
试
验
研
究

模拟酸雨对石灰性紫色土盐基离子和钼离子淋失的影响

李雪琴^{1,2}, 孙小林^{1,2}, 李春培^{1,2}, 周涛^{1,2}, 汪璇^{1,2}, 刘刚才¹

(1.中国科学院山地表生过程与生态调控重点实验室,中国科学院水利部成都山地灾害与环境研究所,四川成都 610041; 2.中国科学院大学,北京 100049)

摘要: [目的] 研究酸雨对紫色土的盐基离子及钼淋失的影响,为酸沉降背景下紫色土的肥力变化、养分管理等提供科学依据。[方法] 以侏罗纪蓬莱镇组(J₃p)母质发育的石灰性紫色土为研究对象,设置 5 个淋溶液处理模拟酸雨,其 pH 值分别为 2.5(T₁), 3.5(T₂), 4.5(T₃), 5.6(T₄) 和 7.0(去离子水,CK)。[结果] ① 淋出液 pH 值均呈快速下降—渐趋稳定的趋势,前期 T₁, T₂, T₃, T₄ 和 CK 的淋出液 pH 值降幅分别为 6.17%, 8.05%, 3.75%, 3.70% 和 2.01%; 后期稳定于第 10 次淋出液 pH 值的 ±0.2 范围内。模拟 2 a 的酸雨淋溶后, T₁, T₂, T₃ 和 T₄ 的淋出液 pH 值降低 0.22, 0.39, 0.32, 0.29; 土壤 pH 值较 CK 降低 0.67, 0.62, 0.56, 0.46。② 淋出液的盐基离子含量随淋溶次数的增加波动下降,且淋出液总量随淋溶液 pH 值的升高而降低。K⁺ 淋出总量表现为: T₁ > T₃ > T₂ > T₄ > CK; Na⁺ 淋出总量表现为: T₁ > CK > T₂, T₃, T₄; Ca²⁺ 淋出总量表现为: T₁ > T₂, T₃ > T₄ > CK; Mg²⁺ 淋出总量表现为: T₁ > T₃ > T₄ > CK, T₂。盐基离子淋失量表现为: Ca²⁺ > Mg²⁺ > Na⁺ > K⁺。③ 淋出液 Mo⁴⁺ 含量呈波动下降趋势,淋出总量大致随 pH 值的升高而增加,表现为: CK(59.22 μg) > T₁(56.11 μg) > T₃(52.42 μg) > T₁(41.03 μg) > T₂(39.56 μg)。Mo⁴⁺ 与 pH 值呈正相关关系,与 K⁺ 和 Ca²⁺ 呈负相关关系。④ 盐基离子与 Mo⁴⁺ 淋失量之间协同变化,随 Mo⁴⁺ 淋失量的增加,盐基离子先增加后下降。K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ 淋失总量分别在 Mo⁴⁺ 淋失总量为 46.11, 46.11, 44.51, 46.11 μg 时达到峰值。[结论] 模拟酸雨 T₁ 处理(pH=2.5)的盐基离子淋失量最大,而钼淋失量最小;盐基离子和微量元素钼在酸雨 T₃ 处理(pH=4.5)的淋失量均处于较高水平,养分流失较为严重。

关键词: 模拟酸雨; 淋溶作用; 盐基离子; 钼离子; 石灰性紫色土

文献标识码: A

文章编号: 1000-288X(2025)06-0001-11

中图分类号: S15, S153.4, S157.1

文献参数: 李雪琴, 孙小林, 李春培, 等. 模拟酸雨对石灰性紫色土盐基离子和钼离子淋失的影响[J]. 水土保持通报, 2025, 45(6): 1-11. Li Xueqin, Sun Xiaolin, Li Chunpei, et al. Effects of simulated acid rain on leaching loss of base ions and molybdate ions in calcareous purple soil [J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2025, 45(6): 1-11.

DOI: 10.13961/j.cnki.stbctb.2025.06.005

CSTR: 32312.14.stbctb.2025.06.005

Effects of simulated acid rain on leaching loss of base ions and molybdate ions in calcareous purple soil

Li Xueqin^{1,2}, Sun Xiaolin^{1,2}, Li Chunpei^{1,2}, Zhou Tao^{1,2}, Wang Xuan^{1,2}, Liu Gangcai¹

(1. Key Laboratory of Mountain Surface Processes and Ecological Regulation,

Institute of Mountain Hazards and Environment, Chinese Academy of Sciences,

Chengdu, Sichuan 610041, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: [Objective] The effects of acid rain on the leaching loss of base ions and molybdate ions in purple soil were analyzed in order to provide a scientific basis for understanding fertility changes and nutrient management in purple soil under acid deposition conditions. [Methods] Taking the calcareous purple soil developed from the parent material of the Jurassic Penglaizhen Formation (J₃p) as the research object, five leaching solution

收稿日期: 2025-05-06

修回日期: 2025-07-17

采用日期: 2025-07-18

资助项目: 国家重点研发计划项目“干热河谷区多水源库容协同提升与优化配置关键技术”(2023YFD1901203)

第一作者: 李雪琴(1997—), 女(汉族), 四川省德阳市人, 博士研究生, 研究方向为土壤侵蚀与水土保持。Email: lixueqin@imde.ac.cn。

通信作者: 刘刚才(1967—), 男(汉族), 四川省资阳市人, 博士, 研究员, 博士研究生导师, 主要从事土壤侵蚀与水土保持、土壤生态与健康保育方面的研究。Email: liugc@imde.ac.cn。

treatments were established to simulate acid rain with pH values of 2.5 (T_1), 3.5 (T_2), 4.5 (T_3), 5.6 (T_4), and 7.0 (deionized water, CK). [Results] ① The pH value of the leachate showed a trend of rapid decline followed by gradual stabilization. In the early stage, the pH value of the leachate decreased by 6.17%, 8.05%, 3.75%, 3.70%, and 2.01% for T_1 , T_2 , T_3 , T_4 , and CK, respectively. In the later stage, it stabilized within a range of ± 0.2 of the pH value of the 10th leachate. After two years of simulated acid rain leaching, the pH value of the leachate in T_1 , T_2 , T_3 , and T_4 decreased by 0.22, 0.39, 0.32, and 0.29, respectively. Compared with the CK, the soil pH value decreased by 0.67, 0.62, 0.56, and 0.46, respectively. ② The contents of base ions in the leachate exhibited a fluctuating decline with increasing leaching cycles, and the total leaching amounts generally decreased as the pH value of the leaching solution increased. The total leaching amounts of K^+ followed the order: $T_1 > T_3 > T_2 > T_4 > CK$. The total leaching amounts of Na^+ followed the order: $T_1 > CK > T_2, T_3, T_4$. The total leaching amounts of Ca^{2+} followed the order: $T_1 > T_2, T_3 > T_4 > CK$. The total leaching amounts of Mg^{2+} followed the order: $T_1 > T_3 > T_4 > CK, T_2$. The total leaching loss amounts of base ions were in the order: $Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+ > K^+$. ③ The Mo^{4+} content in the leachate showed a fluctuating decreasing trend, and the total leaching amount generally increased with increasing pH value, following the order: CK ($59.22 \mu g$) $> T_4$ ($56.11 \mu g$) $> T_3$ ($52.42 \mu g$) $> T_1$ ($41.03 \mu g$) $> T_2$ ($39.56 \mu g$). Mo^{4+} was positively correlated with pH value and negatively correlated with K^+ and Ca^{2+} . ④ A synergistic relationship was observed between the leaching loss amounts of base ions and Mo^{4+} . As the leaching loss of Mo^{4+} increased, base ions first increased and then decreased. The total leaching loss amounts of K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , and Mg^{2+} reached their peaks when the total leaching loss of Mo^{4+} reached 46.11, 46.11, 44.51 μg , and 46.11 μg , respectively. [Conclusion] The T_1 treatment of simulated acid rain (pH = 2.5) results in the highest leaching loss of base ions but the lowest leaching loss of molybdenum. The leaching loss amounts of both base ions and the trace element molybdenum in the T_3 treatment (pH = 4.5) are at relatively high levels, indicating more severe nutrient loss.

