能够弥补单一方法在信息覆盖上的不足, 还将显著提升对复杂土壤化学过程的整体解析深度与准确性。

同步辐射技术将在关键土壤化学过程研究中发挥越来越重要的作用, 支撑健康土壤培育, 保障土壤生态服务功能。深入认识养分元素及有机碳与土壤界面化学过程, 有助于消除土壤关键障碍因子, 提高土壤固碳减排潜力, 提升土壤生产力与环境生态质量。针对土壤抗生素、微塑料和全氟/多氟烷基化合物等新污染物质, 同步辐射技术可为其土壤环境行为识别、污染防控及风险预警提供有力的技术手段。

参考文献 (References)

- [1] Li F B, Xu R K, Tan W F, et al. The frontier and perspectives of soil chemistry in the new era[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2020, 57 (5): 1088—1104. [李芳柏, 徐仁扣, 谭文峰, 等. 新时代土壤化学前沿进展与展望[J]. 土壤学报, 2020, 57 (5): 1088—1104.]
- [2] Xu J M, Jiang X, Liu F, et al. Soil chemistry science in

- China and its perspective[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2008, 45 (5): 817—829. [徐建明, 蒋新, 刘凡, 等. 中国土壤化学的研究与展望[J]. 土壤学报, 2008, 45 (5): 817—829.]
- [3] Altamirano-Olivares L U , Serrano-Mora L E , Hernández-Lee J R , et al. Synchrotron radiation techniques for soil analysis: A review of basics and methods[J]. *Agro Productividad*, 2025, DOI: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.99176>.
- [4] Yang J J , Wang Y H , Wang J , et al. Microscale soil chemistry of heavy metals : Research process and perspective[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2020, 57 (3): 530—539. [杨建军, 王艺皓, Wang Jian, 等. 微尺度重金属土壤化学研究进展与展望[J]. 土壤学报, 2020, 57 (3): 530—539.]
- [5] Luo L , Sun H , Gai C , et al. Application of synchrotron radiation-based spectroscopic techniques in pollution control and utilization of organic solid waste[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2021, 15 (12): 3830—3843. [罗磊, 孙浩, 盖超, 等. 同步辐射光谱技术在有机固废污染控制与资源化研究中的应用[J]. 环境工程学报, 2021, 15 (12): 3830—3843.]
- [6] Huang Y Y , Zhong X Y . Progress of synchrotron radiation X-ray fluorescence spectrometry in China and overseas[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2022, 42 (2): 333—340. [黄宇营, 钟信宇. 同步辐射 X 射线荧光光谱国内外研究进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2022, 42 (2): 333—340.]
- [7] Hayes K F , Roe A L , Brown G E Jr , et al. *In situ* X-ray absorption study of surface complexes : Selenium oxyanions on agr-FeOOH[J]. *Science*, 1987, 238(4828): 783—786.
- [8] Fendorf S E , Sparks D L , Lamble G M , et al. Applications of X-ray absorption fine structure spectroscopy to soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1994, 58 (6): 1583—1595.
- [9] Lu L L , Liao X C , Labavitch J , et al. Speciation and localization of Zn in the hyperaccumulator *Sedum alfredii* by extended X-ray absorption fine structure and micro-X-ray fluorescence[J]. *Plant Physiology and Biochemistry*, 2014, 84: 224—232.
- [10] Gardea-Torresdey J L , Peralta-Videa J R , de la Rosa G , et al. Phytoremediation of heavy metals and study of the metal coordination by X-ray absorption spectroscopy[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2005, 249 (17/18): 1797—1810.
- [11] Xiong J , Koopal L K , Tan W F , et al. Lead binding to soil fulvic and humic acids: *NICA*-Donnan modeling and XAFS spectroscopy[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47 (20): 11634—11642.
- [12] Yin H , Tan W F , Zheng L R , et al. Characterization of Ni-rich hexagonal birnessite and its geochemical effects on aqueous $\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ and As (III) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 93: 47—62.
- [13] 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[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69 (16): 4007—4034.
- [14] Kopittke P M , Wang P , Lombi E , et al. Synchrotron-based X-ray approaches for examining toxic trace metal (loid)s in soil-plant systems[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2017, 46 (6): 1175—1189.
