

用酸碱滴定曲线拟合参数表征土壤对酸缓冲能力的新方法

成杰民^{1,3}, 胡光鲁², 潘根兴³

(1. 山东师范大学人口资源与环境学院, 山东 济南 250014; 2. 山东青年干部管理学院信息工程系, 山东 济南 250014; 3. 南京农业大学资源与环境科学学院, 江苏 南京 210095)

摘要:以太湖地区3种对酸缓冲能力不同的水稻土(黄泥土、白土和乌泥土)为供试土壤,以不同pH值(pH为5.6, 4.0, 3.0, 2.0)的模拟酸雨淋溶,研究模拟酸化条件下土壤酸碱缓冲能力的变化。根据酸碱滴定曲线,进行统计分析和数学拟合,提出以酸碱滴定曲线拟合方程的斜率表征土壤酸缓冲能力的新方法。结果表明,3种供试土壤酸碱的基础缓冲能力依次为黄泥土($\beta=3.25$)、乌泥土(3.00)、白土(1.58);土壤酸碱滴定曲线在其突跃范围内,加酸的量与pH呈显著线性负相关;直线斜率 b 的绝对值用以定量土壤对酸碱缓冲能力, b 的绝对值越大,土壤酸碱缓冲能力越差。 K 值用以定量说明土壤酸碱缓冲能力的变化,当 $K>100\%$ 时, K 值越大,土壤酸缓冲能力降低越多;当 $K<100\%$ 时, K 值越小,土壤酸碱缓冲能力增加越大;当 $K\approx 100\%$ ($\leq \pm 5\%$)时,可视为土壤酸碱缓冲能力无显著变化。因新方法的理论依据仍为酸碱滴定曲线的理论,所以仅适用于反应动力学上较快的阳离子交换反应,即土壤酸碱初级缓冲体系,不适用于原生矿物的风化的土壤酸碱次级缓冲体系。其结果为研究土壤酸碱缓冲能力的变化,乃至研究土壤环境质量变化提供了可靠的定量方法。

关键词:水稻土;酸碱缓冲能力;拟合参数

中图分类号:S114 文献标识码:A 文章编号:1672-2043(2004)03-0569-05

New Method for Evaluating Buffering Capacity and Equilibrium pH of Paddy Soil with Simulation Parameter

CHENG Jie-min^{1,3}, HU Guang-lu², PAN Gen-xing³

(1. College of Population, Resources and Environmental Science, Shandong Normal University, Jinan 250014, China; 2. Department of Information Engineer, Shandong Youth Administrative Cadres College, Jinan 250014, China; 3. College of Resources and Environmental Science, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: A method for evaluating acidic sensitivity of soils was studied in this investigation. The changes of acid buffering capacity of three typical paddy soils (Hydragric paddy soil, Bleached paddy soil and Gleyed paddy soil) from the Tai Lake region, China, were analyzed under simulated acidification with acid rain (pH values 5.6, 4.0, 3.0 and 2.0). The parameters for estimating acidic sensitivity of soils were statistically gained by using the titration curve of acid and alkali. The results indicated that acid buffering capacities of hydagic paddy soil, gleyed paddy soil, and bleached paddy soil were 3.25, 3.0 and 1.58, respectively. The steep change of pH in the titration curve of each soil was best linearly fitted by the amount of acid addition after 70 days. The higher absolute value of slope was the soil with less acidic buffering capacity. The ratio of the slope before leach and the slope after leach may be used to estimate the change of acidic buffering capacity of a soil under acidification. The higher or lower ratio($K>100\%$ or $K<100\%$) indicated the more intense change of the buffer capacity to acid and alkali. The more approached to 100% ($\leq \pm 5\%$) the value(K) was, the smaller the buffer capacity to acid and alkali changed. Because the new method was based on the theory of titration curve of acid and alkali of the soil, it could be used only in the system of cation exchange reaction in soil.

