植物营养与肥料学报 2002,8(4):441～446
Plant Nutrition and Fertilizer Science

低分子量有机酸对紫色母岩中钾释放的影响

江长胜[1,2],杨剑虹[1*],魏朝富[1],谢德体[1], 屈　明[1]
(1 西南农业大学资环院重庆市三峡库区农业资源与环境研究重点实验室, 重庆 400716;
2 中国科学院大气物理所边界层大气物理与大气化学国家重点实验室,北京 100029)

摘要:采用4种浓度为0.05mol/L的低分子量有机酸溶液分别浸提4种紫色母岩风化碎屑和2种紫色土3000h研究其钾的释放规律。结果表明,与纯水浸提相比,0.05mol/L的草酸、酒石酸、柠檬酸以及苹果酸4种低分子量有机酸溶液都能明显促进6种供试样中钾的释放,释放量提高0.3～15.2倍。4种有机酸活化6种供试样中钾的能力以草酸>柠檬酸>酒石酸>苹果酸。侏罗纪沙溪庙组紫色泥岩、沙岩和侏罗纪遂宁组紫色泥岩以及灰棕紫泥4种土壤(或岩样)中钾的释放过程在3000h内用Elovich、双常数、抛物线、一级扩散和双曲线方程等5种动力学方程拟合,结果除一级扩散方程较差外,其它4种方程拟合的相关系数r=0.5988～0.9966($r_{0.01}$=0.6055),以双常数方程拟合效果最佳。拟合方程中常数b值可表征钾的释放速度。

关键词:低分子量有机酸;紫色岩;紫色土;钾
中图分类号:S153　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1008-505X(2002)04-0441-06

Effect of low-molecular-weight organic acids on potassium release from purple rocks

JIANG Chang-sheng[1,2], YANG Jian-hong[1], WEI Chao-fu[1], XIE De-ti[1], QU Ming[1]
(*1 The Key Lab. of Agric. Resour. and Envir. Res. of Chongqing, College of Resou. and Envir., Southwest Agric. Univ., Chongqing 400716, China; 2 LAPC, Inst. of Atmospheric Physics, CAS, Beijing 100029, China.*)

Abstract: The law of potassium release was investigated with four kinds of low-molecular-weight organic acids at 0.05mol/L each extracting four fragments of purple rocks and two purple soils for 3000 hours. The results indicated that low-molecular-weight organic acids could obviously accelerate potassium release from the soils and purple rocks, and the release rates were far quicker than that extracted by pure water under the same conditions, the accumulative amount of potassium release of the former was 0.3～15.2 times larger than that of the latter. The ability of four kinds of organic acids to extract potassium in four soils (or rocks) was in the order of oxalic> citric>tartaric>malic acid. Five common kinetic equations were used to simulate the potassium release in 3000 hours of J_2s and J_3s purple mud rocks and grey-brown purple soil. The results showed that all the equations except the one-step diffuse one fit well (r=0.5988～0.9966) with the process of potassium release, and the Double Constant Equation gave the best results. The constant b could be used for estimating the rate of potassium release.

Key words: low-molecular-weight organic acids; purple rock; purple soil; potassium

近年来,不少学者研究了缺磷条件下,许多植物根系会主动或被动释放大量的有机酸进入根际,其中低分子量有机酸,如甲酸、柠檬酸、苹果酸、草酸和醋酸等[1～3],在根分泌物中占相当比例,甚至可达50μg/g土[4,5]。有机酸能明显提高土壤有效磷含量[6],对矿物溶解也十分有效[7];也有学者研究过

收稿日期:2001-10-22
基金项目:重庆市科委农业重点攻关项目"三峡库区移民新垦土壤快速熟化及其高效利用模式研究"(199604)资助。
作者简介:江长胜(1974—),男,江西鹰潭人,在职博士研究生,讲师,主要从事土壤化学、大气化学、生态环保等研究。* 通讯作者。

