

张弛,马浩哲,卢玮丽,等.土壤有机质在石英-水界面吸附与团聚行为的分子动力学模拟[J].地球科学与环境学报,2025,47(6):1057-1069.

ZHANG Chi, MA Hao-zhe, LU Wei-li, et al. Adsorption and Aggregation of Soil Organic Matter at the Quartz-water Interface: Insights from Molecular Dynamics Simulations[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2025, 47(6): 1057-1069.

DOI: 10.19814/j.jese.2025.05028

土壤有机质在石英-水界面吸附与团聚行为的分子动力学模拟

张弛^{1*}, 马浩哲¹, 卢玮丽¹, 杜少喜^{2†}, 任蕊², 周知宇¹, 贾汉忠¹

(1. 西北农林科技大学 资源环境学院, 陕西 杨凌 712100;

2. 陕西省水工环地质调查中心, 陕西 西安 710068)

摘要:作为土壤中最丰富的原生矿物,石英界面对有机质的吸附行为是调控土壤有机碳循环与稳定性的关键地球化学过程。采用分子动力学模拟方法,探究不同石英表面((100)- α 、(100)- β 、(001)和(101))纳米孔中有机质的界面微观结构、团聚迁移行为及其构象动态变化特征等关键分子机制,阐明离子类型对有机质稳定性的调控作用。模拟过程为:基于 CLAYFF 力场(描述石英)和 Amber99SB 力场(描述有机质及离子),在 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度为 $0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 环境下开展了时间为 300 ns 的模拟。结果表明:范德华力虽然有助于有机质在石英界面的吸附和沉积,但是同时受到不稳定的氢键作用和静电排斥效应的影响;此外, Ca^{2+} 通过内球配位作用形成致密且稳定的团聚体,以显著抑制有机质的扩散,而 Mg^{2+} 则通过外球配位形成松散团聚结构,导致有机质具有更高的迁移能力。

关键词:土壤有机质;矿物-水界面;分子动力学;石英;纳米孔;吸附;团聚

中图分类号:S153.6 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-6561(2025)06-1057-13

Adsorption and Aggregation of Soil Organic Matter at the Quartz-water Interface: Insights from Molecular Dynamics Simulations

ZHANG Chi^{1*}, MA Hao-zhe¹, LU Wei-li¹, DU Shao-xi^{2†}, REN Rui²,
ZHOU Zhi-yu¹, JIA Han-zhong¹

(1. College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, Shaanxi, China;

2. Shaanxi Hydrogeology Engineering Environment Geology Survey Center, Xi'an 710068, Shaanxi, China)

Abstract: As the most abundant primary mineral in soil, the interfacial behavior of soil organic matter (SOM) on quartz is a key geochemical process controlling the cycling and stability of soil organic carbon. Molecular dynamics simulations were employed to investigate the key molecular mechanisms, including the interfacial microstructure, aggregation-migration behavior, and conformational dynamics of SOM within nanopores of distinct quartz crystal surfaces ((100)- α , (100)- β , (001), and (101)), and to elucidate the regulatory effects of ion types on SOM stability. The simulations were conducted using the CLAYFF force field for quartz and the

收稿日期:2025-05-25;修回日期:2025-09-02 投稿网址: <http://jese.chd.edu.cn/>

基金项目:陕西省公益性地质调查项目(陕地勘金字[2025]50号);国家自然科学基金项目(42107263)

* 通信作者:张弛(1990-),男,陕西华阴人,副教授,工学博士,E-mail:chizhang@nwafu.edu.cn.

† 通信作者:杜少喜(1970-),男,陕西紫阳人,高级工程师,E-mail:603107975@qq.com.

Amber99SB force field for SOM and ions, with Ca^{2+} and Mg^{2+} concentrations of $0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ and a duration of 300 ns. The results show that although van der Waals interactions contribute to the adsorption and deposition of SOM on quartz surfaces, they are simultaneously affected by unstable hydrogen bonding and electrostatic repulsion effects. Furthermore, Ca^{2+} forms dense and stable aggregates through inner-sphere coordination, significantly inhibiting the diffusion of SOM; whereas Mg^{2+} forms loose aggregate structures through outer-sphere coordination, thereby resulting in higher migration capacity for SOM. This study provides molecular-level insights into the stabilization mechanisms of SOM in quartz nanopores and offers a theoretical basis for regulating the stability of soil carbon pools.

Key words: soil organic matter; mineral-water interface; molecular dynamics; quartz; nanopore; adsorption; aggregation

0 引言

土壤有机质是由动植物残体经微生物分解转化所形成的非均质有机混合物,包括新鲜有机残体、腐殖质及非腐殖质等组分^[1]。土壤有机质会通过分子间作用力(如氢键、范德华力、离子桥接)自发聚集形成具有一定空间结构和稳定性的有机质团聚体。土壤有机质作为陆生生态系统的重要组分,在维持土壤结构和功能方面具有不可替代的作用。研究表明:土壤有机质能够通过胶结作用促进土壤团聚体形成和稳定,有效改善土壤孔隙结构,增强土壤持水保肥能力^[2-3];土壤有机质能够利用丰富的表面活性基团与污染物发生特异性络合,显著降低其生物有效性及环境迁移风险^[4-5];同时,土壤有机质作为养分循环的重要媒介,通过微生物分解作用将有机态养分转化为无机态养分,持续释放氮、磷、钾等植物必需营养元素,从而提高其生物可利用性^[6]。此外,作为陆生生态系统中最大的碳库,土壤有机质的矿化与固存之间的动态平衡过程直接影响大气 CO_2 通量,对实现碳中和目标具有关键意义。

植物碳输入经微生物分解转化形成的同化产物是土壤有机质形成的重要前体。其中,难降解组分通过物理转运形成颗粒态有机质,而可溶性有机物经微生物作用后与矿物结合^[7]。矿物作为土壤基质的关键组分,能为土壤提供机械支撑,还能借助风化-淋溶过程形成活性表面,而且其颗粒间形成的纳米孔可容纳水分子、可交换阳离子及外来物质;这些孔隙依托尺寸限制与空间效应可容纳并固定有机物质,进而促使矿物与有机质发生持续性界面反应,生成周转周期达百年的矿物-有机质复合体。这类复合体通过调控有机质赋存形态来深刻影响其生物地球化学行为,并构成土壤碳长期固存的核心机

制^[8-9]。因此,揭示矿物-有机质界面的相互作用机制具有重要的科学意义。近年来,得益于多种先进表征技术的发展和运用,有关矿物-有机质复合体结构特征及其环境行为的研究取得了显著进展^[10-12]。例如,Newcomb 等通过动态力谱技术系统研究了含特定官能团的有机质与矿物(白云母和针铁矿)的结合特性,发现有机官能团的类型对有机质与矿物间的结合强度起到关键作用^[10];黄凤琼等结合傅里叶变换红外光谱和 X 射线衍射表征技术研究了土壤矿物对氨基酸的界面吸附行为,发现氨基酸在赤铁矿和高岭石上的吸附量随分子量的增大而增加^[11]。矿物类型及其性质对土壤有机质周转具有决定性作用,配体交换作用及静电作用是铁铝氧化物吸附有机质的主要机制;相比之下,黏土矿物对有机质的吸附作用则与其比表面积相关^[13]。值得注意的是,石英作为自然界中最普遍且最丰富的土壤矿物之一,其表面具有丰富的羟基官能团,与有机质具有密切的界面相互作用,从而调控有机质的吸附、迁移与沉积等行为^[14-15]。此外,pH 值、离子强度、温度等环境因素也会显著影响矿物-有机质的相互作用^[16]。

传统实验表征技术很难直接观测矿物-有机质界面动态相互作用过程,如有机质构型变化(分子链折叠与官能团空间取向、动态团聚过程)及吸附位点分布等微观信息。随着计算技术的迅猛发展,各类模拟技术应运而生。例如,第一性原理分子动力学模拟基于量子力学描述电子结构,擅长捕捉化学键合、电子转移等微观电子过程^[17],并适用于百原子级小体系与皮秒级时长的过程。针对复杂的矿物-有机质界面,分子动力学模拟基于经典力学,通过经验力场描述分子间相互作用,更适合研究数万个原子的大体系,还能捕捉纳秒至微秒级的动态过程,能够在分子尺度上解析矿物-有机质界面的微观结构

