



矿物际概论及其环境效应研究进展

冯孟熙^{1,2,3}, 张铭⁴, 蔡鹏⁴, 李心男^{1,2}, 朱永官^{1,2}, 肖可青^{1,2*}

1. 中国科学院生态环境研究中心, 区域与城市生态安全全国重点实验室, 北京 100085

2. 中国科学院大学, 北京 100049

3. 华中农业大学资源与环境学院, 农业农村部长江中下游耕地保育重点实验室, 武汉 430070

4. 华中农业大学农业微生物资源发掘与利用全国重点实验室/资源与环境学院, 武汉 430070

* 通讯作者, E-mail: kqxiao@rcees.ac.cn

收稿日期: 2024-04-03; 收修稿日期: 2025-01-14; 接受日期: 2025-01-24; 网络版发表日期: 2025-03-19

中国科学院青年交叉团队项目和国家自然科学基金青年科学基金项目(42407434)资助

摘要 矿物是陆地表层土壤的重要组成部分, 是土壤形成发育和功能发挥的基础. 矿物在土壤生态功能发挥中扮演着重要角色, 这也是土壤学领域长期关注的研究热点之一. 矿物深刻地影响着土壤的理化性质, 进而控制着养分元素及有机/无机污染物的生物地球化学循环过程. 早期提出的“矿物际”概念着重于强调矿物对土壤微生物空间分布和功能表达的影响. 近年来提出的土壤矿物碳泵概念则聚焦于矿物对土壤有机碳的保护作用. 本文梳理了矿物际的发展历程并扩展了该概念体系, 探讨了土壤矿物与微生物、污染物和养分的相互作用, 阐述了矿物对有机碳的固存机制. 最后展望了矿物际的未来研究重点, 以期能够更加深入地厘清矿物际的生物地球化学循环, 助力于实现农业可持续绿色发展和达成“双碳”目标.

关键词 矿物际, 矿物碳泵, 微生物碳泵, 污染物, 养分循环, 矿物施肥

1 引言

土壤是地球的皮肤, 它位于大气圈、水圈、岩石圈和生物圈的核心交汇处(Greiner等, 2017). 土壤及其功能对生态系统提供的各种服务至关重要, 它在粮食生产、气候调节、元素循环、能源供应和生物多样性维持等方面发挥着关键作用(Volchko等, 2013; Büne-mann等, 2018). 土壤有机碳(soil organic carbon, SOC)作为土壤碳库的重要组成部分, 其对全球碳循环具有重大意义(Lal等, 2015). 普遍认为增加SOC储量有助于缓解气候变化, 加速实现“双碳”目标的进程(Smith等,

2008; Sommer和Bossio, 2014).

矿物作为土壤的核心组分, 长期以来被科学界认识到对SOC的循环与周转具有深远的影响(Oades, 1988; Ladd等, 1993; Torn等, 1997). 矿物能够保护SOC使其免受微生物和水解酶的分解. 矿物作为土壤核心组分, 其与土壤微生物、污染物、养分元素和SOC之间存在密切联系. 研究表明, 矿物表面定殖的微生物在其风化过程中发挥关键作用. 并且风化程度更高的同种矿物表面聚集了更多的微生物(Bennett等, 1996). 基于前人研究, Uroz等(2009)提出了矿物际(mineralosphere)的概念. 随着研究的深入, 对于矿物与土壤污

中文引用格式: 冯孟熙, 张铭, 蔡鹏, 李心男, 朱永官, 肖可青. 2025. 矿物际概论及其环境效应研究进展. 中国科学: 地球科学, 55(4): 1079–1098, doi: 10.1360/SSTe-2024-0103

英文引用格式: Feng M, Zhang M, Cai P, Li X, Zhu Y, Xiao K. 2025. Overview of the Mineralosphere and research progress on its environmental effects. Science China Earth Sciences, 68(4): 1045–1063, <https://doi.org/10.1007/s11430-024-1520-1>

染物的相互作用(Vhahangwele和Mugera, 2015; Chen等, 2023; Zhang等, 2023)以及对土壤养分循环的影响(Voortman等, 2003; Yu等, 2013; Yu等, 2023)等研究也有了新的进展。通过在土壤中施用矿物或岩石能够减轻砷、镉等重金属的污染, 同时能够提升土壤地力(Qu等, 2019; Beerling等, 2020)。这对于将来评估与修复土壤污染以及土壤培肥具有重要意义, 尤其对于促进土壤生态系统健康和绿色可持续发展具有重要理论依据和实际应用价值。Xiao等(2023)提出了土壤矿物碳泵(soil mineral carbon pump, MnCP)的概念, 重点强调了土壤矿物在SOC保存中的重要地位。土壤矿物可以通过吸附、闭塞、聚集、聚合和氧化还原反应等过程保护植物或微生物衍生的不稳定有机碳(Xiao等, 2023)。研究发现黏土矿物中, 原生黏土矿物如云母等晶体结构稳定、比表面积(SSA)小、阳离子交换能力(CEC)有限, 对SOC吸附弱; 次生黏土矿物如蒙脱石为2:1型层状结构、SSA大、CEC高, 对污染物和SOC吸附强(Vhahangwele和Mugera, 2015)。金属氧化物如铁氧化物有多种晶型结构, 可吸附阴离子影响养分有效性, 吸附重金属降低其生物可利用性, 与微生物相互作用, 其吸附选择性和对氧化还原环境敏感性与黏土矿物有差异(Zhang等, 2023)。这几种土壤矿物共同影响着土壤生物地球化学过程。综上所述, 理解矿物对土壤生物地球化学循环的影响与机制具有重要的科学价值与现实意义。本文从矿物际概念的引入出发, 将仅围

绕矿物与细菌互作的狭义矿物际扩展到广义的矿物际, 梳理了矿物际与微生物、污染物和养分之间的相互作用, 并重点阐述了矿物对于SOC周转的作用机制(图1)。

2 矿物际概念的起源

土壤的固相部分主要由矿物和有机质构成。对土壤矿物的研究历程可追溯至18世纪, 当时人们开始关注土壤的形成和性质, 并对土壤中的矿物质成分产生了浓厚的兴趣。早期研究主要集中在矿物的鉴定、定量分析及其在土壤形成过程中的作用(Voytekhovsky, 2018)。随着20世纪中期, 仪器分析技术的快速发展, 如X射线衍射和电子显微镜等分析方法的应用, 我们对土壤矿物的结构和组成有了更详细的认识(Clark等, 1990)。这些进展使土壤矿物学研究逐渐融入土壤生态学、环境科学等跨学科领域, 并开始关注土壤矿物与土壤功能、生物地球化学循环之间的关系。进入21世纪, 随着高分辨透射电子显微镜、高分辨扫描电子显微镜和同步辐射X射线等先进技术的广泛应用, 土壤矿物学研究迈入了一个全新的阶段(Ransom等, 1997; Bertsch和Hunter, 2001; Sedigh Rahimabadi等, 2020)。研究重点逐渐转向土壤中矿物形成的微观机制、转化过程及其与土壤生物之间的生物化学相互作用。矿物曾被视为微生物生长的惰性基质(Chan等, 2012)。

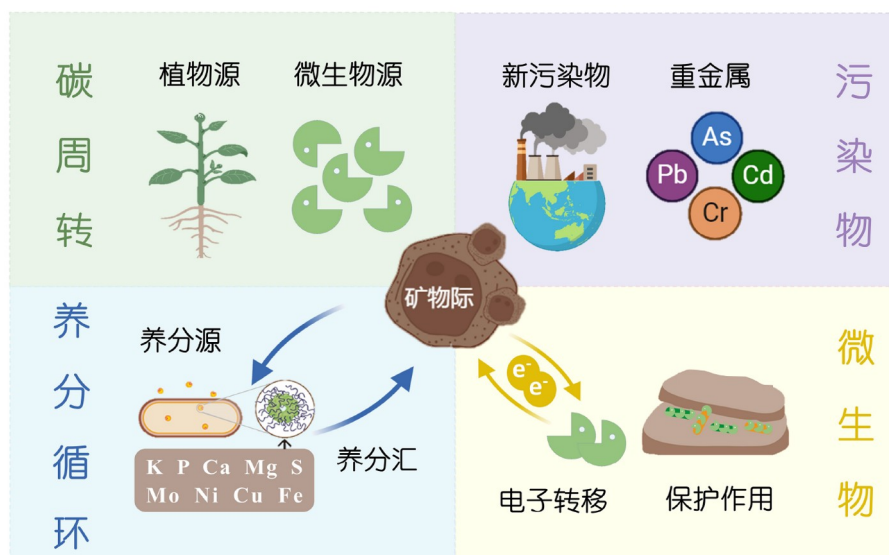


图1 矿物际的环境效应

Certini等(2004)认为岩石风化的碎片并不会改变土壤中的微生物群落。但后来的研究发现, 矿物类型和理化特性在很大程度上控制了矿物表面的微生物分布、土壤养分循环、环境污染物迁移以及SOC的固存(Oades, 1988; Ladd等, 1993)。与此同时, 矿物表面是微生物活动的“热区”(Cao等, 2011; Chan等, 2012), 其生理代谢活跃, 矿物附近的土壤理化性质与生境明显异于其他土体。Uroz等(2012)将这种由矿物和定殖微生物群落组成的生态位定义为“矿物际”, 强调了矿物对于微生物的保护作用、养分供应和能源提供的重要性。狭义的矿物际主要关注矿物风化细菌与矿物之间的相互作用, 侧重于矿物周围的生物过程, 而忽略了矿物际在土壤养分循环、污染物消减以及SOC固持等方面的作用, 也缺乏对生物和非生物过程耦合的综合考量。

植物根际和矿物际在吸收养分元素、生长发育相关以及生态系统功能等方面存在相似之处(图2)(Krishnaraj和Goldstein, 2001; Cao等, 2011; Lux和Rost, 2012; Uroz等, 2015; Wang等, 2019; Urfan等, 2022)。然而, 两者之间也存在着明显的差异。植物根际是由植物生长出的根部组成, 主要功能是吸收土壤中的水分和营养物质, 提供支持和供给营养(Lux和Rost, 2012; Urfan等, 2022)。而矿物际则是指土壤矿物表面与周围环境相互作用的区域, 其主要功能是通过释放元素和形成次生矿物来影响土壤中的元素转化和化学反应过程,

从而影响土壤肥力和植物对营养物质的吸收利用(Uroz等, 2009, 2012, 2015; Dong等, 2022)。此外, 植物根际通常是微观尺度的, 其生长和发育过程相对较短(Hodge等, 2009; Urfan等, 2022)。而矿物际涉及的环境效应需要较长时间才能显现, 其时间跨越尺度更大(Kleber等, 2021; Dong等, 2022; Uroz等, 2022)。这些差异反映了植物根系和矿物际在生态系统中的不同角色和功能。

3 矿物际与微生物

矿物因其丰富的矿质养分元素而被认为是土壤中微生物最活跃的区域之一(Uroz等, 2015)。它们为微生物的生存提供保护、能量和营养(图3), 而微生物通过其代谢活动影响矿物的转化和结构, 参与矿物溶解和元素释放过程, 从而在土壤形成和养分循环中扮演关键角色(Shi等, 2016; Moore等, 2017)。矿物表面存在微生物的“居住”现象(Wierzos等, 2011)。但关于微生物在矿物表面的分布是随机还是确定性的过程, 以及矿物是否对微生物具有选择性等问题尚不清楚。微生物在矿物表面的定殖会受到土壤水分、pH、温度、营养物质和微生物等各种环境因素的影响(Uroz等, 2011; Chan等, 2012)。相应地, 矿物本身的特性也被证明会影响定殖微生物的种类和分布(Wierzos等, 2011; Chan等, 2012)。矿物的影响不仅局限于矿物表面

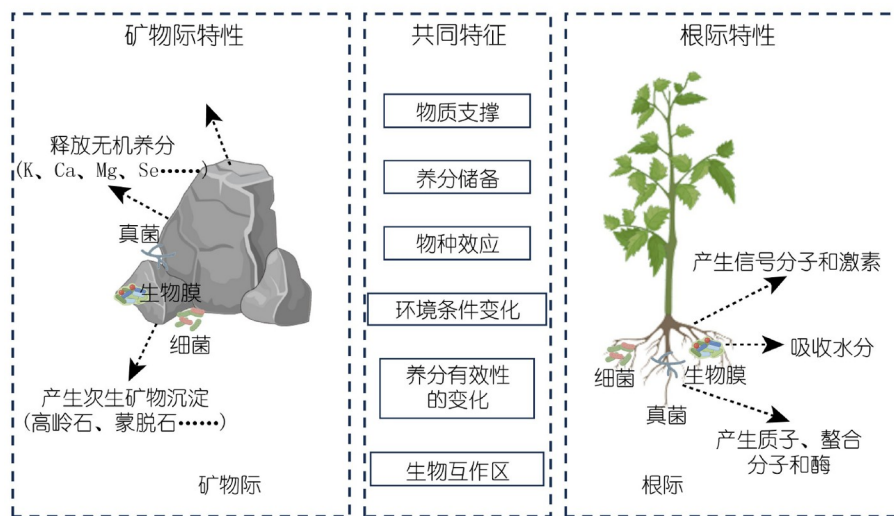


图2 矿物际与根际的异与同

修改自Uroz等(2015), 版权©2024 Elsevier

的微生物, 还会影响矿物际周围环境的微生物(Uroz等, 2015; Dong等, 2022).