Keywords: paddy soil; buffer capacity; and simulation parameter

收稿日期:2003-10-16

基金项目:国家自然科学基金(D40271068);山东省自然科学基金(Y2002E02)

作者简介:成杰民(1958—),女,博士,教授,主要研究方向为环境污染化学与治理技术。E-mail: jmcheng2002@hotmail.com

土壤对酸碱的缓冲性能是土壤环境的基本性质之一^[11]。土壤对酸的敏感性指标是土壤酸缓冲能力的度量^[12],也是土壤学家和环境学家共同关心的问题。Levine 和 Ciolkosz^[31] (1988) 用达一定阈值所需的时间作为表征土壤对酸的敏感性指标,方法较费时。北欧学者常用盐基饱和度降低作为度量土壤对酸的敏感性指标^[4,5],因计算涉及到土壤阳离子交换量,方法较繁琐。目前国内大多数研究仍通过模拟酸雨研究对土壤理化性质的影响,尤其是通过盐基离子的减少和土壤 pH 变化反映土壤酸碱缓冲能力的大小^[16-8]。但在强缓冲范围内盐基离子的减少不易通过土壤 pH 变化表现出来^[9]。土壤 pH 降低是常用的指标,它通过土壤溶液中 H⁺ 浓度增减来直接反映土壤对酸的缓冲能力。潘根兴^[10]提出用土壤溶液中 pH 下降一个单位作为对酸敏感性的相对衡量指标。即起始缓冲容量 (initial buffering capacity) β 值 ($\beta = \Delta H(\text{OH}) / \Delta \text{pH}$) 和平均缓冲速率除以 β 值称为土壤酸化指数 IA (index of soil acidification) 作为土壤对酸的敏感性指标。王敬华^[11] 则根据土壤的酸碱缓冲曲线提出用土壤的酸容量和土壤的酸敏感值 (ΔpH) 来衡量土壤对酸的敏感性。但这两种方法都是根据传统的图解法获得土壤对酸的敏感性指标,即土壤酸碱滴定曲线上 pH 变化一个单位,所对应的横坐标上的酸碱加入量^[12], $\beta = \Delta H(\text{OH}) / \Delta \text{pH}$ 。 β 值越大,表明土壤酸碱缓冲能力越强。显然,图解法的读数误差较大,当所研究土壤酸缓冲能力差异甚小时,上述指标难以准确的定量土壤间酸碱缓冲能力的差异。

土壤科学往往研究不同土壤类型酸碱缓冲能力

的差异,上述几种土壤对酸的敏感性指标均能用来表征土壤对酸的缓冲能力,并能获得较好的研究结果^[11,12]。但是,环境科学研究的问题多集中于,不同强度的酸胁迫下,土壤对酸缓冲能力的分异。例如,研究不同酸度和强度的酸雨、污灌、施肥等对土壤酸碱缓冲能力的影响^[13-15],往往研究结果的差异甚小,尤其是以同种类型的土壤或性质相近的土壤为研究对象,且在短时期、高强度的酸冲击时,其研究结果的微小差异更难通过上述方法反映出来,而这种变化正是土壤环境质量变化的反映,是土壤环境科学研究不可避免的问题。

本文考虑到太湖地区伴随着人类高强度经济活动,环境污染日趋加剧,酸雨频率与强度不断增加,土壤环境质量发生着强烈地变化^[16],近十几年来该地区土壤明显酸化^[17,18],故以太湖地区主要水稻土(黄泥土、白土和乌泥土)为供试土壤,以不同 pH 值的模拟酸雨淋溶,研究模拟酸化条件下土壤对酸的缓冲能力变化,根据酸碱滴定曲线,进行统计分析和数学拟合,提出一种表征土壤对酸缓冲能力的新方法。目的是为研究土壤酸碱缓冲能力变化,进一步研究土壤环境质量变化提供可靠的定量方法。

1 材料与方 法

1.1 供试土壤

供试土壤采自江苏省苏州市吴县具有代表性水稻土(黄泥土、白土、乌泥土)的耕层(0~15cm)。基本性质列于表 1。

1.2 研究方法

表 1 供试土壤的基本性质

Table 1 Basic properties of the soils studied

| 土壤 | pH (H ₂ O) | 阳离子代换量 /cmol(+)·kg ⁻¹ | 有机质 /g·kg ⁻¹ | 游离氧化铁 /g·kg ⁻¹ | 粘粒含量 <0.01mm/% |
|-----|--------------------------|-------------------------------------|----------------------------|------------------------------|-------------------|
| 黄泥土 | 6.17 | 21.58 | 34.7 | 18.0 | 53.39 |
| 白土 | 4.92 | 16.60 | 20.9 | 16.9 | 49.40 |
| 乌泥土 | 6.13 | 21.30 | 25.6 | 18.1 | 52.40 |