Keywords: simulated acid rain; leaching; base ions; molybdate ions; calcareous purple soil

酸雨是一种全球性的环境问题,已成为生态安全的重要威胁^[1]。在中国,受酸雨影响的区域覆盖范围达 $5.30 \times 10^5 \text{ km}^2$,其中西南地区是全球酸沉降负荷最高的地区之一^[2],仅次于华中酸雨分布区,为中国第二大酸雨分布区域,且酸雨危害较为严重。随着人类活动的不断扩张,工业化进程的加速以及对农业用地的高强度开发,硫(S)和氮(N)的年湿沉降速率分别高达 32.6 kg/hm^2 和 34.4 kg/hm^2 ,酸雨的类型由以往的硫酸型逐渐转变为硫酸—硝酸混合型^[3]。硫和氮的沉降促使硫酸根离子(SO_4^{2-})和硝酸根离子(NO_3^-)更多地进入土壤体系,进而导致土壤中氢离子(H^+)和铝离子(Al^{3+})的浓度上升,同时促使碱性阳离子更容易从土壤中流失^[4]。酸雨的输入会引起土壤酸化,显著降低土壤的pH值,也会促使土壤中的营养物质以及二价阳离子(如 Mg^{2+} 和 Ca^{2+})大量流失。在此过程中,吸附在土壤有机质和黏粒表面的 Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ 等碱性阳离子会被质子所取代,进而导致土壤中碱性阳离子的含量及其有效性降低,限制作物生长发育^[5]。刘俐等^[6]通过梯度pH模拟试验,结果表明盐基离子淋溶通量与降雨酸度呈显著负相关,其迁移活性差异表现为: $Ca^{2+} > Mg^{2+} >$

$K^+ > Na^+$ 的剂量效应关系。郑梅迎等^[7]通过室内土柱试验模拟酸雨淋溶,发现 Ca^{2+} 的淋失总量最大, Mg^{2+} 最易淋失,淋溶液pH值为3.5时,各盐基离子的淋出总量均最高,酸沉降会加剧土壤盐基离子的淋溶损失。俞元春等^[8]发现酸雨淋洗引起土壤pH值降低和盐基离子淋失,随着酸雨溶液pH值的降低,盐基淋失量增加,且红壤对酸雨的缓冲性能好于砖红壤。凌大炯等^[9]研究发明,酸雨淋溶土壤的时间越长,盐基离子的迁移量越大。土壤经过大于5d的酸雨淋溶后,土壤交换性盐基离子的含量均随淋溶时间的增加而减少;而小于5d的酸雨淋溶可使土壤交换性 Ca^{2+} , K^+ 以及强酸性酸雨淋溶的交换性 Mg^{2+} 增加;经酸雨淋溶后,土壤矿物会发生风化,释放出盐基离子,也会使部分交换性盐基离子转成非交换态。因此,酸淋溶液pH值和淋溶时间均影响盐基离子的迁移量,而不同土壤类型对酸雨的缓冲能力和盐基离子淋失的敏感性也存在差异。

酸沉降导致土壤酸化,同时影响土壤中的微量元素。其中,金属钼(Mo)是生态系统中氮(N)、碳(C)和其他生命活动所必需的元素循环中必不可少的微量营养素。Mo最突出的作用是固氮酶的辅助

因子,当Mo供应不足时,影响Mo对生物固氮的限制^[10-11]。钼还影响硝化、硝酸盐同化和反硝化作用,在生态系统氮循环方面具有重要的意义。Mo在土壤中的含量极小,通常以高度可溶的形式存在,是较易迁移的元素,在土壤中有较大的移动性。McGrath等^[12]发现土壤有机碳可以通过土壤吸附作用抑制Mo的浸出,在减少Mo在土壤中的流失方面发挥重要作用。通常,钼附着在酸性土壤的矿物表面,从而阻止钼溢出到地下水中;而随着土壤pH的增加,土壤和矿物质对钼的吸附减少^[13]。一项针对松嫩平原南部和成都经济区的土壤微量元素研究指出,降水是影响土壤微量元素迁移的主要因素之一,当雨量较大时,土壤中的钼盐易通过淋洗而损失^[14]。潘飞飞等^[15]通过室内降雨淋滤试验探究钼的迁移和释放特征,结果显示酸性降雨下土壤中Mo的铁锰氧化态含量大幅升高,减弱了Mo的迁移性,而土壤中较高含量的黏土矿物则提高了Mo的水溶态含量。中-偏碱性降雨有利于铁锰等氢氧化物和碳酸盐不溶物的生成,阻碍了铁锰等钼酸盐不溶物的产生,一定程度上提高了Mo的迁移性。可见,土壤的pH和有机质对钼的吸附起到关键作用,雨量是影响钼迁移的重要驱动力,降雨或淋滤液的pH则通过改变钼的赋存形态最终影响钼的迁移特征。

已有研究表明,盐基离子淋失与钼的浸出过程可能相互影响^[16-17]。盐基离子的淋失会进一步导致土壤酸化、降低pH值,使得钼在酸性条件下更容易被吸附、被铁铝氧化物固定而不易流失,而在中性到碱性条件下溶解度较高,更易浸出^[18]。盐基离子减少还可能导致土壤胶体的阳离子交换量(CEC)下降,影响阴离子(MoO_4^{2-})的吸附,如硫酸根、硝酸根通过阴离子交换作用,将吸附的钼酸根置换出来,加剧钼的淋失。硫酸根与钼酸根竞争吸附位点,导致钼释放到溶液中,增加钼的淋失风险^[19]。盐基离子中的 Ca^{2+} 可能与钼酸根形成沉淀,形成溶解度较低的 CaMoO_4 ,不易被淋失。而当 Ca^{2+} 被淋失,溶液中 Ca^{2+} 浓度降低,则导致 CaMoO_4 溶解,释放 MoO_4^{2-} ,直接促进了钼的释放^[20]。与此同时,盐基离子淋失后,土壤结构变差,渗透性改变,影响水分运移,从而间接影响钼在土壤中的迁移。因此,盐基离子的淋失可能从化学、物理方面减少钼的淋失或促进钼的释放,两者之间的联系取决于具体的土壤条件和主导因素的变化,然而目前的研究大多集中于土壤酸化对盐基离子的影响,少量研究关注了土壤钼的淋失,而盐基离子与钼的淋失之间是否存在联系?它们是

否存在协同变化或相互制约的特征?这些科学问题未见研究报道。

紫色土是中国西南地区的一种特殊土壤类型,由侏罗纪和白垩纪时期形成的紫色或紫红色砂岩和页岩演变而来,具有土壤大孔隙多而养分容易流失的特点,易造成土壤肥力下降,保水保肥能力减弱,粮食作物减产等问题,因此亟需开展西南酸雨区紫色土中盐基离子与钼的淋失机制的相关研究。为此,本研究以四川省绵阳市盐亭县典型石灰性紫色土为对象,通过室内土柱试验,研究不同模拟酸雨对淋出液中 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等交换性盐基离子的影响,同时关注对微量元素钼的淋失的影响以及盐基离子与钼淋失的关系,旨在明确模拟酸雨条件下盐基离子的持留效应和钼的流失特征,为研究区在酸沉降背景下的施肥管理、防止钼流失等提供理论依据和实践指导。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤为四川省绵阳市盐亭县的典型石灰性紫色土耕层(0—20 cm)土壤,其土壤母质为蓬莱镇组(J_{3p})紫色砂岩风化物。样品采集后在室内自然风干,去除大石块和植物根茎等杂质,过2 mm筛保存备用。所取土壤的基本理化性质为pH值8.21,有机质、总氮、全钾含量分别为12.10,0.91,6.07 g/kg,碱解氮、全磷、速效磷、速效钾含量分别为79.31,337.19,4.97,74.00 mg/kg。

1.2 试验设计

室内土柱淋溶试验于2024年8—10月在四川省盐亭农田生态系统国家野外科学观测研究站(盐亭站)进行。模拟酸雨根据西南地区酸雨的离子组成占比^[21],采用浓 H_2SO_4 和浓 HNO_3 按物质的量浓度比为5:1配成混合酸溶液,再用去离子水分别配制pH值为2.5(T_1),3.5(T_2),4.5(T_3)和5.6(T_4)的淋溶液,以及pH值为7.0(CK)的去离子水,分别进行模拟降雨的淋溶试验。试验共设5个处理,每个处理重复3次。

