

DOI: 10.5846/stxb202012103156

廖佩琳,高全洲,杨茜茜,李琦,孙渝雯.酸沉降背景下鼎湖山林区径流的水化学组成特征.生态学报,2022,42(6):2368-2381.

Liao P L, Gao Q Z, Yang Q Q, Li Q, Sun Y W. Hydrochemical compositions characteristics of runoff in Dinghushan forest region under the background of acid deposition. Acta Ecologica Sinica, 2022, 42(6): 2368-2381.

酸沉降背景下鼎湖山林区径流的水化学组成特征

廖佩琳¹, 高全洲^{1, 2, 3, *}, 杨茜茜¹, 李琦¹, 孙渝雯¹

1 中山大学地理科学与规划学院/广东省城市化与地理环境空间模拟重点实验室, 广州 510275

2 南方海洋科学与工程广东省实验室(珠海), 珠海 519080

3 广东省地质过程与矿产资源探查重点实验室, 广州 510275

摘要:为了解酸沉降背景下湿热流域源区不同径流的水化学组成特征,选取鼎湖山林区溪流水、土壤水、地下水作为研究对象,在 2019—2020 年以季节为周期对水化学组成进行了观测分析。结果表明:鼎湖山林区溪流水、土壤水和地下水 pH 值和酸中和容量较低,分别介于 3.45—6.77 和 -545.51—302.09 $\mu\text{mol H}^+/\text{L}$ 之间,水体均呈弱酸性。林区土壤、植被和扬尘颗粒缓冲酸沉降物质的能力较低,对减缓水体酸化的作用较小。不同径流水体化学组成含量存在差异。土壤水 K^+ 、 Ca^{2+} 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 浓度显著高于地下水和溪流水,地下水和溪流水之间除 NO_3^- 浓度存在显著性差异外,其余 3 个指标浓度没有显著性差异;地下水 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 DSI 浓度显著高于土壤水和溪流水,土壤水和溪流水之间除 Cl^- 浓度没有显著性差异外,其余 3 个指标浓度存在显著性差异;这与土壤硝化、吸附、矿物化学风化等作用有关。溪流水水化学组成类型为 $\text{NO}_3^- \cdot \text{SO}_4^{2-} \cdot \text{Ca}^{2+} \cdot \text{Mg}^{2+}$ 型,土壤水和地下水水化学组成类型为 $\text{NO}_3^- \cdot \text{Ca}^{2+} \cdot \text{Mg}^{2+}$ 型。溪流水阳离子主要来源于硅酸盐矿物化学风化和大气沉降,二者的贡献分别为 85.76% 和 14.24%。溪流水 SO_4^{2-} 含量与雨水相差不大, NO_3^- 含量远高于雨水,说明林区森林生态系统淋出了较多的硝态氮。研究成果可以为酸沉降对流域源区径流水化学组成的影响研究提供基础资料,同时为鼎湖山林区的管理提供参考依据。

关键词: 酸沉降;水化学;化学风化;水体酸化;鼎湖山林区

Hydrochemical compositions characteristics of runoff in Dinghushan forest region under the background of acid deposition

LIAO Peilin¹, GAO Quanzhou^{1, 2, 3, *}, YANG Qianqian¹, LI Qi¹, SUN Yuwen¹

1 School of Geography and Planning, Sun Yat-sen University/Guangdong Key Laboratory for Urbanization and Geo-simulation, Guangzhou 510275, China

2 Southern Marine Science and Engineering Guangdong Laboratory (Zhuhai), Zhuhai 519080, China

3 Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Resource & Geological Processes, Guangzhou 510275, China

Abstract: In order to understand hydrochemical compositions characteristics of different runoffs in the source region of humid subtropical basin under the background of acid deposition, hydrochemical compositions of the stream water, soil water and groundwater were analyzed in the Dinghushan forest region on a seasonal basis from 2019 to 2020. The results showed that the pH value and acid neutralization capacity (ANC) of stream water, soil water and groundwater in Dinghushan forest region were low, which were between 3.45—6.77 and -545.51—302.09 $\mu\text{mol H}^+/\text{L}$, respectively. The stream water, soil water and groundwater were all weakly acidic. Under the influence of long-term acid deposition and natural acidification process, soil, vegetation and dust particles in the Dinghushan forest region had low buffering capacity of acid deposition, and had little effect on slowing down water acidification. The concentrations of chemical components in different water bodies were different, which were related to soil nitrification, soil adsorption, mineral chemical weathering,

基金项目:国家自然科学基金项目(41871014)

收稿日期:2020-12-10; 网络出版日期:2021-11-26

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: eesgqz@mail.sysu.edu.cn

etc. There were little difference in the ratios of cation molar concentrations between stream water and groundwater. The cation of soil water was mainly Ca^{2+} , and the molar concentrations of $\text{K}^+ + \text{Na}^+$ and Mg^{2+} were relatively low. $\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ predominated in the molar concentration ratios of anions and DSi in the three kinds of water bodies, the molar concentration ratios of DSi and Cl^- were relatively small. The concentrations of K^+ , Ca^{2+} , NO_3^- and SO_4^{2-} in soil water were significantly higher than those in groundwater and stream water. Except for NO_3^- concentration, there were no significant differences in K^+ , Ca^{2+} and SO_4^{2-} concentrations between groundwater and stream water. The concentrations of Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- and DSi in groundwater were significantly higher than those in soil water and stream water. There was no significant difference in Cl^- concentration between soil water and stream water, but there were significant differences in Na^+ , Mg^{2+} and DSi concentrations. The hydrochemical compositions type of stream water was $\text{NO}_3^- \cdot \text{SO}_4^{2-} - \text{Ca}^{2+} \cdot \text{Mg}^{2+}$, and the hydrochemical compositions types of soil water and groundwater were $\text{NO}_3^- - \text{Ca}^{2+} \cdot \text{Mg}^{2+}$. The cationic of stream water were mainly from the chemical weathering of silicate minerals and atmospheric input, which contributed 85.76% and 14.24%, respectively. The content of SO_4^{2-} in stream water was not much higher from that of rainwater, but the content of NO_3^- in stream water was much higher than that of rainwater, indicating that more nitrate nitrogen was leached from forest ecosystem. This study can provide basic data for study of the influence of acid deposition on hydrochemistry compositions of water bodies in source region of basin, and also provide reference for the management of Dinghushan forest region.

Key Words: acid deposition; water chemistry; chemical weathering; water acidification; Dinghushan forest region

化石燃料燃烧、汽车尾气排放、农业化肥使用不断改变着大气的组成成分,大气中氮、硫物质增多,大气酸沉降出现的频率和强度增加^[1]。作为全球关注的严重生态环境问题,酸沉降容易使生态系统的结构和功能发生紊乱,如导致土壤盐基离子淋失,引起土壤酸化;铝和重金属离子可溶性浓度增加,毒害植物根系^[2-4]。酸沉降使得欧洲和北美大陆地表水体在 20 世纪 50 年代发生了不同程度的酸化,鱼类和其他水生生物大幅度减少^[5-6];2004—2005 年,长江口大气湿沉降中的 NH_4^+ 占水体总无机氮(TIN)来源的 70.9%^[7]。2010—2011 年,九寨沟降水的 TIN 年平均浓度已超过国家自然保护区地表水环境质量总氮(TN)标准^[8]。