络合剂或螯合剂存在时钾矿物的分解[8],但低分子量有机酸对含钾丰富且物理风化迅速的紫色母岩中钾的释放的研究还未见报道。三峡库区移民安置区新垦耕地土壤中有一大部分是由新鲜紫色母岩经人为破碎或自然风化而成,土层瘠薄、发育浅、有机质和养分含量极低。为了能尽快熟化土壤,往往通过聚土改土,将空行表土聚于垄基上,增厚垄上土层,沟内再深挖,露出母岩碎屑,加速其风化成土。在垄上种植一季或多季作物后,把秸秆埋入垄沟中,让其腐烂。再将垄土聚于沟中,垄沟互换,如此反复。这种有机残体的腐解也能产生一定的有机酸[9]。紫色母岩或其风化碎屑中钾的含量非常丰富,但大部分存在于长石或云母矿物中,这种矿物钾占全钾90%~98%[10],它的释放是非常缓慢的,植物难以利用。因此,弄清植物残体分解产生的或养分胁迫下植物根系分泌的低分子量有机酸对紫色母岩中钾释放的影响,无论是对于揭示有机酸活化土壤钾的机理,还是寻找活化土壤钾的途径都具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试紫色母岩为侏罗纪沙溪庙组(J_2s)紫色砂泥(页)岩,采自西南农业大学;侏罗纪遂宁组(J_3s)紫色砂泥(页)岩,采自重庆市沙坪坝区陈家桥镇。供试的二种土壤分别为:灰棕紫泥(采自西南农业大学)和红棕紫泥(采自重庆市沙坪坝区陈家桥镇)。基本理化性质见表1。

表1 供试样基本性状分析结果

Table 1 Some related properties of soils and rocks tested

样品名称 Sample name	土样号 No.	CEC值 (cmol/kg)	$CaCO_3$ (g/kg)	pH	全量养分 Nutrient (g/kg)			有效K Avail. K
					N	P	K	(mg/kg)
沙溪庙组紫色泥岩 J_2s purple mud rock	1	-	20.7	6.7	0.28	0.68	30.8	22.5
沙溪庙组紫色砂岩 J_2s purple sandstone	2	-	14.2	6.6	0.11	0.65	19.0	16.8
沙溪庙组灰棕紫泥 J_2s grey brown purple soil	3	28.3	6.5	6.2	0.96	0.77	21.1	97.5
遂宁组紫色泥岩 J_3s purple mud rock	4	-	44.9	8.2	0.27	0.12	24.6	21.0
遂宁组紫色砂岩 J_3s purple sandstone	5	-	42.1	7.8	0.72	0.53	8.6	11.3
遂宁组红棕紫泥 J_3s red brown purple soil	6	21.6	24.6	8.1	0.78	0.58	20.4	112.0

1.2 试验设计

将所取得大块的、新爆破的沙溪庙组紫色泥岩、砂岩和遂宁组紫色泥岩、砂岩4种岩样,分别用木棰人为破碎、瓷研钵碾碎、过筛,分别制得<1mm和<0.25mm粒径的岩石碎屑。灰棕紫泥及红棕紫泥2种土壤样品,其制样按常规方法进行[11]。

称取5.00g供试土壤(或岩样)于100mL离心管中,分别加入50mL纯水、0.05mol/L的苹果酸、草酸、柠檬酸、酒石酸[12~14],摇匀后振荡5min,于25℃温度下恒温培养1h,然后取出于3000r/min下离心,小心地倒出全部上清液,测定K含量。再重新在离心管中加入前述溶液50mL,同上振荡5min后继续培养1h,取出测定上清液K含量。按照上述方法,在培养时间为5h、8h、12h、1d、2d、4d、8d、15d、25d、35d、45d、60d、85d、105d、125d时,分别倒出上清液,测定K含量。