- [15] Wang J , Li J H . Scanning transmission X-ray microscopy at the Canadian light source: Progress and selected applications in geosciences[J]. *Atomic Spectroscopy*, 2022, 43 (1): 84—98.
- [16] Li J H , Li Q L , Zhao L , et al. Rapid screening of Zr-containing particles from Chang'e-5 lunar soil samples for isotope geochronology: Technical roadmap for future study[J]. *Geoscience Frontiers*, 2022, 13 (3): 101367.
- [17] Xu Y N , Mei B B , Xu Q C , et al. In situ/operando synchrotron radiation analytical techniques for CO_2/CO reduction reaction: From atomic scales to mesoscales[J]. *Angewandte Chemie: International Edition*, 2024, 63 (25): e202404213.
- [18] Prietzel J , Thieme J , Eusterhues K , et al. Iron speciation in soils and soil aggregates by synchrotron-based X-ray microspectroscopy (XANES, μ -XANES) [J]. *European Journal of Soil Science*, 2007, 58 (5): 1027—1041.
- [19] Wang C , Ying C Y , Wang W T , et al. Sunlight-driven transformation of ferrihydrite *via* ligand-to-metal charge transfer: The critical factors and arsenic repartitioning[J]. *Environmental Science & Technology*, 2025, 59 (13): 6567—6578.
- [20] Wang X M , Hu Y F , Tang Y D , et al. Phosphate and phytate adsorption and precipitation on ferrihydrite surfaces[J]. *Environmental Science: Nano*, 2017, 4(11): 2193—2204.
- [21] Wang X M , Li W , Harrington R , et al. Effect of ferrihydrite crystallite size on phosphate adsorption reactivity[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47 (18): 10322—10331.
- [22] Namayandeh A , Zhang W , Watson S K , et al. Goethite and hematite nucleation and growth from ferrihydrite: Effects of oxyanion surface complexes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58 (13): 5952—5962.
- [23] Yu C X , Luong N T , Hefni M E , et al. Storage and distribution of organic carbon and nutrients in acidic soils developed on sulfidic sediments: The roles of reactive iron and macropores[J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58 (21): 9200—9212.
- [24] Liang X R , Post J E , Lanson B , et al. Coupled

- morphological and structural evolution of δ -MnO₂ to α -MnO₂ through multistage oriented assembly processes: The role of Mn (iii) [J]. *Environmental Science: Nano*, 2020, 7 (1): 238—249.
- [25] Zhao H Y, Zhu M Q, Li W, et al. Redox reactions between Mn(II) and hexagonal birnessite change its layer symmetry[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50 (4): 1750—1758.
- [26] Ginder-Vogel M, Landrot G, Fischel J S, et al. Quantification of rapid environmental redox processes with quick-scanning X-ray absorption spectroscopy (Q-XAS) [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2009, 106 (38): 16124—16128.
- [27] Landrot G, Ginder-Vogel M, Sparks D L. Kinetics of chromium(III) oxidation by manganese(IV) oxides using quick scanning X-ray absorption fine structure spectroscopy (Q-XAFS) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44 (1): 143—149.
- [28] Lan S, Ying H, Wang X M, et al. Efficient catalytic As (III) oxidation on the surface of ferrihydrite in the presence of aqueous Mn (II) [J]. *Water Research*, 2018, 128: 92—101.
- [29] Lan S, Wang X M, Xiang Q J, et al. Mechanisms of Mn (II) catalytic oxidation on ferrihydrite surfaces and the formation of manganese(oxyhydr)oxides[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 211: 79—96.
- [30] Ma D, Wu J, Yang P, et al. Coupled manganese redox cycling and organic carbon degradation on mineral surfaces[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54 (14): 8801—8810.
- [31] Zahoransky T, Wegorzewski A V, Huang W, et al. X-ray absorption spectroscopy study of Mn reference compounds for Mn speciation in terrestrial surface environments[J]. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 2023, 108 (5): 847—864.