流域源区是江河水系初级支流的源头,通常植被覆盖率高,受工农业活动直接影响小。径流是源区化学物质迁移的载体,径流水化学组成直接反映了源区物质生物地球化学循环的特点。 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 和 NO_3^- 是天然水体中常见的八大离子,在天然水体离子总量中占据较大比例,常被用来反映水体的化学组成特征^[9]。离子浓度和组成通常被用来分析水化学类型、物质来源、水化学控制因素、分布特征及演变规律等^[10-12]。我国 2010—2015 年典型陆地生态系统地下水和地表水中,阴离子以 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 为主,二者之和占阴离子质量浓度的 70%以上;阳离子以 Ca^{2+} 、 Na^+ 为主,二者之和占阳离子质量浓度的 60%以上; SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 是亚热带丘陵红壤地区地表水和地下水的主要阴阳离子^[10]。

关于酸沉降对大河、湖泊等大流域水环境状况的影响及小范围人工模拟酸沉降实验对径流水化学组成的影响已经有较多报道^[7, 13-14],但对区域长期酸沉降背景下,流域源区不同径流水化学组成特征的分析报道还较少^[15-16]。相比于大江大河,源区径流补给来源较少,缓冲酸沉降的能力较低,发生酸化的可能性更大^[16-17]。珠江三角洲地区人口多,工业产业密集,曾是严重的大气酸沉降地区,近几年实施 SO_2 和 NO_x 排放总量控制措施后,酸雨出现的频率和强度有所下降,在这样的酸沉降背景下源区径流水化学组成的分析报道较少^[18-19]。本文以鼎湖山林区的土壤水、地下水及溪流水作为研究对象,以季节作为采样频率,分析酸沉降背景下土壤水、地下水及溪流水的化学组成特征,并探讨水化学组成对酸沉降的响应,成果可以为酸沉降背景下源区水化学组成研究提供基础资料,同时为鼎湖山林区的管理提供参考依据。

1 研究区概况

鼎湖山林区位于广东省肇庆市鼎湖区(112°30'39"—112°33'41"E,23°09'21"—23°11'30"N)。气候类型为

南亚热带季风气候,肇庆市高要气象站 1980—2018 年多年平均气温为 23℃,多年平均降水量为 1650 mm,雨季(4—9 月)降水量占全年降水量的 78.91%。鼎湖山林区海拔在 14.1—1000.3 m 之间,地形为山地和丘陵,坡度较大;成土母岩由页岩、砂页岩、砂岩构成,局部地区分布有花岗岩;土壤类型为赤红壤、黄壤和山地灌丛草甸土^[20]。林区植被类型主要由常绿阔叶林(31.26%)、针阔混交林(48.16%)、马尾松林(1.89%)、山地常绿灌木草丛(15.51%)及人工植被(1.32%)组成,群落植物有锥栗(*Castanopsis chinensis*)、荷木(*Schima superba*)、黄果厚壳桂(*Cryptocarya concinna*)、鼎湖钓樟(*Lindera chinensis*)、马尾松(*Pinus massoniana*)、罗伞树(*Ardisia quinqueгона*)等^[20—21]。在林区内,发育了东沟和西沟两条溪流,集水面积分别为 6.13 km² 和 5.42 km²,溪流自西北流向东南,在林区出口处交汇^[22](图 1)。东沟流域被开发成旅游区,区域内有著名的佛教寺庙庆云寺、飞水潭、宝鼎园等景点,每年约有 60—80 万游客到该地旅游;西沟流域未进行旅游开发,仅科研和管理人员能够进入^[20]。

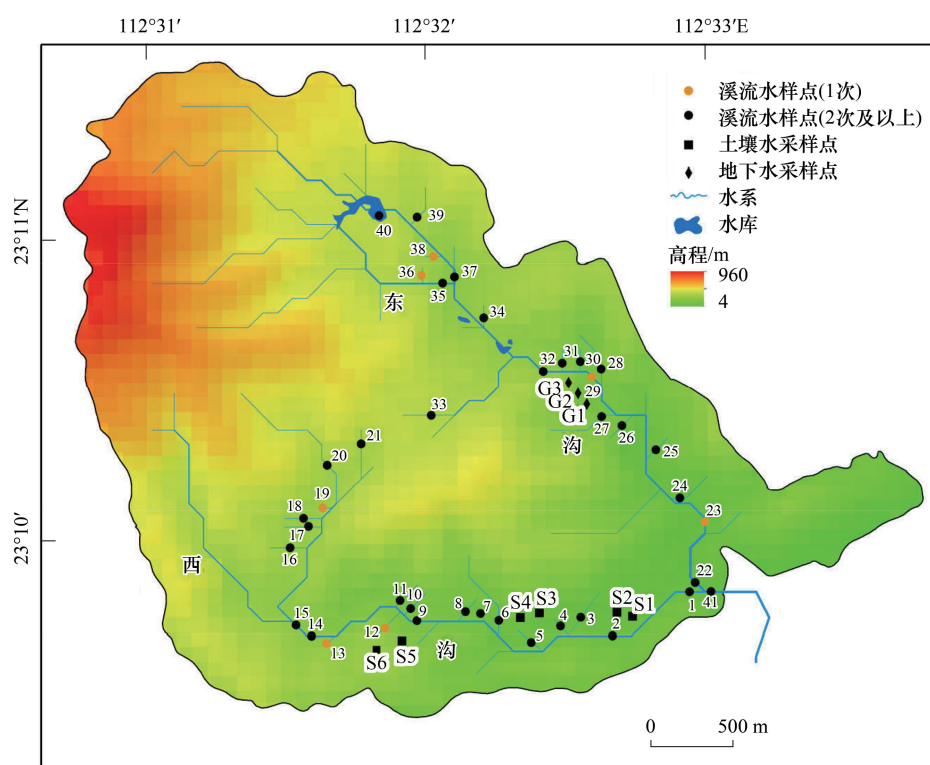


图 1 鼎湖山林区地理位置和采样点分布

Fig.1 Geographical location and sampling sites distribution in Dinghusan forest region

2 研究方法

2.1 样品采集

2019—2020 年每个季节(分别为 2019 年 3 月、7 月、10 月及 2020 年 1 月)在鼎湖山林区东西沟流域定点采集溪流干支流、土壤水和地下水样品 1 次,样品用经水样充分润洗过的 550 mL 聚乙烯瓶采集。土壤水采样选取了流域内典型植被群落(季风常绿阔叶林、针阔混交林)土壤进行样点布设,其中季风常绿阔叶林土壤布设 4 个样点、针阔混交林土壤布设 2 个样点,6 个样点均位于非旅游区的西沟流域。土壤水采集使用自制采集装置,装置由敞口直径约 25 cm、深约 6 cm 的上釉陶瓷盘、不锈钢丝网和尼龙网绑扎而成,2019 年 7 月安装在样地 10 cm 左右的表土层中,10 月份开始采集土壤水样品,冬季由于降水较少没有采集到样品。地下水类型为自由出露的泉水,目前仅在东沟流域发现。受流域降水量和下渗量的影响,每个季节采集的溪流水、土

壤水和地下水样品数量不同(表 1),采样点的位置分布如图 1 所示。样品全部采集后带回实验室在 4℃ 条件下冷藏,并尽快完成各种指标的测试。

表 1 每个季节采集样品数量

Table 1 The number of seasonally collected samples

季节 Season	采样数 Number of samples/个		
	溪流水(干流/支流) Stream water (main/tributary)	土壤水 Soil water	地下水 Groundwater
春季(2019 年 3 月)Spring(March 2019)	7(3/4)	—	1
夏季(2019 年 7 月)Summer(July 2019)	34(11/23)	—	3
秋季(2019 年 10 月)Autumn(October 2019)	35(11/24)	6	3
冬季(2020 年 1 月)Winter(January 2020)	29(11/18)	—	3

