

不同利用方式下亚热带花岗岩流域元素收支平衡 及其对土壤酸化的影响^①

黄来明^{1, 2, 3}, 邵明安^{1, 3}, 贾小旭^{1, 3*}, 杨金玲^{2, 3}, 张甘霖^{2, 3*}

(1 中国科学院地理科学与资源研究所生态系统网络观测与模拟国家重点实验室, 北京 100101; 2 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008; 3 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 选取亚热带花岗岩区不同利用方式下的 3 个相邻小流域 (F: 100% 森林; FA1: 82% 森林 + 18% 农田; FA2: 76% 森林 + 24% 农田), 通过定期监测与分析雨水和径流水的元素组成, 获得了流域尺度元素的降水输入与径流输出特征, 在此基础上分析了元素收支平衡及其对土壤酸化的影响。结果表明: 雨水中离子输入总量为 181.74 kg/(hm²·a), 夏季输入量约占全年输入量的 45%, Ca²⁺、Na⁺ 和 NH₄⁺ 约占阳离子输入总量的 80%, SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 约占阴离子输入总量的 74%。F、FA1 和 FA2 流域径流水中离子输出总量分别为 236.81, 153.17 和 243.36 kg/(hm²·a), 夏季输出量约占全年输出量的 39%~47%, Ca²⁺ 和 Na⁺ 约占阳离子输出总量的 81%~86%, SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 约占阴离子输出总量的 65%~70%。降水和径流水的元素收支平衡表明, F、FA1 和 FA2 流域中 SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、NH₄⁺ 和 H⁺ 均表现为净输入, 其中 SO₄²⁻ 的净滞留量最高, 分别为 13.7、30.43 和 20.49 kg/(hm²·a); 而 Ca²⁺、Mg²⁺ 和 Na⁺ 均表现为净输出, 其中 Na⁺ 的净输出量最高, 分别为 28.99、14.96 和 31.76 kg/(hm²·a)。F、FA1 和 FA2 流域内酸雨直接输入的 H⁺ 为 818 mol/(hm²·a), 而流域内氮素转化产生的 H⁺ 分别为 396、389 和 401 mol/(hm²·a), 占 H⁺ 输入总量的 32%~33%。F、FA1 和 FA2 流域的土壤酸化速率分别为 996、1 069 和 1 035 mol/(hm²·a), 表明即使不考虑农业施肥的情况下农林复合流域(FA1 和 FA2) 的土壤酸化速率仍高于森林流域(F)。

关键词: 流域; 酸沉降; 收支平衡; 季节变化; 土壤酸化速率

中图分类号: P595; X142 **文献标识码:** A

随着中国经济的快速发展以及对粮食和能源需求的持续增加, 中国的氮、硫排放和沉降水平也在不断增加, 其中热带和亚热带地区表现尤为明显^[1-2]。这些日益加剧的氮、硫排放和沉降对生态系统的发展具有双重效应, 一方面可为植物生长提供营养元素^[3], 从而促进和提升生态系统的碳汇功能^[4]; 另一方面长期的氮、硫沉降将导致酸沉降的危害进一步加重和蔓延^[5-6], 从而引起土壤养分流失和森林衰退^[7-9]。已有的研究表明, 氮、硫的持续沉降使得欧美等许多森林流域已到达氮饱和状态^[10-11], 土壤和水体的酸缓冲能力也随之下降^[12]; 同时, 由氮、硫引起的酸沉降长期作用会进一步引起土壤和水体酸化^[13-15], 从而对陆地和水生生态系统的结构和功能产生严重危害。

与欧美等温带地区森林流域相比, 我国热带和亚热带地区土壤风化强度较高, 并且受到农业活动的强烈影响, 因此, 这些地区生态系统对氮、硫沉降的响应与温带地区应有很大差别, 然而相关研究较少。同时, 国内已有的研究往往以田块尺度为主要对象研究单一土地利用方式下元素的输入输出与平衡, 并不能说明区域或者流域尺度下不同土地利用方式对元素收支和平衡的影响。本研究采用流域方法, 通过监测我国亚热带地区 3 个相邻流域 (F: 100% 森林; FA1: 82% 森林 + 18% 农田; FA2: 76% 森林 + 24% 农田) 雨水和径流水的元素组成, 分析不同利用方式下流域元素的输入与输出特征, 在此基础上探讨元素的收支平衡及其对土壤酸化的影响, 以期了解不同利用方式下元素的生物地球化学循环及其源或汇的特征,

基金项目: 国家自然科学基金国际合作与交流项目 (41571130051) 和中国科学院南京土壤研究所土壤与农业可持续发展国家重点实验室开放基金项目(Y20160003)资助。

* 通讯作者(jiaxx@igsnrr.ac.cn; glzhang@issas.ac.cn)

作者简介: 黄来明(1984—), 男, 浙江安吉人, 博士, 主要从事土壤发生与地球化学研究。Email: huanglm@igsnrr.ac.cn

从而为流域生态系统的可持续利用与管理提供参考。

1 研究区概况

皖南地区位于安徽省南部,长江以南,北接滨江平原,东、南、西三面分别与浙西和赣东北部的低山丘陵相连,地理位置为 $29^{\circ}41' \sim 31^{\circ}20' \text{N}$, $116^{\circ}38' \sim 119^{\circ}37' \text{E}$,是北亚热带和中亚热带的过渡地区。该区属亚热带湿润季风气候,年均气温约为 16°C ,年均降雨量约为 $1\,500\text{ mm}$ ^[16-18]。该区地质构造属于扬子

凹陷与江南台隆的过渡地带,地区内以陆相碎屑沉积物为主。植被主要为常绿针叶林,以冷杉和云杉为主,局部也有一些竹林、马尾松和灌丛,部分平坦的山地被开垦为旱地、茶园、桑园和水田^[19]。区内土壤主要由花岗岩发育而来,土壤类型主要有铝质湿润雏形土和简育水耕人为土等^[17-18]。本研究选取位于安徽泾县包合乡厚岸村的 3 个相邻小流域作为研究对象(图 1),分别为凤形庄流域(F)、上滩流域(FA1)和西龙流域(FA2),流域概况见表 1。