土柱试验的现场装置见图1。将8.4 kg土壤样品按照田间土壤容重 1.4 g/cm^3 装填入高40 cm、半径为8 cm的圆柱形PVC管中,采用分层装填法,分2次装入PVC管中。装填过程中使用标准的压实工具(环刀法中使用的环刀压块),按照田间土壤的紧实程度,均匀压实每层土壤,以此来控制土柱里的土壤容重,尽量减小装填过程中的操作失误而引起的土壤容重误差,保证试验土柱的容重与田间土壤基本一

致。同时尽量减少边缘效应的产生,最终形成 30 cm 的土柱,土柱上方留出 10 cm 的超高以供浇灌。在土柱的上部和圆柱管底部(已打孔)分别铺一层尼龙网和一层(约 1 cm)干燥石英砂(经酸洗和去离子水洗净),起到减少对表层土的扰动及过滤作用。土柱装填完成后用架子固定,下面连接淋滤液收集装置,上方连接加水装置。加水至 60% 田间持水量,静置预培养 48 h。



图 1 土柱试验现场装置图

Fig. 1 On-site setup of soil column experiment

淋溶方法参考田文杰等的方法并稍作修改^[22]。土柱上方铺垫塑包铁丝网(镂空),用来支撑 2 000 ml 的量杯,在量杯底部均匀打孔(2 mm),以便量杯内的水可以均匀缓慢地流至下方土柱。根据盐亭县的年均降雨量(800 mm),扣除实际降雨地表径流的流量损失,确定模拟淋溶量为年平均降雨量的 60%,年实际淋溶量约为 480 mm,按照土柱横截面计算后的总计淋溶量约为 9 600 ml。为更接近自然降水过程,采用间歇淋溶法,使土壤有一定的反应时间,间隔 48 h 淋溶 1 次,每次淋溶 1 000 ml,模拟 1 a 的淋溶量共计淋溶 10 次^[23]。本研究进行了 2 a 的淋溶量(960 mm)模拟试验,共淋溶了 20 次,且每 2 次淋溶后收集 1 次淋出液,共收集 10 次,测定淋出液的体积及 K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 等盐基离子含量和 Mo^{4+} 含量。

1.3 指标测定方法

淋出液的盐基离子含量参照彭瑞兴^[24]的方法测定。水样过滤 0.45 μm 滤膜后,采用火焰光度计测定 K^+ , Na^+ 含量;采用原子吸收光度法测定 Ca^{2+} , Mg^{2+} 含量;土壤 pH 按照土壤和去离子水 1: 2.5 (m/V) 混匀后,采用玻璃电极法测定(淋出液的 pH 直接测定);采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定淋出液中的 Mo^{4+} 含量。

1.4 数据统计与分析

采用 Excel 2010 进行数据处理;采用 SPSS 21.0 进行单因素方差分析,独立样本 T 检验以及相关分析;采用 Origin 2021 进行图形绘制。

2 结果与分析

2.1 不同处理的 pH 值变化

2.1.1 淋出液的 pH 值

不同处理的土壤淋出液 pH 值随淋洗次数的增加呈现动态下降的变化趋势(图 2)。所有酸化处理组的 pH 值均经历了快速下降—渐趋稳定的变化过程。在初始阶段(第 2—8 次淋洗),土壤 pH 值在第 4 次淋洗时有略微上升,之后下降明显, T_1 处理由第 4 次淋洗的 8.26 降至第 8 次淋洗的 7.75(降幅为 6.17%); T_2 处理由第 4 次淋洗的 8.44 降至第 8 次淋洗的 7.76(降幅为 8.05%); T_3 处理由第 4 次淋洗的 8.53 降至第 8 次淋洗的 8.22(降幅为 3.75%); T_4 处理由第 4 次淋洗的 8.38 降至第 8 次采样的 8.07(降幅为 3.7%); CK 组由第 4 次淋洗的 8.44 降至第 8 次淋洗的 8.27(降幅为 2.01%)。在稳定阶段(第 10—20 次淋洗),土壤 pH 值下降速率明显减缓,最终稳定于第 10 次淋洗 pH 值的 ± 0.2 范围内。整体上,模拟 2 a 的酸雨淋溶后, T_1 , T_2 , T_3 , T_4 和 CK 组的淋出液 pH 值分别降低了 0.22, 0.39, 0.32, 0.29, 0.003。

2.1.2 土壤 pH 值

由图 3 可知,模拟淋溶 1 a 的降雨量后,酸溶液处理组 T_1 , T_2 和 T_4 均显著低于对照组($p < 0.05$),分别较 CK 组(pH=8.25)降低了 0.16, 0.11, 0.10。模拟淋溶 2 a 的降雨量后,酸溶液处理组 T_1 , T_2 , T_3 和 T_4 均显著低于对照组($p < 0.05$),分别较 CK 组(pH=8.17)降低了 0.67, 0.62, 0.56, 0.46。 T_1 , T_2 组均显著低于 T_4 组。对比同一酸溶液处理组在第 1 年和第 2 年的 pH 值,发现模拟酸溶液第 2 年 T_1 , T_2 , T_3 和 T_4 组的 pH 值均显著低于第 1 年($p < 0.05$),说明酸溶液处理显著降低了土壤 pH 值,酸雨易引起土壤酸化。

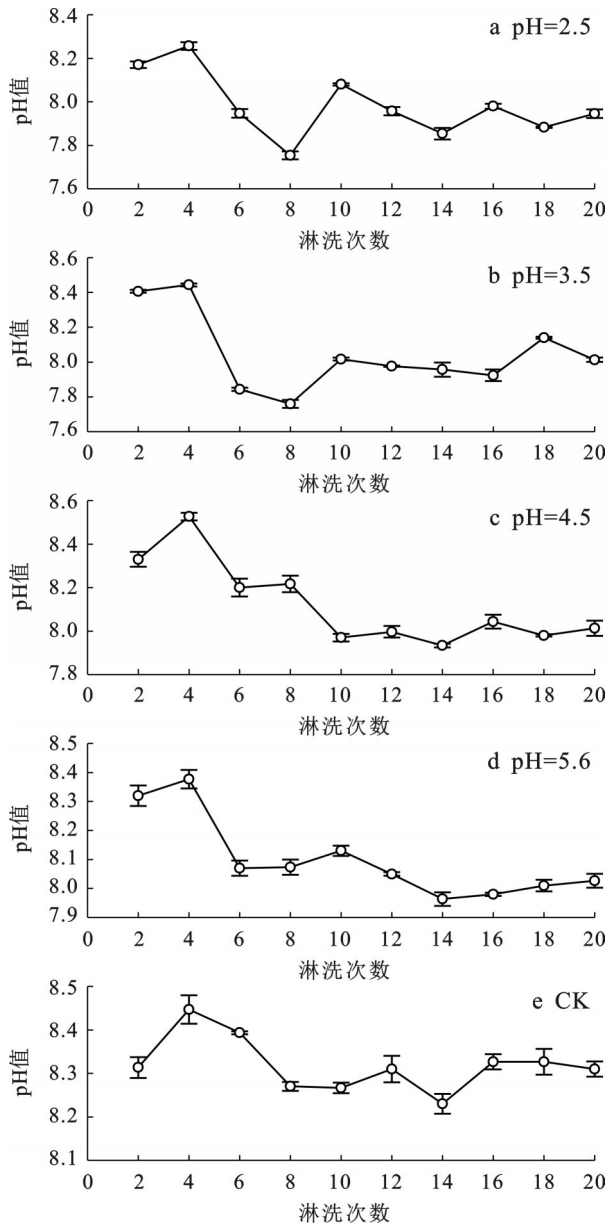


图 2 不同酸溶液处理淋出液 pH 值的动态变化
Fig.2 Dynamic changes in leachate pH value under different acid solution treatments

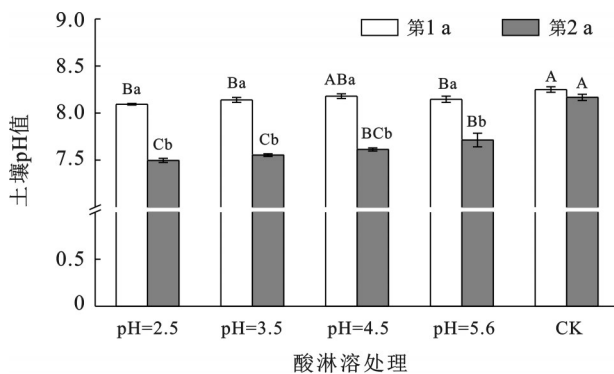


图 3 模拟淋溶 2 a 酸雨的土壤 pH 值变化
Fig.3 Changes in soil pH value after two years of simulated acid rain leaching