春季仅在东沟流域进行了水样采集,一代表没有采集到样品

2.2 样品测试

野外现场采用便携式多参数水质测试仪(6P 型,美国 Myron L 公司生产)测定溪流水、土壤水和地下水水温(T)、电导率(EC)、氧化还原电位(mV)和 pH 值,每次检测前,先用 pH 值为 4.01 ± 0.02 、 7.00 ± 0.02 、 10.01 ± 0.02 的缓冲溶液(美国 HACH 公司生产)进行仪器校准,各参数测量精度分别为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 、 $\pm 1 \mu\text{S}/\text{cm}$ 、 $\pm 1 \text{ mV}$ 、 ± 0.01 。

在实验室,溪流水、土壤水和地下水水样根据 EC 由小到大依次排序后,用孔径为 $0.45 \mu\text{m}$ 的混合纤维素酯滤膜过滤,过滤动力装置为负压型真空泵。滤液分成两份,一份用全谱直读等离子体原子发射光谱仪(Optima 8300,美国 PerkinElmer 公司生产)测试 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和溶解 Si(DSi) 的浓度,另一份用离子色谱仪(ICS-5000,美国 Dionex 公司生产)测试 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的浓度。

此外,溪流水和地下水水样采用美国哈希(HACH)公司生产的自动电位滴定仪(Titralab-TIM865)按格兰(Gran)滴定法进行碱度滴定,仪器滴定终点的 pH 值分别为 4.5、4.2、3.8 和 3.5,使用的目标盐酸浓度为 0.02 mol/L 。每个水样至少滴定 3 次,计算取用平均值。

2.3 数据处理与分析

酸中和容量(ANC)是衡量水体酸度状况与缓冲能力的常用指标^[16, 23],ANC 的计算公式为:

$$\text{ANC} = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{Cl}^- - \text{NO}_3^- \quad (1)$$

式中,ANC 与各离子浓度单位均为 $\mu\text{mol H}^+/\text{L}$ 。

在中性至碱性水环境中,水体碱度主要由 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 组成,其中又以 HCO_3^- 为主,所以在多数研究中常将滴定的碱度含量当作 HCO_3^- 含量^[24]。在酸性水体中,碳酸盐的主要存在形态为 H_2CO_3^* (溶解态 CO_2 和 H_2CO_3), H_2CO_3^* 不接受质子而不贡献碱度^[25],若直接将滴定的碱度含量当作 HCO_3^- 含量容易产生较大误差,因此本文不分析 HCO_3^- ,仅分析碱度。

大气沉降、矿物风化及蒸发浓缩作用对水体离子来源的影响可以用 Gibbs 图来指示^[26—28]。其中,大气沉降对径流阳离子的贡献可以通过 Cl^- 海盐校正公式和标准海水阳离子含量比值进行估算^[12, 29],计算公式如下:

$$(\text{Cl}^-)_{\text{ref}} = (P/R) \times (\text{Cl}^-)_{\text{rain}} \quad (2)$$

$$(\text{Cl}^-)_{\text{ref}} / (\text{Na}^+)_{\text{ref}} = 1.15 \quad (3)$$

$$(\text{K}^+)_{\text{ref}} / (\text{Na}^+)_{\text{ref}} = 0.023 \quad (4)$$

$$(\text{Ca}^{2+})_{\text{ref}} / (\text{Na}^+)_{\text{ref}} = 0.02 \quad (5)$$

$$(\text{Mg}^{2+})_{\text{ref}} / (\text{Na}^+)_{\text{ref}} = 0.11 \quad (6)$$

式中, $(\text{Cl}^-)_{\text{ref}}$ 为 Cl^- 海盐校正值 ($\mu\text{mol/L}$), P 为流域年降水量 (mm), R 为流域年径流深度 (mm), $(\text{Cl}^-)_{\text{rain}}$ 为大气降水的 Cl^- 浓度 ($\mu\text{mol/L}$), $(\text{Na}^+)_{\text{ref}}$ 、 $(\text{K}^+)_{\text{ref}}$ 、 $(\text{Ca}^{2+})_{\text{ref}}$ 、 $(\text{Mg}^{2+})_{\text{ref}}$ 分别为 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的海盐校正值 ($\mu\text{mol/L}$)。

水中总溶解固体 (TDS) 的计算公式如公式 (7) 所示。

$$\text{TDS} = \text{K}^+ + \text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^- \quad (7)$$

式中, TDS 与各离子浓度单位均为 mg/L 。研究区水体中 HCO_3^- 含量较低, 在计算时假设其含量为 0。

采用 SPSS 19.0 软件对数据进行 Pearson 相关性分析、差异显著性分析, 显著性检验方法为单因素方差法中的 Duncan 检验, 显著性水平设置为 0.05; 使用 Origin 软件绘制图件。研究区地理位置和采样点分布图采用 ArcGIS 10.3 软件绘制, 位置数据源自国家生态科学数据中心资源共享服务平台 (<http://www.cnern.org.cn/index.jsp>), 地形数据 (DEM 数据) 来源于 SRTM 90m DEM 数字高程数据库 (<http://srtm.csi.cgiar.org/>)。高要站气象数据来源于中国气象数据网 (<http://data.cma.cn/>), 肇庆市和珠江三角洲城市群 SO_2 、 NO_x 等大气污染指标数据分别来源于肇庆市生态环境局发布的环境状况公报 (<http://eeb.zhaoqin.g.gov.cn/>) 和广东省生态环境厅粤港澳珠三角区域空气监测网络监测结果报告 (<http://gdee.gd.gov.cn/kqjc/index.html>)。

3 结果与分析

3.1 径流水化学组成及类型

鼎湖山林区溪流水、土壤水和地下水水温介于 $16.47\text{—}26.90^\circ\text{C}$ 之间, EC 范围为 $23.04\text{—}269.93 \mu\text{S/cm}$, ORP 范围为 $135.00\text{—}441.67 \text{ mV}$, 水体处于氧化环境。欧洲和北美大陆的研究中常将水体 $\text{pH} < 6.0$, $\text{ANC} < 200 \mu\text{mol H}^+/\text{L}$ 作为水体可能出现酸化现象的阈值, pH 值和 ANC 越小, 水体缓冲能力越弱, 发生酸化的可能性则越大^[6]。鼎湖山林区溪流水 pH 值介于 $3.97\text{—}6.77$ 之间, ANC 值介于 $-301.01\text{—}302.09 \mu\text{mol H}^+/\text{L}$ 之间, $\text{pH} < 6.0$ 且 $\text{ANC} < 200 \mu\text{mol H}^+/\text{L}$ 的溪流水样达 84.76%。土壤水和地下水 pH 值分别为 $3.45\text{—}4.28$ 和 $4.37\text{—}4.94$, ANC 值分别为 $-545.51\text{—}2.41 \mu\text{mol H}^+/\text{L}$ 和 $-190.67\text{—}68.31 \mu\text{mol H}^+/\text{L}$, $\text{pH} < 6.0$ 且 $\text{ANC} < 200 \mu\text{mol H}^+/\text{L}$ 的土壤水和地下水水样均达 100% (表 2)。