- [32] Zhang Z D, Zhao M S, Zhang L N, et al. Application of synchrotron radiation X-ray diffraction spectroscopy in the study of clay minerals in zonal forest soils[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021, 41 (2): 529—534. [张志丹, 赵曼爽, 张丽娜, 等. 同步辐射 X 射线衍射光谱在地带性土壤粘粒矿物研究中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41 (2): 529—534.]
- [33] Mo X X, Siebecker M G, Gou W X, et al. EXAFS investigation of Ni (II) sorption at the palygorskite-solution interface: New insights into surface-induced precipitation phenomena[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2021, 314: 85—107.
- [34] Xiao J, Wen Y L, Yu G H, et al. Strategy for microscale characterization of soil mineral-organic associations by synchrotron-radiation-based FTIR technology[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2018, 82 (6): 1583—1591.
- [35] Lv J T, Huang Z Q, Luo L, et al. Advances in molecular and microscale characterization of soil organic matter: Current limitations and future prospects[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56 (18): 12793—12810.
- [36] Kleber M, Eusterhues K, Keilweitz M, et al. Chapter One-Mineral-organic associations : Formation , properties , and relevance in soil environments[M]// *Advances in Agronomy*. Academic Press, 2015, 130: 1—140.
- [37] Chen C M, Dynes J J, Wang J, et al. Soft X-ray spectromicroscopy study of mineral-organic matter associations in pasture soil clay fractions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48 (12): 6678—6686.
- [38] Rowley M C, Nico P S, Bone S E, et al. Association between soil organic carbon and calcium in acidic grassland soils from Point Reyes National Seashore, CA[J]. *Biogeochemistry*, 2023, 165 (1): 91—111.
- [39] Varga T, Kukkadapu R K, Kovarik L, et al. The role of Ca-bridged organic matter in an alkaline soil, as revealed by multimodal chemical imaging[J]. *Geoderma*, 2025, 456: 117256.
- [40] Barber A, Mirzaei Y, Brandes J, et al. Redox conditions influence the chemical composition of iron-associated organic carbon in boreal lake sediments : A synchrotron-based NEXAFS study[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2024, 382: 51—60.
- [41] Fang Y Y, Tavakkoli E, Weng Z, et al. Disentangling carbon stabilization in a Calcisol subsoil amended with iron oxyhydroxides: A dual-¹³C isotope approach[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2022, 170: 108711.
- [42] Xiao J, Wen Y L, Dou S, et al. A new strategy for assessing the binding microenvironments in intact soil microaggregates[J]. *Soil and Tillage Research*, 2019, 189: 123—130.
- [43] Cheng S Y, Li H, Mei H L, et al. Effects of earthworms and organic materials on soil structure in tea plantation[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2021, 58 (1): 259—268. [程思远, 李欢, 梅慧玲, 等. 接种蚯蚓与添加有机物料对茶园土壤结构的影响[J]. 土壤学报, 2021, 58 (1): 259—268.]
- [44] Hondroudakis L, Kopittke P M, Dalal R C, et al. The influence of land use and management on the behaviour and persistence of soil organic carbon in a subtropical Ferralsol[J]. *Soil*, 2024, 10 (2): 451—465.
- [45] Weng Z H, Kopittke P M, Schweizer S, et al. Shining a light on how soil organic carbon behaves at fine scales under long-term elevated CO₂: An 8 year free-air carbon dioxide enrichment study[J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58 (20): 8724—8735.

- [46] Kang J, Qu C C, Chen W L, et al. Organo-organic interactions dominantly drive soil organic carbon accrual[J]. *Global Change Biology*, 2024, 30(1): e17147.
- [47] Pucetaite M, Persson P, Parker J, et al. Visualization of soil aggregate structures provides insights into their formation mechanisms induced by litter inputs[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2025, 202: 109686.
- [48] Hernandez-Soriano M C, Dalal R C, Warren F J, et al. Soil organic carbon stabilization: Mapping carbon speciation from intact microaggregates[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52 (21): 12275—12284.
- [49] Wu C F, Yu X L, Lu S G. Synchrotron-based X-ray tomographic microscopy reveals morphology and spatial structure of intra-aggregate pores in red soils[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2020, 57 (6): 1422—1429. [吴呈锋, 於修龄, 卢升高. 运用同步辐射显微CT揭示红壤团聚体内孔隙形态与空间分布[J]. 土壤学报, 2020, 57 (6): 1422—1429.]