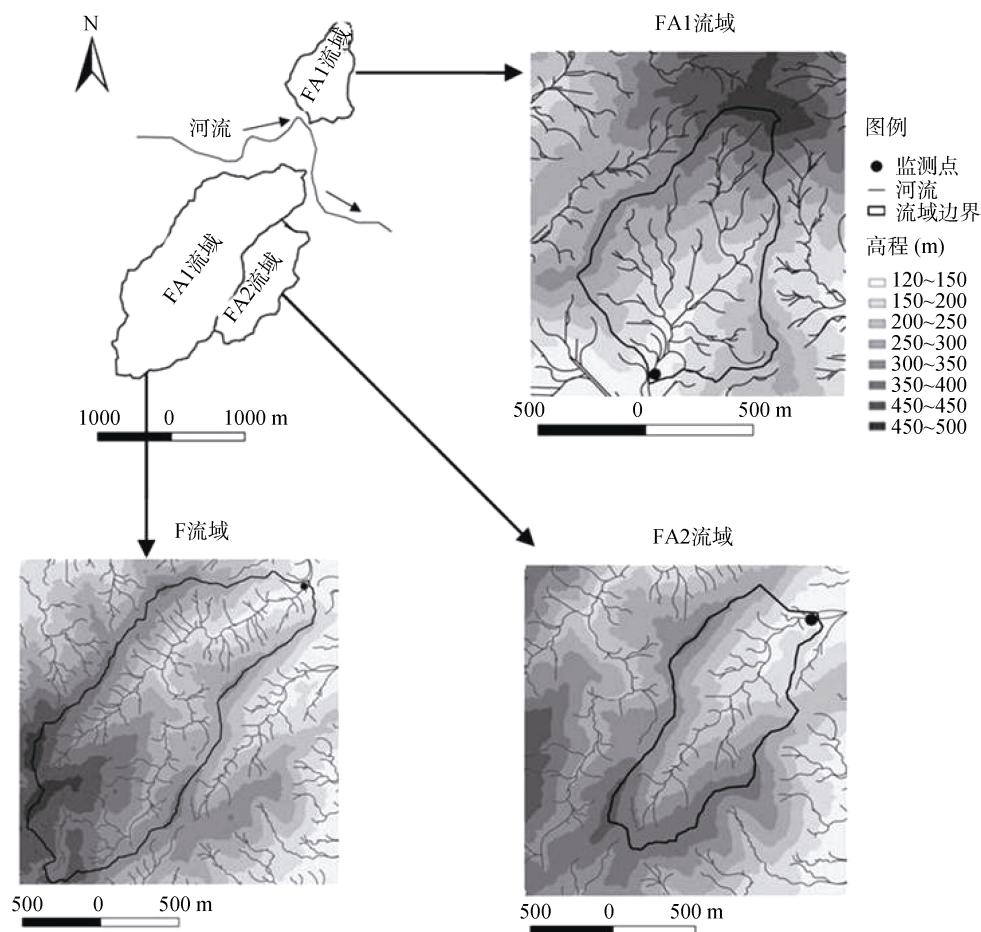


图 1 流域分布位置及数字高程图

Fig. 1 Location and digital elevation model (DEM) of studied watersheds

2 研究原理与方法

2.1 研究原理

本研究采用流域方法,其基本原理是将流域看作一个整体,根据元素的降雨输入量和径流输出量计算流域元素的收支平衡^[20]。由于本研究选取的 3 个小流域母岩都为花岗岩,基岩不透水,因此,地下水对元素输入与输出的影响可以忽略不计。此外,假定 3 个小流域均处于稳定状态,即植物从土壤中吸收元素的量等于其向土壤中归

还的量。通过定期监测雨水和径流水的元素组成,确定元素的降雨输入和径流输出,在此基础上计算元素收支平衡:

$$Q_i \text{ 净滞留量} = Q_i \text{ 雨水} - Q_i \text{ 径流水} \quad (1)$$

$$Q_i \text{ 雨水} = 0.01 \times \sum_{r=1}^n c_{ir} \cdot q_r \quad (2)$$

式中: c_{ir} 为雨水样品 r 中元素 i 的浓度(mg/L); q_r 为雨水样品 r 的降雨量(mm); $Q_i \text{ 雨水}$ 为雨水中元素 i 的输入量(kg/hm^2), 0.01 为单位转换系数。采用相同的方法可以计算径流水中元素的输出量。

表 1 流域的基本特征
Table 1 Characteristics of studied watersheds

流域概况		小流域		
		凤形庄(F)	上滩(FA1)	西龙(FA2)
地理概况	经度	118°2'10"	118°2'1"	118°2'20"
	纬度	30°33'2"	30°33'25"	30°32'47"
	高程(m)	100 ~ 575	109 ~ 500	114 ~ 422
	面积(km ²) ^①	3.59	0.72	1.01
	母岩	花岗岩	花岗岩	花岗岩
土壤特征	土壤类型	铝质湿润锥形土	铝质湿润锥形土, 筒育水耕人为土	铝质湿润锥形土, 筒育水耕人为土
	pH (H ₂ O)	5.48 ~ 5.60	4.75 ~ 5.56	5.10 ~ 5.58
	阳离子交换量(cmol/kg)	2.83 ~ 12.57	2.83 ~ 11.89	2.24 ~ 12.47
	盐基饱和度(%)	39.15 ~ 70.19	25.99 ~ 90.90	31.67 ~ 78.94
	土地利用方式 ^②	林地(100%)	林地(82%), 稻田(18%)	林地(76%), 稻田(24%)
植被类型	乔木	松树, 冷杉, 栗树	松树, 冷杉, 栗树	松树, 冷杉, 栗树
	灌木	茶树, 桑树, 映山红	茶树, 桑树, 映山红	茶树, 桑树, 映山红
	农作物 ^③	—	水稻	水稻
侵蚀状况	年径流量(m ³ /a)	2 668 067	278 572	692 961