3.1 影响微生物分布的因素

土壤矿物类型决定了其理化性质, 其表面结构、元素组成和表面形貌都会对矿物际的微生物群落产生影响. 矿物类型在很大程度上决定了矿物际微生物的分布. 原生矿物(如石英和长石)通常具有较低的表面活性, 不易提供养分, 因此对微生物的吸附和定殖影响较小. 次生矿物(如高岭石)可通过释放的层间阳离子(例如 Na^+ 、 Ca^{2+} 等)形成阳离子桥吸附细菌(Warr等, 2009). 矿物的存在改变了周围土壤的养分组成与含量, 形成了新的生态位, 从而导致矿物优先选择可以直接利用新营养物质的微生物群体(Ahmed和Holmström, 2015). Rogers和Bennett(2004)研究发现, 矿物中有毒元素的释放会影响矿物际微生物的生长. 矿物和微生物之间的电子传递过程被认为是发生在岩石圈和生物圈交界处的重要过程(Kato等, 2010). Byrne等(2015)报道, 在磁铁矿存在的情况下, 异化Fe(III)还原菌株*Geobacter sulfurreducens*和光合Fe(II)氧化菌株*Rhodospseudomonas palustris*表现出更高效的直接电子转移能力. 研究人员也探究了厌氧微生物对不同铁矿物中Fe(III)的还原, 发现富铁黏土矿物可最大程度地提高Cr(VI)的还原速率和还原量(Bishop等, 2019). 赤铁矿的存在会显著促进*Acidovorax* sp. strain BoFeN1驱动硝酸盐还原耦合亚铁氧化过程(Cheng等, 2022). 矿物表面的孔隙和裂缝能够为微生物的生长繁殖提供庇护, 帮助其抵抗外界不利环境的影响(Certini等, 2004; Cary等, 2010; Chan等, 2012). 土壤砂岩的粒级显著影响微生物群落结构, 最小粒级的砂岩表面分布的微生物显著高于其他粒级(Certini等, 2004). 细菌更加倾向于沿着矿物颗粒的切割线和边缘区域优先分布(Barker等, 1998). 微生物分布的选择性主要由几个关键因素决定, 其中之一是各类矿物表面的反应活性. 矿物表面的活性位点常常富含对微生物生长至关重要的养分和元素, 能促进微生物的定殖. 微生物倾向于在反应活性较高的界面上聚集, 因为这样的环境为其提供了更多的附着和繁殖的机会. 微生物通过自身分泌的胞外聚合物(extracellular polymeric substance, EPS)与外界环境进行相互作用, 并进一步影响自我定殖和空间分布. EPS具有多种功能特性, 包括促进细菌黏附、

提供保护以及帮助细菌溶解和吸收矿物质. Cai等(2019)指出, 细菌通过分泌有机酸和其他代谢产物能够溶解矿物, 并通过EPS与矿物结合, 这有助于细菌在特定矿物上的定殖和生存. Wu等(2019)的研究进一步揭示了养分条件对EPS产量的影响. 细菌在不同养分条件下产生的EPS量存在差异, 这可能影响微生物群落的稳定性和保护作用. 例如, 在养分缺乏的环境中, 细菌可能会产生更多的EPS来增强其竞争能力和保护自己免受有害物质的伤害. 研究观察到*Piloderma* sp. 在缺钾条件下通过产生EPS捕捉并利用黑云母矿物层间的钾, 从而维持其生命活动(Glowa等, 2003).

矿物际微生物的分布呈现出明显的规律性, 这一点得到了大量研究的证实, 这些研究同样揭示了微生物对矿物的反馈调节机制. 在蒙脱石存在的情况下, 大肠杆菌会通过减少科兰酸的产生并增加细菌的运动性来抑制EPS的形成. 相比之下, 针铁矿的存在则促进科兰酸的产生, 从而加速了EPS的产生, 这个过程实际上是细胞进行自我包裹的一种方式(Cai等, 2018). 随着磷有效性的增加, *Burkholderia multivorans* WS-FJ9z中与磷代谢以及葡萄糖代谢相关的基因表达有所下降(Zeng等, 2017). 蒙脱石被发现会促进红壤中真菌的呼吸作用, 并上调草酰乙酸乙酰水解酶的基因(Su等, 2021). 综上所述, 矿物的理化性质会反馈调节微生物的基因表达.

土壤中的非生物因素, 如水分、pH、温度和养分有效性等, 也对微生物群落的代谢具有显著影响, 从而影响矿物际中微生物的种类与分布. 微生物的定殖率在潮湿环境下明显高于干燥环境(Wierzechos等, 2011). 在极端酸性环境中(pH=2), 硫杆菌利用三价铁作为电子受体富集在黄铁矿表面(Newman, 2001). 土壤pH的变化也是导致美洲不同土壤中细菌群落结构差异的一个关键因素(Lauber等, 2009). 土壤温度的变化也会影响矿物际微生物的种类及其分布(Sheng等, 2015; Alfaro等, 2017). Mauck和Roberts(2007)观察到石油污染层中微生物在矿物表面的定殖受到碳和氧可及性的强烈影响. 这些研究强调了土壤的非生物特性对微生物生态和生物地球化学过程的重要性. 不同类型的矿物通过其独特的理化性质和表面特性, 显著影响了微生物的分布和功能. 原生矿物(如石英和长石)主要通过改变土壤物理结构间接影响微生物; 次生铝硅酸盐(如高岭石和蒙脱石)则通过释放养分和调节微生物的代

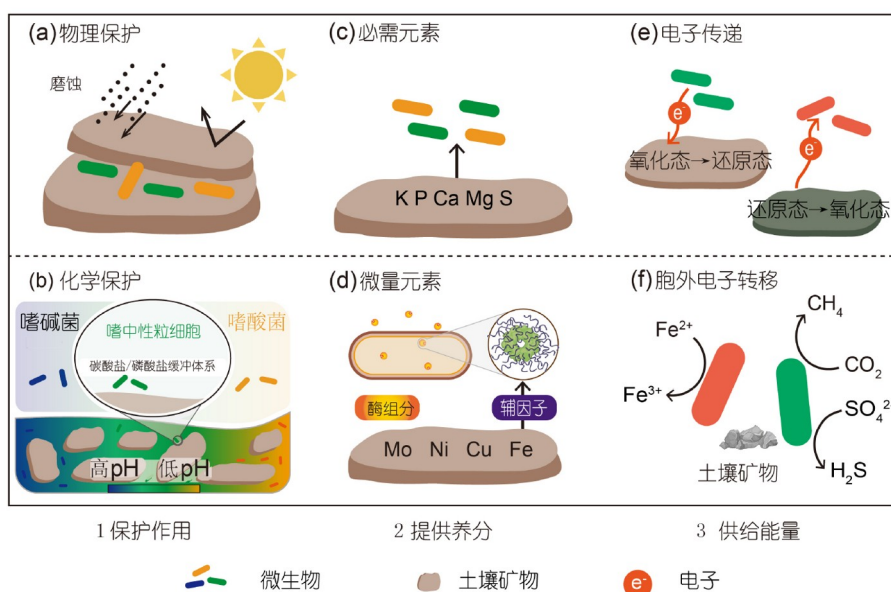


图3 矿物际对微生物定殖的作用

修改自Dong等(2022), 版权©2022 Dong

谢活动直接影响微生物群落; 而金属氧化物(如赤铁矿和磁铁矿等)则在电子传递过程中发挥了重要作用. 这些研究揭示了矿物与微生物之间复杂的相互作用关系, 对于理解土壤生态系统的功能具有重要意义.

3.2 微生物在矿物转化过程中的作用

微生物不单单是矿物能量和营养物质的被动接受者, 也在矿物形成、转化或溶解过程中发挥着重要作用(Dong等, 2022). 前人将微生物在矿物沉淀和转化中的作用称为生物矿化, 它可以分为生物控制矿化和生物诱导矿化两种类型(Bazylinski和Frankel, 2004; Kim等, 2004; Dong和Lu, 2012). 在*Rhodobacter ferrooxidans* sp. 的作用下, 转化的铁矿物倾向于吸附更多的As(Glodowska等, 2021). 细菌还能通过提供成核模板或改变表面条件来促进矿物沉淀, 这一过程通常涉及细菌代谢副产物对矿物的修饰, 从而改变其理化性质以促进沉淀的形成(Banfield等, 2001). Jing和Kjellerup(2018)证实了EPS对重金属阳离子的吸附是微生物合成金属硫化物晶体的关键步骤. 微生物通过氧化还原反应释放矿物晶格中的铁、铝和硅等离子, 进而促进次生矿物的形成. 例如, 异化铁还原菌在磷酸盐体系中还原绿脱石会诱导磷铁矿的形成(Dong等, 2003). 在富碳酸盐体系下, 微生物的存在会诱导次生矿物菱

铁矿的生成(Zhang等, 2007). Zhao等(2017)在硝酸盐依赖型铁氧化菌与伊利石作用的体系中观察到伊利石-蒙脱石-高岭石的相变顺序. 最新的研究发现, 胶质芽孢杆菌能够释放有机酸破坏蒙脱石的四面体结构, 促进蒙脱石向高岭石的转化(Yang等, 2023). 某些真菌和放线菌可以通过菌丝穿透岩石生长, 在矿物内部形成矿物化隧道(Gadd, 2017). 这些发现凸显了微生物在地质过程中的核心作用, 以及它们在生态系统功能和生物地球化学循环中的重要地位.

微生物主要通过以下几种机制溶解矿物: 释放质子、诱导矿物表面形成离子络合物、氧化还原反应以及物理作用(Brown等, 1999; Ahmed和Holmström, 2015). 铁氧化硫杆菌能够从铜矿中溶出铜离子(Ma等, 2017). 混合细菌群落比单一来源细菌群落具有更高的铜溶出率(Wang等, 2020). 在细菌存在的条件下, 绿脱石中释放的铁量是非生物作用下的2~12倍, 这归因于细菌的代谢物能够促进铁离子从四面体或八面体中释放(Grybos等, 2011). 胶质芽孢杆菌D4B1与蒙脱石共培养20天后, 蒙脱石样品的CEC从80.8mmol (100g)⁻¹下降到67.8mmol (100g)⁻¹(Yang等, 2016). 尽管目前已有较多关于矿物际微生物的研究, 但关于矿物际微生物在生态位中所扮演角色的理解仍不够全面, 特别是在分子和原子水平上缺乏对矿物际微生物动态变化与功

能角色的深入解析.

4 矿物际与污染物行为

土壤中的污染物可分为传统无机污染物和新污染物两类. 无机污染物主要以重金属为主, 而新污染物则涵盖微塑料(MPs)、抗生素、内分泌干扰物(EDCs)、药品与个人护理用品(PPCPs)、溴代阻燃剂(BRPs)和持久性有机污染物(POPs)等. 土壤氧化物和黏土矿物能够作为重金属和其他污染物的优质吸附剂(Vermeer等, 1999; Bhattacharyya和Sen Gupta, 2008; Vhahangwele和Mugera, 2015; Zhang等, 2023), 这一特性对污染物在土壤中的行为产生了显著影响. 深入研究这些作用机制和调控因素有助于阐明污染物在土壤中的归趋行为, 为未来的污染物修复与去除提供理论依据.

4.1 矿物与重金属的相互作用

铁锰氧化物具备吸附、氧化和催化的特征, 使其在污染物的迁移转化过程中扮演着关键角色(姚远等, 2023; Chen等, 2023). 这些矿物与重金属之间的作用机理主要包含表面吸附、离子交换、共沉淀和氧化还原(图4). Liu等(2022)发现Fe-Mn复合物中的二氧化锰将As(III)氧化为As(V), 随后As(V)被氧化铁吸附, 从而实现As(III)的有效去除. 黄铁矿在厌氧条件下可与砷

共沉淀生成硫化砷, 达到污染物无害化去除的目的(Han等, 2018). Cd(II)能通过同晶替代进入铁氧化物的晶格内部, 降低其生物有效性(Muehe等, 2013). 黏土矿物具有价格低廉、易于开采和CEC高等优势, 从而被广泛应用于As、Cd和Pb等高毒性重金属钝化(Vhahangwele和Mugera, 2015; Aboudi Mana等, 2017; Otunola和Ololade, 2020). 原生矿物如石英和长石在土壤中通过物理吸附和离子交换机制对重金属进行吸附(Otunola和Ololade, 2020). 次生铝硅酸盐(如高岭石和蒙脱石等)具有较大的SSA和CEC, 能有效吸附As、Cd等重金属. 此外, 这些次生矿物还能通过共沉淀和表面络合反应进一步固定重金属, 减少其环境风险(Vhahangwele和Mugera, 2015). 石灰岩和白云岩等黏土矿物能通过调节土壤pH来固定重金属(Liu等, 2011). 硅酸盐矿物锂辉石和石英能够适当提高土壤pH, 促进 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 等重金属离子发生共沉淀, 降低重金属的迁移性(Covelo等, 2007).

