

中国南方森林黄壤的铝活化模式

辛焰, 赵瑜, 段雷*

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 将酸化模型应用于我国区域酸沉降影响的预测和控制对策的制定, 需要选择有区域代表性的土壤铝活化模式并确定其参数. 利用我国南方 4 个森林小流域的土壤化学长期观测资料, 对常见的铝活化模式, 如三水铝石模式、斜矾石模式、高岭石模式、伊毛缟石模式和有机质吸附模式等在中国南方森林黄壤的区域适用性进行了分析. 结果表明, 广泛应用于各种酸化模型的三水铝石模式实际上并不适用, 而修正后的三水铝石经验模式在土壤水 pH 值 ≥ 4 时能够适用, 经验常数可取 $pK = -2.40$, $a = 1.65$ (上层土壤) 和 $pK = -2.82$, $a = 1.66$ (下层土壤). 其他模式与经验三水铝石模式相比, 模拟性能并无明显的改善. 观测结果还表明, 当 $pH < 4$ 时, pAl 不随 pH 明显变化, 这些模式均不能解释其机制.

关键词: 铝活化; 三水铝石; 溶解平衡; 土壤酸化

中图分类号: X517 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)07-2040-07

Aluminum Mobilization Models of Forest Yellow Earth in South China

XIN Yan, ZHAO Yu, DUAN Lei

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: For the application of acidification models in predicting effects of acid deposition and formulating control strategy in China, it is important selecting regionally applicable models of soil aluminum mobilization and determining their parameters. Based on the long term monitoring results of soil water chemistry from four forested watersheds in South China, the applicability of a range of equilibriums describing aluminum mobilization was evaluated. The tested equilibriums included those for gibbsite, jurbanite, kaolinite, imogolite, and SOM-Al. Results show that the gibbsite equilibrium commonly used in several acidification models is not suitable for the typical forest soil in South China, while the modified empirical gibbsite equation is applicable with $pK = -2.40$, $a = 1.65$ (for upper layer) and $pK = -2.82$, $a = 1.66$ (for lower layers) at only $pH \geq 4$. Comparing with the empirical gibbsite equation, the other equilibriums do not perform better. It can also be seen that pAl varies slightly with pH decreases at $pH < 4$, which is unexplainable by any of these suggested equilibriums.

Key words: aluminum mobilization; gibbsite; dissolution equilibrium; soil acidification

近年来, 我国酸沉降污染的不断加重和酸沉降问题的复杂性需要对其机制与控制对策进行深入研究. 酸化模型可以验证环境酸化理论, 对酸沉降长期影响和不同酸沉降负荷下土壤和地表水的酸化过程进行预测, 这也是制定酸雨控制对策的重要决策支持工具^[1]. 目前国家正在实施二氧化硫总量控制并着手氮氧化物总量控制规划, 酸化模型被用于评价污染物减排所能导致的环境改善的效果. 迄今为止, 许多成熟的酸化模型已经在欧洲和北美成功应用^[1], 其中一些模型, 例如 MAGIC 模型^[2] 也在我国有较多应用^[3-5]. 但是, 由于我国土壤、植被与气候等自然条件与欧美存在较大差异, 应用时必须加以验证并获取有区域代表性的参数.

铝的活化是土壤缓冲酸沉降的重要机制之一, 也是土壤酸化对植被产生毒害作用的原因^[6], 因此铝的溶解平衡方程是各种酸化模型的重要组成部分, 而铝的平衡常数选择则直接决定模型预测的不确定性^[7]. 尽管我国对酸雨条件下活性铝的溶出以及有机质对活性铝的影响开展了一些研究^[8], 但均

基于实验室模拟, 缺乏长期的现场观测. 同时, 这些研究主要针对土壤铝活化的原理, 结果不能直接用于设定酸化模型的参数, 特别是当酸化模型应用于区域尺度时, 基于特定土壤或者单个地区得出的结果, 难以推广应用到区域范围. 本研究利用我国南方 4 个森林小流域的土壤化学长期观测资料, 对现有的几种铝活化模式进行验证, 以期获得对我国南方土壤有广泛适用性的区域铝活化模式和参数.