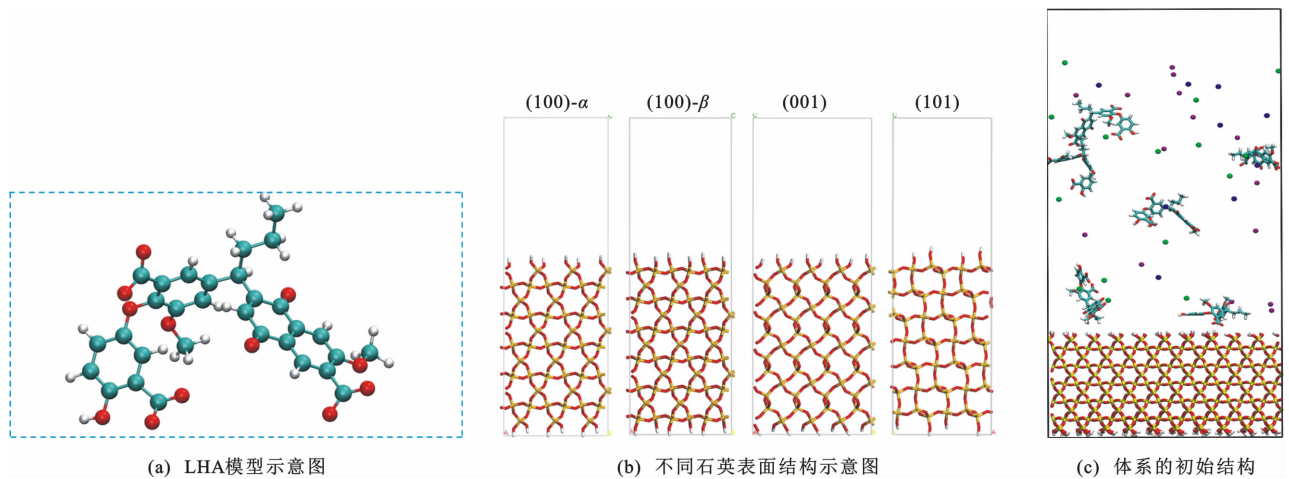
特征及其相互作用过程,为探索界面分子机制提供了新的思路^[18-20]。有机质组分间的氢键网络、阳离子桥接、 π - π 堆积以及疏水作用等分子间相互作用力,共同驱动了有机质的团聚行为^[21-22]。这些超分子有机质团聚结构通过与土壤矿物结合而实现长期稳定。例如,Underwood等采用副本交换分子动力学模拟研究发现,有机质在层状硅酸盐黏土矿物和铁氧化物矿物表面的吸附具有明显的空间异质性,且低分子量有机质(<200 Da)与矿物表面结合的稳定性随着分子量的降低而降低^[18];Zhang等通过第一性原理分子动力学模拟的方法探究了蒙脱石与土壤有机质的结合机制,发现土壤有机质主要通过 Ca^{2+} 桥接以及配体交换的方式与蒙脱石的端面结合^[20]。尽管这些研究为矿物介导的有机质团聚机制提供了分子尺度的证据,但作为土壤中丰度最高的原生矿物,石英与土壤有机质相互作用的分子机制研究仍相对不足,特别是在界面分子微观结构、空间分布特征及动态迁移行为等方面仍需深入探究。

基于此,本文以自然界常见的原生矿物石英(地壳中丰度最高的矿物之一)为例,采用分子动力学模拟系统研究了自然环境中常见的二价盐离子(Ca^{2+} 和 Mg^{2+})存在下,有机质在不同石英表面((100)- α 、(100)- β 、(001)和(101))上的分布与迁移规律,为深入理解矿物-有机质复合体的溶液地球化学行为及土壤碳库的稳定机制提供了分子尺度的理论依据。

1 分析方法

1.1 模型

本研究使用风化褐腐殖酸(Leonardite Humic Acid, LHA)模型来代表有机质分子[图1(a)]。其化学式为 $\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{O}_{12}$,涵盖了有机质的特征官能团。根据Ritchie等的研究结果^[23],有机质中羧基的酸式解离常数(pK_a)为3~5,而酚羟基的 pK_a 值为9~11。因此,在常见的中性自然环境中,羧基呈去质子化状态,而酚羟基保持质子化状态。



青色代表碳;红色代表氧;白色代表氢;黄色代表硅;蓝色代表钙;紫色代表钠;绿色代表氯

图1 有机质、石英表面及模拟体系的结构

Fig. 1 Configurations of Organic Matter, Quartz Surfaces, and Simulation System

本研究基于六方晶系石英的标准晶胞参数,通过表面硅羟基($\equiv\text{Si-OH}$)位点的定向切割,对表面未饱和位点进行羟基化处理。为消除表面尺寸差异对界面行为的潜在影响,所有LHA模型均采用统一厚度并进行扩胞处理。具体而言,(100)- α 和(100)- β 表面直接采用 $10 \times 9 \times 1$ 扩胞;而对于(001)和(101)表面则先将晶格矢量调整为正交晶胞参数(210;010;001),再分别进行 $10 \times 6 \times 1$ 和 $10 \times 4 \times 1$ 扩胞,最终构建出尺寸近似的(100)- α 、(100)- β 、(001)和(101)等4种特征表面模型[图1(b)]。垂直于表面的纳米孔隙厚度为8 nm,其中填充有有

机质分子、NaCl电解质(浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、平衡离子(Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 浓度为 $0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)和溶剂水。本研究共构建8组模拟体系(具体组分参数见表1),其中(100)- α -LHA- Ca^{2+} 体系的初始构型如图1(c)所示。所有模拟体系均在三维方向上施加周期性边界条件。

1.2 模拟细节

本研究采用GROMACS 2018.4软件包^[24]进行分子动力学模拟,选用CLAYFF力场^[25]描述石英,选用Amber99SB力场^[26]描述有机质和离子,选用SPC/E模型^[27]描述水分子。

表1 模拟体系的详细组成信息

Table 1 Detailed Composition Information of Simulation System

石英表面类型	有机质类型	体系名称	不同离子数量				水分子数量	模拟盒子尺寸
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻		
(100)- α	LHA	(100)- α -LHA-Ca ²⁺ 体系	9		15	15	6 211	4.98 nm×4.94 nm×10.71 nm
	LHA	(100)- α -LHA-Mg ²⁺ 体系		9	15	15	6 211	4.98 nm×4.94 nm×10.71 nm
(100)- β	LHA	(100)- β -LHA-Ca ²⁺ 体系	9		15	15	6 211	4.94 nm×4.95 nm×10.73 nm
	LHA	(100)- β -LHA-Mg ²⁺ 体系		9	15	15	6 211	4.96 nm×4.95 nm×10.74 nm
(001)	LHA	(001)-LHA-Ca ²⁺ 体系	9		16	16	6 209	4.98 nm×5.17 nm×10.75 nm
	LHA	(001)-LHA-Mg ²⁺ 体系		9	16	16	6 209	4.98 nm×5.17 nm×10.75 nm
(101)	LHA	(101)-LHA-Ca ²⁺ 体系	9		17	17	6 707	5.56 nm×4.97 nm×10.81 nm
	LHA	(101)-LHA-Mg ²⁺ 体系		9	17	17	6 707	5.56 nm×4.97 nm×10.80 nm

在分子动力学模拟中,体系势能项表示为成键项与非键项的加和。其中,成键项包括键长项、键角项和二面角项;非键项则由静电相互作用和范德华相互作用构成。本研究采用 Lorentz-Berthelot 组合规则确定 Lennard-Jones 参数;采用 PME(Particle-Mesh-Ewald)方法描述长程静电作用^[28],短程非键作用的截断半径设定为 10 Å;使用蛙跳算法对运动方程进行积分;采用 Berendsen 压浴和 Velocity-rescale 热浴分别维持压力和温度在 1 bar 和 298.15 K。在模拟过程中,首先采用最陡下降法进行能量最小化,随后分别在恒容恒温系综和恒温恒压系综下弛豫 0.25 ns,时间步长为 1 fs。最后,在恒容恒温系综下进行 300 ns 的生产相模拟,时间步长为 2 fs。

为确保 LHA 模型初始结构合理,本研究采用 Gaussian 16 软件^[29]进行密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)计算;在 B3LYP/def2-SVP 计算级别下完成几何优化,并在 B3LYP/def2-TZVP 计算级别下进行单点能计算。所有计算均加入了 DFT-D3 色散修正,以准确描述色散作用。最后,通过 Multiwfn 3.8 软件^[30]获取 RESP2 原子电荷。