- [50] Peth S, Horn R, Beckmann F, et al. Three-dimensional quantification of intra-aggregate pore-space features using synchrotron-radiation-based microtomography[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2008, 72 (4): 897—907.
- [51] Zhou H, Peng X H, Zhang Z B, et al. Characterization of aggregate microstructure of paddy soils cultivated for different years with synchrotron based micro-CT[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2011, 27 (12): 343—347. [周虎, 彭新华, 张中彬, 等. 基于同步辐射微CT研究不同利用年限水稻土团聚体微结构特征[J]. 农业工程学报, 2011, 27 (12): 343—347.]
- [52] Hou L, Gao W, Bom F D, et al. Use of X-ray tomography for examining root architecture in soils[J]. *Geoderma*, 2022, 405: 115405.
- [53] Gao Y, Liang A Z, Fan R Q, et al. Quantifying influence of tillage practices on soil aggregate microstructure using synchrotron-based micro-computed tomography[J]. *Soil Use and Management*, 2022, 38 (1): 850—860.
- [54] Zhang W J, Munkholm L J, Liu X, et al. Soil aggregate microstructure and microbial community structure mediate soil organic carbon accumulation: Evidence from one-year field experiment[J]. *Geoderma*, 2023, 430: 116324.
- [55] Huang D Y, Lowe D J, Churchman G J, et al. Characterizing porous microaggregates and soil organic matter sequestered in allophanic paleosols on Holocene tephras using synchrotron-based X-ray microscopy and spectroscopy[J]. *Scientific Reports*, 2021, 11: 21310.
- [56] Munira S, Dynes J J, Islam M, et al. Relative proportions of organic carbon functional groups in biochars as influenced by spectral data collection and processing[J]. *Chemosphere*, 2021, 283: 131023.
- [57] Zhang H L, Ma T, Wang L L, et al. Distinct biophysical and chemical mechanisms governing sucrose mineralization and soil organic carbon priming in biochar amended soils: Evidence from 10 years of field studies[J]. *Biochar*, 2024, 6 (1): 52.
- [58] Ge R X, Wang Y, Li Z Z, et al. Selective electrooxidation of biomass-derived alcohols to aldehydes in a neutral medium: Promoted water dissociation over a nickel-oxide-supported ruthenium single-atom catalyst[J]. *Angewandte Chemie: International Edition*, 2022, 61 (19): e202200211.
- [59] Hesterberg D, Zhou W, Hutchison K J, et al. XAFS study of adsorbed and mineral forms of phosphate[J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 1999, 6 (3): 636—638.
- [60] Gu C H, Dam T, Hart S C, et al. Quantifying uncertainties in sequential chemical extraction of soil phosphorus using XANES spectroscopy[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54 (4): 2257—2267.
- [61] Zhao W T, Gu C H, Zhu M Q, et al. Chemical speciation of phosphorus in farmland soils and soil aggregates around mining areas[J]. *Geoderma*, 2023, 433: 116465.
- [62] Moens C, Lombi E, Howard D L, et al. Mapping phosphorus availability in soil at a large scale and high resolution using novel diffusive gradients in thin films designed for X-ray fluorescence microscopy[J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58 (1): 440—448.
- [63] van der Bom F J T, Lösel P D, Kingston A M, et al. Synchrotron-based 3D X-ray computed tomography reveals root system architecture: Plastic responses to phosphorus placement[J]. *Geoderma*, 2025, 457: 117299.
- [64] Liu J, Yang J J. Molecular speciation of phosphorus in agricultural soils: Advances over the last 30 years[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2021, 58 (3): 558—567. [刘瑾, 杨建军. 近三十年农田土壤磷分子形态的研究进展[J]. 土壤学报, 2021, 58 (3): 558—567.]
- [65] Li F Y, Liang X Q, Zhang H F, et al. The influence of no-till coupled with straw return on soil phosphorus speciation in a two-year rice-fallow practice[J]. *Soil & Tillage Research*, 2019, 195: 104389.