1 铝的活化模式

目前, 绝大多数酸化模型都采用三水铝石 $[Al(OH)_3]$ 的溶解平衡模式^[1]. 它假设土壤水中的 Al^{3+} 与土壤中的固相三水铝石处于化学平衡: $Al(OH)_3 + 3H^+ \rightleftharpoons Al^{3+} + 3H_2O$, 三水铝石的浓度积

收稿日期: 2008-06-26; 修订日期: 2008-11-18

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2005CB422206); 高等学校全国优秀博士学位论文作专项基金项目(200353)

作者简介: 辛焰(1984~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气污染控制, E-mail: xiny02@mails.tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: lduan@tsinghua.edu.cn

常数 K_{sp} 值取决于 $Al(OH)_3$ 的晶度和纯度, 其中结晶三水铝石的值为 $10^{8.11}$, 无定形三水铝石为 $10^{10.8[7]}$ 。

然而大量的现场观测与实验数据表明, 实际土壤水和地表水中 Al^{3+} 的变化与三水铝石模式并不相符, 尤其在低 pH 值范围内^[11]。因此有人提出用一个经验公式来替代经典的三水铝石模式:

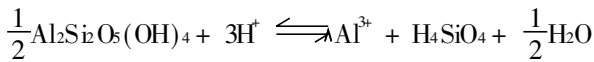
$$\lg(Al^{3+}) = \lg K_0 - a pH$$

式中 K_0 和 a 都是经验常数, Reuss 等^[14] 得出的北美森林土壤的经验值为 $pK_0 = -2.35$, $a = 1.65$ 。

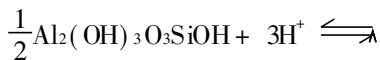
当大气沉降中 SO_4^{2-} 含量很高时, 另一种矿物斜矾石 ($AlSO_4OH$) 的溶解平衡也被认为是一种重要的酸缓冲机制^[15], 其平衡方程为:



平衡常数 $K_{\mu} = 10^{-3.8[7]}$ 。而在 $pH < 5.5$ 的中酸性或强酸性土壤中, 各种硅酸盐矿物如高岭石和伊毛缟石的溶解也能消耗外界的酸输入, 导致 Si 的流失和 Al^{3+} 的溶出, 其平衡方程分别为^[7, 13]:

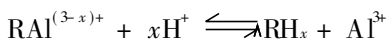


(平衡常数^[7] $K_{kao} = 10^{3.3}$)



($K_{mo} = 10^{6.8}$)^[13]

此外, 在酸化的土壤中, 土壤溶液相对三水铝石是不饱和的, 这时土壤有机质的络合作用对 Al^{3+} 起着重要的调节作用^[16]。Wesselink 等^[17] 认为土壤有机质吸附铝 (Al-SOM) 的离子交换平衡是影响有机土壤和某些矿质土壤中铝活度的主要因素, 并且认为这种离子交换作用主要受溶液 pH 值和有机质吸附位点上 Al 饱和度以及盐基离子种类和浓度的影响, 其反应式为:



即 $[Al^{3+}]/[H^+]^x = K_{RAI}RAI^{(3-x)+}/RH_x$

式中, $RAI^{(3-x)+}$ 和 RH_x 分别指与土壤有机质结合的铝和质子的活度, K_{RAI} 代表平衡常数。然而在实际应用中, 有机质吸附位点上的 Al 饱和度难以确定, 常假设 $RAI^{(3-x)+}/RH_x$ 正比于有机质吸附 Al 和总有机碳的比值。也有研究假设它正比于土壤交换性铝和阳离子交换容量的比值 Al_{ex}/CEC ^[18]。有机质吸附模式中 Al^{3+} 与 pH 的关系曲线有不同的斜率和截距, 可以解释 Al 的不饱和问题。

2 资料与方法

2.1 资料来源

迄今我国最全面和完整的土壤化学现场观测资料来源于中国挪威合作项目“中国陆生生态系统酸化的综合观测计划”(Integrated Monitoring Program on Acidification of Chinese Terrestrial Systems, IMPACTS)^[19] 在重庆铁山坪 (TSP, $106^{\circ}43'E$, $29^{\circ}38'N$)、贵州雷公山 (LGS, $108^{\circ}11'E$, $26^{\circ}22'N$)、湖南蔡家塘 (CJT, $112^{\circ}26'E$, $27^{\circ}55'N$) 和广东流溪河 (LXH, $113^{\circ}35'E$, $23^{\circ}33'N$) 4 个森林小流域建立的观测站。4 个观测站的土壤均为黄壤, 这是我国南方非常有代表性的森林土壤, 而且对酸化可能十分敏感^[20], 但性质差异较大。LXH 的成土母质是花岗岩, 而其他观测站均为砂页岩。矿物组成分析结果表明, TSP 土壤中的主要原生矿物为石英和钾长石, 次生矿物以高岭石为主, 并且含有少量的蒙皂石和伊利石; LGS 土壤中的主要原生矿物是石英和一些钾长石及斜长石, 次生矿物以高岭石、蛭石和伊利石为主; CJT 土壤的主要矿物是石英和伊利石; 而 LXH 土壤的主要原生矿物为钾长石和石英, 主要的次生矿物是伊利石, 此外还有一定量的三水铝石^[19]。