2.2 不同处理对淋出液中交换性盐基离子的影响

2.2.1 对淋出液中 K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ 含量变化的影响

由图 4a 可知,整体上各处理淋出液 K⁺ 含量在第 1—10 次淋溶中处于波动下降的状态,第 11—20 次随着淋溶次数的增加,各处理淋出液 K⁺ 含量趋于稳定。T₁, T₃ 和 CK 处理在第 2 次淋溶时 K⁺ 淋出量达到最高值,分别为 3.34, 2.60, 2.19 mg/kg; 由第 2 次到第 10 次 K⁺ 淋出量大幅下降,分别降至 0.49, 0.54, 0.38 mg/kg。第 2 个淋溶周期(第 11—20 次)的淋出液 K⁺ 含量稍有上升但趋于稳定,分别在 0.57~0.75, 0.70~0.94 和 0.36~0.60 mg/kg 范围内。T₂ 和 T₄ 处理在第 4 次淋溶时 K⁺ 淋出量达到最高,分别为 2.52 mg/kg 和 2.27 mg/kg, 由第 4 次到第 10 次 K⁺ 淋出量大幅下降,分别降至 0.54 mg/kg 和 0.49 mg/kg。第 2 个淋溶周期(第 11—20 次)的淋出液 K⁺ 含量趋于稳定,分别在 0.50~0.67 mg/kg 和 0.60~0.79 mg/kg 范围内。

由图 4b 可知,各处理淋出液 Na⁺ 含量在第 1—10 次淋溶中处于波动下降的状态;第 11—20 次中,随着淋溶次数的增加,各处理淋出液 Na⁺ 含量趋于稳定。T₁, T₂ 和 CK 处理在第 2 次淋溶时 Na⁺ 淋出量达到最高值,分别为 7.47, 5.22, 5.37 mg/kg。由第 2 次到第 10 次 Na⁺ 淋出量大幅下降,分别降至 1.39, 1.85, 1.50 mg/kg。第 2 个淋溶周期(第 11—20 次)的淋出液 Na⁺ 含量稍有上升但趋于稳定,分别在 2.03~2.58, 1.52~2.51, 1.65~2.82 mg/kg 范围内。T₃ 和 T₄ 处理在第 4 次淋溶时 Na⁺ 淋出量达到最高值,分别为 5.83 mg/kg 和 4.80 mg/kg, 由第 4 次到第 10 次 Na⁺ 淋出量大幅下降,分别降至 1.58 mg/kg 和 1.52 mg/kg。第 2 个淋溶周期(第 11—20 次)的淋出液 Na⁺ 含量趋于稳定,分别在 1.48~2.47 mg/kg 和 1.51~2.74 mg/kg 范围内。

由图 4c 可知,整体上各处理随淋溶次数的增加,淋出液 Ca²⁺ 含量逐渐降低。T₁, T₂, T₃ 和 T₄ 处理在第 2 次淋溶时 Ca²⁺ 淋出量达到最高点,分别为 96.79, 109.23, 120.12, 74.38 mg/kg。随后波动下降,直至第 20 次 Ca²⁺ 淋出量分别降至 27.33, 12.96, 15.06, 12.01 mg/kg。CK 组在第 4 次淋溶的 Ca²⁺ 淋溶量达到最大,为 39.44 mg/kg,显著低于酸溶液处理组。此后缓慢下降,对照组 Ca²⁺ 含量的变幅较小, T₁, T₂, T₃ 和 T₄ 组的变幅分别为对照的 1.14, 1.36, 1.35, 1.29 倍。

由图 4d 可知,整体上各处理随淋溶次数的增加,淋出液 Mg²⁺ 含量呈逐渐降低的趋势。T₁, T₃, T₄ 和 CK 处理在第 2 次淋溶时 Mg²⁺ 淋出量达到最高值,分

别为 9.07, 6.83, 7.04, 3.78 mg/kg。T₃处理在第 4 次淋溶的 Mg²⁺淋出量达到最高值, 为 3.88 mg/kg。T₁, T₂, T₃, T₄ 和 CK 从第 2 次到第 6 次淋溶的 Mg²⁺淋出

量逐渐下降, 第 6 次至第 20 次淋溶的 Mg²⁺淋出量趋于稳定, 分别在 2.20~3.41, 1.63~2.73, 1.95~3.38, 2.20~2.96 和 1.39~3.59 mg/kg 范围内波动。

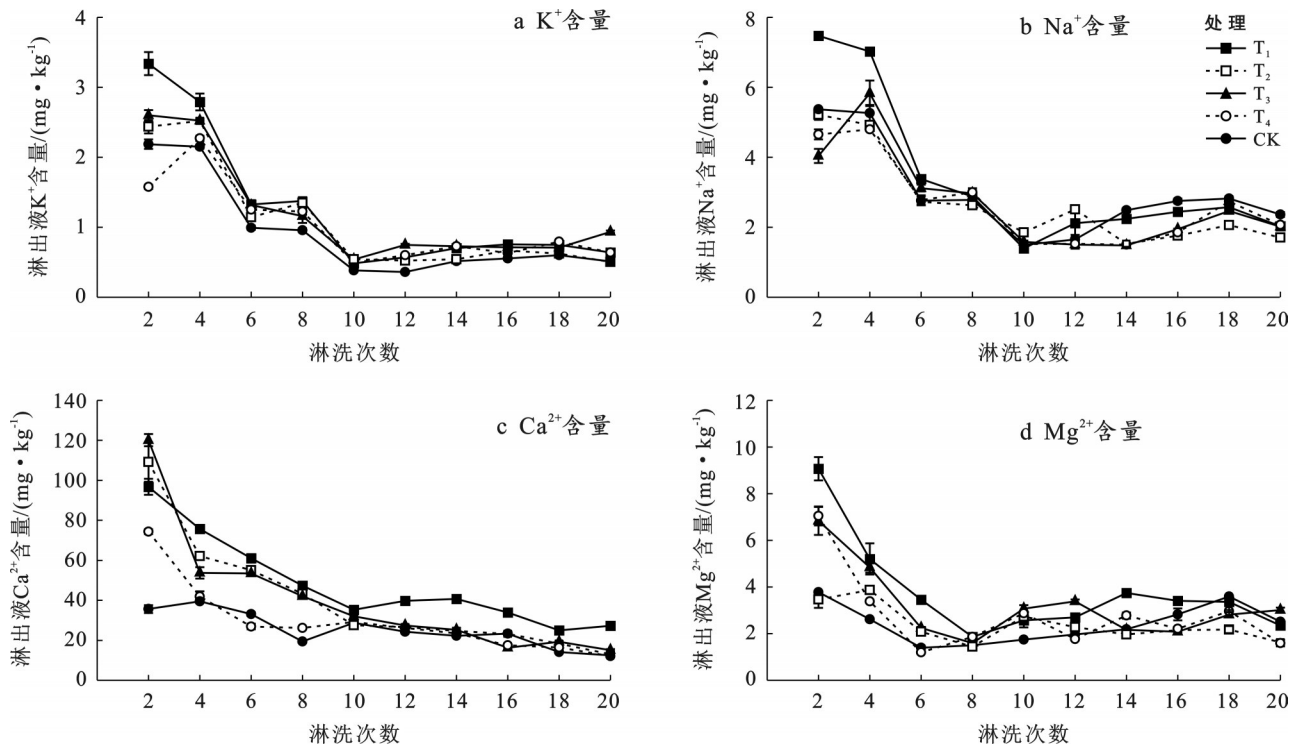


图 4 不同酸溶液处理下淋出液中盐基离子的含量

Fig.4 Contents of base ions in leachate under different acid solution treatments

2.2.2 对淋出液中 K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ 淋出总量的影响

由图 5 可知, 酸溶液处理的 K⁺ 淋出总量均显著高于对照组 (77.40 mg)。K⁺ 淋出总量表现为: T₁ (106.95 mg) > T₃ (100.59 mg) > T₂ (92.10 mg) > T₄ (85.80 mg) ($p < 0.05$)。T₁ 处理的 Na⁺ 淋出总量 (281.87 mg) 显著大于 CK (249.84 mg) ($p < 0.05$), CK 显著大于 T₂ (226.03 mg), T₃ (226.38 mg) 和 T₄ 处理 (222.16 mg) ($p < 0.05$), 后三者 Na⁺ 淋出总量无显著差异 ($p > 0.05$)。Ca²⁺ 淋出总量随 pH 的降低而增加, 表现为: T₁ (4.05 g) > T₃ (3.40 g), T₂ (3.38 g) > T₄ (2.47 g) > CK (2.12 g) ($p < 0.05$)。Mg²⁺ 淋出总量表现为 T₁ (316.78 mg) > T₃ (269.01 mg) > T₄ (232.41 mg/kg) > CK (202.59 mg), T₂ (199.80 mg) ($p < 0.05$)。总体来说, 盐基离子淋出总量表现为: Ca²⁺ > Mg²⁺ > Na⁺ > K⁺。