注: ①流域面积采用 Arc/GIS 数字高程模型 (DEM) 来计算; ②土地利用方式根据卫星遥感影像 (TM) 来划分; ③当地农作物(水稻)种植为一年一季, 作物收获后进行休田。

2.2 雨水和径流水的采集与分析

从 2007 年 3 月到 2009 年 2 月对 3 个小流域的雨水和径流水进行监测和采样, 采样周期为每周 1 次。在 3 个相邻小流域的中间, 建立了雨水监测点, 代表每个流域的雨水。用干湿沉降自动采样仪(青岛普仁 PSC-III 型)收集雨水, 用小型气象站(美国 Watch Dog 小型便携式自动气象站 900ET)监测降雨量。在 3 个小流域的出口处分别修建了标准堰, 并安装了自动采样仪(美国 ISCO6712 型自动采样仪)。自动采样仪连接水位监测探头, 可以监测水位的变化, 当水位每 30 min 内上升达到 2 cm 时, 自动采样仪就进行采样, 并可根据水位的变化持续采样; 同时, 自动采样仪可以根据水位监测数据和标准堰的参数计算出径流量。

雨水和径流水样品采集后立即用 pH 计(PHS-3C 型)与电导仪(DDS-307 型)测定 pH 和电导率, 然后用中速定量滤纸过滤, 加入百里酚防腐剂后装入聚乙烯样品瓶中置于冰箱 4°C 左右暗处保存。雨水和径流水中主要的阴离子和阳离子(NO₃⁻、SO₄²⁻、Cl⁻、NH₄⁺、K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 和可溶性 Si) 测定方法参照《水与废水监测分析》第四版^[21]。

2.3 数据处理

采用数据分析和制图软件 Origin8.5 绘图, 统计软件 SPSS 13.0 for Windows 进行相关分析。

3 结果与讨论

3.1 流域降雨量和径流量

降雨量与径流量的大小及其动态变化是影响元素输入与输出量的重要因素。监测期间年平均降雨量为 1 514 mm/a, 夏季降雨量最大, 占年降雨量的 48% 左右, 冬季降雨量最小, 只占年降雨量的 12% 左右(图 2)。3 个小流域(F、FA1 和 FA2)的年平均径流深分别为 755、366 和 611 mm/a, 径流系数分别为 50%、24% 和 40%。3 个小流域的径流深均为夏季最大, 冬季最小, 径流深与降雨量呈现相同的变化趋势(图 2)。3 个小流域(F、FA1 和 FA2)的径流深均与降雨量显著相关, 相关系数分别为 0.91 ($n=36$, $P<0.01$), 0.92 ($n=36$, $P<0.01$) 和 0.95 ($n=36$, $P<0.01$), 表明降雨量是影响径流量大小的主要因素。同一地区相同气候条件下 3 个小流域的径流系数不同, 这主要是受下垫面条件、植被、地形和人为活动等因素的影响^[22]。

3.2 流域雨水中离子输入量

监测期间雨水中离子输入总量每季为 28.11 ~ 80.91 kg/hm² (表 2), 年均离子输入量为 181.74 kg/(hm²·a), 远低于亚热带其他地区雨水中离子输入量^[23-24]。雨水中离子输入总量夏季最高, 冬季最低(表 2), 这与监测期间降雨量的变化趋势一致(图 2)。雨水中阳离子输入以 Ca²⁺、Na⁺ 和 NH₄⁺ 为主, 占阳离子输入总量