2 结果分析与讨论

2.1 Ca²⁺存在条件下的络合结构

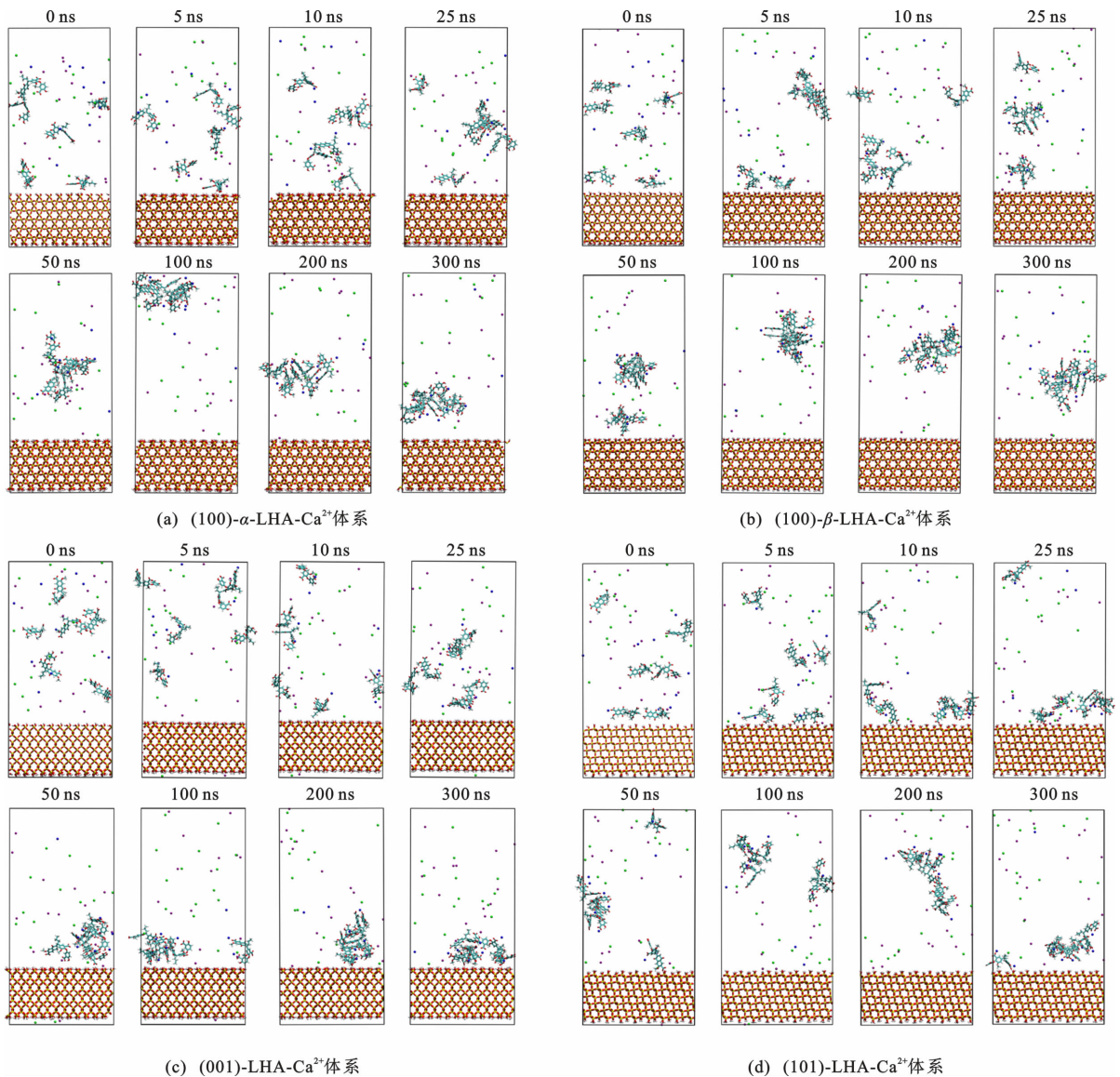
图 2 展示了 Ca²⁺介导的有机质团聚体结构的动态演化过程。结果表明,随着模拟时间的推进,有机质超分子团聚体逐渐在石英表面形成。为定量表征有机质的空间分布特征,本文通过计算其在垂直方向上的原子数密度分布(图 3),系统解析了有机质在石英不同表面的分布异质性。在原子数密度分布图中,横坐标距离代表有机质与石英表面的垂直距离,其中石英表面位置定义为表面氧原子的平均

位置。结果表明,有机质在不同石英表面上的空间分布行为存在差异。在(100)- α 与(100)- β 表面中,有机质主要集中于距表面 2~4 nm 的溶液区域,并形成典型的团聚结构[图 2(a)、(b)];而在(001)和(101)表面上,有机质表现出明显的近表面吸附倾向,其原子数密度峰值出现在 0~2.5 nm 内,且分布范围变窄,表明表面形成了稳定的吸附层[图 2(c)、(d)]。

为进一步揭示局部配位结构,本文绘制了不同表面体系中 Ca²⁺与 LHA 羧基氧的径向分布函数和配位数曲线(图 4)。在所有表面体系中, Ca²⁺与羧基氧的平均配位距离均为 2.6 Å,这与已有的分子动力学模拟结果^[31-32]一致。径向分布函数曲线在第一配位峰后迅速衰减至平稳,表明 Ca²⁺-羧基氧配位构型在动态过程中保持稳定。配位数的定量分析显示,在(100)- α 、(100)- β 、(101)和(001)表面体系中 Ca²⁺与羧基氧的配位数依次为 2.10、1.89、1.77 和 2.60。综上所述, Ca²⁺通过内球配位模式与羧基直接结合,有效中和了有机质间的静电排斥,进而促进稳定团聚体的形成。值得注意的是,(001)表面体系中 Ca²⁺的桥接作用最为显著。

2.2 Mg²⁺存在条件下的络合结构

图 5 显示了含 Mg²⁺体系中的有机质在石英纳米孔隙内的动态变化特征。与含 Ca²⁺体系相比,有机质在含 Mg²⁺体系中更倾向于在溶液相形成大尺寸、结构疏松的团聚结构,而非在石英近表面区域形成团聚体。这一现象通过原子数密度分布得到进一步证实(图 6):在含 Mg²⁺体系中,有机质沿石英表面垂直方向的原子数密度分布较含 Ca²⁺体系表现出更显著的离散分布特征,且其特征峰值强度显著减弱。具体而言,在(100)- α 表面体系中,有机质在距石英表面 0.7~1.0 nm 处出现显著原子数密度峰值,表明该表面诱导有机质在近表面区域形成团



青色代表碳;红色代表氧;白色代表氢;黄色代表硅;蓝色代表钙;紫色代表钠;绿色代表氯

图 2 Ca^{2+} 存在下的风化褐煤腐殖酸分子在不同石英表面上随模拟时间变化的结构

Fig. 2 Structures of LHA on Different Quartz Surfaces as a Function of Simulation Time in the Presence of Ca^{2+}

聚体[图 5(a)];而在其余表面体系中,有机质则呈全域分布特征,表明有机质主要在溶液区域形成低密度的团聚结构[图 5(a)、(c)、(d)]。

为深入揭示 Mg^{2+} 与有机质的配位特征,本文绘制了不同表面体系中 Mg^{2+} 与 LHA 羧基氧的径向分布函数和配位数曲线(图 7)。结果表明, Mg^{2+} -羧基氧的配位距离为 4.1 \AA ,显著大于 Ca^{2+} -羧基氧的配位距离(2.6 \AA)(图 4),说明 Mg^{2+} 主要通过外球络合机制与有机质的羧基结合。配位数定量分析结果进一步表明,在(100)- α 、(100)- β 、(001)和(101)表面体系中, Mg^{2+} 与羧基氧的配位数分别为 1.02、0.92、0.99 和 1.50,均低于相应体系中 Ca^{2+} 的配位数(图 4),反映出 Mg^{2+} 与羧基相对较弱的配

位能力。

Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 的配位行为差异主要源于二者水合特性的不同。研究表明, Mg^{2+} 的离子半径较 Ca^{2+} 更小,且具有更高的水合能,因而在溶液中 Mg^{2+} 能形成更稳定的水化层结构^[33]。这种特性导致 Mg^{2+} 主要通过外球络合机制间接影响有机质在石英纳米孔中的空间分布,而 Ca^{2+} 则通过内球离子桥接作用促进有机质团聚。因此,含 Mg^{2+} 体系中的有机质形成多个结构松散的团聚体,而含 Ca^{2+} 体系中的有机质则更倾向于形成单个致密稳定的团聚体。