矿物与重金属之间的相互作用受到矿物类型、土壤理化性质以及环境有机分子等因素的影响. 铁矿物对As的吸附效率依次为无定形铁矿物>结晶铁矿物, 这主要归因于矿物的SSA差异(Hartley等, 2004). 沸石对Cd和Pb的吸附能力优于膨润土, 从而更有效地降低了重金属的生物有效性(Hamidpour等, 2010). SSA较大的矿物, 如蒙脱石和凹凸棒石, 对重金属的吸附速率和

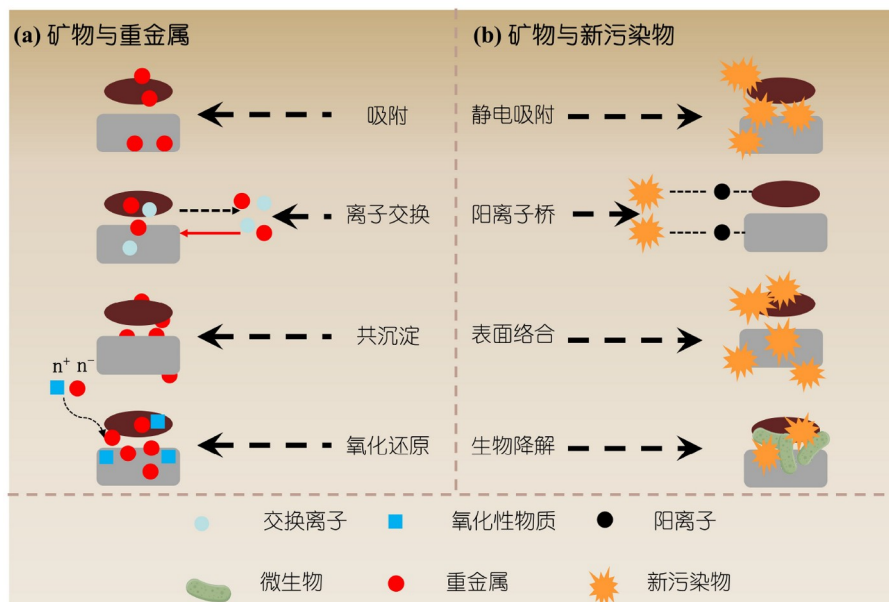


图4 土壤矿物与重金属(a)和新污染物(b)之间的作用机理

含量都显著高于高岭石和伊利石, 这是因为它们能提供更多的活性位点来固定重金属(Dogan等, 2006; Qu等, 2019). 土壤pH的影响主要分为两个方面: 土壤pH的变化会显著影响重金属的有效性, 例如Cd在酸性条件下的有效性高, 而As在碱性条件下有效性较高(Uchimiya等, 2010), 这会影响土壤矿物与重金属的相互作用; 其次, 土壤pH的改变会影响矿物表面的电荷数量, 通常随着pH升高, 氧化物表面会积累负电荷, 增加了对亚砷酸根、砷酸根等阴离子的排斥作用(Yuan等, 2022). 有机分子通过表面羧基和羟基官能团、氢键和疏水作用与金属氧化物或黏土矿物发生配位交换(Filius等, 2000; Weng等, 2006), 显著影响重金属的迁移转化. 矿物-有机物复合体通过表面吸附和沉淀作用调控土壤中重金属的迁移性和生物有效性. 富含羧基的有机分子能够通过占据水铁矿表面的位点或静电排斥作用抑制水铁矿对Cr(VI)的吸附(Zhao Y等, 2023). 腐殖酸和富里酸等大分子有机物可以通过表面的羧基、羟基和氢键与氢氧化物和黏土矿物形成内配位或外配位反应, 从而对重金属的吸附产生重要影响(Chen等, 2017).

4.2 矿物与新污染物的相互作用

土壤中出现的新污染物具有来源广泛、环境持久、风险隐匿、危害严重和治理复杂等特点, 这些污染物对环境中生物多样性和生态系统的基本功能构成了威胁, 进而对生物体的健康造成潜在危害(Letcher等, 2010; Boots等, 2019). 土壤矿物可以改变典型新污染物(如MPs、抗生素、EDCs和POPs等)在环境中的迁移与转化. 这些相互作用主要取决于矿物的类型, 并且也受到土壤特性和微生物的影响(Cheng Y J等, 2012; Liu等, 2015). 对于新污染物与土壤矿物之间的机理探究, 有助于深入解析以及预测新污染物在土壤中的迁移转化, 为土壤修复和农业可持续发展提供科学依据.

土壤中带正电荷的铁氧化物, 能够通过静电作用吸附微塑料, 从而降低其在环境中的迁移率(Corcoran等, 2015). Wang L W等(2023)在中国广西发现了一种岩石-塑料复合体, 并证明物理吸附、化学结合以及微生物作用是形成这种复合体的主要机制. 这种岩石-塑料复合体被定义为一种新型沉积岩: 塑料石(plastisyone)(Wang L W等, 2023; Wang和Hou, 2023). 研究

绿泥石、高岭石、蒙脱石和伊利石等模拟黏土矿物与聚乙烯之间的相互作用, 结果表明静电相互作用主导了聚乙烯和黏土矿物之间的异质聚集(Wang Y等, 2023a). 红外光谱证实了土壤矿物通过羧基与阳离子桥作用吸附抗生素, 并且2:1型黏土矿物对抗生素的吸附量远高于1:1型(Kulshrestha等, 2004), 这归因于2:1型矿物具有更大的CEC和更多的层间吸附位点. 土壤pH和SOC是影响矿物对抗生素吸附的重要因素. 土壤pH的变化会改变矿物表面的电荷, 从而影响矿物与抗生素之间的静电作用. 此外, SOC中存在大量能够与抗生素相互作用的活性官能团, 这会影响到抗生素在环境中的生物化学行为(Zhang等, 2011). SOC的吸附位点能够显著增强矿物与磺酸的极性中心的结合能力, 而亲水性官能团(如羧基)对其无明显作用(Ahmed等, 2016). 蒙脱石能够高效吸附双酚A, 该过程受pH的显著影响. 当pH高于7.0时, 双酚A的吸附量显著下降, 这归因于pH上升导致蒙脱石表面电荷密度减少, 并且双酚A的解离受到抑制(Park等, 2014). Yang等(2014)采用傅里叶变换衰减全反射红外光谱研究了不同pH和离子强度下邻苯二甲酸酯在针铁矿/水界面上的动态吸附过程, 结果表明邻苯二甲酸酯上的羧基与针铁矿形成配合物. 矿物表面的羟基化金属阳离子能在矿物的硅烷醇或羟基和带负电荷的全氟烷基酸之间形成阳离子桥, 从而增强矿物与全氟烷基酸的结合强度(Zhao L X等, 2014). 土壤矿物表面的微孔被认为能够降低新污染物的生物利用度并抑制其生物转化(Nam和Alexander, 1998; Chung和Alexander, 2002; Cheng H等, 2012). 对于蒙脱石等膨胀性矿物, 矿物层间为POPs的吸附提供了额外的位点. 金属氧化物和氢氧化物表面的孔隙结构也可以为POPs提供丰富的吸附位点(Deng等, 2017). 此外, 矿物表面不规则的孔隙构造能够限制吸附的POPs解吸, 使其免受微生物的降解(Cheng H等, 2012).

土壤矿物可以为微生物提供适宜的基质和栖息地(Biswas等, 2015). 矿物的存在会影响微生物对新污染物的生物降解, 这对于开发污染物修复的矿物-生物复合体具有指导意义. 高岭石能够增强*Pseudomonas putida*的代谢活性, 进而增强甲基对硫磷的生物降解(Zhao G等, 2014). 细菌能松散地附着在高岭石表面, 这促进了吸附底物的反应效率, 同时也激发了细菌的代谢活性(Ren等, 2018). 当蒙脱石存在的情况下, 细菌

对西维因的降解效果显著优于高岭石或针铁矿存在的情况下, 这源于蒙脱石具有更大的SSA和更高的CEC (Chen等, 2009). 当使用黏土矿物(高岭石、膨润土、海泡石或蛭石)和细菌进行协同作用时, 细菌对二乙基酮的生物降解效果优于单独矿物处理的. 这归因于降解生成的中间体会被黏土矿物所吸附, 从而提高了微生物的物理接触概率(Quintelas等, 2013). 在蒙脱石-细菌复合体中, 细菌能够迅速附着在蒙脱石表面, 进行高效地降解萘(Crocker等, 1995). 黏土矿物中的硅氧键和铝氧键也促进了细菌细胞与矿物表面之间的结合. 例如, 高岭土-细菌复合物中存在C-O-Na-Si型键合(Chaerun和Tazaki, 2005). 微生物细胞在土壤矿物上的附着是增强其对新污染物生物降解的主要机制(Alekseeva等, 2011; Biswas等, 2015). 同时, 氢键、范德华力、疏水相互作用和桥接作用在矿物-微生物相互作用中发挥着关键作用(Biswas等, 2015). 这些相互作用不仅稳定了土壤环境中的微生物, 而且促进了更有效的污染物分解, 使矿物-微生物复合材料成为环境修复的有前景的工具.

5 矿物际与养分循环

土壤矿物在养分循环中的作用也值得重视(Voortman等, 2003). 土壤矿物既能成为养分的源, 也可以作为养分的汇(图5). 深入理解矿物与土壤养分之间的作用机理对于揭示土壤养分循环和提高农业管理效率至关重要. 土壤矿物与养分主要通过溶解-沉淀和吸附-解吸进行关联. 在风化过程中, 矿物会将K、Ca、Mg、Fe、Na、Si等养分释放到土壤溶液中, 从而为微生物和植物提供必要的能量和矿质营养(Manning, 2010; Uroz等, 2012, 2015, 2022). 在有机酸和CO₂的作用下, 矿物的溶解速率会进一步加快, 进而不断向土壤溶液中释放包括Ca、Mg、Fe、K、P以及Mo等微量元素. 同时, 矿物会产生一定的碱性离子, 从而缓解不合理的农业措施引起的土壤酸化(Beerling等, 2018). Clarholm等(2015)的研究表明, 矿物晶格中固定的P会在微生物的作用下被释放到土壤中, 并进一步转化成植物可利用的正磷酸盐. 关于钾素的释放速率与土壤矿物类型的关系, Ghiri等(2011)的研究发现, 蒙脱石、蛭石等膨胀性矿物为主的土壤中钾素的释放速率显著高于以绿泥石或伊利石为主的土壤. 云母在风化过程

中会向土壤中释放Mg、Fe、Ca、Na和Si等微量元素(Yu等, 2013; Xu等, 2021).

矿物具备从土壤中固持养分的能力, 使其转化为更稳定的形态(Xu等, 2021; Yu等, 2023). 蒙脱石等次生膨胀性硅酸盐矿物具有广泛的可吸附内SSA, 能够强烈吸附土壤有机氮等养分元素, 从而避免氮素等的流失(Yu等, 2013). Yu等(2023)测试了几种黏土矿物(蒙脱石、蛭石、伊利石、绿泥石和高岭石)对NH₄⁺的吸附效果, 结果显示吸附量与矿物类型高度相关. 以铁铝氧化物为主的底层土壤中, 矿物能够保存大量的NO₃⁻-N. 研究人员在巴西氧化土中观察到150~300 kg hm⁻² NO₃⁻-N(Lehmann等, 2004). 土壤中的磷主要被铁铝氧化物和层状硅酸盐所固持, 如赤铁矿、针铁矿和三水铝石是吸附磷酸盐的主要矿物, 使其免受微生物分解, 从而维持土壤中磷的供应(Fink等, 2016). 土壤中速效磷的含量在很大程度上取决于土壤铁铝氧化物. 铁铝氧化物能够通过各种机制保留大量的有机磷, 使其免受微生物和酶的分解(Stutter等, 2015; Zhang等, 2018). 土壤中的钾素主要来源于硅酸钾矿物, 如白云母、黑云母和伊利石等. 不同矿物对钾的吸附能力不同. Raheb和Heidari(2012)报道了蒙脱石含量高的土壤中可交换性钾的含量显著低于蛭石和伊利石为主的土壤. 除矿物类型外, 土壤pH和SOC含量也会显著影响土壤对钾的吸附, 这是因为土壤pH和SOC的存在会影响矿物与钾之间的结合类型和强度. 氧化物如赤铁矿和针铁矿可通过氧化还原反应释放或固定Fe、P等元素(Voortman等, 2003). 角闪石和辉石是Mg、Fe、Si等微量元素的重要储存库(Manning, 2010).

通过硅酸盐风化作用释放元素不仅是塑造地球环境的基本地球化学过程之一, 也是土壤中矿质养分的原始来源(Bian等, 2012; Swoboda等, 2022). 最近的研究发现, 矿物施肥对于提升土壤肥力和增强环境CO₂的封存方面具有显著效益(Beerling等, 2020). 使用富含钙镁的硅酸盐岩改良土壤可以加速CO₂的固定(Taylor等, 2016; Beerling等, 2018; Zhang等, 2018). Kelland等(2020)的研究发现单次施用玄武岩后, 土壤碳捕获能力可提高4倍, 这主要是因为玄武岩风化释放出的碱性阳离子有助于CO₂的封存. 由于矿物岩石通常呈碱性, 合理的矿物施肥在防控土壤酸化方面具有相当可观的效益(Kantola等, 2017; Kantzas等, 2022). 硅酸盐矿物风化的同时也能向土壤中释放K、P、Si等矿

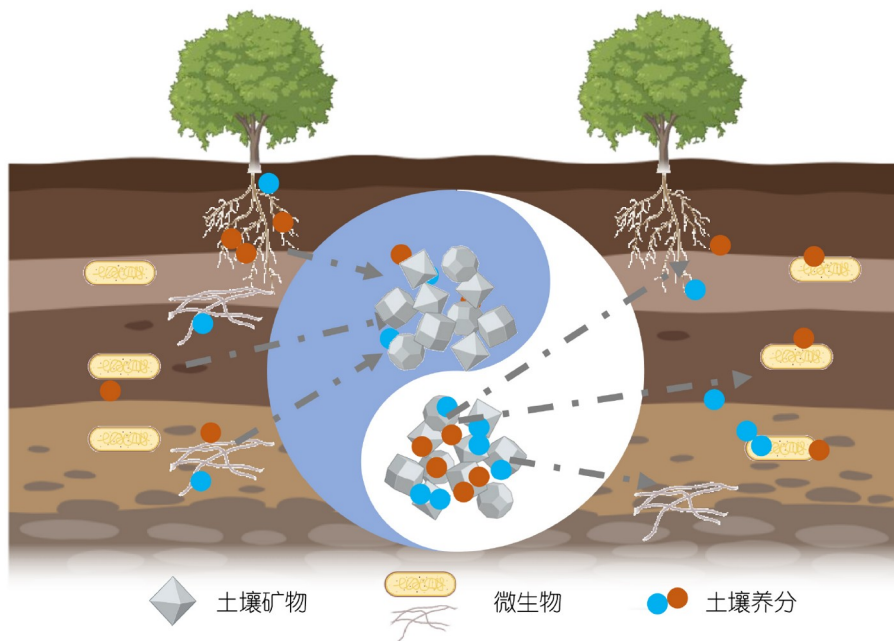


图 5 矿物作为养分的源和汇

质元素, 这不仅能够减少植物对P和K等化学肥料施用的依赖程度, 还能促进植物生长(Amundson等, 2015; Beerling等, 2018; Kantzas等, 2022). 综上所述, 矿物施肥具有实现增碳汇、控酸化、减化肥和增产量等多效合一的应用潜力.

