

几种低分子量有机酸淋溶对土壤铝、硅及盐基离子淋失的影响

李平^{1,2}, 王兴祥^{1*}

(1 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008; 2 江西农业大学, 南昌 330045)

摘要: 采用 50 cm 原状土柱进行模拟淋溶实验, 比较研究了模拟酸雨和几种低分子量有机酸对红壤 Al、Si 及盐基离子淋失的影响。结果表明, 模拟酸雨淋洗后土壤中有极少量的 Al 和一定量的 Si 及盐基离子淋出。与去离子水对照相比, pH 3.5 和 pH 4.5 模拟酸雨处理 Si 的淋出总量分别增加了 6.52% 和 3.26%; K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等盐基离子淋出量增加了 2.41%~96.80%。100 $\mu\text{mol/L}$ 的柠檬酸、苹果酸和草酸处理 Al、Si 的淋出量与模拟酸雨处理相差不大, 而 10 mmol/L 的柠檬酸、苹果酸和草酸处理则比模拟酸雨处理有显著的增加。有机酸淋洗后淋出液中各盐基离子含量均要高于模拟酸雨处理, 盐基离子淋出总量是模拟酸雨处理的 1.58~9.27 倍。实验结果说明低分子量有机酸在酸化土壤方面比酸雨有更大的威胁。由于盐基离子的大量淋失, 模拟酸雨和有机酸淋洗后淋出液 pH 均要高于原淋洗液 pH。

关键词: 模拟酸雨; 低分子量有机酸; 淋溶; 铝; 硅; 盐基离子

中图分类号: S153

前文提到用几种低分子量有机酸淋洗土壤后, 土壤交换性 Al 含量有显著提高, 土壤交换性盐基离子在土壤剖面中向下迁移, 表现出下层土壤交换性盐基离子含量的增加^[1-2]。为了进一步了解 Al、Si 及盐基离子在土壤中的迁移过程, 本文对实验过程中收集的淋出液进行分析。

1 材料与方法

实验设计详见前文^[1]。采用间歇淋溶法, 每隔 7 天用 1000 ml 去离子水 (CK)、模拟酸雨以及几种低分子量有机酸溶液进行淋洗。收集每次的淋出液, 及时测定淋出液的 pH 值, 并利用 ICP 测定淋出液中 Al、Si 及 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子的含量, 实验共进行 12 次, 累积淋洗量为 12000 ml (相当于 1529 mm 的降雨量, 接近江西鹰潭地区年降雨量)。文中差异显著性采用 DPS 统计软件计算。

2 结果与讨论

2.1 Al、Si 的淋失

由图 1-A 可知, 模拟酸雨和去离子水淋洗土壤后只有极少量的 Al 淋出, pH 3.5 和 pH 4.5 模拟酸

雨处理 Al 的淋出量要稍高于 CK。不同有机酸淋洗土壤后 Al 的淋出量不同, 100 $\mu\text{mol/L}$ 的柠檬酸、苹果酸和草酸处理 Al 的淋出量稍高于模拟酸雨处理; 而 10 mmol/L 的柠檬酸、苹果酸和草酸处理 Al 的淋出量要显著高于模拟酸雨处理。由此可见, 低分子量有机酸的淋洗能够活化土壤矿物中的 Al, 这可能增加土壤溶液中可溶性 Al 的含量或使被活化的 Al 向下层土壤迁移直至进入地下水, 从而造成地下水的污染。

如图 1 所示, 有机酸和模拟酸雨淋洗后土壤中均有一定量的 Si 淋出。与 CK 相比, pH 3.5 和 pH 4.5 模拟酸雨处理 Si 的淋出总量分别增加了 6.52% 和 3.62%。pH 为 3.5 时, 100 $\mu\text{mol/L}$ 的柠檬酸、苹果酸和草酸处理 Si 的淋出总量分别比模拟酸雨处理增加了 11.54%、1.73% 和 6.18%; 而 10 mmol/L 的柠檬酸、苹果酸和草酸处理 Si 的淋出总量分别是模拟酸雨处理的 6.34 倍、2.64 倍和 2.94 倍。pH 为 4.5 时, 100 $\mu\text{mol/L}$ 的柠檬酸、苹果酸和草酸处理 Si 的淋出总量分别比模拟酸雨处理增加了 9.63%、1.15% 和 3.70%; 而 10 mmol/L 的柠檬酸、苹果酸和草酸处理 Si 的淋出总量分别是模拟酸雨处理的

①基金项目: 国家自然科学基金 (40371067) 和中国科学院创新方向项目 (KZCX3-SW-417 和 ISSASIP0208) 资助。

* 通讯作者(xxwang@issas.ac.cn)