2.3 界面相互作用机制

2.3.1 相互作用能

界面相互作用能作为量化有机质与矿物表面之

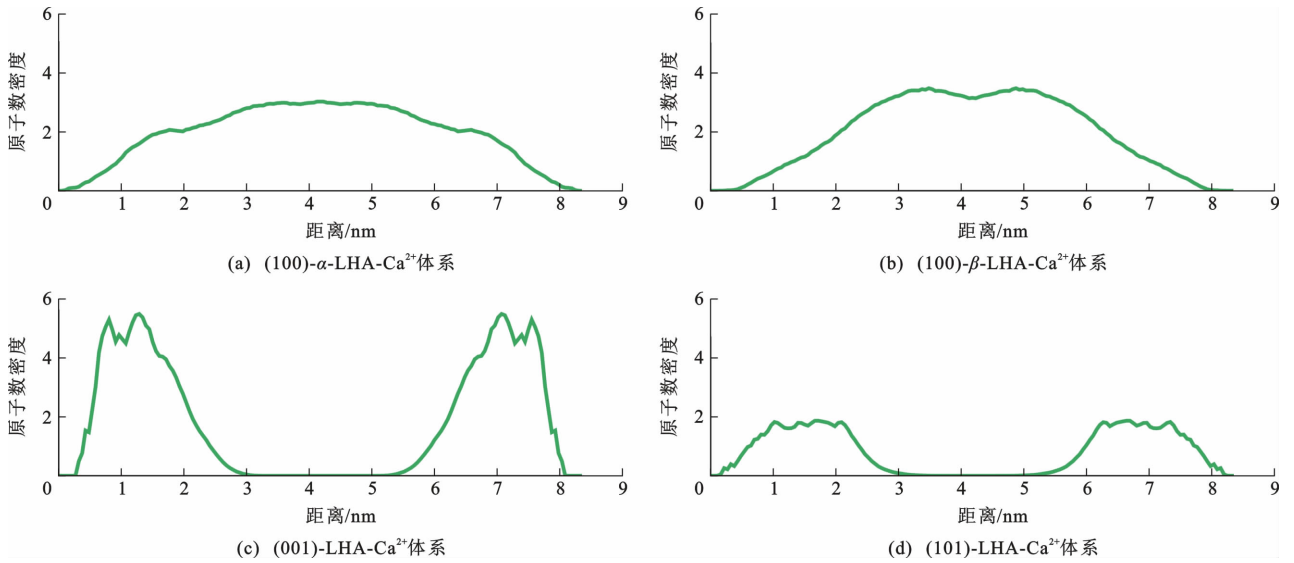


图 3 Ca²⁺ 存在下的风化褐煤腐殖酸分子在垂直于石英表面方向的原子数密度分布

Fig. 3 Atomic Number Density Profiles of LHA Along the Surface Normal Direction of Quartz in the Presence of Ca²⁺

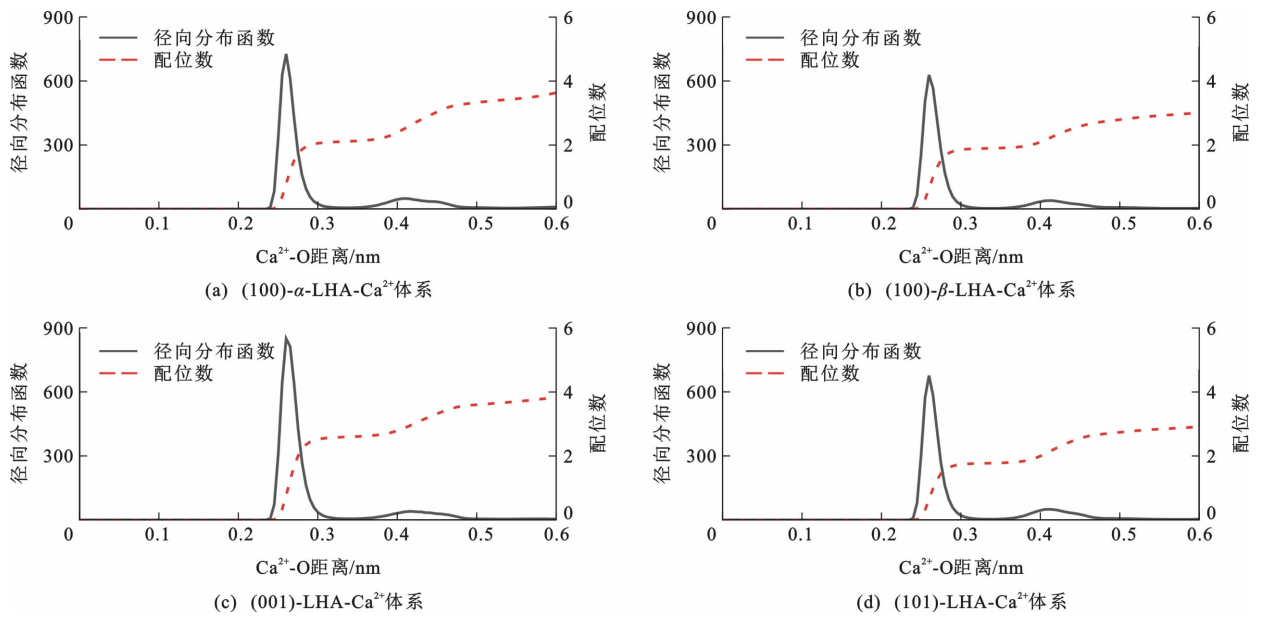


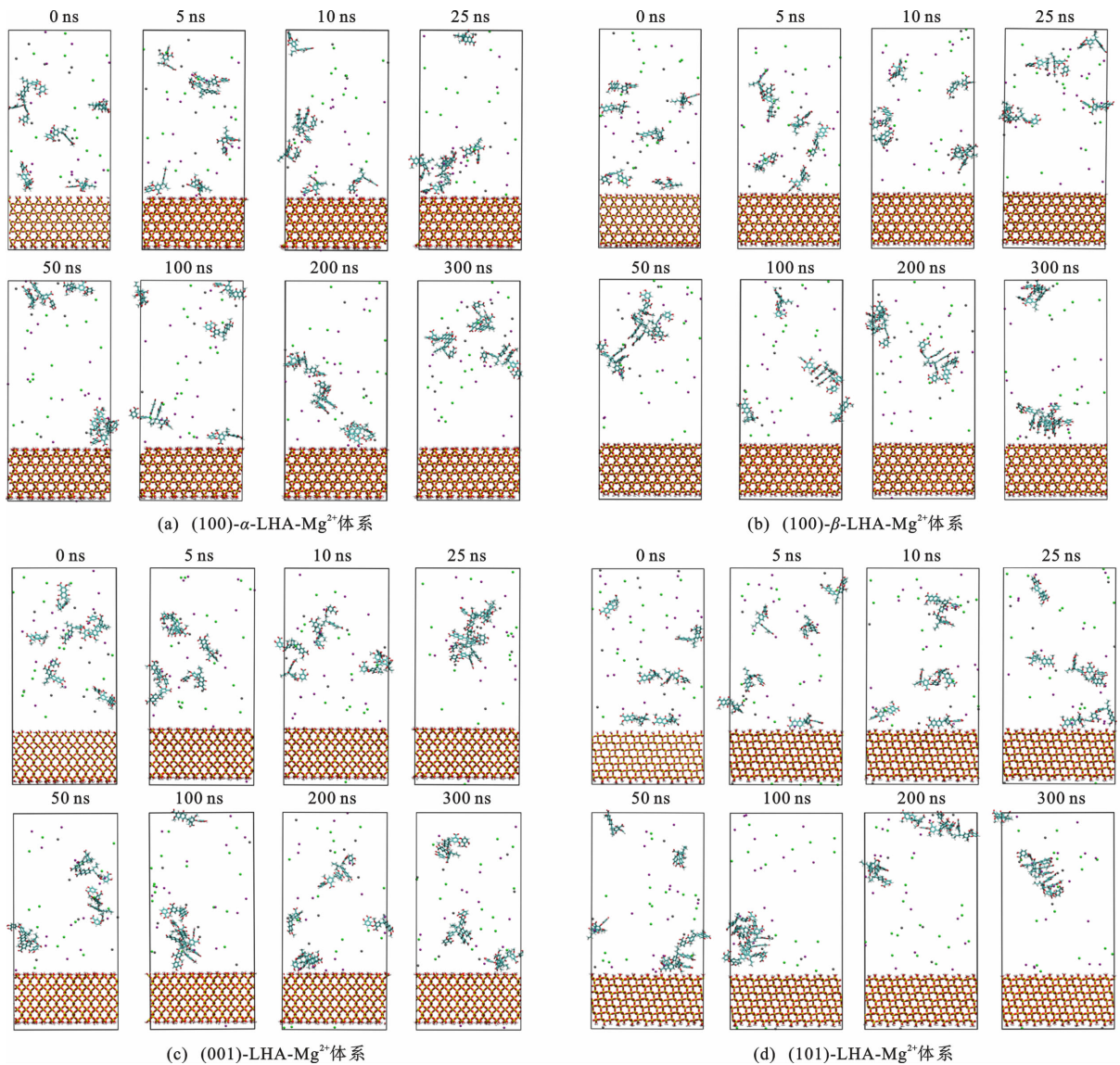
图 4 不同石英表面体系中 Ca²⁺ 与风化褐煤腐殖酸羧基氧的径向分布函数及配位数曲线
Fig. 4 Radial Distributions Function and Coordination Number Curves of Ca²⁺ with Respect to the Carboxyl O Atoms of LHA on Different Quartz Surfaces Systems

间非键相互作用的重要能量学参数,包含静电作用和范德华力的贡献。图 8 展示了 LHA 与不同石英表面之间的相互作用能。在含 Mg²⁺ 体系的(100)- α 表面和含 Ca²⁺ 体系的(001)表面均观察到小幅负值,体现了有机质在近表面的沉积作用,这与原子数密度分布结果一致(图 3、6)。其余体系的相互作用能则均为正值且无显著差异,这表明有机质难以直接吸附于石英表面形成稳定结构。静电排斥可能源于有机质羧基与表面硅羟基偶极矩的同向排列,此时高电子云密度区域会增强整体排斥效应;反之,若