6 矿物际与土壤有机碳固存

土壤有机碳储量是大气中碳含量的3倍以上(Schlesinger和Andrews, 2000), 并且全球土壤估算可封存约20%的人为排放碳(Yang等, 2022). 因此, 增加SOC储量已成为有效缓解气候变化的重要策略. SOC也被视为衡量土壤质量的重要指标, SOC储量的增加能够提升土壤肥力水平(Paul, 2016; Padarian等, 2022). 早在20世纪, 研究人员就已经开始注意到矿物对SOC的重要性(Torn等, 1997), 并发现土壤中非结晶矿物含量与SOC之间呈正相关. 研究发现, 超过半数的SOC与土壤矿物相结合(Cotrufo等, 2019). 最近提出的MnCP概念强调了土壤矿物在SOC形成与稳定中的重要性(Xiao等, 2023). 土壤矿物的存在能够降低微生物和胞外酶对SOC的分解作用, 从而限制了SOC矿化释放CO₂的过程(Torn等, 1997; Wang等, 2022). Wang Y等

(2023b)最近的工作表明, 铁铝氧化物在保护多年冻土区SOC稳定性方面发挥着决定性作用. 矿物能够降低SOC的温度敏感性(Q_{10})(Karhu等, 2019; Angst等, 2023).

6.1 矿物控制的SOC储存的机制

早期的研究认为矿物与SOC主要通过吸附和聚集机制进行相互作用(Gu等, 1994; Kleber等, 2007). 矿物对SOC的吸附并非单一的化学机制, 而是一个包含阳离子桥、配体交换、疏水作用、氢键和静电相互作用等多重因素共同作用的过程(图6)(Kleber等, 2021; Zhao T X等, 2023). 桥接的阳离子既可以来自矿物表面, 也可能来自土壤溶液中的游离阳离子. 铁铝氧化物能够直接吸附带负电荷的SOC, 而游离阳离子的两端可以分别与矿物和SOC的官能团相互连接(Rowley等, 2018). 配位结合常见于铁氧化物和SOC之间(Gu等, 1994). 黏土矿物边缘暴露的羟基也能与SOC进行配体交换(Zhao T X等, 2023). 疏水作用是矿物与复杂有机物的主要结合方式(Han等, 2016). 有机酸在针铁矿表面的吸附主要依赖于疏水作用的强弱(Evanko和Dzombak, 1998). 随着温度的升高, 疏水作用在吸附过程中所占的比例逐渐上升(Nam等, 2014). 氢键作用在

土壤中大分子有机物表面带负电的官能团(如羧基、酚羟基、羰基等)与黏土矿物之间起主导作用(Thiele-Bruhn和Aust, 2004; Zhao T X等, 2023; Xu和Tsang, 2024). Galicia-Andrés等(2021)研究发现, 土壤矿物可以通过氢键形成复杂的外层结构来保护有机物. 矿物与SOC之间的静电作用随pH降低而增加(Zhao等, 2020; Kleber等, 2021). 蛋白质在土壤矿物表面的吸附主要由静电相互作用主导(Rabe等, 2011). 不同的吸附机制在土壤矿物与SOC相互作用中共同发挥作用. 随着研究的深入, 矿物对SOC的氧化还原、矿物聚合和封闭等机制逐渐为研究人员所了解(Kleber等, 2015, 2021; Shi等, 2016). MnCP概念指出土壤矿物可以通过吸附、封闭、聚集、氧化还原和聚合等机制(图6)将植物或微生物衍生的不稳定有机碳向更稳定形态转化(Xiao等, 2023), 并且这种机制是长效可连续的.

共沉淀和聚合反应是矿物与有机碳相互作用的重要机制. 在有氧且pH较低的环境中, Fe(II)和Mn(II)被迅速氧化成高价氧化物, 并与SOC发生共沉淀行为(Tamrat等, 2019). SOC与铁氧化物的共沉淀能够显著提高其稳定性, 而且这种稳定效果在一定程度上优于矿物表面的吸附作用(Eusterhues等, 2011; Lalonde等, 2012; Tamrat等, 2019). 低分子简单有机碳通过聚合反应形成难降解的大分子有机碳, 从而保护SOC免受微生物降解的影响. 研究发现, 水铁矿和水钠锰矿能够有效聚集底物并催化“美拉德”反应, 加速小分子有机碳形成地质聚合物(geopolymerized substances), 从而使其免受生物降解(Moore等, 2023). 此外, 黑云母、锰氧化物和部分铁氧化物也能够高效氧化SOC(Soma和Soma, 1989; Kleber等, 2021). 例如, Naughton等(2023)发现Fe(II)对SOC的氧化作用主导了滨河冲积土壤中SOC的保存. 矿物产生的自由基和过氧化氢能够加速SOC的氧化过程, 促进矿物-有机复合体的形成, 从而增强SOC的稳定性(Kleber等, 2021). 矿物对SOC氧化主要取决于表面络合物的形成(Suter等, 1991), 因此, 大量SOC负载在矿物表面将会显著提高氧化效率, 从而促进矿物-有机复合体的形成(Chorover和Amistadi, 2001; Song等, 2022).

土壤矿物能够与SOC相互作用形成团聚体, 从而能够对SOC进行有效的物理封存(Six等, 2004; Kleber等, 2021; 刘亚龙等, 2023). 次生层状硅酸盐矿物和无定形矿物充当胶结物的作用, 维持团聚体的稳定性并

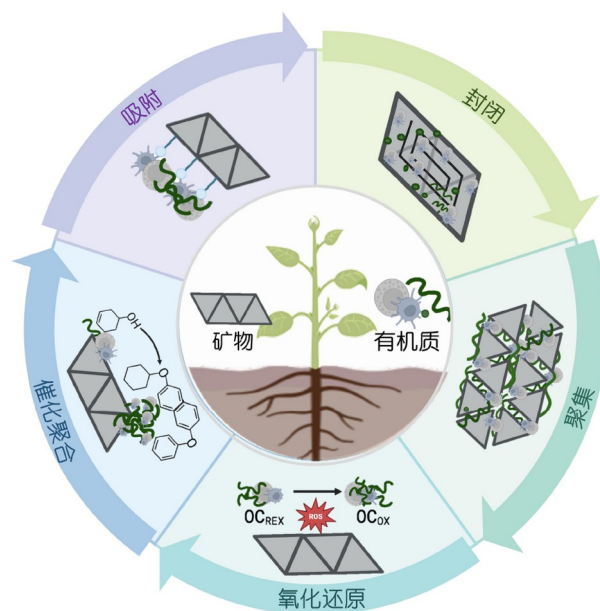


图6 矿物与有机碳之间的作用机制

保护其中的颗粒态有机碳(POC)和矿物结合态有机碳(MAOC)(Six等, 2004). SOC在矿物生长过程中有可能被封存在晶格内部. 例如, 在过饱和条件下, 方解石成核生长, SOC随后进入晶体附近, 并在晶体生长过程中得以保留(Li等, 2018; Chi等, 2019). SOC被封存在团聚体和矿物内部, 能够限制微生物和胞外酶的进入, 并且减少与氧气的接触, 从而有助于提高SOC的稳定性.

6.2 影响矿物与SOC作用的因素

矿物是矿物际的核心所在, 其类型对两者之间的相互作用具有显著影响. 土壤矿物大致包括1:1型、2:1型层状硅酸盐矿物以及金属氧化物. 由于三者在于SSA、表面电荷和活性位点上的差异, 它们对SOC的结合强度和保护效力各不相同. 同时, 矿物际广泛分布的微生物以及多样的环境条件也会对矿物与SOC之间的相互作用产生影响.

黏土矿物带有永久负电荷, 主要通过离子交换吸附与SOC相互作用. 其CEC是影响与SOC作用的主要因素, 例如层间的阳离子可以与SOC中的官能团交换, 使SOC吸附在黏土矿物的层间或表面(Liao等, 2023). 2:1型矿物比1:1型矿物拥有更大的SSA和更高的CEC. 高岭石和埃洛石等1:1型矿物的结构较为固定, 通常不会发生层间的膨胀, 因此其有效表面仅限于外部表面

积, 对SOC的吸附能力较弱. 相比之下, 蒙脱石和蛭石等2:1型矿物具有较大的层间空间, 能够通过离子交换过程中吸附更多的阳离子, 从而增强对SOC的吸附能力(Han等, 2016). SOC吸附的差异不仅是由于矿物层间空间的大小, 还与矿物表面的多价阳离子有关. 1:1和2:1型矿物均可以利用阳离子桥接作用结合SOC, 从而增加对SOC的吸附量(Han等, 2016). Saidy等(2013)研究表明蒙脱石对可溶性有机质(DOM)的吸附量为 38.7mg g^{-1} , 显著高于高岭石的 2.82mg g^{-1} . 伊利石对SOC的吸附量是高岭石的2倍, 这主要是由于两者的膨胀性不同(Wei等, 2021). 除了吸附量的差异外, 黏土矿物对SOC的吸附还表现出明显的选择性. 研究人员观察到高岭石对多糖具有较高的亲和度, 而蒙脱石更倾向于吸附芳香族化合物和小分子的SOC(Wattel-Koekkoek等, 2001; Kleber等, 2015). 与蒙脱石相比, 高岭石对高分子量SOC的亲和度更高(Feng等, 2005). 这种差异源自黏土矿物对周围环境条件的敏感性. 研究显示, 蒙脱石结合碳的周转时间显著长于高岭石的. 该研究涉及7个国家的不同土壤, 但未能排除地理和植被条件对碳周转的影响(Wattel-Koekkoek等, 2001). 后续有研究专注同一地区内不同矿物类型对土壤碳周转的影响, 结果显示高岭石与蒙脱石所结合SOC的周转时间没有显著差异(Wattel-Koekkoek和Buurman, 2004). 这说明碳周转周期的长短不是由矿物的吸附能力决定的, 而是取决于矿物对SOC的选择性吸附.

金属氧化物与黏土矿物不同, 其能提供更多的SOC吸附位点, 通常具有更大的吸附容量(Han等, 2021). 并且金属氧化物广泛分布在酸性土壤中, 氧化物表面羟基随着pH降低质子化加剧, 能够通过静电引力吸附带负电的SOC, 这种吸附作用相对较强, 与SOC之间能形成较为紧密的结合(Kögel-Knabner等, 2008). 氧化物对SOC的吸附量和稳定性均优于黏土矿物(Kleber等, 2015; Qu等, 2019; Kleber等, 2021). Bramble等(2024)的研究表明无论土壤类型和土地利用类型如何改变, 针铁矿表面积累的MAOC均显著高于伊利石. 尽管氧化物的吸附量高于黏土矿物, 但不同金属氧化物之间仍存在显著差异. Lv等(2016)利用傅里叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR-MS)在分子水平上证明了水铁矿对DOM中分子量较大、富含芳香碳和羧基碳的组分具有更强的吸附优势. 相比于水钠锰矿, 针铁矿能吸附更多的SOC(Stuckey等, 2018; Li等, 2021). 室内培

养试验发现6线水铁矿处理下SOC矿化率比2线水铁矿处理低21%(Duan等, 2023). 这可能归因于6线水铁矿作为晶型矿物较2线水铁矿更为稳定, Fe还原速率更缓慢, 对SOC的保护效果更持久. 但需要注意的是, 铁氧化物和锰氧化物在土壤中是不稳定的. 土壤在淹水条件下氧气含量和Eh降低, 并且微生物会介导铁锰氧化物的还原过程, 从而可能导致氧化物结合态SOC的释放(Patzner等, 2020). 先前的一项研究表明, 黏土矿物和金属氧化物可以与SOC形成黏土-金属氧化物-有机质复合物, 显著影响对SOC的吸附能力(Tombácz等, 2004). 针铁矿与高岭石之间的相互作用会增加对SOC的吸附量, 并显著增强SOC与矿物的结合强度(Saidy等, 2013). 这一现象可能是由于带正电的针铁矿与高岭石结合时掩盖了高岭石的负电荷.