IMPACTS 项目的 4 个观测站均只针对自然酸沉降的影响进行观测。作为补充, 本研究还同时分析了在重庆 TSP 进行的投加硝酸盐或者碱性化学修复剂的野外控制实验^[21, 22] 的观测数据。该数据分别提供了 TSP 地区土壤进一步酸化或者逐渐恢复状况下的信息。

2.2 数据处理

IMPACTS 的每个观测站均设置 4 个土壤水采样点, 而野外控制实验共设置了 12 个土壤水采样点, 每个采样点均分 3~4 层进行采样, 每 4 个星期的样品进行 pH 值、主要阴阳离子 (Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 和 F^- 等) 浓度和铝组分的测定。其中铝的组分包括无机单体铝 (Al_i , 指 Al^{3+} 及与 OH^- 、 F^- 、 SO_4^{2-} 和 H_4SiO_4 等形成的各种非聚合态的络合物^[23]) 和有机铝, 采用分光光度法测定^[24]。基于以上数据, 可由 Alchemi 软件^[23] 计算铝的形态分布, 得到 Al^{3+} 、 $AlOH^{2+}$ 、 $Al(OH)_2^+$ 和 $AlH_3SiO_4^{2+}$ 等离子的浓度。

汇总 IMPACTS 项目 2001~2004 年和野外控制实验 2004~2006 年的观测数据, 对各种铝活化模式中 Al^{3+} 浓度同 pH 值之间的关系进行拟合。为了考察模式的区域适用性, 针对所有站点的数据进行整体拟合; 同时作为比较, 还对每个站点分别进行拟

合. 此外, 考虑到土壤表层含较多的有机质, 性质同下层(除表层外的其他层)差别较大, 因此分上、下层分别进行拟合.

3 结果与分析

利用 IMPACTS 观测数据进行拟合, 直线拟合关系式及其拟合结果如表 1 所示. 各模式的区域适用

表 1 各模式的线性拟合结果

Table 1 Linear regression analyse for different models

模式	站点	土层	样本数 n	斜率 a	截距 pK	R^2	
三水铝石 $pAl = 3pH + pK_{sp}$ $p(Al \cdot pH)$	所有	上层	344	1.65	- 2.40	0.68	
		下层	830	1.66	- 2.82	0.64	
	TSP	上层	194	- 0.01	3.91	0.00	
		下层	473	0.44	1.95	0.18	
	LXH	上层	59	1.97	- 3.81	0.39	
		下层	181	1.97	- 3.92	0.41	
	LGS	上层	63	1.69	- 2.33	0.42	
		下层	51	1.90	- 3.49	0.50	
	CJT	上层	28	1.15	- 0.25	0.41	
		下层	125	1.28	- 1.48	0.52	
	斜矾石 $pAl = pH + pK_{ju} - pSO_4^{2-}$ $p(Al \cdot SO_4) - pH$	所有	上层	344	2.56	- 2.62	0.72
			下层	830	2.60	- 3.30	0.65
TSP		上层	194	- 0.02	7.10	0.00	
		下层	473	0.67	4.17	0.15	
LXH		上层	59	2.03	0.37	0.41	
		下层	181	2.20	- 0.49	0.42	
LGS		上层	63	1.82	1.26	0.38	
		下层	51	1.31	3.53	0.21	
CJT		上层	28	1.28	2.82	0.35	
		下层	125	1.35	1.69	0.42	
高岭石 $pAl = 3pH + pK_{kb} - pH_4SiO_4$ $p(Al \cdot Si) - pH$		所有	上层	344	2.17	- 0.71	0.68
			下层	830	2.16	- 1.01	0.71
	TSP	上层	194	0.37	6.11	0.04	
		下层	473	1.04	3.33	0.38	
	LXH	上层	59	2.15	- 0.41	0.41	
		下层	181	2.00	0.21	0.45	
	LGS	上层	63	1.86	1.30	0.40	
		下层	51	1.80	1.43	0.41	
	CJT	上层	28	2.74	- 4.51	0.77	
		下层	125	1.53	1.30	0.61	
	伊毛缟石 $pAl = 3pH + pK_{im} - \frac{1}{2}pH_4SiO_4$ $p(Al \cdot Si^{0.5}) - pH$	所有	上层	344	1.91	- 1.55	0.71
			下层	830	1.91	- 1.92	0.69
TSP		上层	194	0.18	5.01	0.01	
		下层	473	0.74	2.64	0.33	
LXH		上层	59	2.06	- 2.11	0.41	
		下层	181	1.99	- 1.86	0.44	
LGS		上层	63	1.78	- 0.52	0.42	
		下层	51	1.85	- 1.03	0.48	
CJT		上层	28	1.95	- 2.38	0.76	
		下层	125	1.40	- 0.09	0.58	
有机质吸附 $p([Al^{3+}] \cdot CEC/Al_{ex}) = x pH + pK_{RAI}$ $p(Al \cdot CEC/Al_{ex}) - pH$		所有	上层	344	1.59	- 2.49	0.67
			下层	830	1.56	- 2.56	0.61
	TSP	上层	194	0.10	3.15	0.00	
		下层	473	0.44	1.79	0.18	
	LXH	上层	59	2.08	- 4.49	0.42	
		下层	181	1.95	- 3.92	0.43	
	LGS	上层	63	1.61	- 2.47	0.45	
		下层	51	0.74	1.38	0.07	
	CJT	上层	28	0.79	0.97	0.27	
		下层	125	1.19	- 1.33	0.49	