溪流水、土壤水与地下水阴阳离子浓度如表 2 所示。水体 K^+ 浓度为 $0.92\text{—}91.28 \mu\text{mol/L}$, Na^+ 浓度为 $11.00\text{—}169.57 \mu\text{mol/L}$, Ca^{2+} 浓度为 $12.80\text{—}350.00 \mu\text{mol/L}$, Mg^{2+} 浓度为 $11.71\text{—}153.75 \mu\text{mol/L}$ 。溪流水和地下水 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度均为夏秋季节低于冬春季节。水体 SO_4^{2-} 浓度为 $6.77\text{—}131.25 \mu\text{mol/L}$, Cl^- 浓度为 $12.39\text{—}145.63 \mu\text{mol/L}$, NO_3^- 浓度为 $5.97\text{—}1017.74 \mu\text{mol/L}$ 。溪流水和地下水阴离子浓度的季节变化存在差异; Cl^- 浓度季节变化不明显; NO_3^- 浓度最高值出现在夏季, 春季、秋季次之, 冬季最低; 溪流水 SO_4^{2-} 浓度夏秋季节低于冬春季节, 地下水 SO_4^{2-} 浓度最高值出现在夏季, 其他季节变化较小。水体 DSi 浓度介于 $5.32\text{—}176.43 \mu\text{mol/L}$ 之间, 季节变化较小。林区溪流水和地下水采样总数共 115 个, 其中能够测出碱度含量的水样数仅为 24 个, 碱度介于 $0.44\text{—}185.76 \mu\text{mol H}^+/\text{L}$ 之间, 多数样点碱度含量低于 $100 \mu\text{mol H}^+/\text{L}$ 。

溪流水与地下水的阳离子摩尔浓度占比相差不大, $\text{K}^+ + \text{Na}^+$ 分别占 $36.07\%\text{—}42.55\%$ 、 $36.96\%\text{—}39.06\%$, Ca^{2+} 分别占 $30.78\%\text{—}39.75\%$ 、 $27.45\%\text{—}28.52\%$, Mg^{2+} 分别占 $24.18\%\text{—}27.95\%$ 、 $33.36\%\text{—}34.73\%$; 土壤水阳离子以 Ca^{2+} 为主, 摩尔浓度占比为 $40.79\%\text{—}71.42\%$, $\text{K}^+ + \text{Na}^+$ ($13.26\%\text{—}32.28\%$)、 Mg^{2+} ($15.06\%\text{—}26.95\%$) 占比较小 (图 2)。土壤水、地下水和溪流水阴离子与 DSi 摩尔浓度占比均以 $\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ 为主, 分别占 $84.72\%\text{—}95.89\%$ 、 $57.85\%\text{—}61.50\%$ 和 $45.79\%\text{—}56.12\%$; 地下水和溪流水 DSi 含量占比大于 Cl^- 含量, 土壤水反之。根据苏卡列夫分类法, 即按照水体中主要阴阳离子浓度大于 25% 毫克当量的离子组合来确定水化学组成类型的方法^[30], 鼎湖山林区溪流水水化学组成类型为 $\text{NO}_3^- \cdot \text{SO}_4^{2-} \cdot \text{Ca}^{2+} \cdot \text{Mg}^{2+}$ 型, 土壤水和地下水水化学组成类型为 $\text{NO}_3^- \cdot \text{Ca}^{2+} \cdot \text{Mg}^{2+}$ 型。

表 2 鼎湖山林区水体化学组成浓度

水体 Water	季节 Season	值 Value	T/ °C	pH	ORP/mV	EC/ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	DSi	ANC/ ($\mu\text{mol H}^+/\text{L}$)
溪流水 Stream water (N = 105)	春季 (N = 7)	最小值	17.8	4.24	278.00	38.98	3.18	48.70	50.00	31.21	52.68	145.81	22.60	88.93	-103.32
		最大值	20.0	6.74	352.75	74.52	24.56	121.74	232.75	87.50	98.59	291.94	70.83	146.07	265.03
		平均值	18.6	4.99	319.54	51.79	10.79	71.30	96.11	50.93	67.93	188.89	46.04	115.56	27.26
		标准偏差	0.7	0.86	23.45	11.64	8.04	25.98	64.78	18.68	16.59	50.78	17.14	22.14	119.42
	夏季 (N = 34)	最小值	22.9	3.97	183.17	39.09	1.41	28.61	12.80	11.71	41.41	123.87	11.04	71.43	-301.01
		最大值	26.9	6.61	376.00	79.92	23.31	122.17	222.25	77.92	103.10	301.61	73.02	176.43	203.19
		平均值	25.0	4.48	300.91	52.88	6.85	48.16	44.14	34.52	59.26	197.11	38.58	129.83	-121.20
		标准偏差	1.0	0.48	30.89	10.54	5.20	17.93	36.49	13.52	11.45	39.86	15.84	24.60	99.43
	秋季 (N = 35)	最小值	19.8	4.16	163.50	23.04	0.92	33.70	17.13	14.42	39.72	43.55	6.77	74.29	-185.78
		最大值	24.6	6.58	441.67	78.42	28.21	136.96	221.25	90.83	109.86	416.13	65.52	146.07	232.94
		平均值	22.1	4.85	287.10	45.26	5.29	60.93	60.41	42.92	60.66	153.37	34.43	116.51	-10.00
		标准偏差	0.9	0.73	53.77	11.61	5.82	23.33	49.81	16.89	16.32	69.78	16.53	20.31	98.12
地下水 Groundwater (N = 10)	冬季 (N = 29)	最小值	16.5	4.24	135.00	27.10	2.18	37.87	19.90	14.67	37.46	5.97	7.92	73.57	-182.96
		最大值	23.0	6.77	380.67	78.93	25.08	169.57	238.50	93.75	137.75	290.32	106.25	162.14	302.09
		平均值	18.6	5.22	265.96	43.25	7.10	66.23	70.15	50.78	60.05	123.11	44.01	126.10	44.03
		标准偏差	1.5	0.89	64.33	12.29	5.07	31.55	53.51	19.15	21.36	72.89	25.33	21.30	119.05
	春季 (N = 1)	最小值	20.7	4.52	338.50	80.47	7.69	139.57	103.50	126.25	143.10	406.45	23.96	146.07	9.29
		最大值	22.6	4.37	310.25	80.59	7.92	98.70	82.25	102.08	123.38	408.06	29.58	143.21	-190.67
		平均值	22.9	4.61	331.00	89.03	8.33	123.91	91.75	106.25	145.63	425.81	61.35	158.57	-95.91
		标准偏差	22.8	4.50	319.42	83.71	8.09	114.49	86.75	104.44	135.12	417.74	41.08	151.90	-130.04
	秋季 (N = 3)	最小值	0.2	0.12	10.58	4.62	0.21	13.77	4.77	2.14	11.18	8.98	17.61	7.88	52.65
		最大值	22.5	4.51	337.25	73.10	7.44	121.30	100.75	118.33	133.80	382.26	16.35	134.29	2.74
		平均值	22.7	4.64	351.00	83.68	7.64	130.43	107.00	134.58	136.34	401.61	36.88	142.50	30.31
		标准偏差	22.6	4.56	341.97	78.54	7.53	126.96	103.17	124.03	134.74	390.86	23.26	138.33	16.75
土壤水 Soil water (N = 6)	冬季 (N = 3)	最小值	0.2	0.07	7.82	5.30	0.10	4.94	3.36	9.15	1.39	9.86	11.79	4.11	13.79
		最大值	20.7	4.62	304.75	71.10	9.49	124.35	101.25	122.50	134.65	362.90	15.31	149.29	50.92
		平均值	21.6	4.94	334.33	84.24	9.97	133.04	117.50	147.08	137.75	379.03	38.96	156.43	68.31
		标准偏差	21.1	4.75	323.81	77.96	9.67	129.71	107.17	131.53	136.15	371.51	24.69	152.26	59.74
	夏季	最小值	0.5	0.17	16.53	6.59	0.27	4.69	8.98	13.53	1.55	8.12	12.56	3.72	8.69
		最大值	22.5	3.45	325.33	66.56	16.08	11.00	34.25	22.63	12.39	161.29	43.54	5.32	-545.51
		平均值	25.8	4.28	374.67	269.93	91.28	73.48	350.00	153.75	138.03	1017.74	131.25	62.86	2.41
		标准偏差	23.9	3.93	352.22	137.07	34.53	33.77	186.75	71.83	63.66	581.45	82.81	40.01	-225.29
			1.3	0.28	16.93	73.39	29.09	21.37	123.89	50.95	50.08	323.22	35.85	20.94	233.52