试验中采用的有机酸分别为草酸、酒石酸、柠檬酸、苹果酸等[2,3,12],它们的有关性质见表2。

各种营养元素释放量公式为:$S_t = C_t \times V/m$

式中S_t为t时间内土壤中营养元素的释放量,C_t为t时收集液中各种营养元素的浓度,V为收集液体积,m为土重。

表2 供试有机酸的性质[15]

Table 2 Properties of some low-molecular weight organic acids used

有机酸 Organic acids	化学式 Chemistry formula	基团形式 Ligand form	解离常数 Dissociation constants		
			Pk1	Pk2	Pk3
草酸 Oxalic acid	HO_2CCO_2H	H_2L	1.23	4.19	-
酒石酸 Tartaric acid	$HO_2CCH(OH)CH(OH)CO_2H$	H_2L	3.02	4.36	-
柠檬酸 Citric acid	$HO_2CCH_2C(OH)(CO_2H)CH_2CO_2H$	H3L	3.15	4.78	6.39
苹果酸 Malic acid	$HO_2CCH_2CH(OH)CO_2H$	H_2L	3.41	5.11	-
碳酸 Carbonic acid	HOCOOH	H_2L	6.37	10.25	-

2 结果与分析

2.1 钾的释放特征

与对照相比,草酸、酒石酸、柠檬酸和苹果酸都能明显促进土壤(或岩样)中K的释放(图1)。不同有机酸活化6种供试样中K的能力的次序为:草酸>柠檬酸>酒石酸>苹果酸(表3)。3000h (125d)浸提后,以用草酸浸提的沙溪庙组紫色泥岩中K的释放量最高,为1763 mg/kg,而同种岩样用纯水浸提的K释放量仅为444.19 mg/kg,是草酸浸提释放量的25%;对于不同的土样(或岩样)也具有相似的规律。在沙溪庙组紫色砂岩、灰棕紫泥、遂宁组紫色泥岩、遂宁组砂岩及红棕紫泥5种供试样中,3000h水浸提K的释放量也分别仅为草酸浸提的6.2%、15.8%、27.2%、6.3%和27.2%。在4种有机酸中,浸提能力最弱的苹果酸,在6种供试样中,其钾释放量比对照提高了31.3%、467.2%、57.4%、25.6%、364.3%和53.0%。这表明有机酸浸提对供试样中K的释放有明显的加速作用,其原因可能是一方面有机酸溶液中含有大量H^+,由于水合氢离子(H_3O^+)的大小和钾离子相似(H_3O^+的半径为1.23~1.33Å,而K^+为1.33Å),所以H^+能在紫色母岩中代替钾长石表面的或新产生的裂缝中的K^+;而对于云母类矿物而言,晶层与晶层之间最理想状态是由K^+联系的,这样与K^+水合半径相似的H^+就有机会进入晶层取代K^+,使K^+释出[16]。母岩中伊利石的晶体结构和云母基本相同,其它次生的粘土粒矿物,如蛭石和蒙脱石,也具有相似的结构,且有一定数量的负电荷,这两种矿物的晶层之间都具有涨缩的性能,被其所吸附的K大多也是代换性的,也能被H^+代换出[17]。而且,由于有机酸的存在使土壤溶液中pH值降低,从而促进了难溶性矿物的溶解,提高了土壤中钾的有效性。另一方面,有机酸通过络合作用能释放一定量的钾,但活化量不大,远没有同条件下有机酸对2价或3价阳离子络合溶解作用大[7,18]。有机酸和土壤中金属间的反应,不仅取决于有机酸的络合能力,同样取决于固相对有机酸的吸附和解吸反应、有机酸在土壤中的扩散速率、微生物的降解作用和金属氧化物对有机酸的水化作用[18]。