1.2.1 模拟酸雨淋溶试验

模拟酸雨淋溶试验:将 1.00 kg 过 10 目筛的试验土样装入直径 10 cm,高 19 cm 的聚乙烯圆柱内。按降雨量 3 000 mm·a⁻¹,调节淋溶速率 14 mL·h⁻¹,模拟酸雨参考上海地区自然雨水中化学组成^[15]。酸雨中所含的化学组分为:K₂SO₄ 3.14, CaCl₂·2H₂O 16.5, (NH₄)₂SO₄ 10.0, CaCO₃ 3.75, MgSO₄ 5.0, NaOH 6.9 mg·L⁻¹。用 H₂SO₄:HNO₃ 的体积比为 3:1 的混合酸,

调节所需要的酸度。

试验设 pH 分别为 5.6,4.0,3.0 和 2.0 的 4 个处理,3 次重复。模拟酸雨经土体从底部渗出,每隔 10 d 测一次渗出液的 pH。连续淋溶 70 d 后,土柱内的土壤取出风干,磨细,过 20 目筛备用。

1.2.2 土壤酸碱缓滴定曲线制备

分别取 11 只 50 mL 玻璃烧杯,依次编号,每烧杯中称取上述(2.2.1 制备)土样 4.00 g,在 1~5 号烧杯

中分别依次加入 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 mL 0.1 mol · L⁻¹ HCl, 在 7 ~ 11 号烧杯中分别依次加入 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 mL 0.1 mol · L⁻¹ NaOH, 6 号烧杯中不加酸碱, 加入无 CO₂ 蒸馏水使各烧杯中总体积达 20.0 mL (5:1), 摇匀, 放置 72 h, 日间歇摇动 3 ~ 4 次, 最后一次摇动后, 静止 2 h, 用 Beckman pH 计测定 pH 值。以 pH 值为纵坐标, 加入酸碱的量为横坐标作图。

1.2.3 酸碱滴定曲线拟合参数

土壤酸碱滴定曲线在其突跃范围内, 可以近似地视为直线, 加酸的量与土壤 pH 呈线性相关, 斜率 b 值表示加入单位量的酸引起土壤 pH 的变化量 ($b = \Delta\text{pH}/\Delta C$) 即为平均变化率, b 的绝对值越大, 土壤缓冲能力越差。然后根据直线斜率 b , 求出 K 值 ($K = \text{淋溶后土壤 } b \text{ 值} / \text{淋溶前土壤 } b \text{ 值} \times 100\%$), 用来定量地说明土壤酸碱缓冲能力的变化。根据 b 值的物理意义, 当 $K > 100\%$ 时, K 值越大, 土壤酸缓冲能力降低越多; 当 $K < 100\%$ 时, K 值越小, 土壤酸碱缓冲能力增加越大; 根据相对相差概念, 当 $K \approx 100\%$ ($\leq \pm 5\%$) 时, 可视为土壤酸碱缓冲能力无显著变化。

1.3 分析方法

土壤理化性状的测定: 参照史瑞和主编《土壤农化分析》(第二版)^[19];

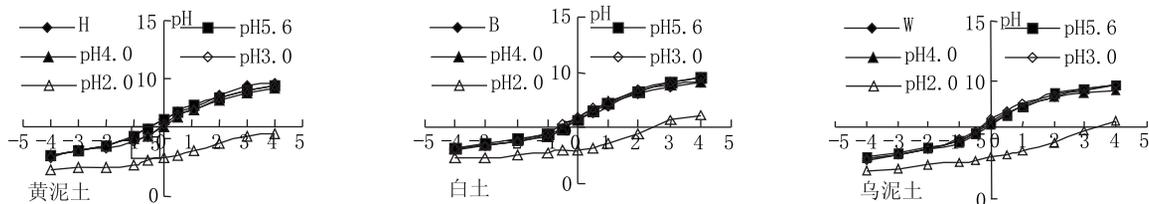


图 1 模拟酸雨影响下土壤的酸碱滴定曲线

Figure 1 Effects of acid rain on the titration curve of acid and alkali of the soils tested