作者简介: 李平 (1982—), 男, 江西吉水人, 博士研究生, 主要从事红壤资源、农业生态的研究。E-mail: pli@issas.ac.cn

4.18 倍、2.24 倍和 2.33 倍。

表 1 显示了各低分子量有机酸和模拟酸雨淋洗土壤后 Al、Si 的淋出总量, 从表 1 中可以看出, 100

$\mu\text{mol/L}$ 的柠檬酸、苹果酸、草酸处理和模拟酸雨处理 Al 的淋出总量均小于 Si 的淋出总量; 10 mmol/L 的柠檬酸和草酸处理 Al 的淋出总量均大于 Si 的淋

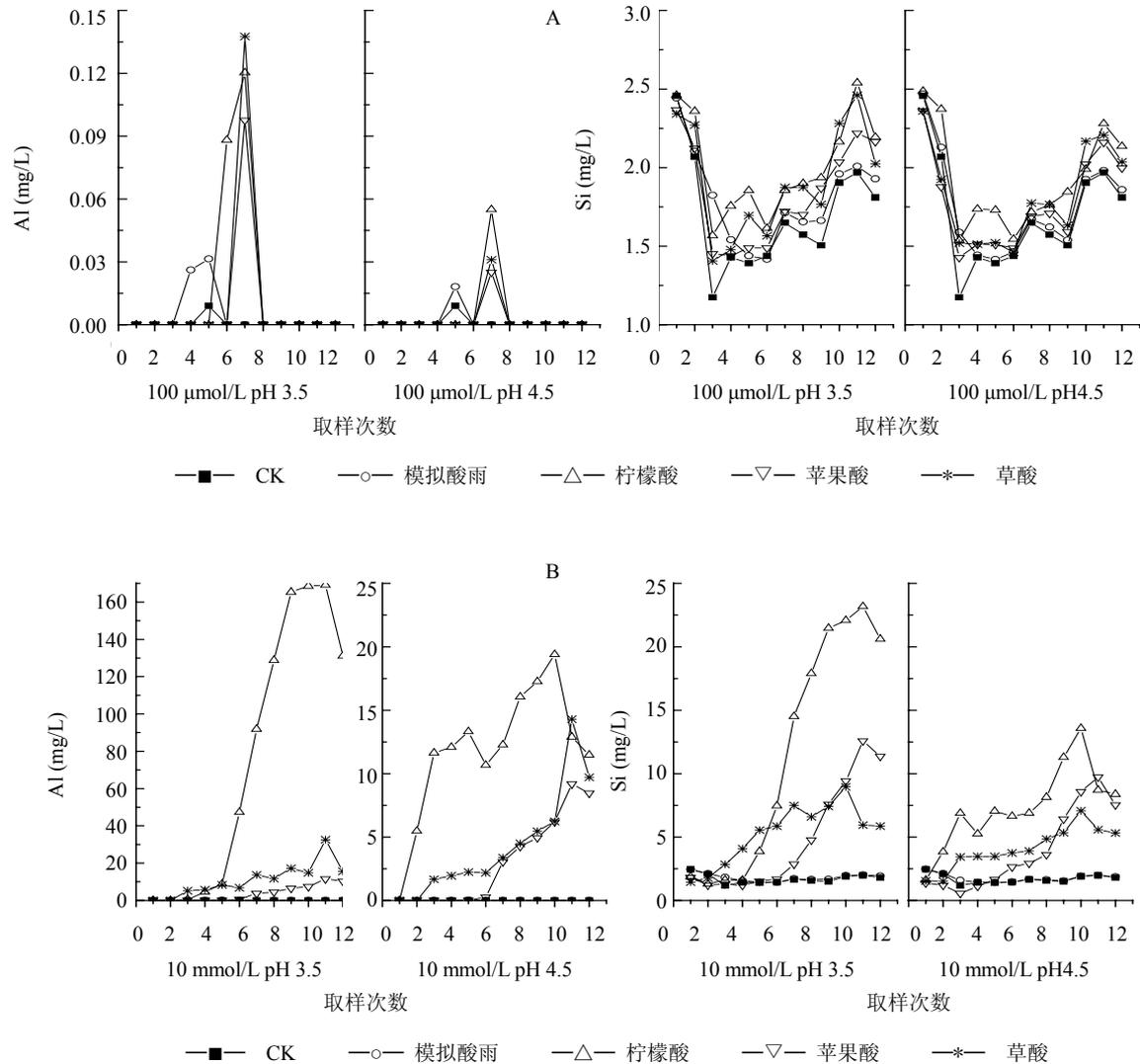


图 1 模拟酸雨和不同低分子量有机酸淋洗土壤后淋出液中 Al、Si 的含量

Fig. 1 Contents of Al and Si in leachates from soils leached with simulated acid rain and different low molecular weight organic acids