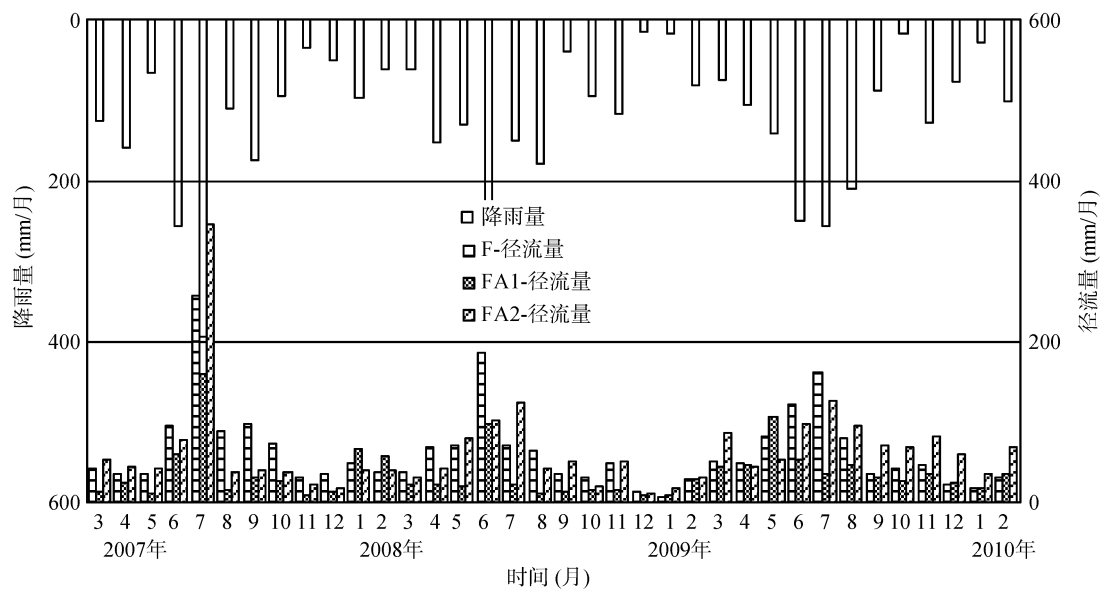


图 2 降雨量和径流量的动态变化
Fig. 2 Dynamic changes of rainfall amounts and runoff depths

的 80% 以上；阴离子以 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 为主，约占阴离子输入总量的 74% (表 2)。流域所处的安徽泾县是宣纸之乡^[25]，造纸厂排放的 HCl 在空气中溶于雨水可能是导致雨水中 Cl^- 输入量较高的主要原因。雨水中除 NH_4^+ 和 H^+ 外，其他离子的输入量均为夏季最高，其中阳离子输入量均为秋季最低，而阴离子输入量均为冬季最低(表 2)。雨水中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 输入量的季节变化规律一致，而 K^+ 、 Na^+ 和 Ca^{2+} 输入量的季节变化规律一致。 H^+ 输入量冬季最高，这主要是因为冬季酸雨严重，雨水中 H^+ 浓度较高引起的；而 NH_4^+ 输入量春季最高，这是由于春耕时大量施用氮肥，氨挥发使得雨水中 NH_4^+ 浓度较高引起的。综上所述，监测期间不同季节雨水中离子输入量不仅受降雨量的影响，同时也受雨水中离子浓度影响，这与前人在其他地区得到的结果一致^[23-24]。

表 2 监测期间雨水中离子输入量(kg/hm^2)
Table 2 Major ions inputs in rain water during the observed years

离子	春季	夏季	秋季	冬季
K^+	1.01 (0.17)	1.95 (0.21)	0.66 (0.09)	0.81 (0.59)
Na^+	1.02 (0.57)	2.91 (0.85)	0.93 (0.41)	1.17 (0.90)
Ca^{2+}	5.40 (3.99)	10.59 (5.55)	1.67 (0.84)	4.21 (2.37)
Mg^{2+}	0.31 (0.17)	0.66 (0.33)	0.12 (0.09)	0.45 (0.26)
H^+	0.19 (0.06)	0.19 (0.05)	0.12 (0.04)	0.32 (0.08)
NH_4^+	3.09 (0.72)	0.29 (0.02)	1.79 (0.57)	1.69 (0.89)
NO_3^-	9.11 (1.38)	12.41 (0.85)	6.66 (1.82)	5.83 (2.44)
SO_4^{2-}	13.38 (3.89)	34.21 (9.42)	12.28 (8.46)	9.69 (4.65)
Cl^-	7.33 (1.08)	17.70 (3.60)	7.65 (5.16)	3.94 (1.06)
阴离子	29.82 (4.05)	64.32 (10.02)	26.59 (4.32)	19.46 (2.68)
阳离子	11.02 (2.01)	16.59 (3.56)	5.29 (1.03)	8.65 (3.65)
离子总量	40.84 (4.23)	80.91 (21.23)	31.88 (11.14)	28.11 (18.85)

注：各季度雨水离子输入量为 3 年相应季度离子输入量的平均值，括号中为标准差。

3.3 流域径流水中离子输出量
监测期间 3 个流域(F、FA1 和 FA2) 径流水中离子输出总量每季分别为 25.18 ~ 110.32, 23.63 ~ 60.49 和 27.02 ~ 111.44 kg/hm^2 (表 3)，年均离子输出量分别为 236.81, 153.17 和 243.36 $\text{kg}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$ ，与 Hubbard Brook 流域径流水中年均离子输出量相接近^[20]。3 个流域径流水中离子输出量均以夏季最高，约占全年离子输出量的 39% ~ 47%，这一方面是因为夏季径流量

最高(图 2), 另一方面与夏季高温高湿加速土壤风化有关^[26]。3 个流域径流水中阳离子输出均以 Ca^{2+} 和 Na^+ 为主, 其次为 Mg^{2+} , H^+ 输出量最低; 阴离子输出均以 SO_4^{2-} 为主, 其次为 NO_3^- 和 Cl^- (表 3)。3 个流域径流水中几乎无 H^+ 输出, 表明当前流域对酸沉降具有较强的缓冲能力。3 个流域径流水中氮素输出均以 NO_3^- 为主, 这是由于土壤中胶体带负电荷, 更容易吸附带正电荷的 NH_4^+ ^[27]。同时, 与 NO_3^- 相比, NH_4^+ 更容易被植物所吸收利用^[28-29]。此外, NH_4^+ 进入土壤中会发生硝化作用^[30-31], 也可能导致径流水中氮素输出以 NO_3^- 为主。F 流域和 FA2 流域径流水中各离子输出量均为夏季>春季>秋季>冬季, 而 FA1 流域径流水中 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 的输出量为夏季>春季>冬季>秋季, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 NO_3^- 输出量为夏季>冬季>春季>秋季。过去的研究表明, 流域径流水中离子输出量的季节变化主要受气候、水文条件、土壤风化以及人为活动等因素的影响^[20, 32-33]。

FA2 流域径流水中除 SO_4^{2-} 和 Cl^- 外, 其他离子的输出量均高于 F 流域, 这主要是由于 F 流域是森林流域, 不受人为活动的影响, 而 FA2 流域是农林混合流域, 受到农业活动的影响。已有的研究表明, 流域内农业活动会加剧氮素流失^[34], 从而导致径流水中氮素输出量增加; 同时, 流域内农业活动会加速土壤风化^[35], 从而使得 FA2 流域径流水中盐基离子输出量明显高于 F 流域。F 流域径流水中 SO_4^{2-} 和 Cl^- 输出量却高于 FA2 流域, 这可能与 F 流域具有较高的径流深和径流系数有关(图 2)。与 FA2 不同, FA1 流域内也具有农业活动, 但其离子输出量却低于 F 流域, 这主要是由于 FA1 流域沟道狭窄, 流域内农田截水灌溉大大减小了 FA1 流域的径流量(图 2), 从而使得 FA1 流域离子输出量明显低于相邻的其他 2 个小流域(表 3)。