性评价如下。

3.1 三水铝石模式和斜矾石模式

对于中国南方典型的森林黄壤来说, 4 个站点的整体拟合的结果如图 1 所示, 其中上层土壤的 $pK = -2.40$, $a = 1.65$, 与 Reuss 等^[14]得到的北美森林土壤的结果 ($pK = -2.35$, $a = 1.65$) 相当接近。下层土壤的结果与上层土壤也十分相似, $pK = -2.82$, a

$= 1.66$ 。图中 2 条虚线分别代表结晶三水铝石和无定形三水铝石的溶解平衡关系。对于上层土壤, 无定形三水铝石模式的模拟值几乎低于所有的实际值, 明显高估了土壤水中的 Al^{3+} 活度。而结晶三水铝石模式在低 pH 段高估了土壤水 Al^{3+} 活度, 在高 pH 段则低估了土壤水 Al^{3+} 活度。

上述结果表明经典的三水铝石模式并不适用,

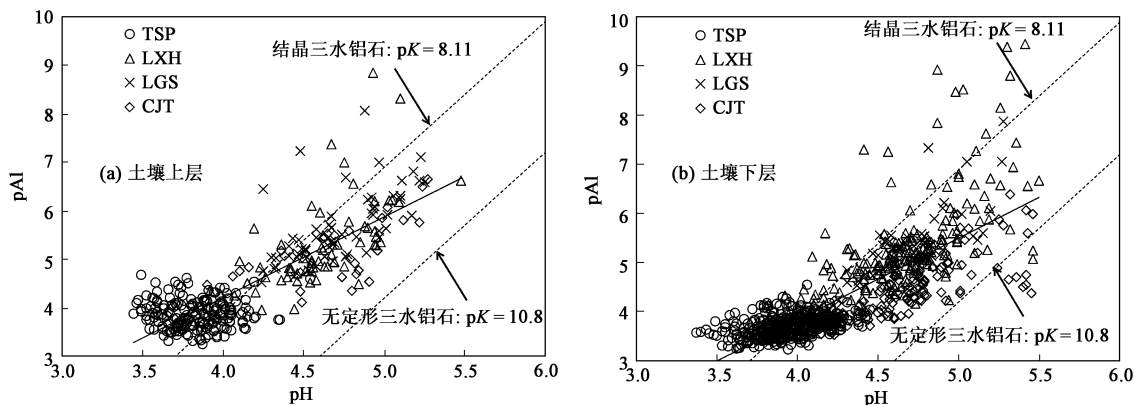


图 1 所有站点的 pAl-pH 拟合

Fig. 1 pAl (negative logarithm of the Al^{3+} activity) plotted versus pH for all field data

但总的来看, 修正后的三水铝石经验模式在土壤水 pH 值 ≥ 4 时能够适用。例外主要来自于 TSP, 土壤水的 pH 值在 3.4~ 4.6 之间, 低于其他站点, 相应地拟合直线趋于平缓, 即 pAl 不随 pH 明显变化。在 IMPACTS 项目 TSP 站点数据的基础上增加野外控制实验的数据, 得到 TSP 地区的 pAl 与 pH 关系的拟合直线如图 2 所示(其中 ref、lim 和 nit 分别指自然条件、加修复剂和加硝酸盐)。可以看出, 尽管施加硝酸