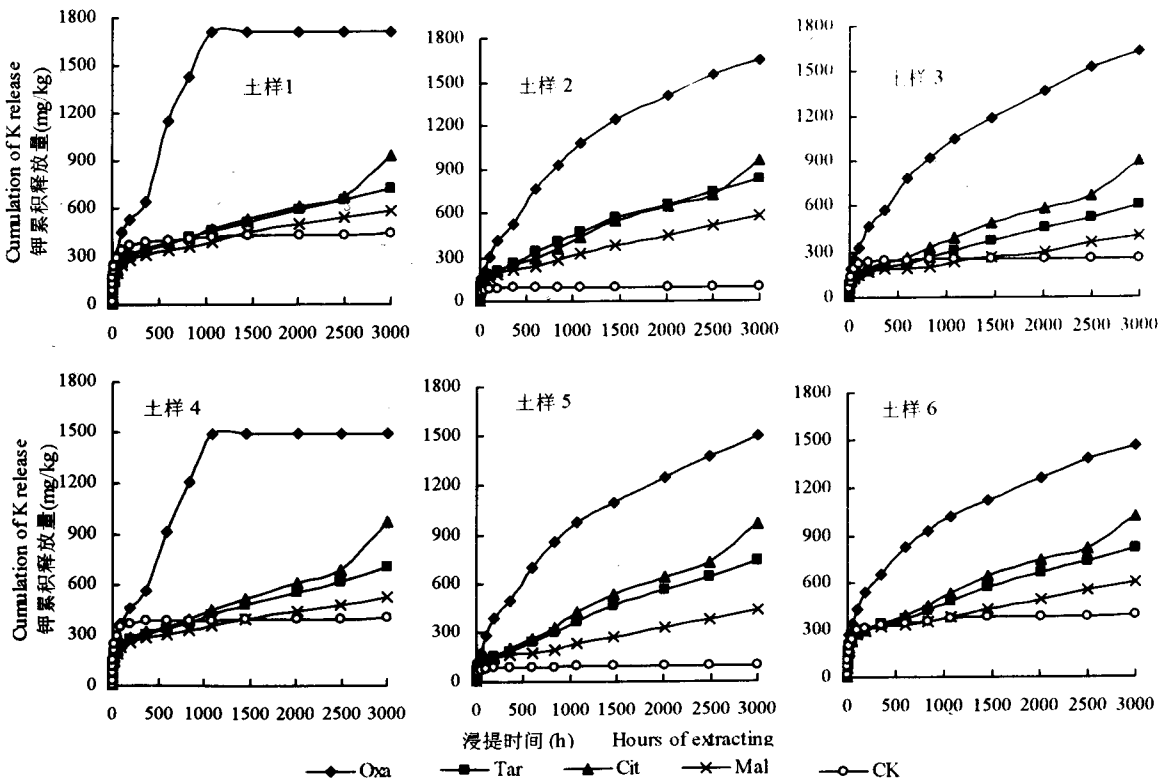

图1　有机酸浸提对供试样中钾的释放

Fig.1　Potassium release extracted by organic acids in the tested soils and rocks

表3 3000小时浸提后供试样中钾累积释放量(mg/kg)

Table 3 The cumulation of potassium release extacted by organic acids for 3000 hours in the tested soils and rocks

样品名称 Sample name	浸提液(浓度:50mmol/L) Organic acids (concentration: 50mmol/L)				
	CK(水) Pure water	草酸 Oxalic acid	酒石酸 Tartaric acid	柠檬酸 Citric acid	苹果酸 Malic acid
沙溪庙组紫色泥岩 J_2s purple mud rock	444.19	1713.18	716.56	934.69	583.08
沙溪庙组紫色沙岩 J_2s purple sandstone	101.73	1643.28	828.04	959.00	577.06
沙溪庙组灰棕紫泥 J_2s grey brown purple soil	257.47	1628.59	605.93	898.76	405.28
遂宁组紫色泥岩 J_3s purple mud rock	405.43	1488.35	702.10	966.45	530.91
遂宁组紫色沙岩 J_3s purple sandstone	94.47	1499.26	740.26	963.88	438.66
遂宁组红棕紫泥 J_3s red brown purple soil	395.57	1453.77	815.94	1020.20	605.13