3.4 基于降水和径流的流域元素收支平衡

基于降水和径流的流域元素收支平衡表明, 3 个流域中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 H^+ 和 NH_4^+ 均表现为净输入, 而盐基离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Na^+ 均表现为净输出(图 3)。与欧美等森林流域“氮饱和”相比^[10-11], 我国亚热带地区以森林为主的流域仍然是氮汇(图 3)。流域生态系统的“氮汇”功能主要是因为氮被固定在生物或土壤中, 然而, 流域内生物和土壤对“氮汇”的相对贡献目前尚不明确^[36-38], 有待于进一步研究。F 流域和 FA2 流域中 K^+ 表现为净输出, 而 FA1 流域中 K^+ 表现为净输入(图 3)。3 个流域(F、FA1 和 FA2)中净滞留量最高的均为 SO_4^{2-} , 分别为 13.7、30.43

和 20.49 $\text{kg}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$, 其次为 NO_3^- 、 Cl^- 和 NH_4^+ ; 净输出量最高的均为 Na^+ , 分别为 28.99、14.96 和 31.76 $\text{kg}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$, 其次为 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} (图 3)。 Cl^- 通常被认为是惰性示踪剂, 在流域内的输入与输出基本保持平衡。然而, 本研究中 3 个流域(F、FA1 和 FA2)均表现为 Cl^- 的汇。Svensson 等^[39]计算了 32 个森林流域 Cl^- 的输入与输出平衡, 结果表明, 许多森林流域是 Cl^- 的汇, 并认为这可能是由于暴雨事件、监测频率以及地下水渗漏等引起的。3 个流域(F、FA1 和 FA2)中 H^+ 的净滞留量分别为 0.81、0.82 和 0.81 $\text{kg}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$, 而雨水中 H^+ 的输入量为 0.83 $\text{kg}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$, 表明降水输入的 H^+ 几乎全部滞留在流域内。

与森林流域(F)相比, FA1 和 FA2 流域 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Na^+ 的净输出量均低于 F 流域(图 3); 相反, FA1 和 FA2 流域内 SO_4^{2-} 和 Cl^- 的净滞留量却高于 F 流域(图 3)。这主要是由于 FA1 和 FA2 流域的径流深和径流系数远低于 F 流域(图 2), 具有农业活动的农林复合流域(FA1 和 FA2)内农田截水灌溉会导致其径流量和离子输出量下降。3 个流域(F、FA1 和 FA2)氮素净滞留量分别为 N 11.05、12.19 和 9.57 $\text{kg}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$ 。

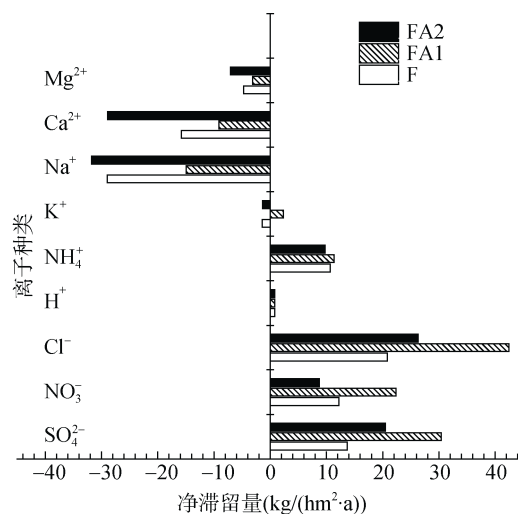


图 3 基于降水和径流的流域元素输入与输出平衡
Fig. 3 Input-output budgets for major elements of studied watersheds based on wet precipitation and stream export

3.5 流域元素输入输出平衡对土壤酸化的影响

引起土壤酸化的质子(H^+)不仅来源于酸雨直接输入的 H^+ , 同时生态系统内氮素转化也会产生大量的 H^+ ^[31, 40-41]。因此, 监测期间流域内酸沉降直接输入的 H^+ 和氮素转化间接产生的 H^+ 是土壤中致酸 H^+ 的两个重要来源。Van Breemen 等^[31]与 De Vries 和 Breeuwsma^[40]根据氮素在流域内的迁移和转化过程, 提出了利用流域氮素收支平衡计算由氮素转化产生

表 3 监测期间 3 个小流域径流水中离子输出量(kg/hm²)
Table 3 Major ions outputs in stream water for studied watersheds during observed years

离子	春季			夏季		
	凤形庄 (F)	上滩 (FA1)	西龙 (FA2)	凤形庄 (F)	上滩 (FA1)	西龙 (FA2)
K ⁺	1.24 (0.09)	0.64 (0.49)	1.42 (0.26)	2.93 (0.68)	0.91 (0.27)	2.79 (1.06)
Na ⁺	8.56 (1.19)	6.06 (4.87)	9.50 (1.17)	16.65 (1.79)	8.91 (3.57)	17.32 (3.87)
Ca ²⁺	8.99 (0.93)	7.33 (4.69)	13.22 (1.23)	16.22 (3.13)	10.13 (3.48)	20.44 (2.89)
Mg ²⁺	1.51 (0.21)	1.13 (0.72)	2.11 (0.10)	2.82 (0.38)	1.65 (0.68)	3.67 (0.98)
H ⁺	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)
NH ₄ ⁺	0.40 (0.28)	0.26 (0.14)	0.62 (0.15)	0.69 (0.36)	0.31 (0.08)	0.97 (0.23)
NO ₃ ⁻	6.60 (1.36)	2.99 (2.48)	9.49 (0.43)	9.11 (1.49)	3.96 (1.57)	11.45 (7.01)
SO ₄ ²⁻	13.08 (4.01)	8.86 (4.53)	10.55 (2.52)	18.29 (4.04)	10.03 (3.42)	16.00 (7.62)
Cl ⁻	6.42 (1.77)	3.31 (1.37)	7.05 (1.57)	17.38 (9.46)	8.13 (5.94)	15.32 (10.31)
总计	59.85 (8.30)	37.48 (23.69)	63.79 (9.86)	110.32 (8.85)	60.49 (15.84)	111.44 (9.51)