偶极矩反向排列,则可形成氢键吸引,从而部分抵消排斥作用。此外,范德华力作为一种普遍存在的分子间作用力,是二者相互作用的主要驱动力。结合动态轨迹分析(图 2、5)结果可以发现,有机质在石英表面表现出明显的吸附-解吸动态平衡行为,进一步证实了二者界面相互作用的不稳定性,这可能导致有机质易被微生物降解及迁移流失等,影响土壤碳库的稳定性。

2.3.2 氢键

为探究有机质与石英表面的弱相互作用,本文



青色代表碳;红色代表氧;白色代表氢;黄色代表硅;蓝色代表钙;紫色代表钠;绿色代表氯

图 5 Mg²⁺ 存在下的风化褐煤腐殖酸在不同石英表面上随模拟时间变化的结构

Fig. 5 Structures of LHA on Different Quartz Surfaces as a Function of Simulation Time in the Presence of Mg²⁺

基于第一性原理并结合 Hirshfeld 方法开展弱相互作用分析^[34]。具体而言,采用 CP2K/QUICKSTEP 程序包对由有机质和石英组成的代表性构象进行几何优化计算;采用 GTH(Goedecker-Teter-Hutter) 赝势计算核电子与价电子之间的相互作用;采用 PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof) 交换-关联泛函,并辅以 Grimme D3 色散矫正来描述体系中所有原子和电子之间的相互作用。对氢、碳、氧和硅原子,本文采用 DZVP(Double Zeta Valence Polarization) 原子中心基组来描述电子的波函数,平面波截断能设置为 600 Ry。如图 9 所示,LHA 和石英表面间的绿色等值面证实存在色散吸引作用;有机质的羧基氧原子与石英表面的羟基间的蓝色等值面,符合氢

键的典型特征。为评估氢键强度,本文计算了 CVB(Core-valence Bifurcation) 指数。一般带有明显共价特征的氢键通常可以达到极大负值;相比之下,中等强度氢键的 CVB 指数一般在 0 附近。本文计算得到(100)- α 、(100)- β 、(001)和(101)表面的 CVB 指数分别为-0.35、-0.51、-0.38和-0.19,其均为明显负值,支持了电荷辅助氢键在该界面过程中的形成。

然而,图 10 显示界面氢键数目随模拟时间发生显著波动,这种不稳定性表明有机质难以通过氢键作用稳定地吸附在石英表面。这种动态行为与石英表面硅羟基的结构异质性密切相关;不同表面的硅羟基在密度、类型和分布上的差异共同调控着氢键

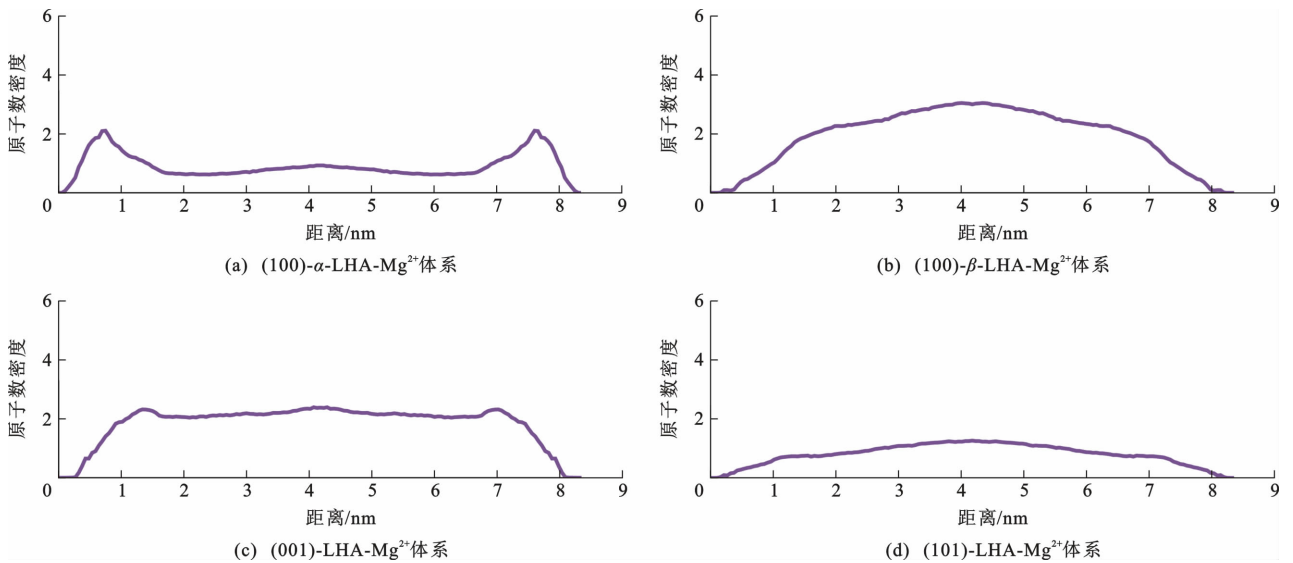


图 6 Mg^{2+} 存在下的风化褐煤腐殖酸分子在垂直于石英表面方向的原子数密度分布

Fig. 6 Atomic Number Density Profiles of LHA Along the Surface Normal Direction of Quartz in the Presence of Mg^{2+}

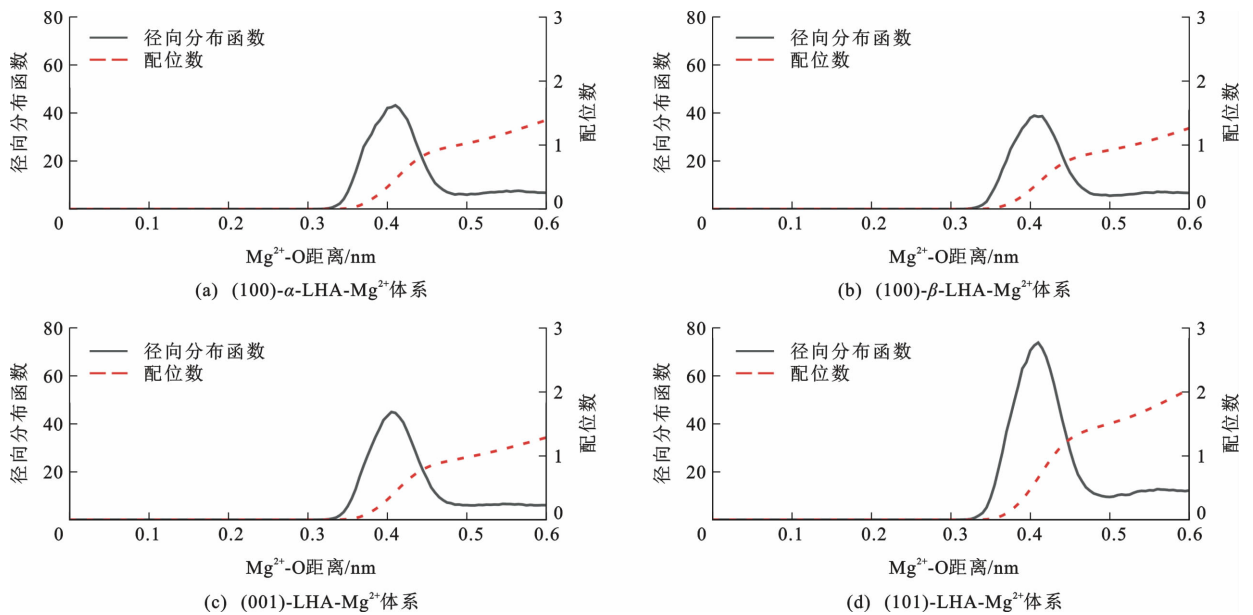


图 7 不同石英表面体系中 Mg^{2+} 与风化褐煤腐殖酸羧基氧的径向分布函数及配位数曲线

Fig. 7 Radial Distributions Functions and Coordination Numbers Curves of Mg^{2+} with Respect to Carboxyl O Atoms of LHA on Different Quartz Surfaces Systems

的形成与稳定。值得注意的是,离子类型对界面氢键网络存在显著影响,即含 Ca^{2+} 体系中各表面的界面氢键数量较含 Mg^{2+} 体系明显更低。出现这一现象的原因在于, Ca^{2+} 通过与有机质形成稳定的内球络合物(图 4),促使有机质形成致密的团聚体,从而降低了其与表面羟基的氢键作用;而 Mg^{2+} 的外球配位模式(图 7)使羧基保持较高反应活性,进而增加了其与表面羟基形成氢键的数量。