由表3还看出,有机酸虽然能对土壤(或岩样)中K的释放起促进作用,但从总量上看,与供试样中全K相比(表1),4种酸中即使是对K释放促进作用最强的草酸,其K的释放量也分别只有6种供试样中全K的5.6%、8.6%、7.7%、6.1%、14.1%和7.1%。由于土壤K分为水溶态K、交换态K、非交换态K及矿物结构K等4种形态[16]。水溶态和交换态K含量较低,绝大部分土壤K以非交换态和矿物结构态存在于土壤矿物内部。因此,可以认为用有机酸浸提的K大部分是水溶态K、交换态K、非交换态K及极少量的矿物结构K。

供试土壤(或岩样)中K释放的动力学曲线都由快反应和慢反应两部分组成。在初始阶段,K的释放量随时间而迅速增加,这一快反应阶段在2~4h内基本完成。紧接其后的是释放速率极为缓慢而稳定的阶段。这一慢反应可以延续到几百小时,甚至3000小时或更长时间(图1)。这与土壤中磷酸根释放具有相似性[19]。就K释放的动力学曲线而言,用草酸、酒石酸和水浸提具有相似的特征,表现为经过快反应阶段后,释放相对达到平衡,此后在慢反应阶段释放出的钾很少,以至可以忽略,尤其是水浸提更是如此。对于柠檬酸和苹果酸而言,K的释放则为经过快速反应阶段后仍保持一定速率继续释放,而且释放速率相对稳定,K的释放量随时间延长呈线性增加。由表4可见,用纯水连续浸提3000h(即125d)K的释放总量在前4~8d就占去80%,随后的110d K的释放总量仅占总释放量的20%。用有机酸中草酸和酒石酸浸提,K的释放不象水那么集中,但也表现为浸提前期K的释放量较后期大。而对于苹果酸和柠檬酸(尤其是柠檬酸)则这一现象表现不明显,K释放量在后期呈增加趋势。这些现象表明,在浸提初期,土壤中交换性K和粘土矿物层间靠近外缘部位的K^+(外缘K)易通过扩散离开粘土矿物晶格束缚进入液相,随着时间延长,粘土矿物层间外缘K愈来愈少,层间内部K扩散距离不断变长,阻力加大,扩散释放速率不断降低。即随着时间延长,非交换性K释放速度降低。

此外,从K的释放量看,沙溪庙组紫色母岩中K的释放量皆较由其发育而成的灰棕紫泥为高;而在遂宁组中则反之,由其发育的红棕紫泥较之母岩中K的释放量高。这可能与母岩特征及土壤形成过程有关。

表4 钾释放达到3000小时浸提释放总量80%所需时间(d)

Table 4 The time reaching 80% of total cumulation of potassium release extracted by organic acids in 3000 hours

样品名称 Sample name	浸提液(浓度:50mmol/L) Organic acids (concentration: 50mmol/L)				
	CK(水) Pure water	草酸 Oxalic acid	酒石酸 Tartaric acid	柠檬酸 Citric acid	苹果酸 Malic acid
沙溪庙组紫色泥岩 J_2s purple mud rock	8	30	85	115	72
沙溪庙组紫色沙岩 J_2s purple sandstone	4	72	85	115	95
沙溪庙组灰棕紫泥 J_2s grey brown purple soil	4	72	95	115	95
遂宁组紫色泥岩 J_3s purple mud rock	4	30	85	115	72
遂宁组紫色沙岩 J_3s purple sandstone	4	72	95	115	95
遂宁组红棕紫泥 J_3s grey brown purple soil	8	72	75	105	72