表 1 模拟酸雨和不同低分子量有机酸淋洗土壤后 Al、Si 淋出总量 (μmol)

Table 1 Total contents of Al and Si in leachates from soils leached with simulated acid rain and different low molecular weight organic acids

有机酸	100 $\mu\text{mol/L}$				10 mmol/L			
	pH 3.5		pH 4.5		pH 3.5		pH 4.5	
	Al	Si	Al	Si	Al	Si	Al	Si
柠檬酸	7.7	861.7	2.0	823.9	33953.0	4895.6	5282.4	3141.4
草酸	5.1	820.3	1.2	779.3	4929.1	2273.2	1912.2	1754.6
苹果酸	3.6	785.9	0.9	760.1	1653.7	2040.3	1347.0	1685.0
模拟酸雨	2.1	772.6	0.7	751.5	2.1	772.6	0.7	751.5
CK	0.3	725.3	0.3	725.3	0.3	725.3	0.3	725.3

注: 表中数据均为 4 个重复的平均值。

出总量，而 10 mmol/L 的苹果酸处理 Al 的淋出总量小于 Si 的淋出总量。红壤化学组成中 Al 的含量要小于 Si 的含量^[3]，而且 Al 的吸附和络合能力较强，因此一般土壤经淋洗后 Al 的淋出量要小于 Si 的淋出量。但本实验中高浓度的柠檬酸和草酸处理 Al 的淋出总量大于 Si 的淋出总量，这可能是由于柠檬酸、草酸与 Al 的络合能力较强，它们可能与土壤交换性 Al 或吸附态羟基铝发生络合反应使这两种形态的 Al 转变为活性更强的络合态 Al，从而促进了土壤 Al 的溶解并使它随淋洗液淋出；而苹果酸与 Al 的络合能力较弱，它与土壤交换性 Al 或吸附态羟基铝形成的活性络合态 Al 的量较少，因此苹果酸处理淋出的 Al 含量也较柠檬酸和草酸处理少。虽然低分子量有机酸和模拟酸雨淋洗土壤后土壤中有 Al 淋出，但与 20~50 cm 土层土壤交换性 Al 含量的增加量相比^[1]，土壤淋出的 Al 含量要少得多。由此可见，整个淋溶过程其实是一个脱硅富铝的过程，而红壤的脱硅富铝化过程即是土壤酸化的一种表现，因此有机酸的淋洗有可能加剧土壤酸化。

有机酸和模拟酸雨淋洗后造成土壤中 Al、Si 的淋失，这是土壤缓冲有机酸和模拟酸雨酸化土壤的一种表现。Ulich^[4]将土壤对酸碱的缓冲划分为 5 级缓冲体系，其中有一个铝缓冲阶段，H⁺ 与矿质晶格中铝氢氧聚合物进一步聚合而得以中和，同时生成游离 Al，而这些游离 Al 很容易随淋洗液淋出土体。廖柏寒等^[5]的研究结果则表明，土壤中存在初级和次级缓冲体系，初级缓冲体系为缓冲能力小但反应较为迅速的阳离子交换缓冲过程，次级缓冲体系则是缓冲能力较大但动力学上较慢的土壤矿物风化缓冲过程。从图 1-B 可以看出，在淋洗初期的几次淋出液中几乎没有 Al 的存在，Si 含量也比较少，但随着淋洗的进行，淋出液中 Al、Si 含量有一个不断增加的趋势，最终 Al、Si 淋出量在达到一个峰值后有所降低。这是因为在淋洗的初期，起主要缓冲作用的是阳离子交换反应，土壤 Al、Si 的释放量比较少，并且释放出的 Al、Si 随淋洗液向下迁移后可能重新被土壤吸附而不会淋出土体。但随着淋洗的不断进行，进入土壤的 H⁺ 数量越来越多，铝硅酸盐的风化成为主要的缓冲体系^[6]，土壤 Al、Si 的淋出量也就不断增加。铝硅酸盐的风化分解过程是一个水解过程，首先酸雨和有机酸中的 H⁺ 和其他阴离子促进土壤中原有的游离 Al 和胶体表面可交换态 Al 在淋溶和离子交换双重作用下迅速转入土壤溶液中^[7]，H⁺ 还可以与矿物表面的 Si-O 键和 Al-O 键反