盐使土壤水 pH 值有所降低, 而投加修复剂使土壤水中 Al^{3+} 活度有所降低, 均不改变 pAl 与 pH 之间的弱相关性。同样的现象也为其他研究所发现, 例如 Larssen 等^[25]发现当土壤 $pH < 4.8$ 时, pAl 与 pH 的斜率明显变低。Berggren 等^[26]认为在 $pH < 4.1$ 时, 土壤水中的 Al^{3+} 活度相对于三水铝石矿物的溶解平衡是不饱和的, 很低的 pH 值导致土壤中 $Al(OH)_3$ 库枯竭, 而 SOM 的络合反应控制着 Al^{3+} 的活度。

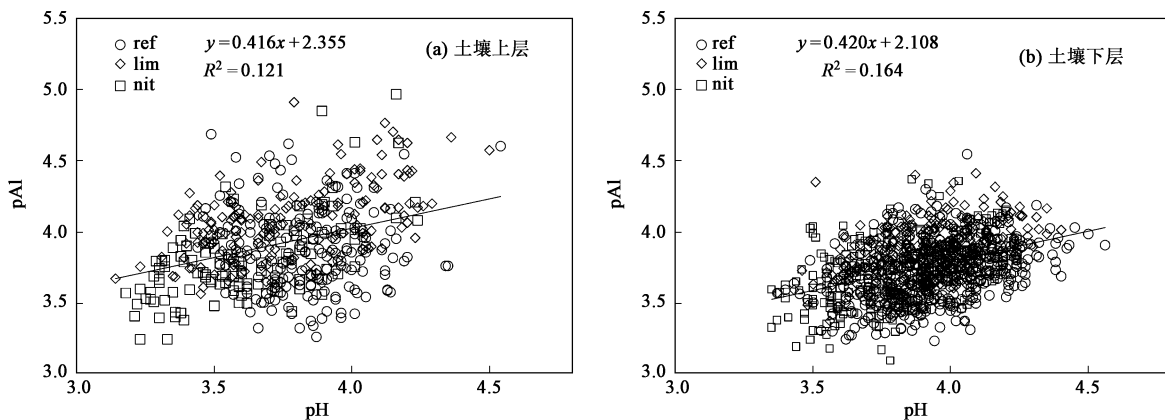


图 2 TSP 地区的 pAl-pH 拟合

Fig. 2 pAl (negative logarithm of the Al^{3+} activity) plotted versus pH for TSP data

相对于三水铝石模式来说,斜矾石模式对铝活化的模拟性能并无显著改善.由图 3 可见,4 个站点整体拟合的结果呈现较好的线性,而线性方程却与理论方程完全不符.中国南方硫沉降较高,在 4 个监测站点均观测到二氧化硫和硫酸盐是干湿沉降中的重要化合物^[19],这使得硫酸根淋溶有可能促进土壤中的铝活化,这可能是结果线性较好的原因.而拟合

结果与斜矾石理论方程的较大差异则表明除了斜矾石以外可能还有其他的矿物起作用.

需要指出的是,不同站点之间,以及各站点同整体之间,拟合结果存在差异(表 1).相对而言,整体拟合体现出更强的相关性,表明在运用酸化模型模拟区域尺度的酸沉降影响时,基于多个站点整体拟合的参数更具有代表性.

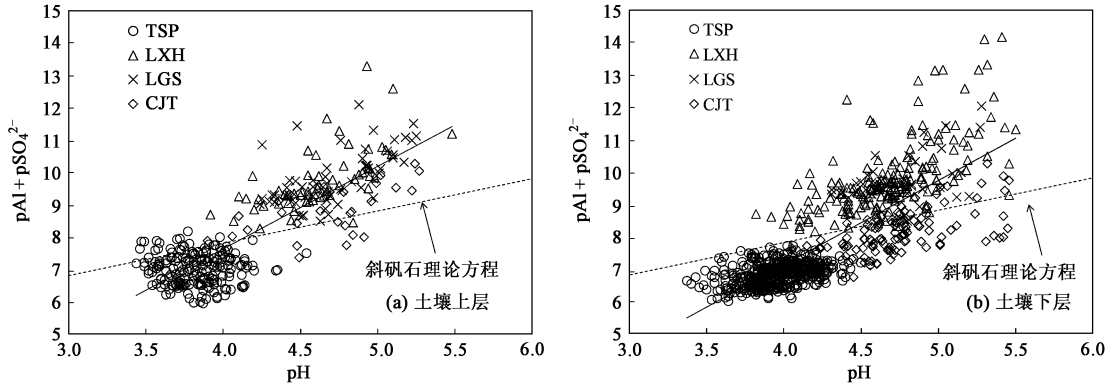


图 3 所有站点的 $p(\text{Al} \cdot \text{SO}_4)$ -pH 拟合

Fig. 3 $p(\text{Al} \cdot \text{SO}_4)$ plotted versus pH for all field data

3.2 硅铝酸盐模式

如图 4 所示,硅铝酸盐模式(高岭石模式和伊毛

缟石模式)对 4 个站点的整体拟合结果线性较好.但是,高岭石模式显然低估了几乎所有的 Al^{3+} 活度.