微生物在矿物-有机质相互作用中扮演着重要角色. 微生物细胞或胞外酶可吸附于矿物表面, 该过程可能会改变其代谢功能或胞外酶活性, 从而影响土壤中的相关过程. 例如, 地表矿物常受到微生物、有机酸和水的影响而发生风化, 有机质在矿物保护与微生物分解下动态进行着“土壤呼吸”(Fang等, 2023). 此外, 微生物产生的EPS能够起到黏附作用, 进一步增强对SOC的保护作用. 微生物对MAOC形成的影响主要体现在两个方面: 首先, 微生物能够分解矿物吸附的SOC; 其次, 微生物对大分子SOC的分解作用被认为是MAOC形成的“前处理”(袁红朝等, 2011; Liang等, 2017). Yang等(2021)利用激光共聚焦显微镜观察到蒙脱石吸附的多聚糖被微生物降解成小分子并解吸. 土壤微生物碳泵(microbial carbon pump, MCP)理论强调了微生物通过“体内周转”和“体外修饰”两种过程调控SOC的化学组成, 并通过“激发效应”和“续埋效应”调控SOC的存储动态(Liang等, 2017; 梁超和朱雪峰, 2021). MAOC形成主要依赖两个途径: 一是吸附微生物代谢产物, 二是利用植物衍生有机碳(图7). 进入微生物分布“热区”的植物源碳被微生物吸收, 参与其体内的合成代谢, 最终转化成微生物生物量碳(MBC), 随后被矿物吸附形成MAOC(Sokol等, 2019). 微生物不断产生稳定有机碳并促进MAOC的形成, 从而正向增强了矿物对SOC的保护作用. 研究表明较低的C:N能促进微生物的合成代谢, 提高微生物碳利用效率(CUE), 从而促进MAOC的积累(Samson等, 2020).

除上述因素外, 环境的多样性也会对土壤矿物与

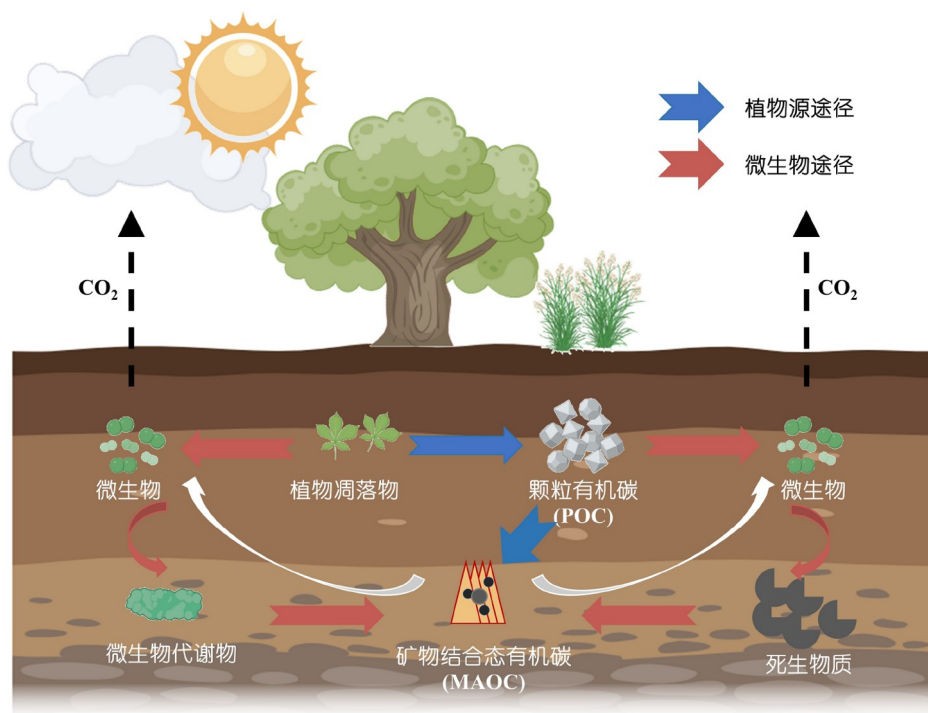


图 7 MAOC形成机制的示意图

SOC的相互作用产生影响. 在泥炭地的研究中, 温度与总有机碳和铁-有机碳复合物(Fe-OC)之间发现了显著的正相关关系(Huang等, 2021). 这可能与温度变化诱导铁氧化物从无定形转变为结晶形态有关, 该过程改变了铁氧化物的理化性质和表面结合位点, 从而对SOC含量产生影响(Friesen等, 2021; Huang等, 2021). 另一项对美国213种土壤的SOC吸附状况的研究显示, SOC的吸附量与pH呈负相关(Mayes等, 2012). 土壤pH的影响主要源于矿物表面电荷和吸附机制的变化. 当pH降低时, 金属氧化物表面羟基质子化加剧, 增强其对带负电荷的SOC的吸引力(Han等, 2016). 较低的pH也能促进DOM的产生, 这主要是因为较低的pH增强了有机金属络合物的溶解(Clarke等, 2005). 土壤氧化还原状态的波动会刺激短程有序铁氧化物(SRO-Fe)的形成, 而SRO-Fe极易与SOC形成有机矿物络合物, 从而保护结合态SOC免受微生物降解(Torn等, 1997; Ginn等, 2017). 土壤类型通过影响土壤基本理化和矿物含量来影响SOC与矿物的相互作用. 有机土壤中的DOC含量显著高于火山土, 这是因为火山土中矿物较为丰富, 更多的SOC会通过吸附到矿物上免受分解, 从而

造成DOC含量较低(Camino-Serrano等, 2014). 从森林到农田和从草地到农田的转换分别导致SOC库损失42%和59%(Guo和Gifford, 2002). 然而, 也有研究证明了SOC含量并不会受到土地利用类型改变的影响(Jastrow, 1996). Bramble等(2024)研究发现针叶林中MAOC积累量明显高于草地和落叶林. 这可能与针叶林中落叶更高的C:N和更酸的土壤条件有关.

7 总结与展望

土壤位于大气圈、水圈、生物圈和岩石圈的交汇处, 对微生物定殖、污染物迁移、养分循环具有至关重要的作用. 矿物作为土壤固相的重要主体, 深刻地影响着土壤生物地球化学过程. 矿物际的核心功能包括支撑生命、储存养分、固持污染物以及封存有机碳. 矿物释放的养分为微生物提供了能量来源, 并且矿物的孔隙和裂纹也为微生物的生长提供了避难所, 减少了外界恶劣环境的影响. 微生物在矿物际的分布受到多种因素的影响, 矿物的存在可以调节微生物的特定基因表达, 进而影响微生物在矿物际的空间分布.

土壤中污染物的迁移转化与环境健康和人体安全密切相关, 矿物际为理解矿物和污染物之间的地球化学过程提供了更综合的审视角度, 对于评估与修复土壤污染具有重要意义. 土壤矿物也被认为是土壤养分的源和汇, 通过了解其对养分循环的作用机制, 助力于科学合理的农业管理措施. SOC通过MCP和MnCP的周转形成更加稳定的碳组分. 矿物可以通过吸附、物理封闭、聚集、聚合和氧化还原反应延缓SOC矿化, 对于提升土壤肥力、缓解气候变化和实现“双碳”目标至关重要. 然而, 目前对矿物与微生物在SOC保存中相对贡献的研究仍然不足. 因此, 未来的研究应在解释矿物际附近生境变化以及生物地球化学循环的前提下, 更深入地探究矿物际的生物与非生物耦合过程. 在此, 我们进一步完善了矿物际的概念: 矿物岩石及其周围的土壤特性和生物地球化学过程因矿物岩石特性而区别于其他土壤的小范围土体. 尽管如此, 该体系依旧需要整合跨学科的方法进一步完善, 以便更好地指导研究矿物际的环境效应和机制解析.

针对上述问题, 未来或需从以下几个方面开展后续的研究: (1) 摸清微生物在矿物际定殖过程的随机性和确定性, 以便开发适宜的矿物-微生物界面模型, 进一步解析微生物在矿物形成、转化和风化过程中的功能角色; (2) 研究矿物对于复合污染土壤的作用机制, 这对于日益严重的重金属复合污染以及有机无机复合污染的农田修复具有重要意义, 能够最大限度地提升复合污染土壤的修复效率, 恢复土壤环境质量, 保障食品安全和生态平衡; (3) 量化矿物作为土壤养分源汇的占比, 这对于缓解目前存在的化肥施用过量以及弥补微量元素不足具有现实意义, 为实现科学施肥增产减排提供理论依据; (4) 探究生物因素和非生物因素对MCP和MnCP的影响机制, 量化矿物和微生物对SOC保存的相对重要性, 这对于预测SOC对环境变化的敏感性和提高SOC储量至关重要; (5) 探寻开发原位监测的实验方法和技术体系, 并通过构建模型解析矿物际的地球化学过程, 揭秘土壤碳循环“黑箱”. 这些问题的深入探究将为我们更全面地理解矿物际的环境过程提供有力支持, 并为未来环境管理和农业生产实践提供科学依据.

致谢 感谢两位审稿人、责任编委和执行主编对本文提出的宝贵意见和建议.

参考文献

- 梁超, 朱雪峰. 2021. 土壤微生物碳泵储碳机制概论. *中国科学: 地球科学*, 51: 680–695
- 刘亚龙, 王萍, 汪景宽. 2023. 土壤团聚体的形成和稳定机制: 研究进展与展望. *土壤学报*, 60: 627–643
- 姚远, 余光辉, 滕辉. 2023. 土壤铁氧化物-亚铁的相互作用及其环境影响研究进展. *土壤*, 55: 718–728
- 袁红朝, 秦红灵, 刘守龙, 聂三安, 魏文学, 吴金水. 2011. 固碳微生物分子生态学研究. *中国农业科学*, 44: 2951–2958
- Aboudi Mana S C, Hanafiah M M, Chowdhury A J K. 2017. Environmental characteristics of clay and clay-based minerals. *Geol Ecol Landscapes*, 1: 155–161
- Ahmed A A, Thiele-Bruhn S, Leinweber P, Kühn O. 2016. Towards a molecular level understanding of the sulfanilamide-soil organic matter-interaction. *Sci Total Environ*, 559: 347–355
- Ahmed E, Holmström S J M. 2015. Microbe-mineral interactions: The impact of surface attachment on mineral weathering and element selectivity by microorganisms. *Chem Geol*, 403: 13–23
- Alekseeva T, Prevot V, Sancelme M, Forano C, Besse-Hoggan P. 2011. Enhancing atrazine biodegradation by *Pseudomonas* sp. strain ADP adsorption to Layered Double Hydroxide bionanocomposites. *J Hazard Mater*, 191: 126–135
- Alfaro F D, Manzano M, Marquet P A, Gaxiola A, McCulley R. 2017. Microbial communities in soil chronosequences with distinct parent material: The effect of soil pH and litter quality. *J Ecol*, 105: 1709–1722
- Amundson R, Berhe A A, Hopmans J W, Olson C, Sztein A E, Sparks D L. 2015. Soil and human security in the 21st century. *Science*, 348: 1261071
- Angst G, Mueller K E, Castellano M J, Vogel C, Wiesmeier M, Mueller C W. 2023. Unlocking complex soil systems as carbon sinks: Multi-pool management as the key. *Nat Commun*, 14: 2967
- Banfield J F, Moreau J W, Chan C S, Welch S A, Little B. 2001. Mineralogical biosignatures and the search for life on Mars. *Astrobiology*, 1: 447–465
- Barker W W, Welch S A, Chu S, Banfield J F. 1998. Experimental observations of the effects of bacteria on aluminosilicate weathering. *Am Mineral*, 83: 1551–1563
- Bazylinski D A, Frankel R B. 2004. Magnetosome formation in prokaryotes. *Nat Rev Microbiol*, 2: 217–230
- Beerling D J, Leake J R, Long S P, Scholes J D, Ton J, Nelson P N, Bird M, Kantzas E, Taylor L L, Sarkar B, Kelland M, DeLucia E, Kantola I, Müller C, Rau G H, Hansen J. 2018. Farming with crops and rocks to address global climate, food and soil security. *Nat Plants*, 4: 392