应，使其水解释放出 Al 和 Si；其次，有机酸根与矿物表面的 Al 和 Si 形成配合物，生成的配合物通过键极化作用破坏 Al-O 键和 Si-O 键的稳定性，同时表面反应还降低了矿物水解反应的表面活化能，从而提高了矿物的水解速率，导致矿物结构中 Al 和 Si 的释放淋出^[8-11]。从表 1 还可以看出，不同有机酸淋洗后 Al、Si 淋出总量的大小顺序均为：柠檬酸 > 草酸 > 苹果酸，而且在土壤剖面下部土层中土壤交换性 Al 含量也呈现此顺序^[1]。

2.2 盐基离子的淋失

有机酸和模拟酸雨淋洗土壤后除了淋出 Al 和 Si，也会淋出 K⁺、Na⁺、Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 等盐基离子。由表 2 可知，与 CK 相比，pH 3.5 和 pH 4.5 模拟酸雨处理 K⁺ 淋出总量分别增加了 35.09% 和 2.41%，Na⁺ 淋出总量分别增加了 78.35% 和 7.50%，Ca²⁺ 淋出总量分别增加了 52.17% 和 12.06%，Mg²⁺ 淋出总量分别增加了 96.80% 和 7.79%，4 种盐基离子总的淋出量分别增加了 60.10% 和 9.46%。相同 pH 条件下，柠檬酸、苹果酸和草酸处理 K⁺、Na⁺、Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 的淋出总量均要高于模拟酸雨处理。

对于 K⁺ 而言，与模拟酸雨处理相比，pH 为 3.5 时，100 μmol/L 的柠檬酸、苹果酸和草酸处理 K⁺ 淋出总量分别增加了 22.68%、14.58% 和 4.39%；10 mmol/L 的柠檬酸、苹果酸和草酸处理 K⁺ 淋出总量分别增加了 73.63%、61.53% 和 60.40%。pH 为 4.5 时，100 μmol/L 的柠檬酸、苹果酸和草酸处理 K⁺ 淋出总量分别增加了 30.68%、5.79% 和 1.91%；而 10 mmol/L 的柠檬酸、苹果酸和草酸处理 K⁺ 淋出总量分别是模拟酸雨处理的 4.97 倍、1.84 倍和 2.71 倍。

对于 Na⁺ 而言，与模拟酸雨处理相比，pH 为 3.5 时，100 μmol/L 的柠檬酸、苹果酸和草酸处理 Na⁺ 淋出总量分别增加了 73.36%、63.09% 和 34.36%；而 10 mmol/L 的柠檬酸、苹果酸和草酸处理 Na⁺ 淋出总量分别是模拟酸雨处理的 3.15 倍、2.62 倍和 1.39 倍。pH 为 4.5 时，100 μmol/L 的柠檬酸、苹果酸和草酸处理 Na⁺ 淋出总量分别增加了 20.14%、3.28% 和 0.78%；而 10 mmol/L 的柠檬酸、苹果酸和草酸处理 Na⁺ 淋出总量分别是模拟酸雨处理的 3.57 倍、3.48 倍和 2.25 倍。

对于 Ca²⁺ 而言，与模拟酸雨处理相比，pH 为 3.5 时，100 μmol/L 的柠檬酸、苹果酸和草酸处理 Ca²⁺ 淋出总量分别是模拟酸雨处理的 2.45 倍、2.44 倍和 1.94 倍；而 10 mmol/L 的柠檬酸、苹果酸和草酸处理 Ca²⁺ 淋出总量分别是模拟酸雨处理的 9.63

表 2 模拟酸雨和不同低分子量有机酸淋洗土壤后各交换性盐基离子淋出总量 (μmol)

Table 2 Total contents of exchangeable base ions in leachates from soils leached with simulated acid rain and different low molecular weight organic acids

有机酸	交换性盐基离子	100 $\mu\text{mol/L}$		10 mmol/L	
		pH 3.5	pH 4.5	pH 3.5	pH 4.5
柠檬酸	K^+	61.9	50.0	87.7	190.1
	Na^+	182.0	76.0	330.8	225.8
	Ca^{2+}	624.9	377.2	2452.1	2360.5
	Mg^{2+}	192.6	36.4	983.3	224.8
	总和	1061.4 A	539.6 A	3853.9 A	3001.2 A
苹果酸	K^+	57.8	40.5	81.5	70.3
	Na^+	171.2	65.3	274.8	220.0
	Ca^{2+}	620.6	374.8	838.6	743.8
	Mg^{2+}	140.3	35.9	192.6	148.9
	总和	989.9 B	516.5 B	1387.5 B	1183.0 B
草酸	K^+	52.7	39.0	81.0	103.9
	Na^+	141.0	63.8	146.2	142.6
	Ca^{2+}	495.0	373.4	644.2	443.2
	Mg^{2+}	138.6	35.8	180.4	140.0
	总和	827.3 C	512.0 B	1051.8 C	829.7 C
模拟酸雨	K^+	50.5	38.3	50.5	38.3
	Na^+	105.0	63.3	105.0	63.3
	Ca^{2+}	254.5	187.4	254.5	187.4
	Mg^{2+}	63.7	34.9	63.7	34.9
	总和	473.7 D	323.9 C	473.7 D	323.9 D
CK	K^+	37.4	37.4	37.4	37.4
	Na^+	58.9	58.9	58.9	58.9
	Ca^{2+}	167.3	167.3	167.3	167.3
	Mg^{2+}	32.3	32.3	32.3	32.3
	总和	295.9 E	295.9 D	295.9 E	295.9 E