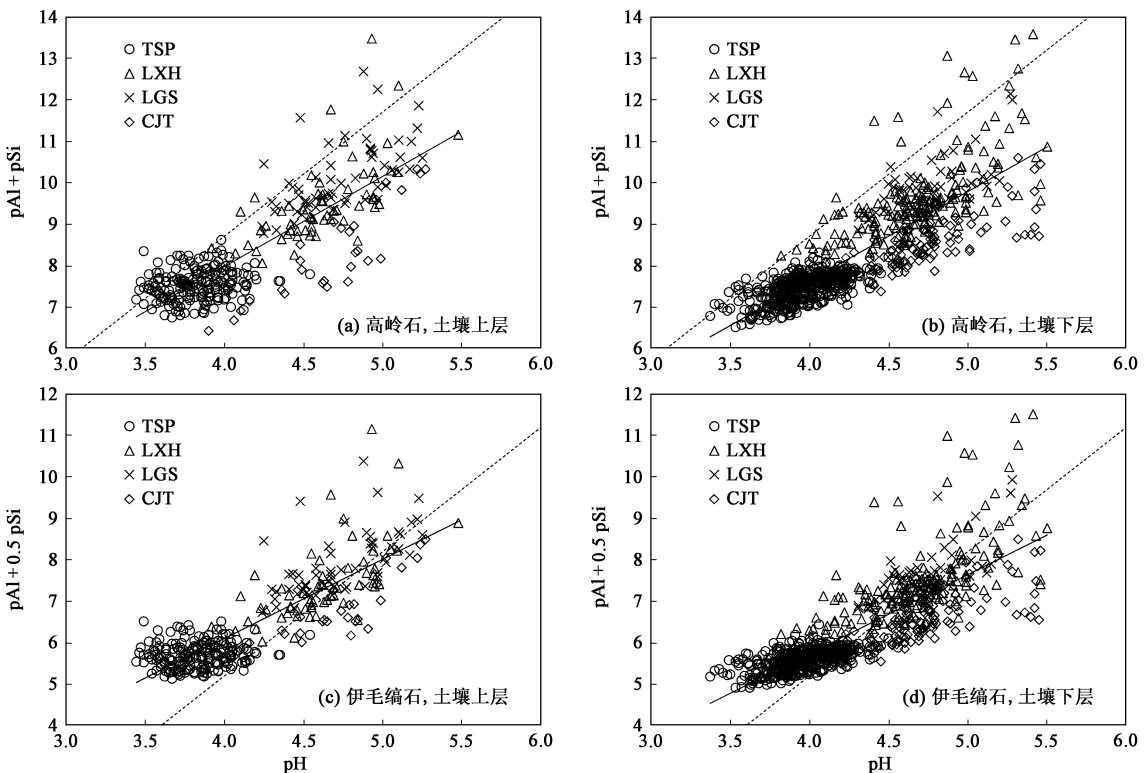
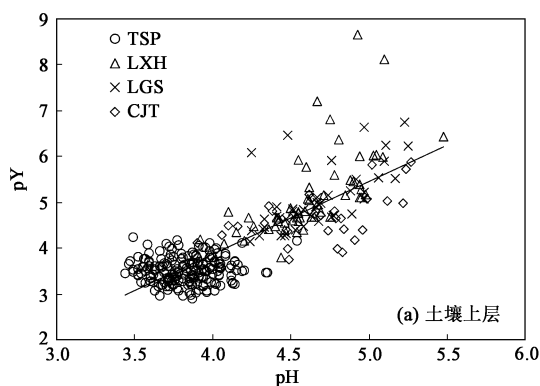


图 4 硅铝酸盐模式拟合

Fig. 4 Diagrams of silicate models for all field data

相对而言, 伊毛缟石模式可能比高岭石模式更符合观测数据, 但伊毛缟石在所研究的土壤中并不存在. 当 $\text{pH} < 4$ 时, 伊毛缟石模式高估了 Al^{3+} 活度, 土壤溶液相对于伊毛缟石是不饱和状态. 这个例外同样来自 TSP 数据, 在这个 pH 值范围内, 伊毛缟石溶解平衡作用不适合解释 Al^{3+} 活度.