离子	秋季			冬季		
	凤形庄 (F)	上滩 (FA1)	西龙 (FA2)	凤形庄 (F)	上滩 (FA1)	西龙 (FA2)
K ⁺	1.15 (0.42)	0.25 (0.25)	1.17 (0.22)	0.57 (0.31)	0.56 (0.43)	0.57 (0.12)
Na ⁺	6.34 (3.24)	1.87 (1.80)	7.17 (1.20)	3.93 (2.50)	4.62 (3.56)	4.58 (0.93)
Ca ²⁺	5.30 (2.59)	1.60 (1.14)	6.70 (2.01)	4.74 (3.62)	8.32 (8.04)	7.57 (3.20)
Mg ²⁺	1.03 (0.51)	0.35 (0.34)	1.47 (0.23)	0.90 (0.75)	1.57 (1.57)	1.36 (0.63)
H ⁺	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)
NH ₄ ⁺	0.16 (0.09)	0.03 (0.02)	0.26 (0.16)	0.11 (0.02)	0.09 (0.03)	0.17 (0.03)
NO ₃ ⁻	3.44 (0.59)	0.67 (0.72)	3.86 (1.41)	2.77 (1.13)	3.44 (1.13)	1.75 (0.67)
SO ₄ ²⁻	7.94 (0.44)	3.68 (3.78)	8.99 (6.05)	3.16 (1.11)	3.72 (1.75)	3.99 (0.15)
Cl ⁻	6.77 (1.33)	1.17 (0.87)	4.68 (2.00)	3.43 (2.90)	2.73 (2.90)	2.58 (1.13)
总计	41.75 (18.00)	23.63 (5.17)	41.14 (7.69)	25.18 (16.01)	31.60 (12.54)	27.02 (6.71)

注：各季度径流水中离子输出量为 3 年相应季度离子输出量的平均值，括号中为标准差。

H⁺ 的计算方法(表 4)。Yang 等^[42]指出进入土壤中的 H⁺ 一部分参与土壤矿物风化,另一部分参与阳离子交换反应,前者消耗 H⁺ 不会引起土壤酸化,而后者促进盐基离子的径流输出是导致土壤酸化的主要原因。因此,土壤酸化速率为流域内 H⁺ 产生速率与矿物风化消耗 H⁺ 速率之差(表 4)。从表 4 可以看出,3 个流域(F、FA1 和 FA2)内酸雨直接输入的 H⁺ 818 mol/(hm²·a),而流域内氮素转化产生的 H⁺ 分别为 396, 389 和 401 mol/(hm²·a),占 H⁺ 输入总量的

32%~33%。过去的研究表明,无论是酸雨直接输入的 H⁺,还是流域内氮素转化产生的 H⁺,进入土壤后会置换土壤胶体所吸附的交换性盐基阳离子,这一方面会加速盐基离子的淋失^[43],另一方面会导致土壤缓冲能力下降和养分流失^[44],这些过程反之又会加速土壤的酸化进程^[45-46]。3 个流域(F、FA1 和 FA2)的土壤酸化速率分别为 996, 1 069 和 1 035 mol/(hm²·a),表明即使不考虑农业施肥的情况下农林复合流域(FA1 和 FA2)的土壤酸化速率仍高于森林流域(F)。

表 4 监测期间 3 个小流域的土壤酸化速率(mol/(hm²·a))
Table 4 Soil acidification rates of studied watersheds during observed years

H ⁺ 源	计算方法	凤形庄(F)	上滩(FA1)	西龙(FA2)
酸雨直接输入 H ⁺	H ⁺ 酸雨输入 - H ⁺ 径流输出	818	818	818
氮素转化间接产生的 H ⁺	(NH ₄ ⁺ 酸雨输入 - NH ₄ ⁺ 径流输出) - (NO ₃ ⁻ 酸雨输入 - NO ₃ ⁻ 径流输出)	396	389	401
矿物风化消耗的 H ⁺	0.5 (Si 径流输出 - Si 酸雨输入)	218	138	184
土壤酸化速率	[(H ⁺ 酸雨输入 - H ⁺ 径流输出) + (NH ₄ ⁺ 酸雨输入 - NH ₄ ⁺ 径流输出) - (NO ₃ ⁻ 酸雨输入 - NO ₃ ⁻ 径流输出)] - 0.5 (S 径流输出 - Si 酸雨输入)	996	1 069	1 035

注：计算土壤酸化速率时假定流域处于稳定状态，不考虑生物的影响，并且农业流域未考虑元素人为输入的影响；系数 0.5 的依据为流域内花岗岩主要矿物风化方程式，每消耗 1 mol H⁺ 产生 2 mol 可溶性 Si^[41]：NaAlSi₃O₈ + H⁺ + 9/2H₂O → Na⁺ + 2H₄SiO₄ + 1/2 Al₂Si₂O₅(OH)₄。

4 结论

监测流域的雨水离子输入总量为 $181.74 \text{ kg}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$, 夏季输入量约占全年输入量的 45% , Ca^{2+} 、 Na^{+} 和 NH_4^{+} 约占阳离子输入总量的 80% , SO_4^{2-} 和 NO_3^{-} 约占阴离子输入总量的 74%。3 个流域(F, FA1 和 FA2)径流水中离子输出总量分别为 236.81 , 153.17 和 $243.36 \text{ kg}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$, 夏季输出量约占全年输出量的 39%~47% , Ca^{2+} 和 Na^{+} 约占阳离子输出总量的 81%~86% , SO_4^{2-} 和 NO_3^{-} 约占阴离子输出总量的 65%~70%。基于降水和径流水的元素收支平衡表明 3 个流域(F, FA1 和 FA2)中 SO_4^{2-} 、 NO_3^{-} 、 Cl^{-} 、 H^{+} 和 NH_4^{+} 均表现为净输入, 其中 SO_4^{2-} 的净滞留量最高, 分别为 13.7 , 30.43 和 $20.49 \text{ kg}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$; 而 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Na^{+} 均表现为净输出, 其中 Na^{+} 的净输出量最高, 分别为 28.99 , 14.96 和 $31.76 \text{ kg}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$ 。3 个流域(F, FA1 和 FA2)内酸雨直接输入的 H^{+} 分别为 $818 \text{ mol}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$, 而流域内氮素转化产生的 H^{+} 分别为 396 , 389 和 $401 \text{ mol}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$, 占 H^{+} 输入总量的 32%~33%。3 个流域(F, FA1 和 FA2)的土壤酸化速率分别为 996 , 1069 和 $1035 \text{ mol}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$, 表明即使不考虑农业施肥的情况下农林复合流域(FA1 和 FA2)的土壤酸化速率仍高于森林流域(F)。