2.2 酸碱缓冲曲线的拟合参数

作者提出以酸碱滴定曲线拟合参数表征土壤酸碱缓冲能力变化的新的定量方法 (具体方法见 1.2.3), 获得 3 种供试土壤的酸碱缓冲曲线拟合参数, 见表 2。

表 2 结果表明, 3 种土壤 pH 与加入酸的量均呈极显著的线性负相关, 证明土壤酸碱滴定曲线在其突跃范围内, 可以近似地视为直线的假设成立。白土与乌泥土在淋溶液的 pH ≥ 3 时, b 值的绝对值随淋溶液 pH 的降低而增大, 即土壤对酸缓冲能力随淋溶液 pH 的降低而降低; 黄泥土的 b 值的绝对值随着淋溶液 pH 的降低而减小, 根据 b 值的物理意义, 表明黄泥土

土壤 pH 的测定: 1:1 水土比浸提, Beckman pH 计测定土壤 pH。

2 结果与讨论

2.1 模拟酸雨影响下的土壤酸碱滴定曲线

图 1 分别给出 3 种土壤经不同 pH 的模拟酸雨淋溶后, 土壤的酸碱滴定曲线。结果表明, 3 种供试土壤酸碱滴定曲线形状和平缓程度与前人的研究结果相似^[10]。以传统的作图法求解土壤缓冲容量 β 值, 定量表征 3 种土壤对酸碱的缓冲能力, 即为曲线上 pH 变化一个单位, 所对应的横坐标上的酸加入量, $\beta = \Delta\text{H}(\text{OH})/\Delta\text{pH}$ 。 β 值越大, 表明土壤酸碱缓冲能力越强^[12], 则得到 3 种土壤对酸碱的基础酸碱缓冲能力依次为黄泥土 ($\beta = 3.25$)、乌泥土 (3.00)、白土 (1.58)。影响土壤酸碱缓冲能力的主要因素是土壤有机质、盐基离子和碳酸钙、粘粒等组分的含量等^[20]。黄泥土与乌泥土中上述组分含量差异不大, 见表 1。而白土 β 值低归结于粘粒及有机质缺乏。但是, 3 种土壤经不同 pH 的模拟酸雨淋溶后, 当淋溶液 pH ≥ 3 时, 各处理间差异甚小, 故难以用传统的作图法求解土壤缓冲容量 β 值和表征土壤间酸碱缓冲能力的差异。当淋溶液 pH = 2 时, 则曲线的形状及平缓程度发生了巨大的变化, 这可能是土壤酸碱缓冲体系已改变所致^[21]。

随着淋溶液的 pH 降低, 缓冲能力略有增强, 这与其针铁矿等原次生氧化物矿物含量较高有关^[22]。

当淋溶液 pH = 2 时, 3 种土壤的酸碱滴定曲线与 pH ≥ 3 时相比, 曲线形状发生了明显的变化, 因此 b 值也与 pH ≥ 3 时相比有了显著性差异, 但其绝对值远小于 pH ≥ 3 时。所以, 此时用 b 值判断土壤酸碱缓冲能力的大小和变化, 会得出矛盾的结论。这是因为: 酸碱滴定曲线的理论依据是根据 Unkhara 和 Gillman^[23] 研究风化土壤可变电荷的方法原理, 以滴定曲线的形状、平缓程度定性反映土壤的酸碱缓冲能力, 并根据 Van Breemen 和 Wielemaker^[24] 的定义, 土壤缓冲容量 (β) 是在 1 L 溶液中欲改变 pH 值一个单