T: 水温 Water temperature; ORP: 氧化还原电位 Oxidation-reduction potential; EC: 电导率 Electrical conductivity; DSi: 溶解性硅 Dissolved silicon; ANC: 酸中和容量 Acid neutralization capacity

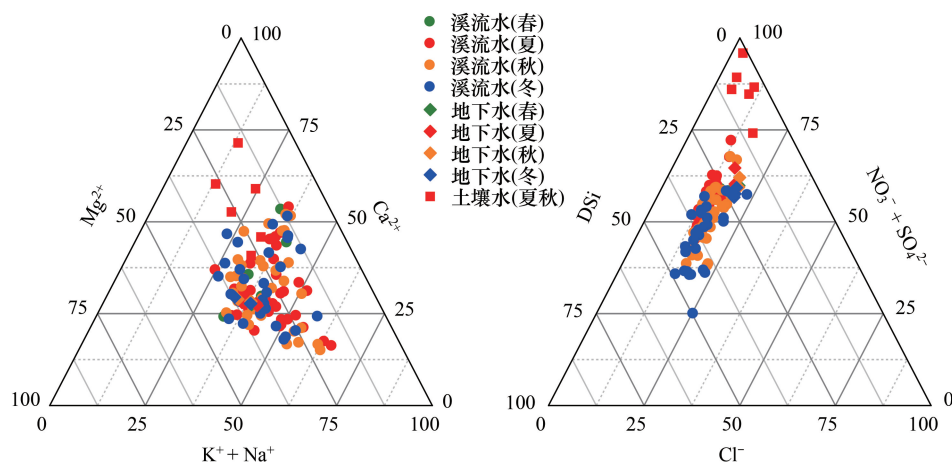


图2 鼎湖山林区水体阴阳离子、溶解性硅摩尔浓度占比

Fig.2 Molality concentration ratio of anion, cation and dissolved silicon (DSi) of water bodies in Dinghushan forest region

3.2 不同水体化学组成含量比较

鼎湖山林区大气降水的阳离子以 NH_4^+ 和 Na^+ 为主;阴离子以 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 为主^[31]。降水经过林冠层、凋落物层及土壤表层后, pH 值下降, 各离子组分浓度则迅速上升, 土壤水阴阳离子摩尔浓度分别达到大气降水的 8 倍和 13 倍(图 3)。各离子组分中以 Ca^{2+} 和 NO_3^- 浓度升高最大, Ca^{2+} 摩尔浓度占阳离子摩尔浓度比例由大气降水的 26.10% 增加到土壤水的 57.13%, NO_3^- 摩尔浓度占阴离子摩尔浓度比例由大气降水的 27.73% 增加到土壤水的 79.88%。从酸根离子来看, 溪流水与雨水的 SO_4^{2-} 含量相差不大, 溪流水 NO_3^- 含量远高于雨水, 说明大气降水进入森林生态系统后, 较多的硝态氮随径流流失。

土壤水、地下水、溪流水的 pH 值较低, 水体呈弱酸性, 土壤水 pH 值显著低于地下水和溪流水, 地下水和溪流水 pH 值没有显著性变化(图 3)。土壤水 K^+ 、 Ca^{2+} 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 浓度显著高于地下水和溪流水; 地下水和溪流水除 NO_3^- 浓度存在显著性差异外, 其余 3 个指标浓度之间没有显著性差异。地下水 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、DSi 浓度显著高于土壤水和溪流水; 土壤水和溪流水除 Cl^- 浓度没有显著性差异外, 其余 3 个指标之间存在显著性差异。

鼎湖山林区环境保护较好, 位于旅游区的东沟流域干流和支流的 EC(分别为 28.30—58.53 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 和 23.04—78.93 $\mu\text{S}/\text{cm}$) 与位于非旅游区的西沟(分别为 30.67—51.33 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 和 27.10—79.92 $\mu\text{S}/\text{cm}$) 相近, 两个流域的 EC 没有显著性差异($P>0.05$)。东、西沟干流水体 EC 沿流程呈波动上升趋势, 支流水体 EC 高于干流(图 4)。

3.3 各物源对径流阳离子的贡献

大气沉降、矿物风化及人类活动是径流阳离子的主要来源^[12, 32—33]。鼎湖山林区内无大规模工农业活动, 工农业活动产生的影响可忽略不计。采样点主要落在 Gibbs 图 TDS 浓度轴小于 100, $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 轴 0—0.8 的区域(图 5), 说明林区水体化学组成受矿物化学风化控制和大气沉降的影响。受蒸发和稀释过程的影响, 径流中离子的绝对含量通常无法准确反映流域内的化学风化强度^[34]。 Na^+ 在天然水体中的化学性质较稳定, 因此常用 Na^+ 校正的元素比值图来分析化学风化产出离子的岩石来源^[12]。鼎湖山林区径流经 Na^+ 校正的元素比值散点主要落在硅酸盐岩附近, 土壤水比值散点呈现出向碳酸盐岩方向靠近的趋势(图 5)。

在忽略人类工农业活动对鼎湖山林区水化学组成影响的情况下, 假设林区岩石组成为单一硅酸盐岩, 不存在蒸发盐岩与碳酸盐岩, 溪流水阳离子主要来源于大气沉降和硅酸盐矿物的化学风化, 根据公式 2 求得溪流水 $(\text{Cl}^-)_{\text{ref}} = 25.80 \mu\text{mol}/\text{L}$ 。大气校正后的 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的摩尔浓度分别减少了 13.23%—78.41%、1.83%—55.89%、2.63%—21.07%、0.19%—3.50%, 平均减少为 41.37%、11.91%、6.58%、1.02%, 夏秋季节减少浓度高于冬春季节, 符合东南季风控制下降水的季节变化规律。扣除大气沉降的贡献后, 鼎湖山林区源自硅