2.3 酸淋溶对淋出液中钼含量的影响

由图 6a 可知, 各处理随淋溶次数的增加, 淋出液 Mo⁴⁺ 含量呈波动下降的趋势。T₁, T₂, T₃, T₄ 和 CK 在第 2 次淋溶时 Mo⁴⁺ 淋出量达到最高值, 分别为 1.03, 0.88, 0.86, 0.83, 1.14 μg/kg。由第 2 次到第 6 次均明显

下降, 第 8 次表现为上升, 由第 8 次至第 20 次 Mo⁴⁺ 淋出量缓慢下降到最低值, 淋出液 Mo⁴⁺ 含量分别降至 0.29, 0.20, 0.39, 0.38, 0.56 μg/kg。由图 6b 可知, Mo⁴⁺ 淋出总量表现为: CK (59.22 μg) > T₄ (56.11 μg) > T₃ (52.42 μg) > T₁ (46.03 μg) > T₂ (39.56 μg) ($p < 0.05$)。

2.4 pH、盐基离子与钼的关系

由表 1 可知, 模拟淋溶 2 a 降雨后的土壤 pH 值与 K⁺, Ca²⁺ 淋失量呈极显著负相关 ($p < 0.01$), 且 pH 值与 K⁺, Ca²⁺ 淋失量的相关系数分别为 -0.73 和 -0.84; pH 与 Mo⁴⁺ 淋失量呈极显著正相关 ($p < 0.01$), 二者的相关系数为 0.85; Mo⁴⁺ 淋失量与 K⁺, Ca²⁺ 淋失量呈极显著负相关 ($p < 0.01$), 相关系数分别为 -0.65 和 -0.76。K⁺ 淋失量与 Ca²⁺, Mg²⁺ 淋失量呈极显著正相关 ($p < 0.01$), 相关系数分别为 0.93 和 0.77; Na⁺ 淋失量与其他变量的相关性较弱, 且不显著。

研究结果 (图 7) 表明, K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ 淋失总量与 Mo⁴⁺ 淋失总量的拟合效果较好。K⁺, Na⁺, Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 淋失总量分别在 Mo⁴⁺ 淋失总量为 46.11, 46.11, 44.51, 46.11 μg 时达到峰值, 且拟合峰值分别为 109.14 mg, 290.75 mg, 4.15 g 和 323.79 mg。在 Mo⁴⁺ 淋失总量达到峰值前, K⁺, Na⁺, Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 淋

失总量均随 Mo^{4+} 淋失总量的增加而增加,达到峰值后, K^+ , Na^+ , Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 淋失总量均随 Mo^{4+} 淋失总

量的增加而降低。此外,高斯混合模型拟合结果的 R^2 分别为 0.83, 0.71, 0.93, 0.80。

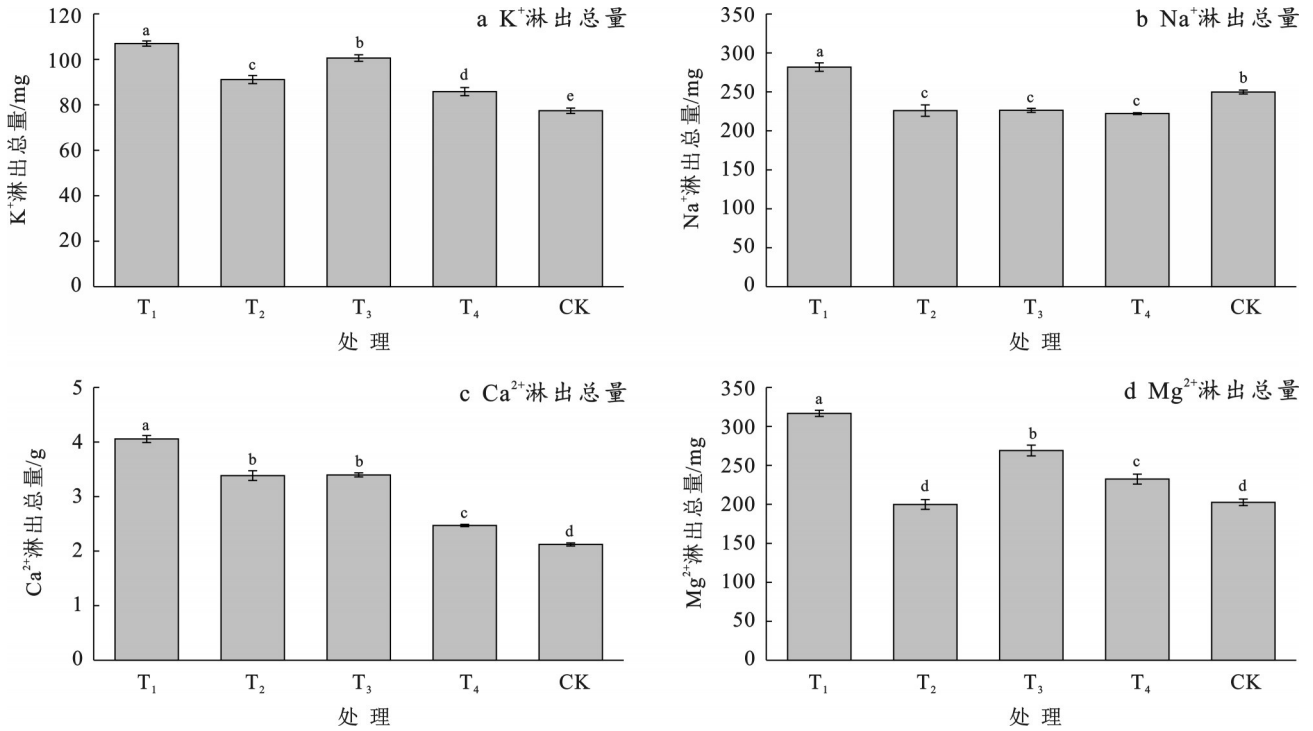


图 5 不同酸溶液处理下淋出液中盐基离子的淋失总量
Fig.5 Total leaching loss amounts of base ions in leachate under different acid solution treatments

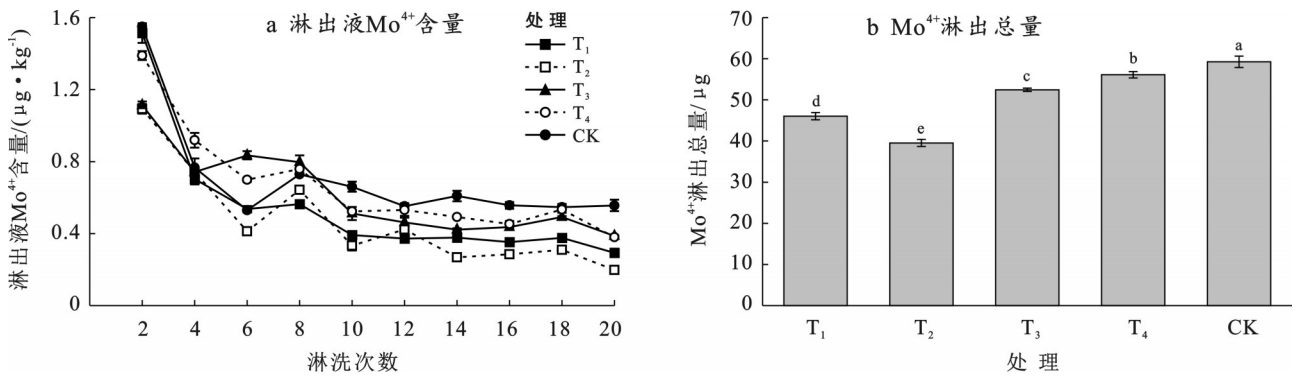


图 6 不同酸溶液处理下淋出液中钼的含量和总量
Fig.6 Leached content and total leaching loss amounts of molybdenum in under different acid solution treatments