- Beerling D J, Kantzas E P, Lomas M R, Wade P, Eufrazio R M, Renforth P, Sarkar B, Andrews M G, James R H, Pearce C R, Mercure J F, Pollitt H, Holden P B, Edwards N R, Khanna M, Koh L, Quegan S, Pidgeon N F, Janssens I A, Hansen J, Banwart S A. 2020. Potential for large-scale CO₂ removal via enhanced rock weathering with croplands. *Nature*, 583: 242–248
- Bennett P C, Hiebert F K, Choi W J. 1996. Microbial colonization and weathering of silicates in a petroleum-contaminated groundwater. *Chem Geol*, 132: 45–53
- Bertsch P M, Hunter D B. 2001. Applications of synchrotron-based X-ray microprobes. *Chem Rev*, 101: 1809–1842
- Bhattacharyya K G, Sen Gupta S. 2008. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Adv Colloid Interface Sci*, 140: 114–131
- Bian Z, Miao X, Lei S, Chen S E, Wang W, Struthers S. 2012. The challenges of reusing mining and mineral-processing wastes. *Science*, 337: 702–703
- Bishop M E, Dong H, Glasser P, Briggs B R, Pentrak M, Stucki J W, Boyanov M I, Kemner K M, Kovarik L. 2019. Reactivity of redox cycled Fe-bearing subsurface sediments towards hexavalent chromium reduction. *Geochim Cosmochim Acta*, 252: 88–106
- Biswas B, Sarkar B, Rusmin R, Naidu R. 2015. Bioremediation of PAHs and VOCs: Advances in clay mineral-microbial interaction. *Environ Int*, 85: 168–181
- Boots B, Russell C W, Green D S. 2019. Effects of microplastics in soil ecosystems: Above and below ground. *Environ Sci Technol*, 53: 11496–11506
- Bramble D S E, Ulrich S, Schöning I, Mikutta R, Brandt L, Poll C, Kandeler E, Mikutta C, Konrad A, Siemens J, Yang Y, Polle A, Schall P, Ammer C, Kaiser K, Schrupf M. 2024. Formation of mineral-associated organic matter in temperate soils is primarily controlled by mineral type and modified by land use and management intensity. *Glob Change Biol*, 30: e17024
- Brown Jr. G E, Foster A L, Ostergren J D. 1999. Mineral surfaces and bioavailability of heavy metals: A molecular-scale perspective. *Proc Natl Acad Sci USA*, 96: 3388–3395
- Bünemann E K, Bongiorno G, Bai Z, Creamer R E, De Deyn G, de Goede R, Flesskens L, Geissen V, Kuyper T W, Mäder P, Pulleman M, Sukkel W, van Groenigen J W, Brussaard L. 2018. Soil quality—A critical review. *Soil Biol Biochem*, 120: 105–125
- Byrne J M, Klueglein N, Pearce C, Rosso K M, Appel E, Kappler A. 2015. Redox cycling of Fe(II) and Fe(III) in magnetite by Fe-metabolizing bacteria. *Science*, 347: 1473–1476
- Cai P, Liu X, Ji D D, Yang S S, Walker S L, Wu Y C, Gao C H, Huang Q Y. 2018. Impact of soil clay minerals on growth, biofilm formation, and virulence gene expression of *Escherichia coli* O157: H7. *Environ Pollut*, 243: 953–960
- Cai P, Sun X, Wu Y, Gao C, Mortimer M, Holden P A, Redmile-Gordon M, Huang Q. 2019. Soil biofilms: Microbial interactions, challenges, and advanced techniques for *ex-situ* characterization. *Soil Ecol Lett*, 1: 85–93
- Camino-Serrano M, Gielen B, Luyssaert S, Ciais P, Vicca S, Guenet B, Vos B D, Cools N, Ahrens B, Altaf Arain M, Borken W, Clarke N, Clarkson B, Cummins T, Don A, Pannatier E G, Laudon H, Moore T, Nieminen T M, Nilsson M B, Peichl M, Schwendenmann L, Siemens J, Janssens I. 2014. Linking variability in soil solution dissolved organic carbon to climate, soil type, and vegetation type. *Glob Biogeochem Cycle*, 28: 497–509
- Cao Y Y, Wei X, Cai P, Huang Q Y, Rong X M, Liang W. 2011. Preferential adsorption of extracellular polymeric substances from bacteria on clay minerals and iron oxide. *Colloids Surfs B-Biointerfaces*, 83: 122–127
- Cary S C, McDonald I R, Barrett J E, Cowan D A. 2010. On the rocks: The microbiology of Antarctic Dry Valley soils. *Nat Rev Microbiol*, 8: 129–138
- Certini G, Campbell C D, Edwards A C. 2004. Rock fragments in soil support a different microbial community from the fine earth. *Soil Biol Biochem*, 36: 1119–1128
- Chaerun S K, Tazaki K. 2005. How kaolinite plays an essential role in remediating oil-polluted seawater. *Clay miner*, 40: 481–491
- Chan Y K, Lacap D C, Lau M C Y, Ha K Y, Warren-Rhodes K A, Cockell C S, Cowan D A, McKay C P, Pointing S B. 2012. Hypolithic microbial communities: Between a rock and a hard place. *Environ Microbiol*, 14: 2272–2282
- Chen H F, Koopal L K, Xiong J, Avena M, Tan W F. 2017. Mechanisms of soil humic acid adsorption onto montmorillonite and kaolinite. *J Colloid Interface Sci*, 504: 457–467
- Chen H, He X, Rong X, Chen W, Cai P, Liang W, Li S, Huang Q. 2009. Adsorption and biodegradation of carbaryl on montmorillonite, kaolinite and goethite. *Appl Clay Sci*, 46: 102–108
- Chen M Q, Wu J Y, Qiu X S, Jiang L, Wu P X. 2023. The important role of the interaction between manganese minerals and metals in environmental remediation: A review. *Environ Sci Pollut Res*, 30: 39319–39337
- Cheng H, Hu E, Hu Y. 2012. Impact of mineral micropores on transport and fate of organic contaminants: A review. *J Contam Hydrol*, 129–130: 80–90
- Cheng K, Li H, Yuan X, Yin Y, Chen D, Wang Y, Li X, Chen G, Li F, Peng C, Wu Y, Liu T. 2022. Hematite-promoted nitrate-reducing Fe(II) oxidation by *Acidovorax* sp. strain BoFeN1: Roles of mineral catalysis and cell encrustation. *Geobiology*, 20: 810–822
- Cheng Y J, Holman H Y, Lin Z. 2012. Remediation of chromium and

- uranium contamination by microbial activity. *Elements*, 8: 107–112
- Chi J L, Zhang W J, Wang L J, Putnis C V. 2019. Direct observations of the occlusion of soil organic matter within calcite. *Environ Sci Technol*, 53: 8097–8104
- Chorover J, Amistadi M K. 2001. Reaction of forest floor organic matter at goethite, birnessite and smectite surfaces. *Geochim Cosmochim Acta*, 65: 95–109
- Chung N, Alexander M. 2002. Effect of soil properties on bioavailability and extractability of phenanthrene and atrazine sequestered in soil. *Chemosphere*, 48: 109–115
- Clarholm M, Skjellberg U, Rosling A. 2015. Organic acid induced release of nutrients from metal-stabilized soil organic matter—The unbutton model. *Soil Biol Biochem*, 84: 168–176
- Clark R N, King T V V, Klejwa M, Swayze G A, Vergo N. 1990. High spectral resolution reflectance spectroscopy of minerals. *J Geophys Res*, 95: 12653–12680
- Clarke N, Rosberg I, Aamlid D. 2005. Concentrations of dissolved organic carbon along an altitudinal gradient from Norway spruce forest to the mountain birch/alpine ecotone in Norway. *Boreal Environ Res*, 10: 181–189
- Corcoran P L, Norris T, Ceccanese T, Walzak M J, Helm P A, Marvin C H. 2015. Hidden plastics of Lake Ontario, Canada and their potential preservation in the sediment record. *Environ Pollut*, 204: 17–25
- Cotrufo M F, Ranalli M G, Haddix M L, Six J, Lugato E. 2019. Soil carbon storage informed by particulate and mineral-associated organic matter. *Nat Geosci*, 12: 989–994
- Covelo E F, Vega F A, Andrade M L. 2007. Simultaneous sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in acid soils. *J Hazard Mater*, 147: 852–861
- Crocker F H, Guerin W F, Boyd S A. 1995. Bioavailability of naphthalene sorbed to cationic surfactant-modified smectite clay. *Environ Sci Technol*, 29: 2953–2958
- Deng L L, Yuan P, Liu D, Annabi-Bergaya F, Zhou J M, Chen F R, Liu Z W. 2017. Effects of microstructure of clay minerals, montmorillonite, kaolinite and halloysite, on their benzene adsorption behaviors. *Appl Clay Sci*, 143: 184–191
- Dogan A U, Dogan M, Onal M, Sarikaya Y, Aburub A, Wurster D E. 2006. Baseline studies of the clay minerals society source clays: Specific surface area by the Brunauer Emmett Teller (BET) method. *Clays Clay Miner*, 54: 62–66
- Dong H L, Kostka J E, Kim J. 2003. Microscopic evidence for microbial dissolution of smectite. *Clays Clay Miner*, 51: 502–512
- Dong H, Lu A. 2012. Mineral-microbe interactions and implications for remediation. *Elements*, 8: 95–100
- Dong H, Huang L, Zhao L, Zeng Q, Liu X, Sheng Y, Shi L, Wu G, Jiang H, Li F, Zhang L, Guo D, Li G, Hou W, Chen H. 2022. A critical review of mineral-microbe interaction and co-evolution: Mechanisms and applications. *Natl Sci Rev*, 9: nwac128
- Duan X, Li Z, Li Y, Yuan H, Gao W, Chen X, Ge T, Wu J, Zhu Z. 2023. Iron-organic carbon associations stimulate carbon accumulation in paddy soils by decreasing soil organic carbon priming. *Soil Biol Biochem*, 179: 108972
- Eusterhues K, Rennert T, Knicker H, Kögel-Knabner I, Totsche K U, Schwertmann U. 2011. Fractionation of organic matter due to reaction with ferrihydrite: Coprecipitation versus adsorption. *Environ Sci Technol*, 45: 527–533
- Evanko C R, Dzombak D A. 1998. Influence of structural features on sorption of NOM-analogue organic acids to goethite. *Environ Sci Technol*, 32: 2846–2855
- Fang Q, Lu A, Hong H, Kuzyakov Y, Algeo T J J, Zhao L, Olshansky Y, Moravec B, Barrientes D M M, Chorover J. 2023. Mineral weathering is linked to microbial priming in the critical zone. *Nat Commun*, 14: 345s
- Feng X J, Simpson A J, Simpson M J. 2005. Chemical and mineralogical controls on humic acid sorption to clay mineral surfaces. *Org Geochem*, 36: 1553–1566
- Filius J D, Lumsdon D G, Meeussen J C L, Hiemstra T, Van Riemsdijk W H. 2000. Adsorption of fulvic acid on goethite. *Geochim Cosmochim Acta*, 64: 51–60
- Fink J R, Inda A V, Bavaresco J, Barrón V, Torrent J, Bayer C. 2016. Phosphorus adsorption and desorption in undisturbed samples from subtropical soils under conventional tillage or no-tillage. *J Plant Nutr Soil Sci*, 179: 198–205
- Friesen H C, Slesak R A, Karwan D L, Kolka R K. 2021. Effects of snow and climate on soil temperature and frost development in forested peatlands in Minnesota, USA. *Geoderma*, 394: 115015
- Gadd G M. 2017. Geomicrobiology of the built environment. *Nat Microbiol*, 2: 16275
- Galicia-Andrés E, Escalona Y, Oostenbrink C, Tunega D, Gerzabek M H. 2021. Soil organic matter stabilization at molecular scale: The role of metal cations and hydrogen bonds. *Geoderma*, 401: 115237
- Ghiri M N, Abtahi A, Karimian N, Owliaie H R, Khormali F. 2011. Kinetics of non-exchangeable potassium release as a function of clay mineralogy and soil taxonomy in calcareous soils of southern Iran. *Arch Agronomy Soil Sci*, 57: 343–363
- Ginn B, Meile C, Wilmoth J, Tang Y Z, Thompson A. 2017. Rapid iron reduction rates are stimulated by high-amplitude redox fluctuations in a tropical forest soil. *Environ Sci Technol*, 51: 3250–3259
- Glodowska M, Schneider M, Eiche E, Kontny A, Neumann T, Straub D, Kleindienst S, Kappler A. 2021. Microbial transformation of biogenic and abiogenic Fe minerals followed by *in-situ* incubations

- in an As-contaminated vs. non-contaminated aquifer. *Environ Pollut*, 281: 117012
- Glowa K R, Arocena J M, Massicotte H B. 2003. Extraction of potassium and/or magnesium from selected soil minerals by Piloderma. *Geomicrobiol J*, 20: 99–111
- Greiner L, Keller A, Grêt-Regamey A, Papritz A. 2017. Soil function assessment: Review of methods for quantifying the contributions of soils to ecosystem services. *Land Use Policy*, 69: 224–237
- Grybos M, Billard P, Desobry-Banon S, Michot L J, Lenain J F, Mustin C. 2011. Bio-dissolution of colloidal-size clay minerals entrapped in microporous silica gels. *J Colloid Interface Sci*, 362: 317–324
- Gu B H, Schmitt J, Chen Z H, Liang L Y, McCarthy J F. 1994. Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: Mechanisms and models. *Environ Sci Technol*, 28: 38–46
- Guo L B, Gifford R M. 2002. Soil carbon stocks and land use change: A meta analysis. *Glob Change Biol*, 8: 345–360
- Hamidpour M, Afyuni M, Kalbasi M, Khoshgoftarmans A H, Inglezakis V J. 2010. Mobility and plant-availability of Cd(II) and Pb(II) adsorbed on zeolite and bentonite. *Appl Clay Sci*, 48: 342–348
- Han L F, Sun K, Jin J, Xing B S. 2016. Some concepts of soil organic carbon characteristics and mineral interaction from a review of literature. *Soil Biol Biochem*, 94: 107–121
- Han L F, Yang Y, Sun K, Zhang B, Chen Y L, Fang L P, Xing B S. 2021. Different mechanisms driving the preferential adsorption of dissolved organic matter by goethite and montmorillonite. *Chem Geol*, 585: 120560
- Han Y S, Lee C M, Chon C M, Kwon J A, Park J H, Shin Y J, Lim D H. 2018. Enhanced oxidation resistance of NaBH₄-treated mackinawite (FeS): Application to Cr(VI) and As(III) removal. *Chem Eng J*, 353: 890–899
- Hartley W, Edwards R, Lepp N W. 2004. Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests. *Environ Pollut*, 131: 495–504
- Hodge A, Berta G, Doussan C, Merchan F, Crespi M. 2009. Plant root growth, architecture and function. *Plant Soil*, 321: 153–187
- Huang X Y, Liu X W, Liu J L, Chen H. 2021. Iron-bound organic carbon and their determinants in peatlands of China. *Geoderma*, 391: 114974
- Jastrow J D. 1996. Soil aggregate formation and the accrual of particulate and mineral-associated organic matter. *Soil Biol Biochem*, 28: 665–676
- Jing R, Kjellerup B V. 2018. Biogeochemical cycling of metals impacting by microbial mobilization and immobilization. *J Environ Sci*, 66: 146–154
- Kantola I B, Masters M D, Beerling D J, Long S P, DeLucia E H. 2017. Potential of global croplands and bioenergy crops for climate change mitigation through deployment for enhanced weathering. *Biol Lett*, 13: 20160714
- Kantzas E P, Val Martin M, Lomas M R, Eufrazio R M, Renforth P, Lewis A L, Taylor L L, Mecure J F, Pollitt H, Vercoulen P V, Vakiliard N, Holden P B, Edwards N R, Koh L, Pidgeon N F, Banwart S A, Beerling D J. 2022. Substantial carbon drawdown potential from enhanced rock weathering in the United Kingdom. *Nat Geosci*, 15: 382–389
- Karhu K, Hiltavuori E, Järvenpää M, Arppe L, Christensen B T, Fritze H, Kulmala L, Oinonen M, Pitkänen J M, Vanhala P, Heinonsalo J, Liski J. 2019. Similar temperature sensitivity of soil mineral-associated organic carbon regardless of age. *Soil Biol Biochem*, 136: 107527
- Kato S, Nakamura R, Kai F, Watanabe K, Hashimoto K. 2010. Respiratory interactions of soil bacteria with (semi)conductive iron-oxide minerals. *Environ Microbiol*, 12: 3114–3123
- Kelland M E, Wade P W, Lewis A L, Taylor L L, Sarkar B, Andrews M G, Lomas M R, Cotton T E A, Kemp S J, James R H, Pearce C R, Hartley S E, Hodson M E, Leake J R, Banwart S A, Beerling D J. 2020. Increased yield and CO₂ sequestration potential with the C₄ cereal *Sorghum bicolor* cultivated in basaltic rock dust-amended agricultural soil. *Glob Change Biol*, 26: 3658–3676
- Kim J, Dong H L, Seabaugh J, Newell S W, Eberl D D. 2004. Role of microbes in the smectite-to-illite reaction. *Science*, 303: 830–832
- Kleber M, Sollins P, Sutton R. 2007. A conceptual model of organo-mineral interactions in soils: Self-assembly of organic molecular fragments into zonal structures on mineral surfaces. *Biogeochemistry*, 85: 9–24
- Kleber M, Eusterhues K, Keiluweit M, Mikutta C, Mikutta R, Nico P S. 2015. Mineral-organic associations: Formation, properties, and relevance in soil environments. *Adv Agron*, 130: 1–140
- Kleber M, Bourg I C, Coward E K, Hansel C M, Myneni S C B, Nunan N. 2021. Dynamic interactions at the mineral-organic matter interface. *Nat Rev Earth Environ*, 2: 402–421
- Kögel-Knabner I, Guggenberger G, Kleber M, Kandeler E, Kalbitz K, Scheu S, Eusterhues K, Leinweber P. 2008. Organo-mineral associations in temperate soils: Integrating biology, mineralogy, and organic matter chemistry. *Z Pflanzenernähr Bodenkd*, 171: 61–82
- Krishnaraj P U, Goldstein A H. 2001. Cloning of a *Serratia marcescens* DNA fragment that induces quinoprotein glucose dehydrogenase-mediated gluconic acid production in *Escherichia coli* in the presence of stationary phase *Serratia marcescens*. *FEMS Microbiol Lett*, 205: 215–220
- Kulshrestha P, Giese R F, Aga D S. 2004. Investigating the molecular interactions of oxytetracycline in clay and organic matter: Insights