- [66] Li W, Joshi S R, Hou G J, et al. Characterizing phosphorus speciation of Chesapeake Bay sediments using chemical extraction, ^{31}P NMR, and X-ray absorption fine structure spectroscopy[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49 (1): 203—211.
- [67] Vairavamurthy A, Wang S. Organic nitrogen in geomacromolecules: Insights on speciation and transformation with K-edge XANES spectroscopy[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36 (14): 3050—3056.
- [68] Leinweber P, Kruse J, Walley F L, et al. Nitrogen K-edge

- XANES - An overview of reference compounds used to identify unknown organic nitrogen in environmental samples[J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2007, 14 (6): 500—511.
- [69] Wang N, Wang S, Wang Q H, et al. Effects of long-term fertilization on organic carbon functional groups in black soil as revealed by synchrotron radiation soft X-ray near-edge absorption spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32 (10): 2853—2857. [王楠, 王帅, 王青贺, 等. 同步辐射软 X 射线近边吸收谱方法研究长期施肥对黑土有机碳官能团的影响[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32 (10): 2853—2857.]
- [70] Zhuang S Y, Wang M K, Hu Z Y. N K-edge XANES analysis of soil organic N from high mountain forests [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2007, 44 (2): 368—372. [庄舜尧, 王明光, 胡正义. 高山森林土壤中有机氮的 N K-edge XANES 分析[J]. 土壤学报, 2007, 44 (2): 368—372.]
- [71] Gillespie A W, Walley F L, Farrell R E, et al. Profiling rhizosphere chemistry : Evidence from carbon and nitrogen K-edge XANES and pyrolysis-FIMS[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2009, 73 (6): 2002—2012.
- [72] Schmidt E J, Zanoni G, Bumguardner A, et al. Soil chemical extractions can alter potassium coordination in agricultural soils: A combined wet chemical and X-ray absorption spectroscopic approach[J]. *Geoderma*, 2022, 422: 115914.
- [73] Richardson J A, Kim H, Kas J J, et al. X-ray absorption spectroscopy and theoretical investigations of the effect of extended ligands in potassium organic matter interaction[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2024, 160 (4): 044114.
- [74] Wang X M, Gu C H, Feng X H, et al. Sulfate local coordination environment in schwertmannite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49 (17): 10440—10448.
- [75] Liu L J, Cui M Q, Zhao J, et al. Sulfur speciation in soil under long-term fertilization by XANES[J]. *Nuclear Techniques*, 2010, 33 (1): 5—9. [刘利娟, 崔明启, 赵佳, 等. 同步辐射中能 X 射线近边吸收谱方法研究不同施肥制度对土壤中硫形态的影响[J]. 核技术, 2010, 33 (1): 5—9.]
- [76] Xu C, Wang S, Chen Z, et al. Sulphur speciation and availability in long-term fertilized soil: Evidence from chemical fractionation and SK-edge XANES spectroscopy[J]. *European Journal of Soil Science*, 2016, 67 (5): 666—675.
- [77] Barnard M, McKenna B A, Dalal R C, et al. Sulfur's long game: 145 years of soil sulfur speciation in the world's oldest agricultural experiments[J]. *Global Change Biology*, 2025, 31 (3): e70136.
- [78] Qureshi M, Nowak S H, Vogt L I, et al. Sulfur K β X-ray emission spectroscopy: Comparison with sulfur K-edge X-ray absorption spectroscopy for speciation of organosulfur compounds[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, 23 (8): 4500—4508.
- [79] Prietzel J, Klysubun W, Hurtarte L C C. The fate of calcium in temperate forest soils: A Ca K-edge XANES study[J]. *Biogeochemistry*, 2021, 152 (2): 195—222.
- [80] Saenthal A, Sjöstedt C, Prakongkep N, et al. Fate of silicon in tropical agricultural soil clays using XANES spectroscopy[J]. *Applied Clay Science*, 2023, 245: 107145.
- [81] Jiao Y, Bai Z H, Li X. Accelerator physics and technology of the fourth generation synchrotron radiation light source[J]. *Physics*, 2024, 53 (2): 71—79. [焦毅, 白正贺, 李晓. 第四代同步辐射光源加速器物理与技术[J]. 物理, 2024, 53 (2): 71—79.]
- [82] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51 (7): 844—851.