表 1 pH 值、盐基离子与钼淋失总量的相关系数

Table 1 Correlation coefficients between pH value, base ions and total molybdenum leaching loss amount

项目	土壤 pH 值	K ⁺ 淋失量/mg	Na ⁺ 淋失量/mg	Ca ²⁺ 淋失量/g	Mg ²⁺ 淋失量/mg	Mo ⁴⁺ 淋失量/μg
土壤 pH 值	1					
K ⁺ 淋失量/mg	-0.73**	1				
Na ⁺ 淋失量/mg	-0.01	0.29	1			
Ca ²⁺ 淋失量/g	-0.84**	0.93**	0.19	1		
Mg ²⁺ 淋失量/mg	-0.49	0.77**	0.35	0.68**	1	
Mo ⁴⁺ 淋失量/μg	0.85**	-0.65**	0.18	-0.76**	-0.15	1

注: *表示在 $p < 0.05$ 水平相关性显著; **表示在 $p < 0.01$ 水平相关性显著。

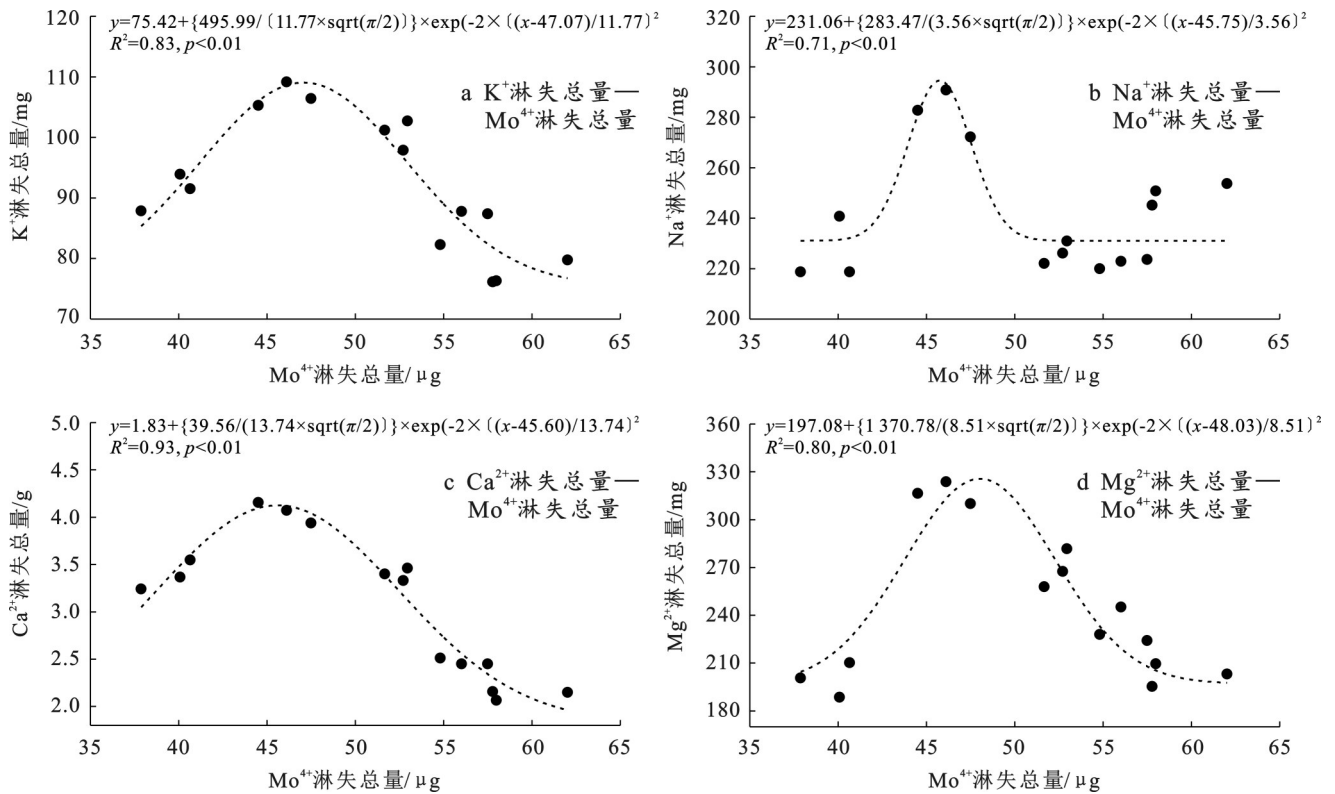


图7 钼离子与盐基离子淋失总量的拟合关系

Fig. 7 Fitting relationship between total leaching loss amounts of molybdenum and base ions

3 讨论

在淋溶初期,土壤中的碱性物质(如碳酸盐、氢氧化物等)会与酸性溶液中的H⁺发生中和反应,消耗部分H⁺,而土壤中的阳离子(如Ca²⁺,Mg²⁺等)也会与H⁺发生离子交换,使得酸淋溶液中的部分H⁺被吸附到土壤颗粒表面,因此,淋出液中的H⁺较少而pH值短暂上升^[25]。随着淋溶的持续进行,土壤中H⁺逐渐积累,土壤初始缓冲体系(如碳酸盐、交换性盐基离子)被迅速消耗,土壤和淋出液中的H⁺浓度显著增加,pH值下降^[8]。当初始缓冲物质耗尽后,土壤进入次级缓冲阶段,此时铝硅酸盐矿物(如蒙脱石)发生酸性水解,释放OH⁻或消耗H⁺;腐殖质分解释放羧基、酚羟基等官能团,通过质子化/去质子化反应缓冲pH变化^[26];土壤胶体表面的Al³⁺/H⁺与溶液中Ca²⁺,Mg²⁺等发生动态交换,使H⁺浓度和pH值逐渐趋于稳定。因此在不同pH值酸溶液处理下,土壤淋出液pH随采样次数的增加呈现先上升后下降再渐趋稳定的变化过程(图2)。酸雨引起土壤酸化的具体过程是,酸雨中的H⁺与土壤胶体表面吸附的盐基离子进行交换反应,进入土粒表面,被交换下来的盐基离子则随渗漏水流失;土粒表面的H⁺又自发地与土壤矿物晶格表面的铝迅速反应,转换成交换性铝^[27]。本研究发现,经不同pH值模拟酸雨淋洗后,土壤pH值显

著降低,酸雨导致了土壤酸化(图3),这与刘莉等^[28]、俞元春等^[8]的研究结果较为一致。酸雨的pH值越低(H⁺浓度愈大),对土壤酸化的影响越大。土壤与淋出液H⁺浓度同步增加可能是由同一酸化驱动链决定的,酸雨输入的H⁺首先置换土壤交换性盐基离子,导致土壤溶液H⁺浓度瞬时升高;随后H⁺迁移至淋出液,形成土壤—淋出液H⁺浓度同步上升;后期土壤矿物水解生成的Al(OH)₃凝胶通过表面质子交换建立新的缓冲平衡,使H⁺浓度变化趋于稳定^[29]。

模拟酸雨淋洗土壤后淋出液中盐基离子含量与酸雨的pH值有关。本研究表明,酸雨pH值越低,淋出液中的盐基离子量越大。T₁处理(pH=2.5)的K⁺,Na⁺,Ca²⁺和Mg²⁺的淋出总量最大,其他酸溶液的盐基离子淋出量大致随pH的升高而降低。盐基离子淋出总量的大小表现为:Ca²⁺>Mg²⁺>Na⁺>K⁺。由此可知,盐基离子对酸雨的敏感性顺序为:Ca²⁺>Mg²⁺>Na⁺>K⁺。这与刘莉等^[28]人模拟酸雨对三峡库区的典型土壤盐基离子淋溶释放的影响研究结果较为一致。盐基离子的淋溶量随模拟酸雨pH值的降低而增加,4种类型土壤中各盐基离子淋失量大致为:Ca²⁺>Mg²⁺>Na⁺>K⁺。模拟酸雨下Ca²⁺迁移量远大于Mg²⁺,Na⁺和K⁺,可能是由于土体本身盐基离子含量差异造成的。土壤中Ca²⁺含量最高,酸雨淋洗后Ca²⁺释放量也最大,Ca²⁺在质子缓冲