表5 K的释放动力学方程

Table 5 The kinetics equation of potassium release

浸提液 Organic	样品代号	Elovich方程 $q_t=a+b\ln t$ Elovich equation			双常数方程 $\ln q_t=a+b\ln t$ Double constant equation			抛物线扩散方程 $q_t=a+bt^{0.5}$ Parabola diffuse equation			一级扩散方程 $\ln q_t=a+bt$ One step diffuse equation			双曲线方程 $1/q_t=a+b1/t$ Hyperbola equation		
acids	Sample mark	a	b	r	a	b	r	a	b	r	a	b	r	a	b	r
草酸	A	-326.30	242.60	0.8558**	4.09	0.444	0.9828**	98.1	36.20	0.9280**	5.52	0.0009	0.5815*	0.0016	0.020	0.9460**
Oxalic acid	B	-296.50	195.50	0.8269**	3.68	0.465	0.9866**	13.9	30.80	0.9966**	5.14	0.0010	0.6389**	0.6021	0.032	0.9465**
	C	-270.60	207.10	0.8476**	4.07	0.425	0.9799**	86.9	31.20	0.9333**	5.42	0.0009	0.6007*	0.0018	0.021	0.9310**
	D	-283.80	192.60	0.8513**	3.64	0.474	0.9942**	30.3	29.90	0.9985**	5.15	0.0010	0.6071*	0.0022	0.033	0.9515**
酒石酸	A	-34.38	75.34	0.9057**	4.08	0.303	0.9849**	97.6	11.20	0.9805**	5.05	0.0007	0.6127**	0.0033	0.020	0.9158**
Tartaric acid	B	-92.47	85.38	0.7928**	3.73	0.348	0.9722**	38.1	13.70	0.9911**	4.79	0.0008	0.7216**	0.0039	0.026	0.9098**
	C	-33.67	70.79	0.8759**	4.02	0.302	0.9763**	86.7	10.80	0.9818**	4.07	0.0007	0.6300**	0.0034	0.022	0.9308**
	D	-61.34	59.85	0.7982**	3.38	0.352	0.9833**	31.9	9.51	0.9791**	4.46	0.0008	0.6862**	0.0055	0.038	0.9036**
柠檬酸	A	-34.03	81.02	0.8153**	4.23	0.291	0.9591**	98.9	12.50	0.9499**	5.14	0.0007	0.6485**	0.0029	0.019	0.9302**
Citric acid	B	-87.04	84.39	0.7220**	3.83	0.331	0.9450**	34.6	13.90	0.9534**	4.82	0.0008	0.7509**	0.0037	0.258	0.9149**
	C	-58.49	83.15	0.7806**	4.03	0.315	0.9691**	73.1	13.10	0.9441**	5.01	0.0007	0.6718**	0.0032	0.021	0.9330**
	D	-85.16	78.13	0.7144**	3.67	0.342	0.9475**	27.0	12.90	0.9463**	4.69	0.0008	0.7386**	0.0040	0.032	0.9261**
苹果酸	A	-4.11	61.32	0.9346**	4.12	0.278	0.9709**	107.0	8.92	0.9614**	5.02	0.0006	0.5703*	0.0034	0.022	0.9373**
Malic acid	B	-27.76	55.68	0.8199**	3.84	0.288	0.9660**	61.1	8.74	0.9827**	4.73	0.0007	0.6991**	0.0045	0.025	0.9141**
	C	9.22	53.45	0.9291**	4.16	0.257	0.9673**	106.0	7.79	0.9602**	4.98	0.0005	0.5842*	0.0037	0.019	0.9296**
	D	5.84	36.81	0.8558**	3.82	0.250	0.9394**	68.5	5.58	0.9576**	4.61	0.0006	0.6311**	0.0053	0.029	0.9370**
纯水	A	67.58	50.52	0.9674**	4.34	0.254	0.7689**	185.0	6.11	0.6878**	5.25	0.0004	0.2709	0.0020	0.035	0.9362**
Pure water	B	20.21	11.42	0.9431**	3.08	0.227	0.7910**	47.4	1.34	0.6358**	3.89	0.0004	0.2717	0.0102	0.094	0.9838**
	C	70.85	46.65	0.9249**	4.31	0.250	0.7650**	184.0	5.38	0.5988*	5.22	0.0004	0.2463	0.0023	0.033	0.9658**
	D	16.08	34.31	0.9577**	3.20	0.352	0.7691*	98.1	4.02	0.6207**	4.48	0.0005	0.2449	0.0014	0.139	0.9287**
r±s		0.8560±0.0741			0.9441±0.0727			0.8994±0.1375			0.5704±0.1680			0.9340±0.0203		