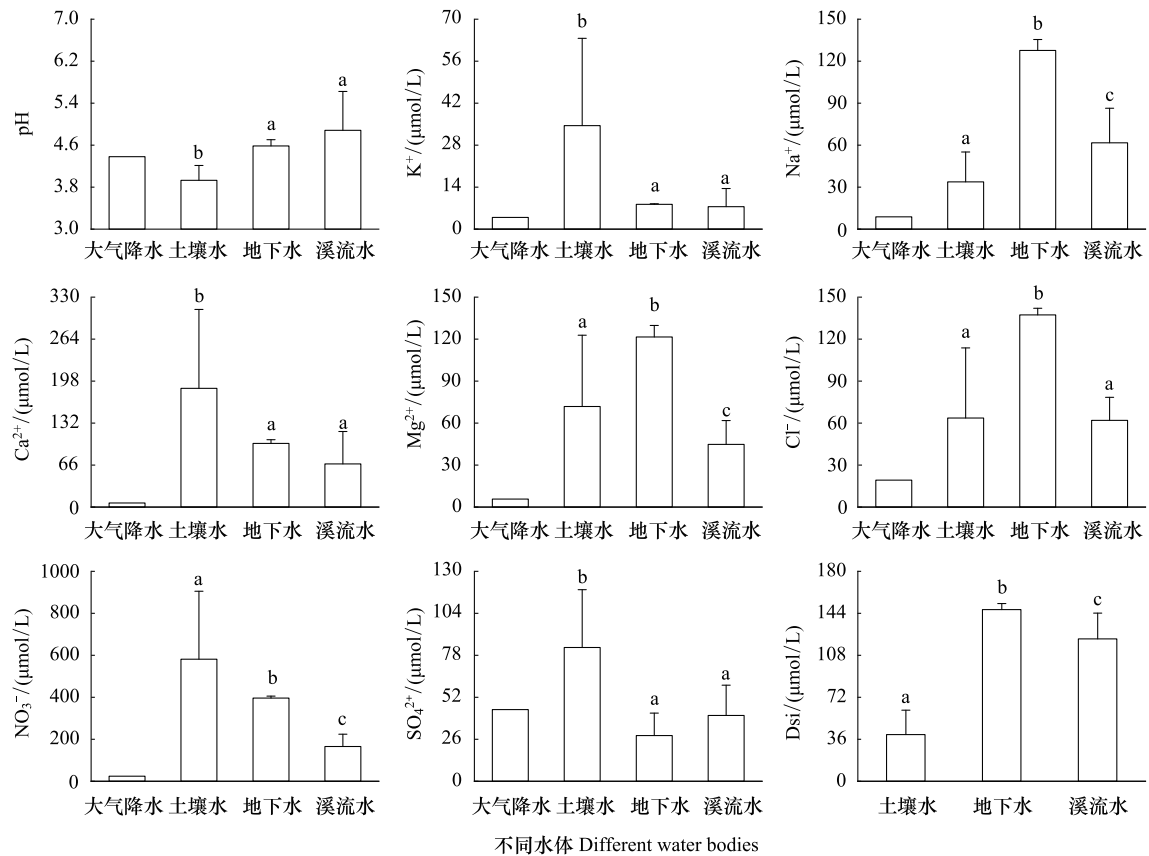


图3 鼎湖山林区不同水体离子浓度

Fig.3 Ion concentration of different water bodies in Dinghushan forest region

大气降水水化学组成数据引自文献^[31],数据无法做显著性分析,不同字母表示水体之间存在显著性差异 ($P < 0.05$)

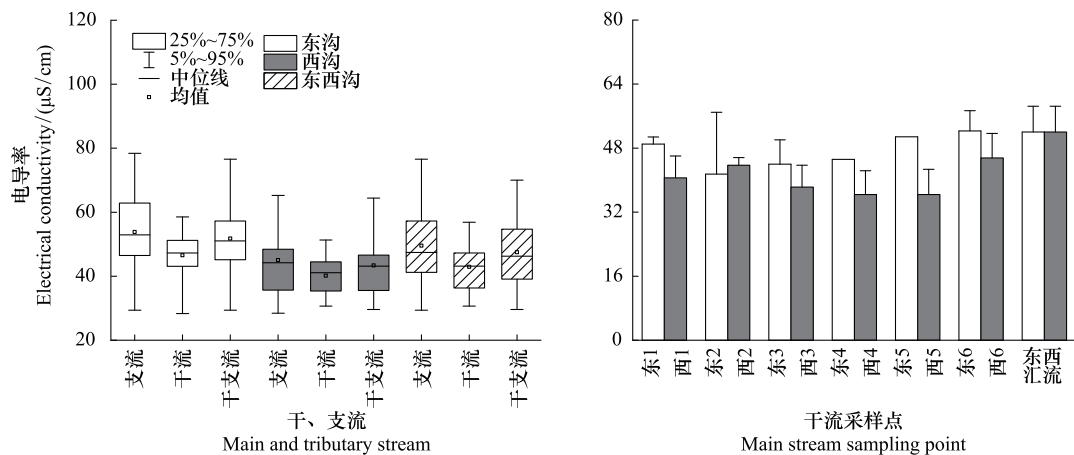


图4 鼎湖山林区溪流水 EC 干支流对比及沿流程变化

Fig.4 EC comparison of main and tributary stream and change of EC along the stream flow in Dinghushan forest region

东1—东6与西1—西6分别代表东西沟干流上游至下游采样点,东西汇流代表东西沟汇流后采样点,东4和东5样点只采集1次水样

酸盐矿物风化成因的 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 平均浓度分别为 $39.22 \mu\text{mol/L}$ 、 $6.99 \mu\text{mol/L}$ 、 $42.32 \mu\text{mol/L}$ 、 $67.25 \mu\text{mol/L}$ 。大气沉降和硅酸盐矿物风化对溪流水阳离子摩尔浓度的贡献分别为 14.24% 和 85.76% 。

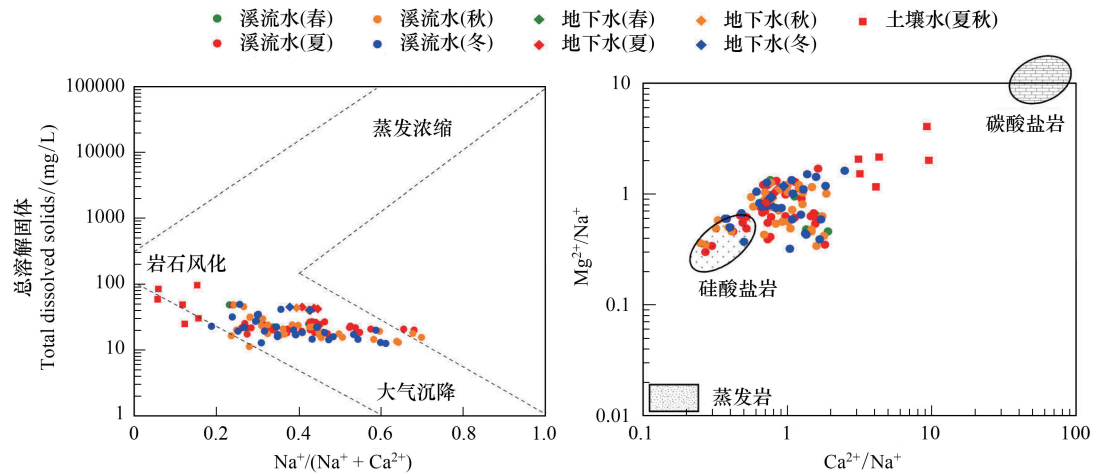


图5 鼎湖山林区水体离子浓度比值关系

Fig.5 Ion concentration ratio of water bodies in Dinghushan forest region

$\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 为质量浓度比; $\text{Mg}^{2+} / \text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+} / \text{Na}^+$ 为摩尔浓度比

4 讨论

4.1 水体酸化的影响因素

自然水体酸化作为严重的水环境问题,直接威胁着水生生态系统的结构和功能^[2]。鼎湖山林区溪流水、土壤水和地下水 $\text{pH} < 6.0$ 且 $\text{ANC} < 200 \mu\text{mol H}^+/\text{L}$ 的水样数量较多,水体发生酸化的可能性较大。溪流水酸化状况与 2000 年左右的状况相比,没有明显改善,水体 pH 值仍旧较低^[23, 35](图 6)。

大气酸沉降会导致水体酸根离子含量升高^[13, 37]。 SO_2 和 NO_x 的排放是产生酸沉降的主要原因^[16]。我国东北、西南地区的酸雨多为硫酸型,地表水中的酸根离子以 SO_4^{2-} 为主^[16, 36]。鼎湖山林区溪流水、地下水和土壤水的酸根离子均以 NO_3^- 为主,这与珠江三角洲城市群大气 NO_2 浓度高于 SO_2 浓度,肇庆市大气 NO_2 浓度高于 SO_2 浓度、 NO_x 排放量高于 SO_2 排放量相符(图 7)。