- [83] Gu Y, Wang P, Zhang S, et al. Chemical speciation and distribution of cadmium in rice grain and implications for bioavailability to humans[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54 (19): 12072—12080.
- [84] Matzen S L, Lobo G P, Fakra S C, et al. Arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata* shows reduced biomass in soils with high arsenic and low nutrient availability, leading to increased arsenic leaching from soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 818: 151803.
- [85] Moore K L, Chen Y, van de Meene A M L, et al. Combined NanoSIMS and synchrotron X-ray fluorescence reveal distinct cellular and subcellular distribution patterns of trace elements in rice tissues[J]. *New Phytologist*, 2014, 201 (1): 104—115.
- [86] Zhong S X, Fang L P, Li X M, et al. Roles of chloride and sulfate ions in controlling cadmium transport in a soil-rice system as evidenced by the Cd isotope fingerprint[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57 (46): 17920—17929.
- [87] Yan X R, Zhu M Q, Li W, et al. Cadmium isotope fractionation during adsorption and substitution with iron (oxyhydr) oxides[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55 (17): 11601—11611.
- [88] Li D N, Li G H, He Y N, et al. Key Cr species controlling Cr stability in contaminated soils before and chemical stabilization at a remediation engineering site[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424: 127532.
- [89] Xia X, Wang J, Hu Y F, et al. Molecular insights into roles of dissolved organic matter in Cr (III) immobilization by coprecipitation with Fe(III) probed by STXM-ptychography and XANES spectroscopy[J].

- Environmental Science & Technology, 2022, 56 (4): 2432—2442.
- [90] Zandi P M, Xia X, Yang J J, et al. Speciation and distribution of chromium (III) in rice root tip and mature zone: The significant impact of root exudation and iron plaque on chromium bioavailability[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 448: 130992.
- [91] Zhang J M, Li J H, Lin Q H, et al. Impact of coconut-fiber biochar on lead translocation, accumulation, and detoxification mechanisms in a soil–rice system under elevated lead stress[J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 469: 133903.
- [92] Antoniadis V, Thalassinos G, Levizou E, et al. Hazardous enrichment of toxic elements in soils and olives in the urban zone of Lavrio, Greece, a legacy, millennia-old silver/lead mining area and related health risk assessment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 434: 128906.
- [93] Lopes G, Li W, Siebecker M G, et al. Combining zinc desorption with EXAFS speciation analysis to understand Zn mobility in mining and smelting affected soils in Minas Gerais, Brazil[J]. Science of the Total Environment, 2021, 754: 142450.
- [94] Li Y, Ou L, Huang K, et al. Adsorption and vertical migration characteristics of zinc in soil from abandoned rare earth mine using synchrotron radiation-based technique[J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2025, 55 (1): 233—244. [李洋, 欧丽, 黄琨, 等. 基于同步辐射技术研究锌在废弃稀土矿区土壤中的吸附及垂向迁移特征[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2025, 55 (1): 233—244.]
- [95] Shen Y T, Wiita E, Nghiem A A, et al. Zinc localization and speciation in rice grain under variable soil zinc deficiency[J]. Plant and Soil, 2023, 491 (1): 605—626.
- [96] Dučić T, Milenković I, Mutavdžić D, et al. Estimation of carbon dots amelioration of copper toxicity in maize studied by synchrotron radiation-FTIR[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2021, 204: 111828.
- [97] Shi X Q, Li H, Bai X, et al. Review of studies on the environmental nanometallomics using synchrotron radiation techniques [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2019, 14 (2): 1—11. [史雪倩, 李红, 白旭, 等. 同步辐射技术在环境纳米金属组学研究中的应用[J]. 生态毒理学报, 2019, 14 (2): 1—11.]
- [98] Pradas del Real A E, Castillo-Michel H, Kaegi R, et al. Fate of Ag-NPs in sewage sludge after application on agricultural soils[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50 (4): 1759—1768.
- [99] Wang P, Menzies N W, Dennis P G, et al. Silver nanoparticles entering soils via the wastewater-sludge-soil pathway pose low risk to plants but elevated Cl concentrations increase Ag bioavailability[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50 (15): 8274—8281.