2.4 有机质的动力学行为

2.4.1 团簇数及回旋半径

图 11 展示了有机质团聚体的回旋半径随时间

的变化。结果表明,不同体系中有有机质呈现出明显的团聚行为差异。在含 Ca^{2+} 体系中, (100)- α 、(100)- β 和(001)表面上的有机质回旋半径在 50 ns 内迅速下降并稳定在约 1 nm,表明表面形成了结构紧密且动力学稳定的团聚体;而在(101)表面中,有机质回旋半径持续波动,与该表面有机质的动态变化[图 2(d)]一致,表明存在多个动态平衡的团簇结构。相比之下,含 Mg^{2+} 体系中的有机质回旋半径在 2.5 nm 附近剧烈波动,且波动幅度显著大于含 Ca^{2+} 体系。结合含 Mg^{2+} 体系中观察到较多的有机

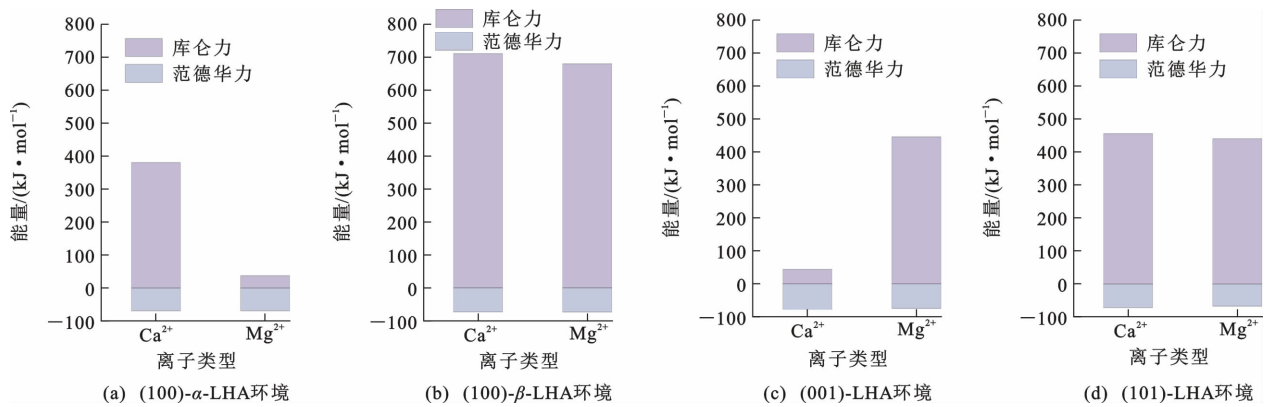


图 8 风化褐煤腐殖酸与不同石英表面的相互作用能

Fig. 8 Interaction Energies Between LHA and Different Quartz Surfaces

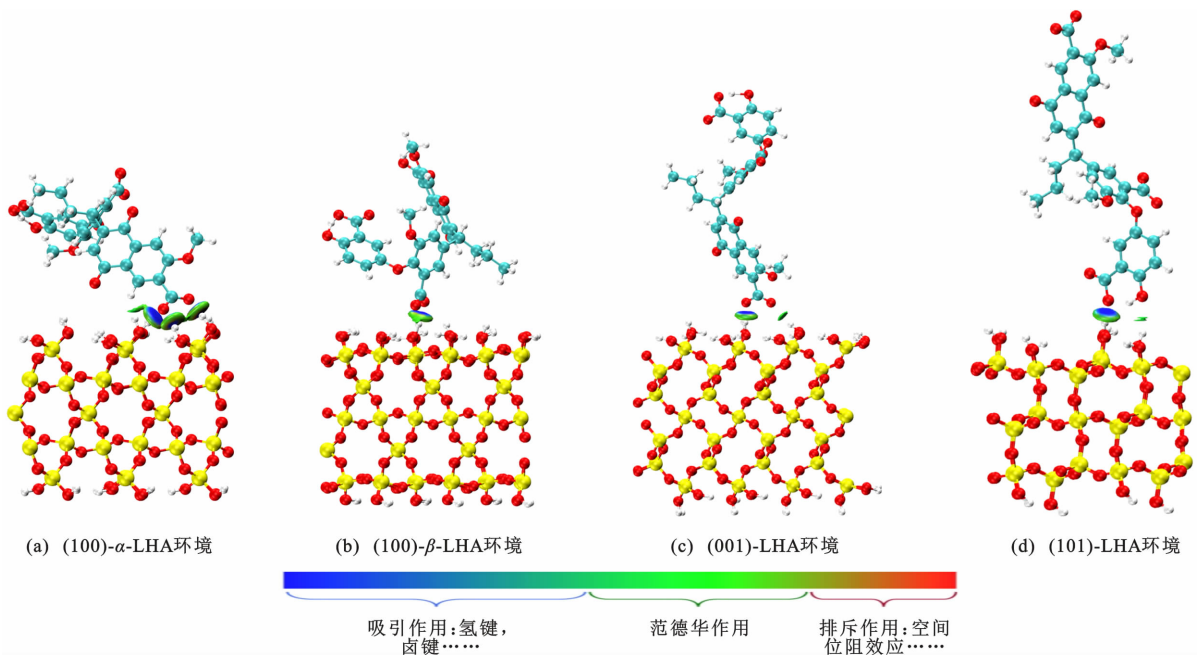


图 9 基于 Hirshfeld 分割的独立梯度模型对风化褐煤腐殖酸-石英复合物的分析

Fig. 9 Independent Gradient Model Based on Hirshfeld Partition Analyses of LHA-quartz Complex

质团簇(图 5),表明含 Mg^{2+} 体系中有有机质倾向于形成结构松散、稳定性较低的多团簇共存结构。

2.4.2 扩散行为

为定量分析不同体系中有有机质的迁移特性,本文对有机质在不同表面的均方位移进行线性拟合。如图 12 所示,在相同离子环境下,不同表面中有有机质的扩散能力未表现出显著差异。出现这一现象可能是因为石英表面与有机质之间的静电排斥作用以及不稳定的氢键作用,从而导致石英不同表面对有机质扩散行为的影响较为有限。然而,不同离子对有机质的扩散行为却表现出显著差异。具体而言,相较于含 Mg^{2+} 体系,含 Ca^{2+} 体系中有有机质的扩散能力被显著抑制。这一差异可归因于 Ca^{2+} 通过内球络合作用与有机质形成结构稳定且致密的团聚

体,从而显著阻碍了有机质分子的扩散;相比之下, Mg^{2+} 介导有机质形成较为松散且低稳定性的团聚结构,使其保持较高迁移能力。值得注意的是,纳米孔的空间约束效应可能导致实际环境中的扩散系数与本文研究结果存在差异。尽管如此,这些数据仍可为预测有机质在环境中的迁移行为提供重要参考。

本文通过 LHA 模型模拟有机质行为,但是实际土壤中有有机质是多组分混合物,不同组分的分子量、官能团密度存在显著差异,可能影响它们与矿物的结合强度,其中低分子量组分可能表现出更高的迁移性。此外,本文选取石英作为代表矿物,但是实际土壤中还存在铁铝氧化物、黏土矿物等,其表面可变电荷、层间结构等特性与石英差异较大。这些因