注(Note):q_t是K释放量 K release rate (mg/kg), t是浸提时间 extract time (h); $r_{0.05}=0.4821$, $r_{0.01}=0.6055$, n=17.

A、B、C、D分别代表J_2s紫色泥岩、J_2s紫色沙岩、J_3s紫色泥岩、J_2S灰棕紫泥。A, B, C, D means J_2s purple mud rock; J_2s purple sandstone, J_3s purple mud rock; J_2S grey brown purple soil, respectively.

2.2 钾的释放动力学

对沙溪庙组紫泥岩、沙岩和遂宁组紫色泥岩以及灰棕紫泥4种供试样K的释放量在3000h内用Elovich、双常数、抛物线扩散、一级扩散和双曲线5种动力学方程拟合，结果相关系数r都达到了显著或极显著水平(表5)，即5种动力学方程都可用于描述供试样在水或有机酸作用下K的释放过程。从相关系数的大小和变幅看，以双常数方程的吻合性最好($r=0.941\pm0.073$)，其次是双曲线方程方程($r=0.934\pm0.020$)，再就是抛物线方程和Elovich方程，一级扩散方程吻合效果最差。就水和有机酸而言，水浸提用Elovich方程拟合最好；有机酸浸提，用双常数方程、抛物线方程及双曲线方程拟合都很好。一级扩散方程对二者都差，在钾的释放图1中可以看出，土壤溶液中钾的释放在快反应和慢反应两个阶段都能在一定程度上符合一级扩散方程，但整个反应过程与该方程的拟合性较差，其相关系数都在0.75以下。Elovich方程、双常数方程、抛物线扩散方程和双曲线方程与一级扩散方程的不同之处就在于前者都把扩散过程考虑在内[19]。由此看来，土壤中钾的释放不仅受表面反应支配，而且还可能受扩散过程的限制。从动力学曲线上快反应和慢反应之间存在一明显的过渡区也可说明这一点。

表5所示，Elovich、双常数和抛物线扩散方程的参数b值对不同土壤在有机酸或水的浸提下，其变化规律大体相同，可用于反映K的释放速度[20]。以抛物线扩散方程b值为例，所表达的K的释放速度同图1中所反映出的大体相同，即以草酸＞柠檬酸＞酒石酸＞苹果酸＞水。在水、0.05mol/L草酸、0.05mol/L苹果酸溶液中，3种供试样中以沙溪庙组紫色泥岩中K的释放速度最快；在0.05mol/L柠檬酸溶液中，以遂宁组紫色泥岩中K的释放速度最快。因此，动力学方程参数b值比直观分析更能综合地反映出土壤K释放的本质。

3 结语

3.1 与水浸提相比，低分子量有机酸浸提对紫色母岩中K的释放具有明显的促进作用，3000h后，K释放总量提高0.3～15倍。不同有机酸对紫色母岩中K释放的促进作用以草酸＞柠檬酸＞酒石酸＞苹果酸。

3.2 用5种动力学方程对紫色母岩中K的释放进行拟合，除一级扩散方程外，其它4种动力学方程都能很好地反映和预测紫色母岩中K的释放过程。用水和有机酸浸提，拟合效果最好的动力学方程不同，前者为Elovich方程，后者为双常数方程。就总体来讲，以双常数方程最能反映有机酸和水浸提下紫色母岩中K的释放。

参考文献：

[1] 马敬，曹一平，李春俭，等. 磷胁迫下植物根系有机酸的分泌及难溶性磷的活化[J]. 中国植物营养与肥料学会. 现代农业中的植物营养与施肥[M]. 北京：中国农业出版社，1995. 149-152.