过程中起着最主要作用^[6]。 Ca^{2+} 迁移量虽远大于 Mg^{2+} ,但相关分析表明, Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 的释放相关显著(表1)。这可能是由于土壤中进行缓冲的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 数量比较充足,在缓冲过程中起主要作用;其次二者皆是二价离子,石灰性土在酸雨淋洗下 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 释放机理和来源基本相似^[30]。凌大炯等^[9]发现低pH值的酸雨淋溶会引起砖红壤 Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} 的大量淋失,随着酸雨pH值的升高, Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} 的淋失明显减弱,这与本文石灰性紫色土的盐基离子淋失特征较为一致。研究结果表明,酸雨淋洗开始时,淋出液中盐基离子量最大,随着淋洗的进行,淋出的盐基离子量逐渐减少。由此说明,酸雨淋洗土壤开始时,酸雨中的 H^{+} 与土壤中的盐基离子发生交换,导致土壤中盐基离子大量淋失;土壤原来的结构经磨碎后被破坏,暴露出大量可交换点,酸沉降时盐基离子更易被淋溶迁移^[9]。随着淋洗的进行,由于土壤胶体的吸附作用,淋出液中盐基离子含量逐渐减少^[8]。

钼(Mo)在不同的氧化还原条件下可以 Mo^{4+} 和 Mo^{6+} 的形式存在。在酸性条件下, Mo^{4+} 可被氧化为 Mo^{6+} ,而 Mo^{6+} 在酸性环境中更容易沉淀为辉钼矿(MoS_2)。随着淋溶次数的增加,氧化还原条件逐渐稳定, Mo^{4+} 的氧化还原反应趋于平衡,导致其含量波动下降。在pH值较高的弱酸性环境中(如pH=4.5和pH=5.6), Mo^{4+} 更容易以钼酸根离子(MoO_4^{2-})的形式存在,这种形式的钼酸根离子在水中具有较高的溶解度,因此更容易被淋溶出来^[20]。在强酸性条件下(如pH=2.5和pH=3.5),钼更容易被吸附,如被铁铝氧化物固定, Mo^{4+} 可能会与其他矿物(如铁氧化物)发生反应,形成不溶性化合物,从而减少其在淋出液中的含量。这与本研究中pH值较高的处理 Mo^{4+} 淋出量高于强酸溶液处理、pH值与 Mo^{4+} 淋出量呈正相关关系(表1)的结果较为一致。Zhu和Alva^[31]研究了离子组成对阴离子保留的影响,发现在相似离子强度下, Ca^{2+} 有效地抑制了沙质土壤中Zn的吸附。Sun等^[32]探究了 Ca^{2+} 和 K^{+} 背景溶液对Mo的吸附和运移的影响,结果显示 Ca^{2+} 比 K^{+} 背景溶液更能显著增加Mo的吸附容量, Ca^{2+} 和 K^{+} 可以通过竞争吸附、离子强度效应和改变吸附位点的电荷性质等影响Mo的吸附和运移。

研究结果表明,随着 Mo^{4+} 淋失量的增加,淋出盐基离子含量先增加后下降(图6)。初期增加阶段,钼酸根离子在土壤溶液中具有较高的电荷密度,能够与土壤胶体表面吸附的盐基离子(如 Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} 等)发生离子交换^[16]。随着 Mo^{4+} 淋失量的增加,更多

的盐基离子被置换出来,进入土壤溶液中,从而导致盐基离子淋失量增加。 Mo^{4+} 的淋失还可能伴随着酸性物质的增加(如硫酸根离子 SO_4^{2-}),会进一步降低土壤pH值,增强土壤对盐基离子的淋失作用。后期降低阶段,随着盐基离子的大量淋失,土壤的阳离子交换量(CEC)和缓冲能力逐渐降低。当土壤的缓冲能力减弱时,进一步的酸化作用对盐基离子的淋失效果会逐渐减弱。在 Mo^{4+} 淋失量达到一定程度后,土壤胶体表面的吸附位点可能被 Mo^{4+} 或其他酸性离子饱和,导致离子交换作用减弱^[33]。此时,盐基离子的淋失量不再随 Mo^{4+} 淋失量的增加而显著增加,甚至可能出现下降趋势。因此,离子交换作用、土壤缓冲能力的下降以及离子吸附饱和等因素共同影响紫色土模拟酸雨下盐基离子和钼淋失之间的协同变化特征。除了 Mo^{4+} 和盐基离子的相互作用外,土壤中其他元素(如铝、铁等)的迁移和转化也可能对盐基离子的淋失产生协同或拮抗作用^[34]。今后应将土壤中盐基离子与其他金属元素的迁移转化特征相结合,深化土壤酸化后盐基离子与养分元素流失机制的研究。同时,基于对 Mo^{4+} 和盐基离子迁移机制的深入认识,研究开发有效的土壤修复技术,如石灰改良、有机肥施用、生物炭添加等,以缓解土壤酸化和盐基离子流失问题。

本研究通过土柱试验探究模拟酸雨对土壤盐基离子和钼的淋失特征存在一定的局限性。土柱试验中土壤的初始条件(如pH值、养分含量、微生物群落等)经过人为筛选和处理,可能与自然土壤存在差异。同时,忽略了自然生态系统中的生物活动(如植物根系作用、动物活动等)对土壤盐基离子和钼淋失的影响。由于本试验的时间跨度较短,未能观测到长期酸雨作用下土壤盐基离子和钼淋失的动态变化。今后在模拟酸雨试验中,需同时考虑土壤酸碱度、氧化还原条件、有机质含量、微生物活动等多因素的综合作用,更全面地理解钼和其他盐基离子的淋失机制;延长模拟酸雨淋溶试验的周期,研究土壤盐基离子和钼淋失的动态变化及其长期累积效应。

4 结论

(1) 模拟酸雨淋溶会导致石灰性紫色土酸化,土壤pH值随酸雨pH值下降而下降,即酸雨酸化程度愈高,土壤酸化愈明显。

(2) 土壤盐基离子的淋失量随模拟酸雨pH值的降低而增加,土壤 Mo^{4+} 淋失总量随模拟酸雨pH值的增加而增加;土壤中各盐基离子淋失量大小次序为: $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^{+} > \text{K}^{+}$ 。

(3) 盐基离子与 Mo^{4+} 淋失存在协同变化的关系。随着 Mo^{4+} 淋失量的增加,盐基离子含量先增加后下降。

参考文献 (References)