注：表中数据均为 4 个重复的平均值，大写字母表示各处理间差异极显著 ($P < 0.01$)。

倍、3.29 倍和 2.53 倍。pH 为 4.5 时，100 $\mu\text{mol/L}$ 的柠檬酸、苹果酸和草酸处理 Ca^{2+} 淋出总量分别是模拟酸雨处理的 2.01 倍、2.00 倍和 1.99 倍；而 10 mmol/L 的柠檬酸、苹果酸和草酸处理 Ca^{2+} 淋出总量分别是模拟酸雨处理的 12.59 倍、3.97 倍和 2.36 倍。

对于 Mg^{2+} 而言，pH 为 3.5 时，100 $\mu\text{mol/L}$ 的柠檬酸、苹果酸和草酸处理 Mg^{2+} 淋出总量分别是模拟酸雨处理的 3.03 倍、2.20 倍和 2.18 倍；而 10 mmol/L 的柠檬酸、苹果酸和草酸处理 Mg^{2+} 淋出总量分别是模拟酸雨处理的 15.44 倍、3.02 倍和 2.83 倍。pH 为 4.5 时，100 $\mu\text{mol/L}$ 的柠檬酸、苹果酸和草酸处理 Mg^{2+} 淋出总量分别比模拟酸雨处理增加了 4.44%、3.04% 和 2.59%；而 10 mmol/L 的柠檬酸、苹果酸和草酸处理 Mg^{2+} 淋出总量分别是模拟

酸雨处理的 6.45 倍、4.27 倍和 4.01 倍。

从 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 4 种盐基离子总的淋出量来看，pH 为 3.5 时，100 $\mu\text{mol/L}$ 的柠檬酸、苹果酸和草酸处理 4 种盐基离子淋出总量分别是模拟酸雨处理的 2.24 倍、2.09 倍和 1.75 倍；而 10 mmol/L 的柠檬酸、苹果酸和草酸处理则分别是模拟酸雨处理的 8.14 倍、2.93 倍和 2.22 倍。pH 为 4.5 时，100 $\mu\text{mol/L}$ 的柠檬酸、苹果酸和草酸处理 4 种盐基离子淋出总量分别是模拟酸雨处理的 1.67 倍、1.60 倍和 1.58 倍；而 10 mmol/L 的柠檬酸、苹果酸和草酸处理分别是模拟酸雨处理的 9.27 倍、3.65 倍和 2.56 倍。由表 2 可知，不同有机酸处理之间 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子的淋出总量的差异基本上达极显著水平。

由上面的结果分析可知，有机酸淋洗土壤后能

够造成 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等盐基离子的大量淋失，在 4 种盐基离子中， Ca^{2+} 的淋失量最大，这表明 Ca^{2+} 在质子缓冲过程中起主要作用，也有的土壤 Mg^{2+} 起主要作用^[12]。红壤由于长期的盐基流失，一价盐基离子含量较低，而二价离子相对含量高。根据质量作用定律，在外源质子入侵时二价离子首先被交换出来^[13]。Hartikainen^[12]的研究结果表明，外源质子的增加使二价盐基离子的淋容量大大增加，但对一价阳离子的影响要小得多。从表 2 可以看出，有机酸的浓度和酸度越高，盐基离子的淋失量越大。由廖柏寒等^[5]的研究结果可知，随着有机酸浓度和酸度的增大，进入土壤的质子的量也增加，土壤由初级缓冲体系进入次级缓冲体系，在有机酸解离出的 H^+ 和具有螯合能力的有机配体的共同作用下^[14]，土壤矿物开始风化分解释放出盐基，从而增加了盐基离子的淋失量。不同有机酸淋洗土壤后各盐基离子的淋出总量大小顺序为：柠檬酸 > 苹果酸 > 草酸，但这并不意味着草酸对土壤矿物的作用能力最小。崔建宇等^[15]的研究结果表明，草酸对钾长石、白云母等矿物中 K 释放的作用大于苹果酸。Zhu 等^[16]的研究也表明，草酸对土壤非交换性 K 的释放作用要比柠檬酸强。草酸处理淋出的盐基离子虽少，但从前文^[2]的结果可知，各有机酸淋洗土壤后 20 ~ 50 cm 土层土壤交换性 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子总量的大小顺序为：草酸 > 柠檬酸 > 苹果酸，草酸处理淋出的盐基离子较少的原因可能是因为土壤矿物释放的 Ca^{2+} 与草酸根络合生成沉积物