参考文献:

- [1] Chen X Y, Mulder J. Atmospheric deposition of nitrogen at five subtropical forested sites in South China[J]. Science of the Total Environment, 2007, 378: 317-329
- [2] Cui J, Zhou J, Peng Y, et al. Atmospheric wet deposition of nitrogen and sulfur to a typical red soil agroecosystem in Southeast China during the ten-year monsoon seasons (2003-2012) [J]. Atmospheric Environment, 2014, 82: 121-129
- [3] He C E, Liu X J, Fangmeier A, et al. Quantifying the total airborne nitrogen-input into agroecosystems in the North China Plain[J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2007, 121: 395-400
- [4] Frey S D, Ollinger S, Nadelhoffer K, et al. Chronic nitrogen additions suppress decomposition and sequester soil carbon in temperate forests [J]. Biogeochemistry, 2014, 121: 305-316
- [5] Zhang X, Jiang H, Jin J, et al. Analysis of acid rain patterns in northeastern China using a decision tree method[J]. Atmospheric Environment, 2012, 46: 590-596
- [6] Lu X, Fung J C H, Wu D. Modeling wet deposition of acid substances over the PRD region in China[J]. Atmospheric Environment, 2015, 122: 819-828
- [7] Dise N B, Wright R F. Nitrogen leaching from European forests in relation to nitrogen deposition[J]. Forest Ecology and Management, 1995, 71: 153-161
- [8] Fang Y T, Gundersen P, Mo J M, et al. Nitrogen leaching in response to increased nitrogen inputs in subtropical monsoon forests in southern China [J]. Forest Ecology and Management, 2009, 257: 332-342
- [9] Johnson A H, Siccama T G. Acid deposition and forest decline[J]. Environmental Science & Technology, 1983, 17: 294A-305A
- [10] Aber J, McDowell W, Nadelhoffer K, et al. Nitrogen saturation in temperate forest ecosystems[J]. BioScience, 1998, 48: 921-934
- [11] Aber J D, Magill A H. Chronic nitrogen additions at the Harvard Forest (USA): The first 15 years of a nitrogen saturation experiment [J]. Forest Ecology and Management, 2004, 196: 1-5
- [12] Lieb A M, Darrouzet-Nardi A, Bowman W D. Nitrogen deposition decreases acid buffering capacity of alpine soils in the southern Rocky Mountains[J]. Geoderma, 2011, 164: 220-224
- [13] Stevens C J, Dise N B, Gowing D J. Regional trends in soil acidification and exchangeable metal concentrations in relation to acid deposition rates [J]. Environmental Pollution, 2009, 157: 313-319
- [14] Reuss J O, Johnson D W. Acid deposition and the acidification of soils and waters[M]. Springer Science & Business Media, 2012, 28-36
- [15] Wen X, Duan C, Zhang D. Effect of simulated acid rain on soil acidification and rare earth elements leaching loss in soils of rare earth mining area in southern Jiangxi Province of China[J]. Environmental Earth Sciences, 2013, 69: 843-853
- [16] 杨金玲, 张甘霖, 黄来明. 典型亚热带花岗岩地区森林流域岩石风化和土壤形成速率研究[J]. 土壤学报, 2013, 50(2): 253-259
- [17] 黄来明, 杨金玲, 张甘霖. 我国亚热带丘陵地区流域氮素的平衡与源汇特征[J]. 环境科学, 2010, 31: 2981-2987
- [18] Huang L, Yang J, Zhang G. Nitrogen sink in a small forested watershed of subtropical China[J]. Journal of Environmental Sciences, 2011, 23: 468-475
- [19] 顾也萍, 刘付程. 皖南紫红色砂岩石上发育土壤的系统分类研究[J]. 土壤学报, 2007, 44: 776-783
- [20] Likens G E, Bormann F H. Biogeochemistry of a forested ecosystem[M]. 2 ed. New York: Springer-Verlag, 1995:1-4
- [21] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法(第四版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 258-284
- [22] 詹道江, 叶守泽. 工程水文学(第三版) [M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2000: 7-43
- [23] Liu L, Zhang X, Lu X. The composition, seasonal variation, and potential sources of the atmospheric wet sulfur (S) and nitrogen (N) deposition in the southwest of China[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 23: 1-13
- [24] Li S Q, Zhang G L, Yang J L, et al. Multi-source characteristics of atmospheric deposition in Nanjing, China, as controlled by East Asia monsoons and urban activities[J]. Pedosphere, 2016, 26: 374-385