- on factors affecting its mobility in soil. *Environ Sci Technol*, 38: 4097–4105
- Ladd J N, Foster R C, Skjemstad J O. 1993. Soil structure: Carbon and nitrogen metabolism. *Geoderma*, 56: 401–434
- Lal R, Negassa W, Lorenz K. 2015. Carbon sequestration in soil. *Curr Opin Environ Sustain*, 15: 79–86
- Lalonde K, Mucci A, Ouellet A, Gélinas Y. 2012. Preservation of organic matter in sediments promoted by iron. *Nature*, 483: 198–200
- Lauber C L, Hamady M, Knight R, Fierer N. 2009. Pyrosequencing-based assessment of soil pH as a predictor of soil bacterial community structure at the continental scale. *Appl Environ Microbiol*, 75: 5111–5120
- Lehmann J, Lilienfein J, Rebel K, do Carmo Lima S, Wilcke W. 2004. Subsoil retention of organic and inorganic nitrogen in a Brazilian savanna Oxisol. *Soil Use Manage*, 20: 163–172
- Letcher R J, Bustnes J O, Dietz R, Jenssen B M, Jørgensen E H, Sonne C, Verreault J, Vijayan M M, Gabrielsen G W. 2010. Exposure and effects assessment of persistent organohalogen contaminants in arctic wildlife and fish. *Sci Total Environ*, 408: 2995–3043
- Li H, Santos F, Butler K, Herndon E. 2021. A critical review on the multiple roles of manganese in stabilizing and destabilizing soil organic matter. *Environ Sci Technol*, 55: 12136–12152
- Li M, Wang L J, Putnis C V. 2018. Atomic force microscopy imaging of classical and nonclassical surface growth dynamics of calcium orthophosphates. *CrystEngComm*, 20: 2886–2896
- Liang C, Schimel J P, Jastrow J D. 2017. The importance of anabolism in microbial control over soil carbon storage. *Nat Microbiol*, 2: 17105
- Liao J, Yang X, Dou Y, Wang B, Xue Z, Sun H, Yang Y, An S. 2023. Divergent contribution of particulate and mineral-associated organic matter to soil carbon in grassland. *J Environ Manage*, 344: 118536
- Liu C, Gu C, Yu K, Li H, Teppen B J, Johnston C T, Boyd S A, Zhou D M. 2015. Integrating structural and thermodynamic mechanisms for sorption of PCBs by montmorillonite. *Environ Sci Technol*, 49: 2796–2805
- Liu L H, Zhang M Z, Suib S L, Qiu G H. 2022. Rapid photooxidation and removal of As(III) from drinking water using Fe-Mn composite oxide. *Water Res*, 226: 119297
- Liu Y, Dong Y, Hang X, Ma Y. 2011. Application of clay minerals in remediation of heavy metal pollution in soil. *Acta Pedol Sin*, 48: 629–638
- Lux A, Rost T L. 2012. Plant root research: The past, the present and the future. *Ann Bot*, 110: 201–204
- Lv J, Zhang S, Wang S, Luo L, Cao D, Christie P. 2016. Molecular-scale investigation with ESI-FT-ICR-MS on fractionation of dissolved organic matter induced by adsorption on iron oxyhydroxides. *Environ Sci Technol*, 50: 2328–2336
- Ma L, Wang X, Feng X, Liang Y, Xiao Y, Hao X, Yin H, Liu H, Liu X. 2017. Co-culture microorganisms with different initial proportions reveal the mechanism of chalcopyrite bioleaching coupling with microbial community succession. *Bioresour Tech*, 223: 121–130
- Manning D A C. 2010. Mineral sources of potassium for plant nutrition. A review. *Agron Sustain Dev*, 30: 281–294
- Mauck B S, Roberts J A. 2007. Mineralogic control on abundance and diversity of surface-adherent microbial communities. *Geomicrobiol J*, 24: 167–177
- Mayes M A, Heal K R, Brandt C C, Phillips J R, Jardine P M. 2012. Relation between soil order and sorption of dissolved organic carbon in temperate subsoils. *Soil Sci Soc Amer J*, 76: 1027–1037
- Moore E K, Jelen B I, Giovannelli D, Raanan H, Falkowski P G. 2017. Metal availability and the expanding network of microbial metabolisms in the Archean eon. *Nat Geosci*, 10: 629–636
- Moore O W, Curti L, Woulds C, Bradley J A, Babakhani P, Mills B J W, Homoky W B, Xiao K Q, Bray A W, Fisher B J, Kazemian M, Kaulich B, Dale A W, Peacock C L. 2023. Long-term organic carbon preservation enhanced by iron and manganese. *Nature*, 621: 312–317
- Muehe E M, Adaktylou I J, Obst M, Zeitvogel F, Behrens S, Planer-Friedrich B, Kraemer U, Kappler A. 2013. Organic carbon and reducing conditions lead to cadmium immobilization by secondary Fe mineral formation in a pH-neutral soil. *Environ Sci Technol*, 47: 13430–13439
- Nam K, Alexander M. 1998. Role of nanoporosity and hydrophobicity in sequestration and bioavailability: Tests with model solids. *Environ Sci Technol*, 32: 71–74
- Nam S W, Choi D J, Kim S K, Her N, Zoh K D. 2014. Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon. *J Hazard Mater*, 270: 144–152
- Naughton H R, Tolar B B, Dewey C, Keiluweit M, Nico P S, Fendorf S. 2023. Reactive iron, not fungal community, drives organic carbon oxidation potential in floodplain soils. *Soil Biol Biochem*, 178: 108962
- Newman D K. 2001. How bacteria respire minerals. *Science*, 292: 1312–1313
- Oades J M. 1988. The retention of organic matter in soils. *Biogeochemistry*, 5: 35–70
- Otunola B O, Ololade O O. 2020. A review on the application of clay minerals as heavy metal adsorbents for remediation purposes. *Environ Tech Inno*, 18: 100692
- Padarian J, Minasny B, McBratney A, Smith P. 2022. Soil carbon sequestration potential in global croplands. *PeerJ*, 10: e13740
- Park Y, Sun Z M, Ayoko G A, Frost R L. 2014. Bisphenol A sorption

- by organo-montmorillonite: Implications for the removal of organic contaminants from water. *Chemosphere*, 107: 249–256
- Patzner M S, Mueller C W, Malusova M, Baur M, Nikeleit V, Scholten T, Hoeschen C, Byrne J M, Borch T, Kappler A, Bryce C. 2020. Iron mineral dissolution releases iron and associated organic carbon during permafrost thaw. *Nat Commun*, 11: 6329
- Paul E A. 2016. The nature and dynamics of soil organic matter: Plant inputs, microbial transformations, and organic matter stabilization. *Soil Biol Biochem*, 98: 109–126
- Qu C, Chen W, Hu X, Cai P, Chen C, Yu X Y, Huang Q. 2019. Heavy metal behaviour at mineral-organo interfaces: Mechanisms, modeling and influence factors. *Environ Int*, 131: 104995
- Quintelas C, Costa F, Tavares T. 2013. Bioremoval of diethylketone by the synergistic combination of microorganisms and clays: Uptake, removal and kinetic studies. *Environ Sci Pollut Res*, 20: 1374–1383
- Rabe M, Verdes D, Seeger S. 2011. Understanding protein adsorption phenomena at solid surfaces. *Adv Colloid Interface Sci*, 162: 87–106
- Raheb A, Heidari A. 2012. Effects of clay mineralogy and physico-chemical properties on potassium availability under soil aquatic conditions. *J Soil Sci Plant Nutr*, 12: 747–761
- Ransom B, Bennett R H, Baerwald R, Shea K. 1997. TEM study of *in situ* organic matter on continental margins: Occurrence and the “monolayer” hypothesis. *Mar Geol*, 138: 1–9
- Ren X, Zeng G, Tang L, Wang J, Wan J, Liu Y, Yu J, Yi H, Ye S, Deng R. 2018. Sorption, transport and biodegradation—An insight into bioavailability of persistent organic pollutants in soil. *Sci Total Environ*, 610–611: 1154–1163
- Rogers J R, Bennett P C. 2004. Mineral stimulation of subsurface microorganisms: release of limiting nutrients from silicates. *Chem Geol*, 203: 91–108
- Rowley M C, Grand S, Verrecchia É P. 2018. Calcium-mediated stabilisation of soil organic carbon. *Biogeochemistry*, 137: 27–49
- Saidy A R, Smernik R J, Baldock J A, Kaiser K, Sanderman J. 2013. The sorption of organic carbon onto differing clay minerals in the presence and absence of hydrous iron oxide. *Geoderma*, 209–210: 15–21
- Samson M E, Chantigny M H, Vanasse A, Menasseri-Aubry S, Royer I, Angers D A. 2020. Management practices differently affect particulate and mineral-associated organic matter and their precursors in arable soils. *Soil Biol Biochem*, 148: 107867
- Schlesinger W H, Andrews J A. 2000. Soil respiration and the global carbon cycle. *Biogeochemistry*, 48: 7–20
- Sedigh Rahimabadi P, Khodaei M, Koswattage K R. 2020. Review on applications of synchrotron-based X-ray techniques in materials characterization. *X-Ray Spectrom*, 49: 348–373
- Sheng R, Qin H, O'Donnell A G, Huang S, Wu J, Wei W. 2015. Bacterial succession in paddy soils derived from different parent materials. *J Soils Sediments*, 15: 982–992
- Shi L, Dong H L, Reguera G, Beyenal H, Lu A H, Liu J, Yu H Q, Fredrickson J K. 2016. Extracellular electron transfer mechanisms between microorganisms and minerals. *Nat Rev Microbiol*, 14: 651–662
- Six J, Bossuyt H, Degryze S, Denef K. 2004. A history of research on the link between (micro)aggregates, soil biota, and soil organic matter dynamics. *Soil Tillage Res*, 79: 7–31
- Smith P, Martino D, Cai Z, Gwary D, Janzen H, Kumar P, McCarl B, Ogle S, O'Mara F, Rice C, Scholes B, Sirotenko O, Howden M, McAllister T, Pan G, Romanenkov V, Schneider U, Towprayoon S, Wattenbach M, Smith J. 2008. Greenhouse gas mitigation in agriculture. *Phil Trans R Soc B*, 363: 789–813
- Sokol N W, Sanderman J, Bradford M A. 2019. Pathways of mineral-associated soil organic matter formation: Integrating the role of plant carbon source, chemistry, and point of entry. *Glob Change Biol*, 25: 12–24
- Soma Y, Soma M. 1989. Chemical reactions of organic compounds on clay surfaces. *Environ Health Perspect*, 83: 205–214
- Sommer R, Bossio D. 2014. Dynamics and climate change mitigation potential of soil organic carbon sequestration. *J Environ Manage*, 144: 83–87
- Song X, Wang P, Van Zwieten L, Bolan N, Wang H, Li X, Cheng K, Yang Y, Wang M, Liu T, Li F. 2022. Towards a better understanding of the role of Fe cycling in soil for carbon stabilization and degradation. *Carbon Res*, 1: 5
- Stuckey J W, Goodwin C, Wang J, Kaplan L A, Vidal-Esquivel P, Beebe Jr. T P, Sparks D L. 2018. Impacts of hydrous manganese oxide on the retention and lability of dissolved organic matter. *Geochem Trans*, 19: 6
- Stutter M I, Shand C A, George T S, Blackwell M S A, Dixon L, Bol R, MacKay R L, Richardson A E, Condron L M, Haygarth P M. 2015. Land use and soil factors affecting accumulation of phosphorus species in temperate soils. *Geoderma*, 257–258: 29–39
- Su M, Meng L Z, Zhao L, Tang Y K, Qiu J J, Tian D, Li Z. 2021. Phosphorus deficiency in soils with red color: Insights from the interactions between minerals and microorganisms. *Geoderma*, 404: 115311
- Suter D, Banwart S, Stumm W. 1991. Dissolution of hydrous iron(III) oxides by reductive mechanisms. *Langmuir*, 7: 809–813
- Swoboda P, Döring T F, Hamer M. 2022. Remineralizing soils? The agricultural usage of silicate rock powders: A review. *Sci Total Environ*, 807: 150976
- Tamrat W Z, Rose J, Grauby O, Doelsch E, Levard C, Chaurand P,