^[17-18]，这从 20 ~ 50 cm 土层土壤交换性 Ca^{2+} 含量的明显增加可以看出；同时此沉积物的形成有可能影响其他盐基离子在土体中的迁移速度。盐基离子的大量淋失有可能加速土壤酸化的进程，特别是在高温多雨的红壤地区这一情况更为严重，由此可见，低分子量有机酸和酸雨淋洗后都有可能加剧土壤的酸化，而低分子量有机酸的作用比模拟酸雨更强。

综合表 1、表 2 可知，当有机酸浓度为 100 $\mu\text{mol/L}$ 时，土壤盐基离子的淋出总量明显大于 AI 的淋出总量；当有机酸浓度为 10 mmol/L 时，土壤盐基离子的淋出总量小于 AI 的淋出总量。这可能是因为在低浓度有机酸淋溶时，土壤中起主要缓冲作用的是阳离子交换缓冲过程，而当高浓度的有机酸淋溶时，起主要缓冲作用的是土壤矿物风化缓冲过程。

2.3 淋出液 pH 的变化

图 2 显示了 CK、模拟酸雨及 3 种低分子量有机酸淋洗土壤后淋出液 pH 的变化。由图 2 可知，各有机酸和模拟酸雨淋洗土壤后淋出液的 pH 均比原淋洗液的 pH 高。pH 3.5 和 pH 4.5 模拟酸雨处理淋出液的 pH 分别增加了 1.27 ~ 2.50 个单位和 0.33 ~ 1.75 个单位，淋出液 pH 的升高是因为酸雨溶液中含有 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 离子，而 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 离子能与黏粒表面的 OH^- 离子发生交换作用，从而释放出 OH^- 离子，提高淋出液的 pH^[19]。 SO_4^{2-} 离子与土壤中的黏土矿物和氧化物表面羟基的配位体发生交换作用，也能促使羟基释放；此外酸雨能够加快土壤中 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等盐基离子的淋失，淋

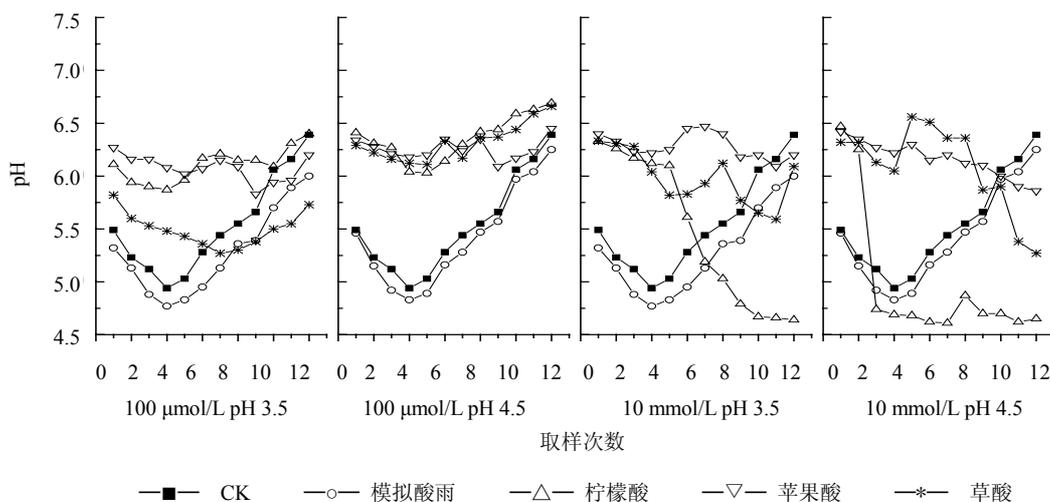


图 2 模拟酸雨和不同低分子量有机酸淋洗土壤后淋出液 pH 值

Fig.2 pH values of leachates from soils leached with simulated acid rain and different low molecular weight organic acids

出液中盐基离子含量的增加也会使 pH 上升。由图 2 可知, pH 3.5 酸雨处理淋出液 pH 的增幅要比 pH 4.5 酸雨处理大, 这是因为前者能够淋出更多的盐基离子。