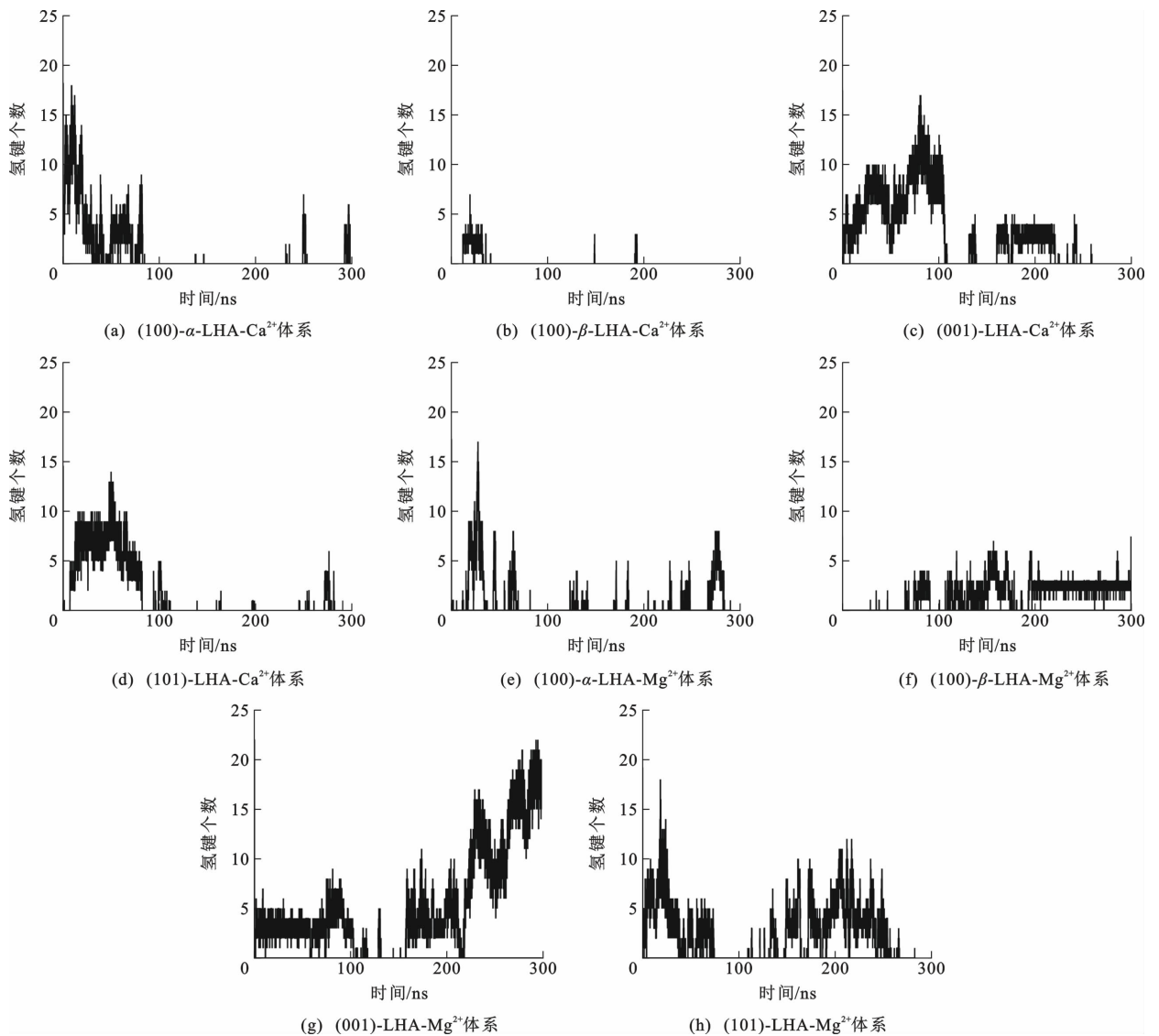


图 10 风化褐煤腐殖酸分子与石英表面的氢键数量随模拟时间的变化

Fig. 10 Numbers of Hydrogen Bonds Between LHA and Quartz Surfaces as a Function of Simulation Time

素可能导致本文研究结果在复杂土壤环境中的适用性存在一定局限,需后续进一步研究。

3 结 语

本文通过分子动力学模拟方法,从分子水平上系统揭示了在 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 存在时有机质在不同石英表面纳米孔中的沉积及团聚行为。

(1)有机质在石英表面的沉积主要受范德华力驱动,然而静电排斥效应的显著影响以及氢键作用的不稳定,使得有机质难以在石英表面形成稳定的吸附结构。

(2)在含 Ca^{2+} 体系中,有机质在(001)和(101)表面上表现出高度局域化分布特征,而在(100)- α 、(100)- β 表面上则倾向于在纳米孔中形成团聚结构;在含 Mg^{2+} 体系中,有机质在(100)- α 表面上表现出

显著的近表面吸附现象,而在(100)- β 、(001)、(101)表面上呈现出全域分布的特征。

(3) Ca^{2+} 通过内球络合作用直接桥接有机质分子,形成结构稳定且致密的团聚体,从而显著抑制有机质分子的扩散;而 Mg^{2+} 则通过外球络合机制与有机质结合,形成松散且稳定性较差的团聚结构,引起多团簇共存现象,从而使有机质具有较高的迁移能力。

本研究为理解有机-无机复合体的共团聚行为以及土壤环境中有机碳的稳定性提供了理论基础。应当指出的是,分子动力学模拟在有机质-石英体系的研究中虽然具有独特优势,但是也存在局限。例如,纳秒级时间尺度的限制及有限体系的约束,限制了模拟结果与宏观土壤行为的关联。未来的研究需朝着多方面深化拓展。例如,研究模型可扩展至多

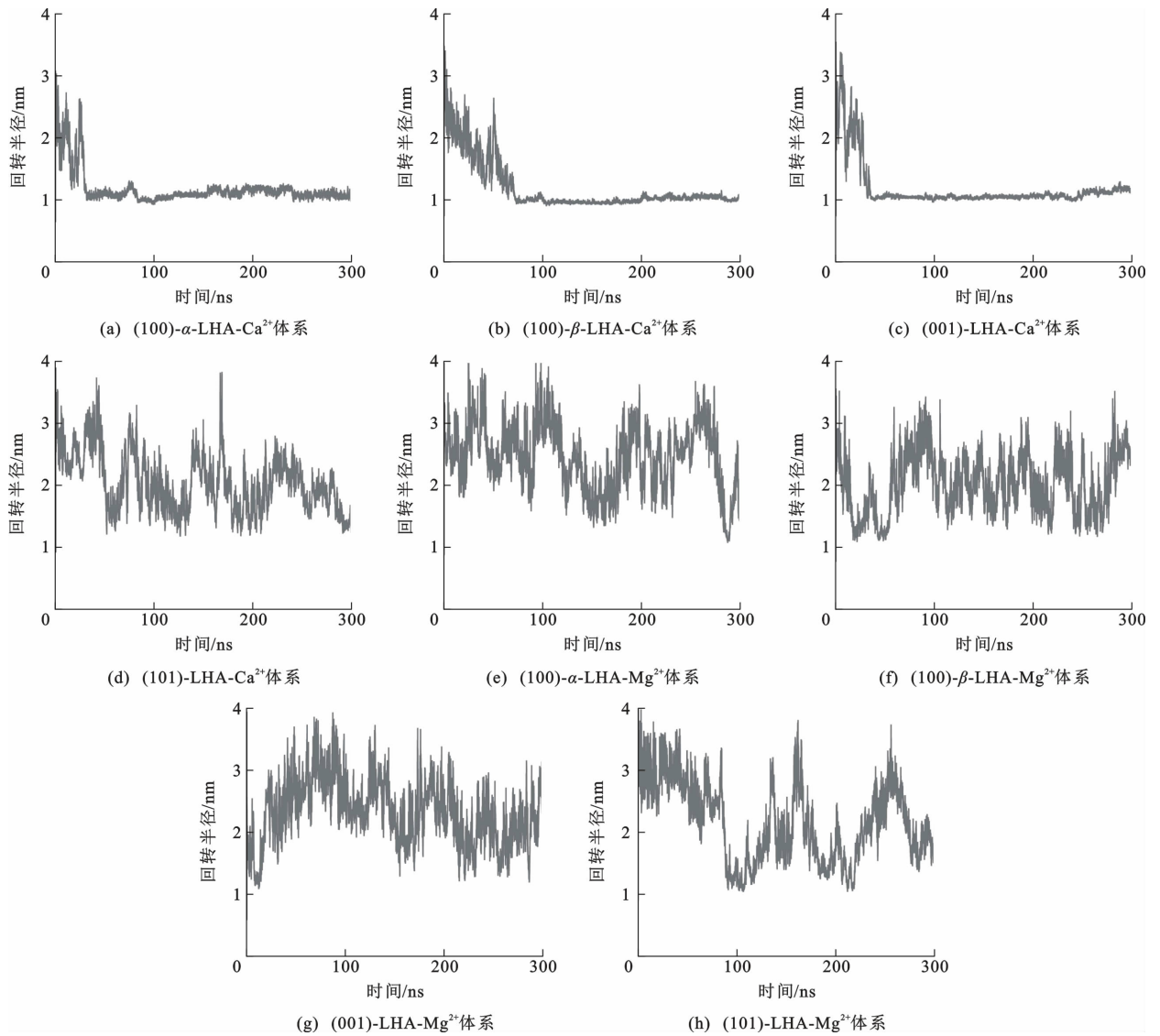


图 11 风化褐煤腐殖酸分子的回旋半径随模拟时间的变化

Fig. 11 Radius of Gyration of LHA as a Function of Simulation Time

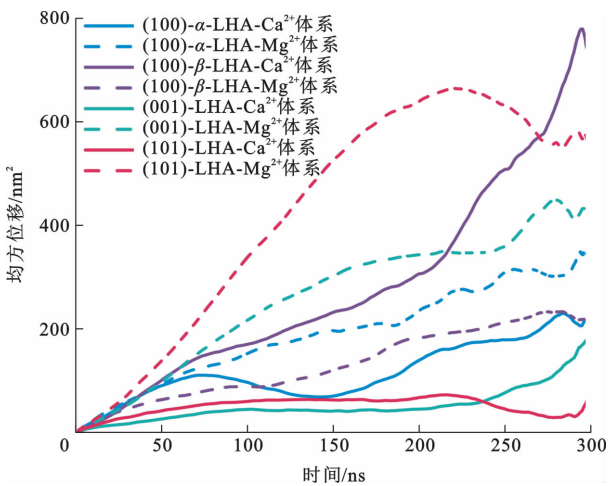


图 12 风化褐煤腐殖酸分子的均方位移随模拟时间的变化

Fig. 12 Mean Square Displacement of LHA as a Function of Simulation Time

组分有机质、混合矿物、多离子及梯度浓度等复杂体系,以提升预测土壤有机质动态环境过程的准确性与可靠性;同时,有必要进一步深入探究实际土壤环境中温度及 pH 值等多种环境因素之间的耦合效应,以及在更宏观的时间和空间尺度内有机质-矿物相互作用的演化规律,从而更全面、深入地揭示土壤中有机-无机相互作用的机制与过程。

参考文献:

References:

[1] LEHMANN J, KLEBER M. The Contentious Nature of Soil Organic Matter[J]. Nature, 2015, 528: 60-68.