随着工农业与城市化的快速发展及政府对硫排放的控制,人为氮源对酸沉降的贡献逐渐增大^[38—39],尤其是氮沉降中的 NO_3^- 沉降^[40]。我国华南林区由氨态氮和硝态氮沉降引起的土壤酸化占沉降因素的 36%^[41],鼎湖山林区 1989—1990 年和 1998—1999 年的降水氮沉降通量已高于森林“氮饱和”临界值^[31]。鼎湖山林区自 2002 年建立氮沉降研究样地以来,长期施加 NH_4NO_3 、 NH_4Cl 等溶液来模拟氮沉降的实验也会增加森林生态系统的氮含量^[42—43]。

在大气酸沉降背景下,我国西南地区和东北地区的林区溪流水酸化的可能性较低^[16, 36](图 6),表明地表水酸化除了受酸沉降影响外,还受其他因素制约,存在区域差异。不同林型下的土壤对酸沉降的敏感性不同,酸沉降会降低热带和温带森林土壤 pH 值,寒温带森林土壤对酸沉降则没有明显响应^[44]。酸沉降对以针叶树种为主的森林土壤 pH 值影响较小,但能显著降低以非针叶树种为主的森林土壤 pH 值^[44]。热带地区的原始森林土壤对长期酸沉降的敏感性高于次生林和人工林土壤^[45]。鼎湖山林区林龄长达 60—400 a,原始森林覆

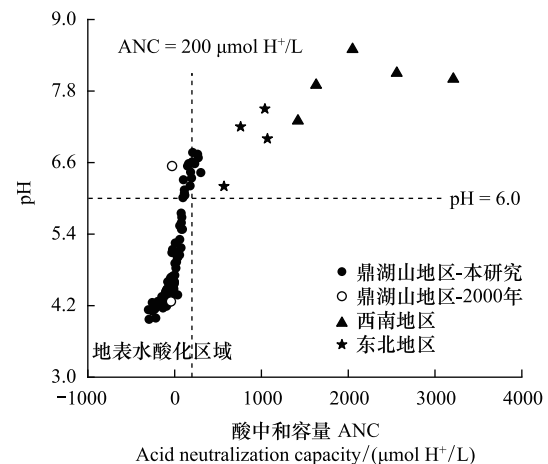


图6 不同区域水体酸中和容量与 pH 值比较

Fig.6 Comparison of acid neutralization capacity and pH value of water bodies in different regions

图中除本研究外的数据引自参考文献^[16, 23, 36]

盖率较高,植被类型主要由亚热带常绿阔叶林(31.26%)和针阔混交林(48.16%)构成,土壤对酸沉降较敏感。在土壤扬尘和土壤类型方面,北方地区的土壤扬尘颗粒及四川盆地的年轻紫色土缓冲酸性降雨的能力较强,有助于减缓水体酸化^[36, 46]。华南低山丘陵地区植被覆盖率通常较高,鼎湖山林区森林覆盖率达 78.8%^[20],风力难以有效扬尘。林区土壤以酸性赤红壤和黄壤为主,在长期高温多雨的气候影响下,土壤盐基物质强烈淋失,缓冲酸性降雨的能力较弱。

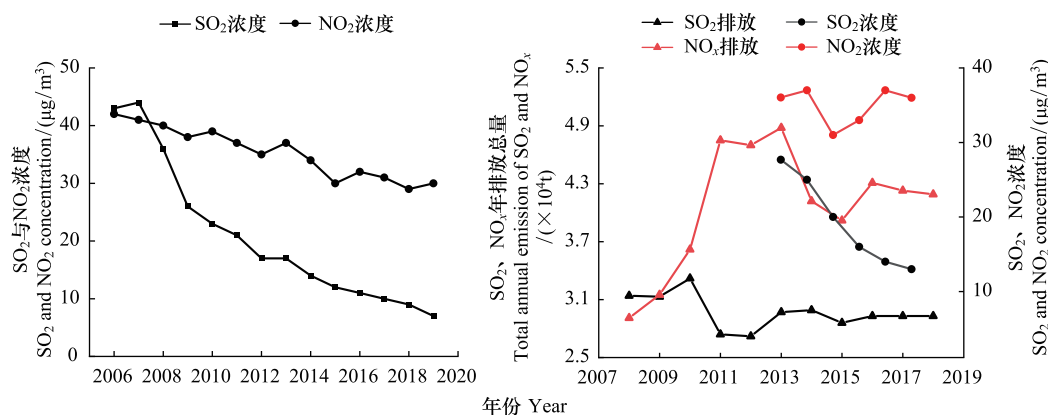


图7 2006—2019年珠江三角洲城市大气SO₂、NO₂年平均浓度与SO₂、NO_x年排放总量

Fig.7 The annual average concentration of SO₂ and NO₂ and the total annual emission of SO₂ and NO_x in the cities of the Pearl River Delta from 2006 to 2019

左图为2006—2019年珠江三角洲城市群大气SO₂、NO₂年平均浓度;右图为2008—2018年肇庆市大气SO₂、NO₂年平均浓度与SO₂、NO_x年排放总量

4.2 不同水体化学组成差异的影响因素

大气降水是林区径流水体的直接来源,降水经过林冠层时,H⁺会消耗在对林冠吸附的灰尘及生物分泌物的风化过程中,因此出现穿透水的pH值高于大气降水的现象^[35, 47]。凋落物中有机质分解产生的有机酸、植物根系对盐基离子的吸收替换出H⁺、NH₄⁺的硝化作用等都会增加表层土壤的酸度^[35]。林区土壤水NO₃⁻($r = -0.60, P < 0.05$)和SO₄²⁻($r = -0.55, P < 0.05$)含量分别与pH值成显著负相关关系;土壤水NO₃⁻和SO₄²⁻浓度显著高于地下水和溪流水,pH值显著低于地下水和溪流水都与这些过程有关。

径流水体NO₃⁻含量最高值出现在夏季,主要因为NO₃⁻主要来自土壤内部NH₄⁺的硝化和外部输入,一方面NH₄⁺在土壤微生物的硝化作用下转化成NO₃⁻的过程在夏季高温时期更加强烈,另一方面土壤对NO₃⁻的吸附作用弱,NO₃⁻的移动性较强,容易随径流流失^[14, 42, 47]。相反,土壤对SO₄²⁻的吸附量随土壤pH值的降低而增大^[48]。广州市森林土壤SO₄²⁻输入量约有94%截留在酸性土壤中^[47]。鼎湖山林区土壤pH值低,对SO₄²⁻具有强吸附能力,这是径流水体NO₃⁻含量高于SO₄²⁻含量的原因之一。

在长期高温多雨气候和酸沉降的影响下,K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺等盐基离子在缓冲土壤酸化过程中容易淋失^[47],林区土壤水K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺浓度较高反映了土壤盐基离子的流失过程。模拟酸沉降对盐基离子释放过程的影响实验也发现盐基离子浓度随酸处理强度的增大而升高,盐基离子对酸的敏感性大小顺序为:Ca²⁺ > Mg²⁺ > K⁺ > Na⁺^[14, 49]。地下水的Mg²⁺、DSi含量较高,这与鼎湖山林区成土母岩由砂岩、砂页岩、页岩组成,岩石中铝硅酸盐和钙镁硅酸盐矿物较多,矿物风化过程能释放DSi、Mg²⁺有关。

4.3 源区溪流水化学组成含量的区域比较

受区域地质地貌、植被、气候及人类活动等众多因素影响,水化学组成含量存在区域差异^[50]。鼎湖山林区溪流水与华南亚热带地区的珠海龙牙沟、武夷山九曲溪溪流水的pH值、EC及各离子含量较低,一致于热带地区的亚马逊林区1—2级溪流,低于大兴安岭、秦岭、羌塘自然保护区等中国其他区域溪流(表3),反映出