不同有机酸淋洗土壤后其淋出液 pH 的变化也不同。与原淋洗液 pH 相比, 当淋洗液 pH 为 3.5 时, 100 $\mu\text{mol/L}$ 的柠檬酸、苹果酸和草酸处理淋出液 pH 分别增加了 2.37 ~ 2.90、2.33 ~ 2.77 和 1.77 ~ 2.32 个单位; 而 10 mmol/L 的柠檬酸、苹果酸和草酸处理淋出液 pH 分别增加了 1.14 ~ 2.83、2.59 ~ 2.97 和 2.09 ~ 2.83 个单位。当淋洗液 pH 为 4.5 时, 100 $\mu\text{mol/L}$ 的柠檬酸、苹果酸和草酸处理淋出液 pH 分别升高了 1.53 ~ 2.19、1.59 ~ 1.95 和 1.61 ~ 2.16 个单位; 而 10 mmol/L 的柠檬酸、苹果酸和草酸处理淋出液 pH 分别增加了 0.11 ~ 1.97、1.36 ~ 1.92 和 0.77 ~ 2.06 个单位。从图 2 还可以看出, 在相同 pH 条件下, 与模拟酸雨淋洗后相比, 100 $\mu\text{mol/L}$ 的柠檬酸、苹果酸、草酸和 10 mmol/L 的苹果酸、草酸处理淋出液的 pH 基本上大于模拟酸雨处理; 而 10 mmol/L 的柠檬酸处理淋出液的 pH 则要小于模拟酸雨处理, 这可能是因为此浓度的柠檬酸处理淋出液中含有大量的 Al, 而红壤中 Al 的淋出量与淋出液 pH 密切相关, Al 的淋出量越大, 淋出液 pH 越小^[20]。有机酸淋洗土壤后大量盐基离子的淋出使淋出液 pH 升高, 有机酸浓度为 100 $\mu\text{mol/L}$ 时不同有机酸处理淋出液 pH 的大小顺序为: 柠檬酸 > 苹果酸 > 草酸, 而有机酸浓度为 10 mmol/L 时不同有机酸处理淋出液 pH 的大小顺序为: 苹果酸 > 草酸 > 柠檬酸, 此时柠檬酸处理淋出液 pH 最小的原因可能是因为它淋出的 Al 最多。

3 结论

(1) 模拟酸雨和去离子水 (CK) 淋洗土壤后, 土壤中只有极少量的 Al 淋出, 但却有一定量的 Si 和盐基离子淋出。与 CK 相比, pH 3.5 和 pH 4.5 模拟酸雨处理 Si 淋出总量分别增加了 6.52% 和 3.26%; K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子淋出总量增加了 2.41% ~ 96.80%。

(2) 与模拟酸雨处理相比, 100 $\mu\text{mol/L}$ 的柠檬酸、苹果酸和草酸淋洗土壤后, 土壤中也只有极少量的 Al 淋出, 而 Si 的淋出总量比模拟酸雨处理增加了 1.14% ~ 11.54%; 10 mmol/L 柠檬酸、苹果酸和草酸处理 Al、Si 的淋出总量则要显著高于模拟酸雨处理。100 $\mu\text{mol/L}$ 和 10 mmol/L 的柠檬酸、苹果

酸、草酸处理 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的淋出总量均高于模拟酸雨处理, 4 种盐基离子的淋出总量是模拟酸雨处理的 1.58 ~ 9.27 倍。不同有机酸 Al 和 Si 淋出总量的大小顺序均为: 柠檬酸 > 草酸 > 苹果酸, K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子淋出总量的大小顺序为: 柠檬酸 > 苹果酸 > 草酸。

(3) 当有机酸的浓度为 100 $\mu\text{mol/L}$ 时, 土壤 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的淋出总量显著大于 Al 的淋出总量, 当有机酸的浓度为 10 mmol/L 时, 土壤 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的淋出总量则小于 Al 的淋出总量。

(4) 模拟酸雨和有机酸处理淋出液 pH 均高于原淋洗液的 pH。pH 3.5 酸雨和 pH 4.5 酸雨淋出液 pH 分别比原淋洗液 pH 增加了 1.27 ~ 2.50 个单位和 0.33 ~ 1.75 个单位; 而 100 $\mu\text{mol/L}$ 和 10 mmol/L 的柠檬酸、苹果酸和草酸处理淋出液 pH 比原淋洗液 pH 增加了 0.11 ~ 2.97 个单位。

参考文献:

- [1] 李平, 王兴祥. 几种低分子量有机酸淋溶对土壤 pH 和交换性铝的影响. 土壤, 2005, 37 (6): 669-673
- [2] 李平, 王兴祥. 模拟酸雨和几种低分子量有机酸淋溶对土壤交换性盐基的影响. 土壤, 2006, 38 (3): 322-327
- [3] 陈志诚, 季耿善, 赵文君. 红壤生态站土壤类型及背景土壤图 (1/6000) 的概述. 中国科学院红壤生态实验站编. 红壤生态系统研究 (第 1 集). 北京: 科学出版社, 1992
- [4] Ulrich B, Panbrath J. Effects of Accumulation Air Pollutants in Forest Ecosystems. D. Reidel Publishing Co., 1983: 331-342
- [5] 廖柏寒, 李长生. 土壤对酸沉降缓冲机制探讨. 环境科学, 1989, 10 (1): 30-34
- [6] Hornung M, Bull KR, Cresser M, et al. An empirical map of critical loads of acidity for soils in Great Britain. Environmental Pollution, 1995, 90 (3): 301-309
- [7] 傅柳松, 吴杰民, 杨影, 邱理均. 模拟酸雨对土壤活性铝释出影响研究. 环境科学, 111992, 14 (1): 20-24
- [8] Furrer G, Stumm W. The coordination chemistry of weathering I. Dissolution kinetics of d- Al_2O_3 and BeO. Geochim. Cosmochim. Acta., 1986, 50: 1847-1860
- [9] Bennett PC, Casey W. Chemistry and mechanisms of low temperature dissolution of silicates by organic acids // Pittman ED, Lewan MD. Organic Acids in Geological Processes. Springer, 1994: 162-200

- [10] Bennett PC. Quartz dissolution in organic-rich aqueous systems. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1991, 55: 1781–1797
- [11] Wieland E, Stumm W. Dissolution kinetics of kaolinite in acidic aqueous solutions at 25 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1992, 56: 3339–3355
- [12] Hartikainen H. Soil response to acid percolation. *J. Environ. Qual.*, 1996, 25 (4): 638–645
- [13] 岑慧贤, 王树功, 仇荣亮, 马灵芳. 模拟酸雨对土壤盐基离子的淋溶释放影响. *环境污染与防治*, 2001, 23 (1): 13–15
- [14] Song SK, Huang PM. Dynamics of potassium release from potassium bearing minerals as influenced by oxalic and citric acids. *Soil Science Society of America Journal*, 1988, 52: 383–390
- [15] 崔建宇, 任理, 王敬国, 张福锁. 有机酸影响矿物钾释放的室内试验与数学模拟. *土壤学报*, 2002, 39 (3): 341–350
- [16] Zhu YG, Luo JX. Release of soil nonexchangeable K by organic acids. *Pedosphere*, 1993, 3 (3): 269–276
- [17] Huang WL, Longo JM. The effect of organics on feldspar dissolution and the development of secondary porosity. *Chem. Geol.*, 1992, 98: 271–292
- [18] Fein JB, Hestrin JE. Experimental studies of oxalate complexation at 80 °C: Gibbsite, amorphous silica and quartz solubilities in oxalate-bearing fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1994, 58: 4817–1829
- [19] 邵宗臣. 模拟酸雨对红壤铝形态的影响. *热带亚热带土壤*, 1997, 6 (3): 187–193
- [20] 戎秋涛, 杨春茂, 徐文彬. 模拟酸雨对浙东北红壤中盐基离子和铝的淋失影响研究. *环境科学学报*, 1997, 17 (1): 32–38

Effects of Soil Leaching with Low Molecular Weight Organic Acids on Leaching Loss of Soil Aluminium, Silicon and Base Ions

LI Ping^{1,2}, WANG Xing-xiang¹

(¹ Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008; ² Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045)

Abstract: Effects of soil leaching with simulated acid rain and several low molecular weight organic acids on leaching loss of Al, Si and base ions from red soil were investigated in a simulated leaching experiment with 50 cm undistributed soil columns. Results showed that little Al, some Si and base ions were leached out from the soils with simulated acid rain. Compared with that in CK, using deionised water for leaching, the content of Si leached out was increased by 6.52% and 3.26%, and contents of K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ by 2.41% ~ 96.80%, after the soils were leached with acid rain of pH 3.5 and pH 4.5. The contents of Al and Si leached out in the 100 μmol/L citric acid, malic acid, oxalic acid treatments were similar to that in the simulated acid rain treatment; while those in the 10 mmol/L citric acid, malic acid, oxalic acid treatments were increased remarkably. The total content of base ions leached out in the organic acid treatment was 1.58 ~ 9.27 times that in the simulated acid rain treatment, suggesting that low molecular weight organic acids are probably greater contributors to soil acidification than acid rain.

Key words: Simulated acid rain, Low molecular weight organic acid, Leaching, Aluminium, Silicon, Base ions