表2 模拟酸雨淋溶后滴定曲线加酸量与 pH 变化的关系

Table 2 Effects of acid rain on the relationship between acid application and pH of the soils tested

| | $Y^2) = a + bX$ | | $r^3)$ | 变化率 ⁴⁾ (K) |
|-----------------|-----------------|---------|---------|-----------------------|
| | a | b | | |
| H ¹⁾ | 5.855 | -0.6300 | -0.9729 | 0.00 |
| H-5.6 | 5.779 | -0.6004 | -0.9843 | 95.30 |
| H-4.0 | 5.388 | -0.5308 | -0.9955 | 84.25 |
| H-3.0 | 5.334 | -0.5056 | -0.9894 | 80.25 |
| H-2.0 | 3.066 | -0.2133 | -0.9596 | — |
| B | 4.937 | -0.4928 | -0.9906 | 0.00 |
| B-5.6 | 5.019 | -0.4907 | -0.9974 | 99.57 |
| B-4.0 | 4.935 | -0.5002 | -0.9627 | 101.5 |
| B-3.0 | 5.198 | -0.5750 | -0.9647 | 116.8 |
| B-2.0 | 2.651 | -0.1912 | -0.9950 | — |
| W | 5.552 | -0.5343 | -0.9537 | 0.00 |
| W-5.6 | 5.555 | -0.5338 | -0.9728 | 99.90 |
| W-4.0 | 5.428 | -0.5620 | -0.9817 | 105.2 |
| W-3.0 | 5.823 | -0.6574 | -0.9728 | 123.0 |
| W-2.0 | 3.336 | -0.2409 | -0.9963 | — |

注:1)H为黄泥土,B为白土,W为乌泥土;

2)Y为pH,X为加酸量;

3) $n=5$, $P_{0.05}=0.878$, $P_{0.01}=0.959$;

4) $K=(\text{淋溶后土壤 } b \text{ 值} / \text{淋溶前土壤 } b \text{ 值}) \times 100\%$ 。

位所需加入的酸或碱的当量数,表示为 $\beta = dC / dpH$ 。而以酸碱滴定曲线拟合参数表征土壤酸碱缓冲能力变化的新的定量方法也是基于上述原理。因此,仅限于在土壤阳离子交换体系中应用。Ulrich^[24]将土壤缓冲体系依次分为碳酸盐溶解缓冲体系(pH9.6~6.2),原生硅酸盐矿物风化缓冲体系(pH>5),阳离子交换缓冲体系(pH4.2~5),层间铝缓冲体系(pH<4.2),氢氧化铁、铝缓冲体系(pH<3.8),最后是水铁矿(ferrihydrite)缓冲体系(pH<3.2)。碱性土壤主要是前3个缓冲体系起作用。酸性红壤主要是后3者起作用,中性土壤则中间3个缓冲体系起作用。本研究中3种供试土壤,当淋溶液的pH ≥ 3 时,淋溶后土壤pH均 ≥ 5 ,土壤处在阳离子交换缓冲范围内,所以可以用滴定曲线的b值反映缓冲能力的大小和变化。而当淋溶液的pH=2.0时,淋溶后土壤pH均 ≤ 3.3 ,土壤处在层间铝和络合态铁铝缓冲体系,故不能用b值表征土壤缓冲能力的大小和变化。

表2中K值表明,3种供试土壤经pH=5.6的模拟酸雨淋溶后,与未淋溶土壤相比,K值均无明显的变化。表明pH=5.6的淋溶液对土壤酸缓冲能力没有实质性的影响。但随着淋溶液的pH降低,白土和乌泥土的K值明显增大,说明淋溶明显影响了土壤

对酸的缓冲能力。且用相同pH淋溶液淋溶土壤后,乌泥土的K值明显大于白土,说明虽然乌泥土($\beta = 3.00$)对酸碱的基础缓冲能力大于白土(1.58),但当有酸雨,污灌、施肥等外来污染影响土壤pH时,乌泥土酸缓冲能力受到的影响比白土更大。值得注意的是,随着淋溶液的pH降低,黄泥土的K值明显减小,这可能与其针铁矿等原次生氧化物矿物含量较高有关^[22],其机理有待进一步证实。