- [100] Qin H B, Takeichi Y, Nitani H, et al. Tellurium distribution and speciation in contaminated soils from abandoned mine tailings: Comparison with selenium[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51 (11): 6027—6035.
- [101] Nie Z, Finck N, Heberling F, et al. Adsorption of selenium and strontium on goethite: EXAFS study and surface complexation modeling of the ternary systems[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51 (7): 3751—3758.
- [102] Terzano R, Santoro A, Spagnuolo M, et al. Solving mercury (Hg) speciation in soil samples by synchrotron X-ray microspectroscopic techniques[J]. Environmental Pollution, 2010, 158 (8): 2702—2709.
- [103] Gu B H, Bian Y R, Miller C L, et al. Mercury reduction and complexation by natural organic matter in anoxic environments[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2011, 108 (4): 1479—1483.
- [104] Wang Y J, Dang F, Zhao J T, et al. Selenium inhibits sulfate-mediated methylmercury production in rice paddy soil[J]. Environmental Pollution, 2016, 213: 232—239.
- [105] Wang Y J, Dang F, Zheng X M, et al. Biochar amendment to further reduce methylmercury accumulation in rice grown in selenium-amended paddy soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 365: 590—596.
- [106] Wu T L, Cui P X, Huang M Y, et al. Oxidative dissolution of Sb₂O₃ mediated by surface Mn redox cycling in oxic aquatic systems[J]. Water Research, 2022, 217: 118403.
- [107] Lu L, Lei M, Zhou Y Y, et al. *In vitro* tungsten bioaccessibility in Chinese residential soils: Implications for human health risk assessments and soil screening level derivation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 477: 135368.
- [108] Voegelin A, Pfenninger N, Petrikis J, et al. Thallium speciation and extractability in a thallium- and arsenic-rich soil developed from mineralized carbonate rock[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49 (9): 5390—5398.
- [109] Wick S, Baeyens B, Marques Fernandes M, et al. Thallium sorption and speciation in soils: Role of micaceous clay minerals and manganese oxides[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2020, 288: 83—100.
- [110] Corzo-Remigio A, Harris H H, Kidman C J, et al. Mechanisms of uptake and translocation of thallium in *Brassica* vegetables : An X-ray fluorescence microspectroscopic investigation[J]. Environmental Science & Technology, 2024, 58 (5): 2373—2383.
- [111] Yin H, Liu F, Feng X H, et al. Effects of Fe doping on the structures and properties of hexagonal birnessites—Comparison with Co and Ni doping[J]. Geochimica et

- Cosmochimica Acta, 2013, 117: 1—15.
- [112] Yin H, Kwon K D, Lee J Y, et al. Distinct effects of Al^{3+} doping on the structure and properties of hexagonal turbostratic birnessite: A comparison with Fe^{3+} doping[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2017, 208: 268—284.
- [113] Wu Z K, Peacock C L, Lanson B, et al. Transformation of co-containing birnessite to todorokite: Effect of co on the transformation and implications for co mobility[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2019, 246: 21—40.
- [114] Xiao J, Duan L C. Investigation of organic-mineral associations using NanoSIMS and synchrotron based spectroscopy and the implications in organic contaminants bioavailability in soils[C]. University of Newcastle, 2016: 35, 123.[肖健, 段璐淳. 利用二次纳米离子质谱 (NanoSIMS) 和同步辐射技术原位研究土壤有机-无机复合体及其在疏水性有机污染物生物有效性研究中的应用[C]. 纽卡斯尔大学 (澳大利亚), 2016: 35, 123.]
- [115] Yin J N, Huang G H, An C J, et al. Exploration of nanocellulose washing agent for the green remediation of phenanthrene-contaminated soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 403: 123861.
- [116] Qu J H, Li Z R, Bi F X, et al. A multiple Kirkendall strategy for converting nanosized zero-valent iron to highly active Fenton-like catalyst for organics degradation[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2023, 120 (39): e2304552120.
- [117] Cui P X, Liu C, Su X Z, et al. Atomically dispersed manganese on biochar derived from a hyperaccumulator for photocatalysis in organic pollution remediation[J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56 (12): 8034—8042.

(责任编辑: 陈荣府)