- Basile-Doelsch I. 2019. Soil organo-mineral associations formed by co-precipitation of Fe, Si and Al in presence of organic ligands. *Geochim Cosmochim Acta*, 260: 15–28
- Taylor L L, Quirk J, Thorley R M S, Kharecha P A, Hansen J, Ridgwell A, Lomas M R, Banwart S A, Beerling D J. 2016. Enhanced weathering strategies for stabilizing climate and averting ocean acidification. *Nat Clim Change*, 6: 402–406
- Thiele-Bruhn S, Aust M O. 2004. Effects of pig slurry on the sorption of sulfonamide antibiotics in soil. *Arch Environ Contam Toxicol*, 47: 31–39
- Tombácz E, Libor Z, Illés E, Majzik A, Klumpp E. 2004. The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles. *Org Geochem*, 35: 257–267
- Torn M S, Trumbore S E, Chadwick O A, Vitousek P M, Hendricks D M. 1997. Mineral control of soil organic carbon storage and turnover. *Nature*, 389: 170–173
- Uchimiya M, Lima I M, Thomas Klasson K, Chang S C, Wartelle L H, Rodgers J E. 2010. Immobilization of heavy metal ions (Cu^{II} , Cd^{II} , Ni^{II} , and Pb^{II}) by broiler litter-derived biochars in water and soil. *J Agric Food Chem*, 58: 5538–5544
- Urfan M, Sharma S, Hakla H R, Rajput P, Andotra S, Lehana P K, Bhardwaj R, Khan M S, Das R, Kumar S, Pal S. 2022. Recent trends in root phenomics of plant systems with available methods-discrepancies and consonances. *Physiol Mol Biol Plants*, 28: 1311–1321
- Uroz S, Calvaruso C, Turpault M P, Frey-Klett P. 2009. Mineral weathering by bacteria: Ecology, actors and mechanisms. *Trends Microbiol*, 17: 378–387
- Uroz S, Turpault M P, Van Scholl L, Palin B, Frey-Klett P. 2011. Long term impact of mineral amendment on the distribution of the mineral weathering associated bacterial communities from the beech *Scleroderma citrinum* ectomycorrhizosphere. *Soil Biol Biochem*, 43: 2275–2282
- Uroz S, Turpault M P, Delaruelle C, Mareschal L, Pierrat J C, Frey-Klett P. 2012. Minerals affect the specific diversity of forest soil bacterial communities. *GeoMicrobiol J*, 29: 88–98
- Uroz S, Kelly L C, Turpault M P, Lepleux C, Frey-Klett P. 2015. The mineralosphere concept: Mineralogical control of the distribution and function of mineral-associated bacterial communities. *Trends Microbiol*, 23: 751–762
- Uroz S, Picard L, Turpault M P. 2022. Recent progress in understanding the ecology and molecular genetics of soil mineral weathering bacteria. *Trends Microbiol*, 30: 882–897
- Vermeer A W P, McCulloch J K, van Riemsdijk W H, Koopal L K. 1999. Metal ion adsorption to complexes of humic acid and metal oxides: Deviations from the additivity rule. *Environ Sci Technol*, 33: 3892–3897
- Vhahangwele M, Mugera G W. 2015. The potential of ball-milled South African bentonite clay for attenuation of heavy metals from acidic wastewaters: Simultaneous sorption of Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+} ions. *J Environ Chem Eng*, 3: 2416–2425
- Volchko Y, Norrman J, Bergknut M, Rosén L, Söderqvist T. 2013. Incorporating the soil function concept into sustainability appraisal of remediation alternatives. *J Environ Manage*, 129: 367–376
- Voortman R L, Sonneveld B G J S, Keyzer M A. 2003. African land ecology: Opportunities and constraints for agricultural development. *AMBIO-J Hum Environ*, 32: 367–373
- Voytekhovsky Y L. 2018. System of mineralogy revisited. In: 9th Geoscience Conference for Young Scientists. 277–288
- Wang L M, Yin S H, Wu A X, Chen W. 2020. Synergetic bioleaching of copper sulfides using mixed microorganisms and its community structure succession. *J Cleaner Product*, 245: 118689
- Wang L W, Hou D Y. 2023. Plastistone: An emerging type of sedimentary rock. *Earth-Sci Rev*, 247: 104620
- Wang L W, Bank M S, Rinklebe J, Hou D Y. 2023. Plastic-rock complexes as hotspots for microplastic generation. *Environ Sci Technol*, 57: 7009–7017
- Wang S, Redmile-Gordon M, Shahbaz M, Ge T, Zhang M, Wu Y, Liu J, Huang Q, Cai P. 2022. Microbial formation and stabilisation of soil organic carbon is regulated by carbon substrate identity and mineral composition. *Geoderma*, 414: 115762
- Wang Y, Li L, Sun Y, He L, Sheng X. 2019. Impact of the *fliF* gene on biotite weathering of *Rhizobium pusense* S41. *Geomicrobiol J*, 37: 308–314
- Wang Y, Chen X, Wang F, Cheng N. 2023a. Influence of typical clay minerals on aggregation and settling of pristine and aged polyethylene microplastics. *Environ Pollut*, 316: 120649
- Wang Y, Guo Y D, Wang X W, Song C C, Song Y Y, Liu Z D, Wang S J, Gao S Q, Ma G B. 2023b. Mineral protection controls soil organic carbon stability in permafrost wetlands. *Sci Total Environ*, 869: 161864
- Warr L N, Perdrial J N, Lett M C, Heinrich-Salmeron A, Khodja M. 2009. Clay mineral-enhanced bioremediation of marine oil pollution. *Appl Clay Sci*, 46: 337–345
- Wattel-Koekkoeck E J W, Buurman P. 2004. Mean residence time of kaolinite and smectite-bound organic matter in Mozambiquan soils. *Soil Sci Soc Amer J*, 68: 154–161
- Wattel-Koekkoeck E J W, van Genuchten P P L, Buurman P, van Lagen B. 2001. Amount and composition of clay-associated soil organic matter in a range of kaolinitic and smectitic soils. *Geoderma*, 99: 27–49

- Wei L M, Bu H L, Wei Y F, Wu H H, Wang G H, Chen P C, Li H M. 2021. Fractionation of natural algal organic matter and its preservation on the surfaces of clay minerals. *Appl Clay Sci*, 213: 106235
- Weng L, Van Riemsdijk W H, Koopal L K, Hiemstra T. 2006. Adsorption of humic substances on goethite: Comparison between humic acids and fulvic acids. *Environ Sci Technol*, 40: 7494–7500
- Wierzchos J, Cámara B, De Los Ríos A, Davila A F, Sánchez Almazo I M, Artieda O, Wierzchos K, Gómez-silva B, McKay C, Ascaso C. 2011. Microbial colonization of Ca-sulfate crusts in the hyperarid core of the Atacama Desert: Implications for the search for life on Mars. *Geobiology*, 9: 44–60
- Wu Y, Cai P, Jing X, Niu X, Ji D, Ashry N M, Gao C, Huang Q. 2019. Soil biofilm formation enhances microbial community diversity and metabolic activity. *Environ Int*, 132: 105116
- Xiao K Q, Zhao Y, Liang C, Zhao M Y, Moore O W, Otero-Fariña A, Zhu Y G, Johnson K, Peacock C L. 2023. Introducing the soil mineral carbon pump. *Nat Rev Earth Environ*, 4: 135–136
- Xu S W, Chen A, Arai Y. 2021. Solution ^{31}P NMR investigation of inositol hexakisphosphate surface complexes at the amorphous aluminum oxyhydroxide-water interface. *Environ Sci Technol*, 55: 14628–14638
- Xu Z, Tsang D C W. 2024. Mineral-mediated stability of organic carbon in soil and relevant interaction mechanisms. *Eco-Environ Health*, 3: 59–76
- Yang J Q, Zhang X N, Bourg I C, Stone H A. 2021. 4D imaging reveals mechanisms of clay-carbon protection and release. *Nat Commun*, 12: 622
- Yang X, Li Y, Lu A, Wang H, Zhu Y, Ding H, Wang X. 2016. Effect of *Bacillus mucilaginosus* D4B1 on the structure and soil-conservation-related properties of montmorillonite. *Appl Clay Sci*, 119: 141–145
- Yang X, Li Y, Li Y, Lu A, Dong H, Jin S, Ding H R. 2023. Microbially induced clay weathering: Smectite-to-kaolinite transformation. *Am Mineral*, 108: 1940–1947
- Yang Y Y, Shen Z F, Bissett A, Viscarra Rossel R A. 2022. Estimating soil fungal abundance and diversity at a macroecological scale with deep learning spectrotransfer functions. *SOIL*, 8: 223–235
- Yang Y, Du J, Jing C. 2014. Dynamic adsorption process of phthalate at goethite/aqueous interface: An ATR-FTIR study. *Colloids Surfs A-Physicochem Eng Aspects*, 441: 504–509
- Yu A J, Lin X J, Zhu J X, He H P, Li L. 2023. Environmental effects on ammonium adsorption onto clay minerals: Experimental constraints and applications. *Appl Clay Sci*, 246: 107165
- Yu W H, Li N, Tong D S, Zhou C H, Lin C X C, Xu C Y. 2013. Adsorption of proteins and nucleic acids on clay minerals and their interactions: A review. *Appl Clay Sci*, 80-81: 443–452
- Yuan Y B, Wei X P, Yin H, Zhu M H, Luo H Y, Dang Z. 2022. Synergistic removal of Cr(VI) by S-nZVI and organic acids: The enhanced electron selectivity and pH-dependent promotion mechanisms. *J Hazard Mater*, 423: 127240
- Zeng Q W, Wu X Q, Wang J C, Ding X L. 2017. Phosphate solubilization and gene expression of phosphate-solubilizing bacterium *Burkholderia multivorans* WS-FJ9 under different levels of soluble phosphate. *J Microbiol Biotechnol*, 27: 844–855
- Zhang G, Kim J, Dong H, Sommer A J. 2007. Microbial effects in promoting the smectite to illite reaction: Role of organic matter intercalated in the interlayer. *Am Mineral*, 92: 1401–1410
- Zhang G, Kang J, Wang T, Zhu C. 2018. Review and outlook for agromineral research in agriculture and climate mitigation. *Soil Res*, 56: 113–122
- Zhang X, Fu Q L, Hu H Q, Zhu J, Liu Y H. 2023. Effects of Fe(II) on As(III) oxidation in Fe(II)-As(III) co-oxidation: Limiting and driving roles. *J Hazard Mater*, 447: 130790
- Zhang Z Y, Sun K, Gao B, Zhang G X, Liu X T, Zhao Y. 2011. Adsorption of tetracycline on soil and sediment: Effects of pH and the presence of Cu(II). *J Hazard Mater*, 190: 856–862
- Zhao G, Huang Q, Rong X, Cai P, Liang W, Dai K. 2014. Interfacial interaction between methyl parathion-degrading bacteria and minerals is important in biodegradation. *Biodegradation*, 25: 1–9
- Zhao L X, Bian J N, Zhang Y H, Zhu L Y, Liu Z T. 2014. Comparison of the sorption behaviors and mechanisms of perfluorosulfonates and perfluorocarboxylic acids on three kinds of clay minerals. *Chemosphere*, 114: 51–58
- Zhao L, Dong H, Edelmann R E, Zeng Q, Agrawal A. 2017. Coupling of Fe(II) oxidation in illite with nitrate reduction and its role in clay mineral transformation. *Geochim Cosmochim Acta*, 200: 353–366
- Zhao T X, Xu S, Hao F. 2023. Differential adsorption of clay minerals: Implications for organic matter enrichment. *Earth-Sci Rev*, 246: 104598
- Zhao W, Cheng H F, Tao S. 2020. Structure-reactivity relationships in the adsorption and degradation of substituted phenylarsonic acids on birnessite ($\delta\text{-MnO}_2$). *Environ Sci Technol*, 54: 1475–1483
- Zhao Y, Otero-Fariña A, Xiao K Q, Moore O W, Banwart S A, Ma F J, Gu Q B, Peacock C L. 2023. The mobility and fate of Cr during aging of ferrihydrite and ferrihydrite organominerals. *Geochim Cosmochim Acta*, 347: 58–71

(责任编辑: 张甘霖)