由于蒙皂石和伊利石是这几个站点土壤中的主要次生矿物, 因此它们的溶解平衡也可能对土壤水中 Al^{3+} 的活度产生重要贡献. 然而, 由于这 2 种矿物没有恒定的化学式, 或者说它们的化学组成常因产地等因素而变化, 目前尚无一个普适性的化学反应式和平衡常数来表述其溶解-沉淀过程^[27, 28], 因此本



研究无法进一步验证. 另外, 土壤中也可能存在高岭石的其他结晶形式, 其作用同样无法验证. 不过, 从以上几种矿物的溶解平衡模式的模拟结果同实测值的相对大小关系看, 如果确实存在某种控制矿物, 其释放活化铝的能力应当高于结晶良好的高岭石, 而介于结晶三水铝石和无定形三水铝石之间.

3.3 SOM-Al 模式

图 5 是所有站点实测值对 SOM-Al 模式的拟合结果. 尽管 Wesselink 等^[17]的研究表明在 pH 范围为 3.2~4.5 时, 有机质络合的机制比三水铝石模式更能合理地解释土壤 Al^{3+} 活度, 本研究的结果却表明 $\text{p}([\text{Al}^{3+}] \cdot \text{CEC}/\text{Al}_{\text{ex}})$ 与 pH 之间并没有更好的线性关系.

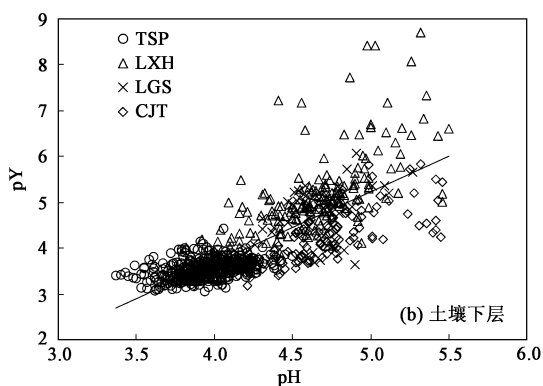


图 5 SOM-Al 模式拟合

Fig. 5 Equilibria with SOM-Al model for all field data

4 结论

(1) 本研究对常用的铝活化模式在中国南方森林土壤的区域适用性进行了分析. 尽管经典的三水铝石模式为众多酸化模型所采用, 但并不适用于我国南方土壤. 修正后的三水铝石经验模式在土壤水 pH 值不低于 4 时能够适用, 经验常数可取 $\text{pK} = -2.40$, $a = 1.65$ (上层土壤) 和 $\text{pK} = -2.82$, $a = 1.66$ (下层土壤).

(2) 在其他铝活化模式, 如斜矾石模式、高岭石模式、伊毛缟石模式和有机质吸附模式等中, 伊毛缟石模式的模拟结果与实测数据吻合较好, 但仍不足以解释各观测站点土壤中铝的活化机制.

(3) TSP 站点的观测结果 (包括自然条件和控制实验) 表明, 当 $\text{pH} < 4$ 时, pAl 不随 pH 明显变化, 以上所有模式均不能这解释其机制. 如果使用三水铝石经验模式, 建议经验常数取 $\text{pK} = -2.61$ 和 $a = 1.25$ (上下层平均值).

(4) 基于有限的现场观测结果, 在利用酸化模式

研究我国的区域酸沉降影响时, 推荐使用三水铝石经验模式和上述参数. 但是, 中国南方典型森林土壤的铝活化机制十分复杂, 可能由多种矿物的溶解平衡所共同决定, 也可能受不易风化的硅铝酸盐矿物控制而不能用稳态平衡模式描述, 这需要进一步研究.