[2] 宁川川, 王建武, 蔡昆争. 有机肥对土壤肥力和土壤环境质量的影响研究进展[J]. 生态环境学报, 2016, 25 (1): 175-181.

NING Chuan-chuan, WANG Jian-wu, CAI Kun-zheng.

- The Effects of Organic Fertilizers on Soil Fertility and Soil Environmental Quality: A Review [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2016, 25(1):175-181.
- [3] 刘亚龙,王 萍,汪景宽. 土壤团聚体的形成和稳定机制:研究进展与展望[J]. *土壤学报*, 2023, 60(3):627-643.
- LIU Ya-long, WANG Ping, WANG Jing-kuan. Formation and Stability Mechanism of Soil Aggregates: Progress and Prospect [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2023, 60(3):627-643.
- [4] LI Y R, WANG K, DÖTTERL S, et al. The Critical Role of Organic Matter for Cadmium-lead Interactions in Soil: Mechanisms and Risks [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 476:135123.
- [5] HUI K L, ZHANG P T, YUAN Y, et al. Variations in Organic Matter and Microbial Community Responses to Microplastic Stress at Different Soil Depths in Landfills [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2025, 521:146246.
- [6] 卢玮丽. 氮磷钾与有机质在石英/水界面吸附与扩散行为的分子动力学研究[D]. 杨凌:西北农林科技大学, 2025.
- LU Li-wei. Molecular Dynamics Study on Adsorption and Diffusion Behaviors of Nitrogen, Phosphorus, Potassium and Organic Matter at the Quartz/Water Interface [D]. Yangling: Northwest A&F University, 2025.
- [7] HADDIX M L, PAUL E A, COTRUFO M F. Dual, Differential Isotope Labeling Shows the Preferential Movement of Labile Plant Constituents into Mineral-bonded Soil Organic Matter [J]. *Global Change Biology*, 2016, 22(6):2301-2312.
- [8] KLEBER M, BOURG I C, COWARD E K, et al. Dynamic Interactions at the Mineral-organic Matter Interface [J]. *Nature Reviews Earth & Environment*, 2021, 2(6):402-421.
- [9] 王 磊, 应蓉蓉, 石佳奇, 等. 土壤矿物对有机质的吸附与固定机制研究进展 [J]. *土壤学报*, 2017, 54(4):805-818.
- WANG Lei, YING Rong-rong, SHI Jia-qi, et al. Advancement in Study on Adsorption of Organic Matter on Soil Minerals and Its Mechanism [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2017, 54(4):805-818.
- [10] NEWCOMB C J, QAFOKU N P, GRATE J W, et al. Developing a Molecular Picture of Soil Organic Matter-mineral Interactions by Quantifying Organo-mineral Binding [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1):396.
- [11] 黄凤琼,张 迪,李芳芳,等. 氨基酸类有机质在土壤矿物上的吸附机理 [J]. *环境科学与技术*, 2024, 47(3):171-178.
- HUANG Feng-qiong, ZHANG Di, LI Fang-fang, et al. Mechanism of Adsorption of Organic Matter Amino-acids on Soil Minerals [J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 47(3):171-178.
- [12] JAMOTEAU F, KANSIZ M, UNGER M, et al. Probing Mineral-organic Interfaces in Soils and Sediments Using Optical Photothermal Infrared Microscopy [J]. *Environmental Science & Technology*, 2025, 59(1):501-512.
- [13] TOMBÁČZ E, LIBOR Z, ILLÉS E, et al. The Role of Reactive Surface Sites and Complexation by Humic Acids in the Interaction of Clay Mineral and Iron Oxide Particles [J]. *Organic Geochemistry*, 2004, 35(3):257-267.
- [14] QUEZADA G R, ROZAS R E, TOLEDO P G. Polyacrylamide Adsorption on (101) Quartz Surfaces in Saltwater for a Range of pH Values by Molecular Dynamics Simulations [J]. *Minerals Engineering*, 2021, 162:106741.
- [15] YAN L J, YANG Y, JIANG H, et al. The Adsorption of Methyl Methacrylate and Vinyl Acetate Polymers on α -quartz Surface: A Molecular Dynamics Study [J]. *Chemical Physics Letters*, 2016, 643:1-5.
- [16] LI Q C, WANG L L, FU Y, et al. Transformation of Soil Organic Matter Subjected to Environmental Disturbance and Preservation of Organic Matter Bound to Soil Minerals: A Review [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2023, 23(3):1485-1500.
- [17] LIU X D, TOURNASSAT C, GRANGEON S, et al. Molecular-level Understanding of Metal Ion Retention in Clay-rich Materials [J]. *Nature Reviews Earth & Environment*, 2022, 3(7):461-476.
- [18] UNDERWOOD T R, BOURG I C, ROSSO K M. Mineral-associated Organic Matter Is Heterogeneous and Structured by Hydrophobic, Charged, and Polar Interactions [J]. *PNAS*, 2024, 121(46):e2413216121.
- [19] GALICIA-ANDRÉS E, OOSTENBRINK C, GERZ-ABEK M H, et al. On the Adsorption Mechanism of Humic Substances on Kaolinite and Their Microscopic Structure [J]. *Minerals*, 2021, 11(10):1138.
- [20] ZHANG Y C, LIU X D, ZHANG C, et al. A Combined First Principles and Classical Molecular Dynamics Study of Clay-soil Organic Matters (SOMs) Interactions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, 291:110-125.

- [21] XUE Q, JIAO Z Y, LIU X, et al. Dynamic Behavior and Interaction Mechanism of Soil Organic Matter in Water Systems: A Coarse-grained Molecular Dynamics Study[J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(3): 1531-1540.
- [22] ZHOU Z Y, ZHANG C, XI M N, et al. Multi-scale Modeling of Natural Organic Matter-heavy Metal Cations Interactions: Aggregation and Stabilization Mechanisms[J]. *Water Research*, 2023, 238: 120007.
- [23] RITCHIE J D, PERDUE E M. Proton-binding Study of Standard and Reference Fulvic Acids, Humic Acids, and Natural Organic Matter[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(1): 85-96.
- [24] VAN DER SPOEL D, LINDAHL E, HESS B, et al. GROMACS: Fast, Flexible, and Free[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2005, 26(16): 1701-1718.
- [25] CYGAN R T, LIANG J J, KALINICHEV A G. Molecular Models of Hydroxide, Oxyhydroxide, and Clay Phases and the Development of a General Force Field [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(4): 1255-1266.
- [26] HORNAK V, ABEL R, OKUR A, et al. Comparison of Multiple Amber Force Fields and Development of Improved Protein Backbone Parameters[J]. *Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics*, 2006, 65(3): 712-725.
- [27] BERENDSEN H J C, GRIGERA J R, STRAATSMA T P. The Missing Term in Effective Pair Potentials [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1987, 91(24): 6269-6271.
- [28] DARDEN T, YORK D, PEDERSEN L. Particle Mesh Ewald: An $N \cdot \log(N)$ Method for Ewald Sums in Large Systems[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1993, 98(12): 10089-10092.
- [29] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 16 Rev. B. 01 Users Reference[R]. Wallingford: Gaussian, 2016.
- [30] LU T, CHEN F W. Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5): 580-592.
- [31] KALINICHEV A G, ISKRENOVA-TCHOUKOVA E, AHN W Y, et al. Effects of Ca^{2+} on Supramolecular Aggregation of Natural Organic Matter in Aqueous Solutions: A Comparison of Molecular Modeling Approaches[J]. *Geoderma*, 2011, 169: 27-32.
- [32] ISKRENOVA-TCHOUKOVA E, KALINICHEV A G, KIRKPATRICK R J. Metal Cation Complexation with Natural Organic Matter in Aqueous Solutions: Molecular Dynamics Simulations and Potentials of Mean Force[J]. *Langmuir*, 2010, 26(20): 15909-15919.
- [33] KALINICHEV A G, KIRKPATRICK R J. Molecular Dynamics Simulation of Cationic Complexation with Natural Organic Matter[J]. *European Journal of Soil Science*, 2007, 58(4): 909-917.
- [34] LU T, CHEN Q X. Independent Gradient Model Based on Hirshfeld Partition: A New Method for Visual Study of Interactions in Chemical Systems[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2022, 43(8): 539-555.