- [1] Jiang Wei, Yang Zhongfang, Yu Tao, et al. Evaluation of the potential effects of soil properties on molybdenum availability in soil and its risk estimation in paddy rice [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2015, 15(7): 1520-1530.
- [2] 相雨晴,肖艳松,刘明宏,等.模拟酸雨对烟田土壤酸化及烟草生长发育的影响[J].*中国烟草科学*, 2024, 45(3):26-33.
Xiang Yuqing, Xiao Yansong, Liu Minghong, et al. Effects of simulated acid rain on soil acidification and tobacco growth in fields [J]. *Chinese Tobacco Science*, 2024, 45(3):26-33.
- [3] 李信莉.三峡库区4种树种根际土壤化学性质和酶活性对模拟酸雨的响应[D].北京:北京林业大学,2019.
Li Xinli. Responses of rhizosphere soil chemical properties and enzyme activity of four tree species in three gorges reservoir area to simulated acid rain [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2019.
- [4] 郑梅迎.模拟酸雨和施氮对遵义植烟土壤酸化效应研究[D].北京:中国农业科学院,2020.
Zheng Meiyong. Effects of simulated acid rain and nitrogen application on soil acidification of tobacco planting area in Zunyi [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2020.
- [5] Baqay M A, Li Jiuyu, Xu Chenyang, et al. Determination of critical pH and Al concentration of acidic Ultisols for wheat and canola crops [J]. *Solid Earth*, 2017, 8(1): 149-159.
- [6] 刘俐,周友亚,宋存义,等.模拟酸雨淋溶下红壤中盐基离子释放及缓冲机制研究[J].*环境科学研究*, 2008, 21(2):49-55.
Liu Li, Zhou Youya, Song Cunyi, et al. Release of basic cations in red soil under simulated acid rain and buffering mechanism [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2008, 21(2):49-55.
- [7] 郑梅迎,彭玉龙,刘明宏,等.模拟酸雨下生物炭添加对土壤盐基离子淋失的影响[J].*农业环境科学学报*, 2021, 40(1):163-173.
Zheng Meiyong, Peng Yulong, Liu Minghong, et al. Effects of biochar addition on soil-exchangeable base cations under simulated acid rain [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(1):163-173.
- [8] 俞元春,丁爱芳,胡笏,等.模拟酸雨对土壤酸化和盐基迁移的影响[J].*南京林业大学学报(自然科学版)*, 2001, 25(2):39-42.
Yu Yuanchun, Ding Aifang, Hu Jia, et al. Effects of simulated acid rain on soil acidification and base ions transplant [J]. *Journal of Nanjing Forestry University*, 2001, 25(2):39-42.
- [9] 凌大炯,章家恩,黄倩春,等.模拟酸雨对砖红壤盐基离子迁移和释放的影响[J].*土壤学报*, 2007, 44(3): 444-450.
Ling Dajiong, Zhang Jia'en, Huang Qianchun, et al. Influences of simulated acid rain on leaching and release of base ions in latosol [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2007, 44(3):444-450.
- [10] Jean M E, Phalyvong K, Forest-Drolet J, et al. Molybdenum and phosphorus limitation of asymbiotic nitrogen fixation in forests of eastern Canada: Influence of vegetative cover and seasonal variability [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2013, 67:140-146.
- [11] Wurzbarger N, Bellenger J P, Kraepiel A M L, et al. Molybdenum and phosphorus interact to constrain asymbiotic nitrogen fixation in tropical forests [J]. *Plos One*, 2012, 7(3):e33710.
- [12] McGrath S P, Micó C, Curdy R, et al. Predicting molybdenum toxicity to higher plants: Influence of soil properties [J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(10):3095-3102.
- [13] Kirby J K, McLaughlin M J, Ma Yibing, et al. Aging effects on molybdate lability in soils [J]. *Chemosphere*, 2012, 89(7):876-883.
- [14] Xia Xueqi, Yang Zhongfang, Cui Yujun, et al. Soil heavy metal concentrations and their typical input and output fluxes on the southern Song-Nen Plain, Heilongjiang Province, China [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2014, 139:85-96.
- [15] 潘飞飞,谌宏伟,陈丹利,等.栾川矿集区钼矿尾渣与土壤中钼的迁移转化机理[J].*现代地质*, 2024, 38(3): 755-763.
Pan Feifei, Chen Hongwei, Chen Danli, et al. Mechanism of molybdenum migration and transformation in the tailings and soils in the Luanchuan mining area [J]. *Geoscience*, 2024, 38(3):755-763.
- [16] 徐影,于镇华,李彦生,等.土壤酸化成因及其对农田土壤-微生物-作物系统影响的研究进展[J].*土壤通报*, 2024, 55(2):562-572.
Xu Ying, Yu Zhenhua, Li Yansheng, et al. Research progress on the causes of soil acidification and its influence on farmland soil-microorganism-crop system [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2024, 55(2):562-572.
- [17] 徐仁扣.土壤酸化及其调控研究进展[J].*土壤*, 2015, 47(2):238-244.

- Xu Renkou. Research progresses in soil acidification and its control [J]. *Soils*, 2015, 47(2):238-244.
- [18] Sun Wenguang, Selim H M. Fate and transport of molybdenum in soils: Kinetic modeling [J]. *Advances in Agronomy*, 2020, 164:51-92.
- [19] 李月, 雷思聪, 石炎, 等. 土壤性质对1-丁基-3-甲基咪唑类离子液体吸附/脱附行为的影响[J]. *农业资源与环境学报*, 2017, 34(1):30-37.
- Li Yue, Lei Sicong, Shi Yan, et al. Effects of soil characteristics on sorption-desorption of 1-butyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids [J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2017, 34(1):30-37.
- [20] 李思敏, 赵子兴, 徐利, 等. 承德某钼尾矿重金属淋溶释放规律及影响因素[J]. *有色金属工程*, 2023, 13(12):169-176.
- Li Simin, Zhao Zixing, Xu Li, et al. Leaching characteristics and influencing factors of heavy metals from molybdenum tailings in Chengde [J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2023, 13(12):169-176.
- [21] 周晓得, 徐志方, 刘文景, 等. 中国西南酸雨区降水化学特征研究进展[J]. *环境科学*, 2017, 38(10):4438-4446.
- Zhou Xiaode, Xu Zhifang, Liu Wenjing, et al. Progress in the studies of precipitation chemistry in acid rain areas of southwest China [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(10):4438-4446.
- [22] 田文杰, 王小庆, 李冬, 等. 模拟酸雨作用下红壤中多环芳烃的释放及纵向迁移特征[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(10):1928-1932.
- Tian Wenjie, Wang Xiaoqing, Li Dong, et al. Release and vertical migration of polycyclic aromatic hydrocarbons in red soil under simulated acid rain [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(10):1928-1932.
- [23] 李春培, 李雪, 汪璇, 等. 酸化环境对紫色母岩风化产物交换性盐基离子及其酸缓冲容量的影响[J]. *土壤学报*, 2024, 61(1):258-271.
- Li Chunpei, Li Xue, Wang Xuan, et al. Effect of the acidification environment on exchangeable cations and acid buffering capacity of weathering products of purple parent rock [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2024, 61(1):258-271.
- [24] 彭瑞兴. FAAS法测定大气降水中的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} [J]. *福建分析测试*, 2004, 13(1):1908-1909.
- Peng Ruixing. Determination of K^+ , Na^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} in rainfall by FAAS [J]. *Fujian Analysis & Testing*, 2004, 13(1):1908-1909.
- [25] 李静, 林青, 徐绍辉. 不同pH/离子强度时Cu/Cd复合污染土壤解吸和迁移特征[J]. *土壤学报*, 2023, 60(4):1026-1034.
- Li Jing, Lin Qing, Xu Shaohui. Desorption and migration characteristics of Cu/Cd composite contaminated soil under different pH/ionic strength [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2023, 60(4):1026-1034.
- [26] Zeng Li, Peng Tongjiang, Sun Hongjuan, et al. Dissolution process and mechanism of montmorillonite in oxalic acid and sulfuric acid media at various pH levels [J]. *Applied Clay Science*, 2024, 261:107573.
- [27] 黄昌勇. 土壤学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.
- Huang Changyong. *Soil Science* [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2000.
- [28] 刘莉, 李晓红, 周志明, 等. 模拟酸雨对三峡库区4种典型土壤酸化及盐基离子淋溶释放的影响[J]. *重庆大学学报(自然科学版)*, 2007, 30(8):63-69.
- Liu Li, Li Xiaohong, Zhou Zhiming, et al. Effects of simulated acid rain on soil acidification and base cations release of four types of typical soils from the Three Gorges reservoir region [J]. *Journal of Chongqing University (Natural Science Edition)*, 2007, 30(8):63-69.
- [29] Kryzevicius Z, Janusiene L, Karcauskiene D, et al. Aluminium leaching response to acid precipitation in a lime-affected soil [J]. *Zemdirbyste-Agriculture*, 2019, 106(4):315-320.
- [30] 刘炜, 周运超, 张春来. 石灰土盐基离子迁移对模拟酸雨的响应[J]. *中国岩溶*, 2018, 37(3):336-342.
- Liu Wei, Zhou Yunchao, Zhang Chunlai. Response of base cations migration of lime soil to simulated acid rain [J]. *Carsologica Sinica*, 2018, 37(3):336-342.
- [31] Zhu B, Alva A K. Differential adsorption of trace metals by soils as influenced by exchangeable cations and ionic strength [J]. *Soil Science*, 1993, 155(1):61-66.
- [32] Sun Wenguang, Selim H M. Kinetic modeling of molybdenum sorption and transport in soils [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(16):20227-20234.
- [33] 赵旭, 蔡思源, 邢光熹, 等. 热带亚热带酸性土壤硝化作用与氮淋溶特征[J]. *土壤*, 2020, 52(1):1-9.
- Zhao Xu, Cai Siyuan, Xing Guangxi, et al. Nitrification and nitrogen leaching in tropical and subtropical acid soils [J]. *Soils*, 2020, 52(1):1-9.
- [34] Han Lanfang, Sun Ke, Keiluweit M, et al. Mobilization of ferrihydrite-associated organic carbon during Fe reduction: Adsorption versus coprecipitation [J]. *Chemical Geology*, 2019, 503:61-68.