2.3 模拟酸雨淋溶过程中土壤渗出液 pH 动态变化

由图2可知,3种土壤均表现为淋出液的pH随淋溶时间的增长起伏升高,而后又不断下降,最终趋于平稳。当相同pH淋溶液淋溶土壤时,淋出液pH的大小顺序为:黄泥土、乌泥土、白土;当同一土壤不同pH淋溶液淋溶时,当pH ≥ 3 时,3种土壤均表现为相近的淋出液pH值及相似的变化曲线,而当pH=2时,3种土壤均表现为淋出液pH值迅速下降,且稳定在较低的水平上。根据廖柏寒^[25]对土壤酸碱缓冲机制的研究结果,土壤酸碱缓冲过程为2种机制:(1)阳离子交换产生的缓冲过程,称为初级缓冲过程,在反应动力学上有较快的反应速率,且与土壤阳离子代换量相关;(2)是土壤风化产生的缓冲过程,缓冲能力较强,但动力学上反应速率较慢,称为次级缓冲过程。当模拟酸雨淋溶土壤时,2个过程的作用通过淋出液的pH值高低反映土壤缓冲能力的大小,淋出液pH较高的,土壤缓冲能力较强^[26]。当淋溶液pH=2时,大量的H⁺进入土壤,破坏了初级缓冲体系,淋出液的pH也随之下降,这时土壤的次级缓冲体系还没有发挥作用,当持续一段时间,并继续加入大量的H⁺后,土壤次级缓冲体系开始发挥作用,淋出液的pH值随之在较低水平上趋于稳定。根据廖柏寒的理论和我们的实验结果,进一步证实了当淋溶液的pH=2时,土壤是通过风化产生对酸的缓冲体系。

3 结论

(1)土壤酸碱滴定曲线在其突跃范围内,加酸的量与土壤pH呈极显著线性负相关,直线斜率b值表示加入单位量的酸引起土壤pH的变化量($b = \Delta pH / \Delta C$),b的绝对值越大,土壤缓冲能力越差。引入K值用以定量说明土壤酸碱缓冲能力的变化。当K>100%时,K值越大,土壤酸缓冲能力降低越多;当K<100%时,K值越小,土壤酸碱缓冲能力增加越大;当K $\approx 100\%$ ($\leq \pm 5\%$)时,可视为土壤酸碱缓冲能力无显著变化。

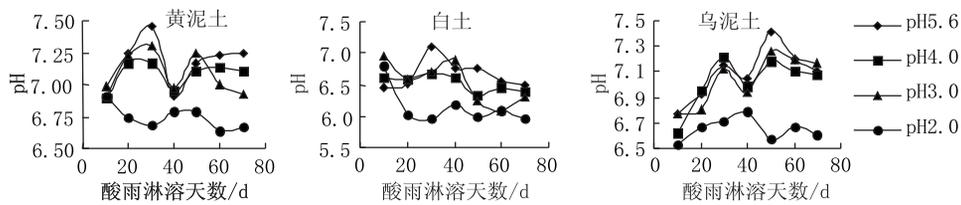


图 2 3 种供试土壤淋出液 pH 变化曲线

Figure 2 The pH values of leaching solutions in three soils studied

(2) pH = 5.6 的模拟酸雨淋溶, 对 3 种供试土壤的酸碱缓冲能力均无显著影响。随着淋溶液 pH 的降低, 白土和乌泥土的酸碱缓冲能力显著降低, 且对乌泥土的影响明显大于白土。由于黄泥土中针铁矿及原生氧化物含量较高, 随着淋溶液 pH 的降低, 土壤酸碱缓冲能力有所增加。

(3) 当淋溶液 pH ≥ 3 时, 土壤初级缓冲体系起作用, 是反应动力学上较快的阳离子交换反应。当 pH = 2 时, 次级缓冲体系起作用, 增加了原生矿物的风化。淋溶后土壤 pH 随着淋溶液 pH 的降低而降低。

(4) 因该方法的理论依据仍为酸碱滴定曲线的理论, 所以仅适用于土壤酸碱初级缓冲体系, 不适用于土壤酸碱次级缓冲体系。其结果为研究土壤酸碱缓冲能力的变化, 乃至研究土壤环境质量变化提供了可靠的定量方法。

参考文献:

- [1] 易淑紫, 王立德, 等. 土壤学[M]. 南京: 江苏科技出版社, 1985.
- [2] 仇荣亮. 陆地生态环境酸沉降敏感性研究[J]. 环境科学进展, 1997, 5(4): 8 - 22.
- [3] Levine ER, Ciolkosz. E J Computer simulation of soil sensitivity to acid rain[J]. *Soil Science Society of American Journal*, 1988, 52: 209 - 215.
- [4] Recheigl J E, Sparks D L. Effect of acid rain on the soil environment [J]. *Commun In Soil Sci Plant Anal*, 1985, 16(7): 653 - 680.
- [5] Reuss J O. Acid Deposition and the Acidification of Soils and Water. N. Y. Springer - Verlag. 1986.
- [6] 曹良超, 汤鸣皋. 酸雨的生态效应与土壤母质[J]. 农业环境保护, 1994, 13(4): 179 - 181.
- [7] 萧月芳, 等. 模拟酸雨对山东主要土壤类型理化性质的影响[J]. 环境科学, 1997, 18(3): 26 - 29.
- [8] 刘春生, 杨守祥, 等. 模拟酸雨对褐土盐基离子淋失的影响[J]. 土壤通报, 1999, 30(1): 42 - 43.
- [9] 袁可能, 土壤化学[M]. 北京: 农业出版社, 1990.
- [10] 王敬华, 张效年, 于天仁. 华南红壤对酸雨敏感性的研究[J]. 土

壤学报, 1994, 31(4): 348 - 353.

- [11] 潘根兴. 改进的酸碱滴定曲线法应用于研究土壤对酸雨的反应 [J]. 南京农业大学学报, 1991, 14(4): 128 - 132.
- [12] 潘根兴. 起始缓冲容量作为评价土壤对酸雨的敏感性参数[J]. 热带亚热带土壤科学, 1993, 2(3): 137 - 140.
- [13] 廖柏寒, 戴昭华. 土壤对酸沉降的缓冲能力与土壤矿物的风化特性[J]. 环境科学学报, 1991, 11(4): 425 - 431.
- [14] 郭笃发, 蒋爱霞. 酸沉降对土壤过程和性状的影响[J]. 土壤通报, 1997, 28(4): 187 - 189.
- [15] 汪雅各, 盛沛麟, 等. 模拟酸雨对土壤金属离子的淋溶和植物有效性影响[J]. 环境科学, 1988, 9(2): 22 - 26.
- [16] 赵其国. 从现代土壤学看江苏农业持续发展中的问题[J]. 土壤, 1996, (4): 169 - 175.
- [17] 蒋定安, 成杰民. 近 10 年来宜兴市水稻土表层土壤 pH 及 B、Cu、Zn、Mn 有效态含量的变化[J]. 南京农业大学学报, 1997, 20(4): 111 - 113.
- [18] 成杰民, 潘根兴, 等. 太湖地区水稻土 pH 及重金属元素有效态含量变化影响因素初探[J]. 农业环境保护, 2000, 19(1): 21 - 24.
- [19] 史瑞和, 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 农业出版社, 1992. 29 - 186.
- [20] 潘根兴. 西德土壤酸化研究进展[J]. 土壤学进展, 1987, 17(1): 32 - 36.
- [21] Ulrich B. Natural and anthropogenic component of soil acidification. *Z. Pflanzenernzhr Boelenk*. 1986, 149: 702 - 712.
- [22] 李庆逵. 中国水稻土[M]. 北京: 科学出版社, 1992.
- [23] Unkhara G & Gillman G P. The Mineralogy, Chrmistry, and Physics of Tropical Soils with Variable Charge Clays. Boulder, Colorado: Westview press, 1981. 170.
- [24] Van Breemen N Q, Wielemaker W G. Buffering intensities and equilibrium pH of minerals and soils[J]. *Soil Sci Soc Amer J*, 1974, 38: 55 - 65.
- [25] 廖柏寒, 戴昭华. 土壤对酸沉降的缓冲能力与土壤矿物的风化特性[J]. 环境科学学报, 1991, 11(4): 425 - 431.
- [26] 陈照喜. 土壤对不同酸度酸沉降的缓冲作用研究[J]. 环境科学与技术, 1995, (4): 14 - 16.