- [25] Wu S X. The inheritance and development process of Chinese Xuan paper industry[J]. *China Pulp and Paper Industry*, 2008, 23: 62–67
- [26] Huang L, Zhang G, Yang J. Weathering and soil formation rates based on geochemical mass balances in a small forested watershed under acid precipitation in subtropical China[J]. *Catena*, 2013, 105: 11–20
- [27] Huang L M, Zhang X H, Shao M A, et al. Pedogenesis significantly decreases the stability of water-dispersible soil colloids in a humid tropical region[J]. *Geoderma*, 2016, 274: 45–53
- [28] Presscott C E. The influence of the forest canopy on nutrients cycling [J]. *Tree Physiology*, 2002, 22: 1193–1200
- [29] Zhang G, Zeng G M, Jiang Y M, et al. Seasonal ionic exchange in two-layer canopies and total deposition in a subtropical evergreen mixed forest in Central-south China [J]. *Annals of Forest Science*, 2006, 63: 887–896
- [30] Likens G E, Bormann F H, Johnson N M. Nitrification: Importance to nutrient losses from a cutover forest ecosystem[J]. *Science*, 1969, 163: 1205–1206
- [31] Van Breemen N, Driscoll C T, Mulder J. Acidic deposition and internal proton sources in acidification of soils and waters[J]. *Nature*, 1984, 307: 599–604.
- [32] Li S, Xu Z, Wang H, et al. Geochemistry of the upper Han River basin, China 3. Anthropogenic inputs and chemical weathering to the dissolved load[J]. *Chemical Geology*, 2009, 264: 89–95
- [33] Chetelat B, Liu C Q, Zhao Z Q, et al. Geochemistry of the dissolved load of the Changjiang Basin rivers: anthropogenic impacts and chemical weathering[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72: 4254–4277
- [34] Rekolainen S. Phosphorus and nitrogen load from forest and agricultural areas in Finland [J]. *Aqua Fennica*, 1989, 19: 95–107
- [35] Pace T. Rates of weathering and erosion derived from mass balance in small drainage basins[M]//Colman S M, Dethier D P. *Rates of Chemical Weathering of Rocks and Minerals*. Academic Press, New York, NY, 1986, 531–550
- [36] Vitousek P M, Matson P A. Mechanisms of nitrogen retention in forest ecosystems: a field experiment[J]. *Science*, 1984, 225: 51–52
- [37] Goodale C L, Lajtha K, Nadelhoffer K J, et al. Forest nitrogen sinks in large eastern US watersheds: estimates from forest inventory and an ecosystem model[J]. *Biogeochemistry*, 2002, 57/58: 239–266
- [38] Van Breemen N, Boyer E W, Goodale C L, et al. Where did all the nitrogen go? Fate of nitrogen inputs to large watersheds in the northeastern USA [J]. *Biogeochemistry*, 2002, 57/58: 267–293
- [39] Svensson T, Lovett G M, Likens G E. Is chloride a conservative ion in forest ecosystems? [J]. *Biogeochemistry*, 2012, 107: 125–134
- [40] De Vries W, Breeuwsma A. The relation between soil acidification and element cycling[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1987, 35: 293–310.
- [41] 徐仁扣. 土壤酸化及其调控研究进展[J]. *土壤*, 2015, 47(2): 238–244
- [42] Yang J L, Zhang G L, Huang L M, et al. Estimating soil acidification rate at watershed scale based on the stoichiometric relations between silicon and base cations[J]. *Chemical Geology*, 2013, 337: 30–37
- [43] Huang L M, Yang J L, Thompson A, et al. Proton production from nitrogen transformation drives stream export of base cations in acid-sensitive forested watersheds[J]. *Ecological Indicators*, 2015, 48: 348–357
- [44] Zhu Q, De Vries W, Liu X, et al. The contribution of atmospheric deposition and forest harvesting to forest soil acidification in China since 1980 [J]. *Atmospheric Environment*, 2016. doi:10.1016/j.atmosenv.2016.04.023
- [45] Bowman W D, Cleveland C C, Halada L, et al. Negative impact of nitrogen deposition on soil buffering capacity[J]. *Nature Geoscience*, 2008, 1: 767–770
- [46] 汪吉东, 许仙菊, 宁运旺, 等. 土壤加速酸化的主要农业驱动因素研究进展[J]. *土壤*, 2015, 47(4): 627–633

Element Budgets and Their Impacts on Soil Acidification in Granitic Watersheds Under Different Land Uses in Subtropical China

HUANG Laiming^{1,2,3}, SHAO Ming'an^{1,3}, JIA Xiaoxu^{1,3*}, YANG Jinling^{2,3}, ZHANG Ganlin^{2,3*}

(1 Key Laboratory of Ecosystem Network Observation and Modeling, Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; 2 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 3 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The regional element budgets are primarily important to understand the function of ecosystems and to establish the corresponding management practices. This study takes three adjacent small watersheds (F: 100% forest, FA1: 82% forest + 18% farmland and FA2: 76% forest + 24% farmland) with different land uses as the monitoring areas, which are located in the granitic region of subtropical China. Element inputs in rain water and outputs in stream water were detected and quantified from March of 2007 to February of 2010. The characteristics of element budgets at watershed scale and their effects on soil acidification were discussed. The results showed that the total ion input in the rain water was 181.74 kg/(hm²·a), with the summer input accounting for 45%. Ca²⁺, Na⁺ and NH₄⁺ contributed 80% to the total cation input, while SO₄²⁻ and NO₃⁻ contributed 74% to the total anion input, respectively. The total ion outputs in stream water of the three watersheds (F, FA1 and FA2) were respectively 236.81, 153.17 and 243.36 kg/(hm²·a), with summer output accounting for 39%-47%. Ca²⁺ and Na⁺ contributed 81%-86%, to the total cation output, while SO₄²⁻ and NO₃⁻ contributed 65%-70% to the total anion output. The element budgets of the three watersheds (F, FA1 and FA2) based on precipitation input and stream output demonstrated that there was a net sink of SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, H⁺ and NH₄⁺, while a net source of Ca²⁺, Mg²⁺ and Na⁺. SO₄²⁻ showed the highest net retention, while Na⁺ showed the highest net export. The net retention of SO₄²⁻ in the three watersheds (F, FA1 and FA2) were 13.7, 30.43 and 20.49 kg/(hm²·a), respectively, while the net exports of Na⁺ in the three watersheds (F, FA1 and FA2) were 28.99, 14.96 and 31.76 kg/(hm²·a), respectively. H⁺ input directly from acid rain was 818 mol/(hm²·a), while H⁺ production from nitrogen transformation in the three watersheds were 396, 389 and 401 mol/(hm²·a), accounting for 32%-33% of the total H⁺ input, respectively. Soil acidification rates in the three watersheds (F, FA1 and FA2) were 996, 1 069 and 1 035 mol/(hm²·a), respectively, showing that the rates of soil acidification in watersheds (FA1 and FA2) with agricultural activities were higher than that of forest watershed (F), even though the element inputs from agricultural fertilization was not taken into account.

Key words: Watershed; Acid deposition; Input-output budget; Seasonal variation; Soil acidification rate