[2] Fox T N, Comerford N B and McFee W W. Phosphorus and aluminum release from a spodic horizon mediated by organic acids[J]. Soil Sci. Soc. Am. J., 1990, 54: 1763-1767.

[3] Fox T R, Comerford N B. Low-Molecular-Weight organic acids in selected forest soils of southeastern USA[J]. Soil Sci. Soc. Am. J., 1990, 54: 1139-1144.

[4] Dinkelaker B, Romheld V and Marschner H. Citric acid exceretion and precipitation of calcium citrate in the rhizosphere of while lupin (*Lupinus albus* L.)[J]. Plant, Cell and Environment, 1989, 12: 285-292.

[5] Gerkle J, Wilhelm R and Albrecht J. The excretion of citric and malic acid by proteoid roots of *Luinus albus* L., effect on soil solution concentrations of phosphate, iron, and aluminum in the proteroid rhizophere in samples of an oxisol and a luvisol[J]. Z. Pflanzenernahr, Bodenk., 1994, 157: 289-294.

[6] 陆文龙，曹一平，张福锁. 根分泌物对有机酸对土壤磷和微量元素的活化作用[J]. 生态应用学报，1999，10：379-382.

[7] David L J, Peter R D. Role of root derived organic acids in the mobilization of nutrients from the rhizosphere[J]. Plant and Soil, 1994, 166: 247-257.

[8] Huang P M, Keller W D. Dissolution of rock forming minerals in organic acids[J]. Am. Mineral, 1970, 55: 2076-2094.

[9] 莫淑勋. 土壤有机酸的产生、转化及对土壤肥力的某些影响[J]. 土壤学进展，1986，4(1)：1-10.

[10] 中国科学院成都分院土壤研究室. 中国紫色土(上册)[M]. 北京：科学出版社，1991. 1-350.

[11] 彭克明，裴保义. 农业化学[M]. 北京：农业出版社，1980. 138-168.

[12] 陆文龙，张福锁，曹一平，等. 低分子量有机酸对石灰性土壤磷吸附动力学的影响[J]. 土壤学报，1999，5：189-197.

[13] Hue N V. Effects of organic acids/anions on P sorption and phytoavailability in soils with different mineralogies[J]. Soil Science, 1991, 152: 463-471.

[14] 曲东，尉庆丰，周建军. 有机酸对石灰性土壤磷素的分布效应[J]. 西北农业大学学报，1996，24：101-103.

[15] Song S K, Huang P M. Dynamics of potassium release from potassium-bearing minerals as influenced by oxalic and citric acids[M]. Agron. Abstr. American Society of Agronomy, Madison, WI 1983, 222.

[16] 王敬国. 植物营养的土壤化学[M]. 北京：北京农业大学出版社，1995. 107-119, 131-173.

[17] Shuman L M. Effects of nitrilotriacetic acid on metal adsorption isotherms for two soils[J]. Soil Sci., 1995, 160(2): 92-100.

[18] 何振立，袁可能，朱祖祥. 有机阴离子对磷酸根吸附的影响[J]. 土壤学报，1990，27(4)：377-384.

[19] 涂从. 土壤体系中的化学动力学方程及其应用[J]. 热带亚热带土壤科学，1994，3(3)：175-182.

[20] 徐扣仁. 有机酸对酸性土壤中铝的溶出和铝离子形态分布的影响[J]. 土壤，1998，(4)：214-217.