参考文献:

- [1] 谢绍东, 郝吉明, 周中平, 等. 酸化模型及其在确定酸沉降临界负荷中的应用[J]. 环境科学, 1996, 17(1): 80-83.
- [2] Cosby B J, Wright R F, Horberger G M, et al. Modeling the effect of acid deposition: assessment of a lumped parameter model of soil water and stream water chemistry [J]. Water Resource Research, 1985, 21(1): 51-63.
- [3] 赵殿五, 张小山, 熊际翎. 应用 MAGIC 模型确定临界负荷 [J]. 中国环境科学, 1992, 12(2): 93-97.
- [4] 谢绍东, 郝吉明, 周中平, 等. 柳州地区酸沉降临界负荷的确定 [J]. 环境科学, 1996, 17(5): 1-4.
- [5] 夏星辉, 陈静生, 蔡绪胎. 应用 MAGIC 模型分析长江支流沱江主要离子含量的变化趋势 [J]. 环境科学学报, 1999, 19(3): 246-251.
- [6] Sverdrup H, de Vries W. Calculating critical loads for acidity with

- the simple mass balance method [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1994, **72**: 143-162.
- [7] Schecher W D, Driscoll C T. An evaluation of uncertainty associated with aluminum equilibrium calculations [J]. *Water Resources Research*, 1987, **23**(4): 525-534.
- [8] 徐仁扣. pH、温度和水土比对酸性土壤溶液中铝离子形态分布的影响[J]. *热带亚热带土壤科学*, 1998, **7**(1): 26-30.
- [9] 李学垣, 黄巧云, 胡红青, 等. 酸性土壤中活性铝的形态与铝毒[J]. *华中农业大学学报*, 1995, **14**(4): 362-368.
- [10] 秦瑞君, 陈福兴. 有机质对土壤高活性铝的影响[J]. *土壤通报*, 1998, **29**(3): 111-112.
- [11] Berggren D. Speciation and mobilization of aluminium and cadmium in podzols and cambisols of S. Sweden [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1992, **62**: 125-156.
- [12] Mulder J, Stein A. The solubility of aluminum in acidic forest soils: Long term changes due to acid deposition [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, **58**: 85-94.
- [13] Guo J, Zhang X, Vogt R D, *et al.* Evaluating main factors controlling aluminum solubility in acid forest soils, southern and southwestern China [J]. *Applied Geochemistry*, 2007, **22**: 388-396.
- [14] Reuss J O, Walthall P M, Roswall E C, *et al.* Aluminum Solubility, Calcium Aluminum Exchange, and pH in Acid Forest Soils [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1990, **54**: 374-380.
- [15] Vogt R D, Godzik S, Kotowski M, *et al.* Soil, soil water and stream water chemistry at some Polish sites with varying acid deposition [J]. *Ecological Chemistry*, 1994, **3**: 325-356.
- [16] Mulder J, van Breemen N, Eijk E C. Depletion of soil aluminium by acid deposition and implications for acid neutralization [J]. *Nature*, 1989, **19**: 247-249.
- [17] Wesselink L G, Van Breemen N, Mulder J, *et al.* A simple model of soil organic matter complexation to predict the solubility of aluminium in acid forest soils [J]. *European Journal of Soil Science*, 1996, **47**: 373-384.
- [18] Guo J, Vogt R D, Zhang X, *et al.* Aluminium mobilization from acidic forest soils in Leigongshan area, southwest China: laboratory and field study [J]. *Environmental Contamination and Toxicology*, 2006, **51**: 321-328.
- [19] IMPACTS. Integrated monitoring program on acidification of Chinese terrestrial systems, Annual Report, Results 2003[R]. 2004.
- [20] 谢绍东, 郝吉明, 周中平, 等. 中国酸沉降临界负荷区划[J]. *环境科学*, 1998, **19**(1): 13-17.
- [21] 段雷, 周益, 杨永森, 等. 酸化及化学修复剂对森林土壤有机物淋溶的影响[J]. *环境科学*, 2008, **29**(2): 440-445.
- [22] 林岩, 段雷, 杨永森, 等. 模拟氮沉降对高硫沉降地区森林土壤酸化的贡献[J]. *环境科学*, 2007, **28**(3): 191-197.
- [23] Driscoll C T. A procedure for the fractionation of aqueous aluminum in dilute acidic waters [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1984, **16**: 267-283.
- [24] Barnes R B. The determination of specific forms of aluminium in natural water [J]. *Chemical Geology*, 1975, **15**: 177-191.
- [25] Larssen T, Vogt R D, Seip H M, *et al.* Mechanisms for aluminum release in Chinese acid forest soils [J]. *Geoderma*, 1999, **91**: 65-86.
- [26] Berggren D, Mulder J. the role of organic matter in controlling aluminum solubility in acidic mineral soil horizons [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, **59**(20): 4167-4180.
- [27] Duc M, Gaboriaud F, Thomas F. Sensitivity of the acid base properties of clays to the methods of preparation and measurement I. Literature review [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, **289**: 139-147.
- [28] 熊毅. 土壤胶体(第一册)[M]. 北京: 科学出版社, 1983. 48-74.