表 3 不同区域溪流化学组成含量比较

溪流 Stream	流域面积 Basin area/km ²	pH	EC/ (μS/cm)	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻ /(mg/L)	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	DSi
鼎湖山林区溪流(本研究)	11.55	4.88	48.30	0.29	1.42	2.71	1.07	—	2.20	3.91	10.27	3.42
Dinghushan forest stream (this study)												
珠海龙牙沟溪流 ^[34]	1.20	6.50	43.30	1.60	5.19	1.47	0.43	6.87	3.87	4.28	3.91	7.36
Longyagou stream in Zhuhai ^[34]												
武夷山九曲溪溪流 ^[51]	534.30	5.71	57.22	0.86	1.39	2.27	0.40	14.30	2.27	1.61	1.78	3.69
Wuyi Mountain ^[51]												
Juquxi stream in Wuyi Mountain ^[51]												
亚马逊林区 1 级溪流 ^[52]	0.02	6.05	48.80	2.67	2.42	2.13	1.36	4.13	—	—	—	—
1 order stream in the Amazon forest region ^[52]												
亚马逊林区 2 级溪流 ^[52]	6.00	6.41	71.90	4.81	4.53	4.37	2.97	6.00	—	—	—	—
2 order stream in the Amazon forest region ^[52]												
大兴安岭大马场溪流 ^[53]	9.94	7.87	388.50	0.64	6.32	26.34	30.38	—	0.29	8.93	0.68	—
Damachang stream in Greater Khingan Mountains ^[53]												
大兴安岭八里房溪流 ^[53]	9.18	7.82	113.28	0.22	5.27	7.48	4.04	—	0.23	3.04	0.20	—
Baifang stream in Greater Khingan Mountains ^[53]												
秦岭火地沟溪流 ^[54]	7.29	7.64	—	1.46	1.01	26.52	3.36	—	—	21.38	0.48	—
Huodigou stream in Qinling Mountains ^[54]												
秦岭蒿坪溪流 ^[54]	—	7.28	—	1.32	2.58	14.04	1.93	—	—	30.83	1.53	—
Haoping stream in Qinling Mountains ^[54]												
羌塘自然保护区溪流 ^[55]	—	—	57.22	6.24	90.62	31.60	12.96	48.19	95.14	237.12	3.10	6.16
Changtang Nature Reserve stream ^[55]												
重庆柏树湾岩溶溪流 ^[56]	0.04	8.42	451.00	0.78	0.69	100.00	8.40	237.90	2.13	68.16	6.20	—
Baishuwan karst stream in Chongqing ^[56]												
凉水自然保护区溪流 ^[57]	17.83	6.81	—	1.64	2.86	12.41	2.08	24.15	1.13	7.71	0.25	—
Liangshui Nature Reserve stream ^[57]												

武夷山九曲溪溪流、大兴安岭大马场溪流和八里房溪流、羌塘自然保护区溪流 EC 数据采用 EC=2×TDS 公式计算;亚马逊森林 1—2 级溪流采用 Strahler 河网分级法^[58];—代表没有数据

热带亚热带地区长期雨水淋溶环境下,地表可溶物质大幅减少,土壤呈酸性的区域特点。鼎湖山林区溪流水 pH 值与 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量之间分别具有显著的正相关关系($r>0.5$, $P<0.01$),溪流水 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等盐基离子浓度总体低于其他流域,对水中酸性物质的缓冲能力较弱是林区溪流水 pH 值低于其他流域的原因之一。

同一气候区内水化学组成也可能因其他因素影响的不同而存在差异。如鼎湖山林区溪流水化学组成类型为 $NO_3^- \cdot SO_4^{2-} - Ca^{2+} \cdot Mg^{2+}$ 型,珠海龙牙沟溪流和武夷山九曲溪溪流的水化学组成类型分别为 $HCO_3^- \cdot Cl^- - Na^+$ 型、 $HCO_3^- - Ca^{2+} \cdot Na^+$ 型,鼎湖山林区溪流水 NO_3^- 含量明显高于珠海龙牙沟溪流和武夷山九曲溪溪流(表 3)。大兴安岭老爷岭北麓的大马场溪流和南麓的八里房溪流水化学组成特征因树种组成不同而存在差异,针叶树比例大的流域水化学组成含量变化幅度大于针叶树比例小的流域^[53]。羌塘自然保护区溪流和重庆柏树湾岩溶溪流则充分反映了岩性(分别为蒸发盐岩和碳酸盐岩)对溪流水化学组成的控制作用^[55-56]。

5 结论

在长期酸沉降和自然酸化过程影响下,鼎湖山林区土壤、植被和扬尘颗粒缓冲酸沉降物质的能力较低,对减缓水体酸化的作用较小,溪流水、土壤水和地下水均呈弱酸性。溪流水与地下水的阳离子摩尔浓度占比相差不大,土壤水阳离子以 Ca^{2+} 为主, K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 摩尔浓度占比较小。三种水体的阴离子与 DSi 摩尔浓度占比均以 $NO_3^- + SO_4^{2-}$ 为主,DSi 与 Cl^- 摩尔浓度占比较小。林区径流水体化学组成受到土壤硝化、吸附、矿物化学风化等作用的影响,土壤水、地下水与溪流水离子浓度存在差异。大气降水进入生态系统后,各离子组成浓度迅速上升,其中以 Ca^{2+} 和 NO_3^- 浓度升高幅度最大,土壤水 K^+ 、 Ca^{2+} 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 浓度显著高于地下水和溪流水,地下水 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、DSi 浓度显著高于土壤水和溪流水。硅酸盐矿物化学风化和大气沉降对溪流水阳离子摩尔浓度的贡献分别为 85.76% 和 14.24%。溪流水 SO_4^{2-} 含量与雨水相差不大, NO_3^- 含量远高于雨水,说明林区森林生态系统淋出的硝态氮含量较多。

致谢:感谢鼎湖山自然保护区管理局莫江明副局长、鲁显楷研究员、张倩媚工程师、陈智方、彭丽芳等老师在野外考察、数据资料申请等过程中提供的帮助。

参考文献 (References):

- [1] 王娇,关欣,黄苛,朱睦楠,宿秀江,杨庆朋. 酸沉降对森林生态系统碳循环关键过程的影响研究进展. 应用与环境生物学报, 2021, 27(3): 1-14.
- [2] 张俊平,张新明,曾纯军,胡月明. 酸雨对生态系统酸化影响的研究进展. 农业环境科学学报, 2010, 29(S1): 245-249.
- [3] 刘菊秀,余清发,褚国伟,周国逸,温达志. 鼎湖山主要森林类型土壤 pH 值动态变化. 土壤与环境, 2001, 10(1): 39-41.
- [4] Elias P E, Burger J A, Adams M B. Acid deposition effects on forest composition and growth on the Monongahela National Forest, West Virginia. Forest Ecology and Management, 2009, 258(10): 2175-2182.
- [5] Skjelkvåle B L, Mannio J, Wilander A, Andersen T. Recovery from acidification of lakes in Finland, Norway and Sweden 1990—1999. Hydrology and Earth System Sciences, 2001, 5(3): 327-338.
- [6] Henriksen A, Kämäri J, Posch M, Wilander A. Critical loads of acidity: Nordic surface waters. Ambio, 1992, 21(5): 356-363.
- [7] 付敏,赵卫红,王江涛,苗辉. 大气湿沉降对长江口水域营养盐的贡献. 环境科学, 2008, 29(10): 2703-2709.
- [8] 乔雪,江丽君,唐亚,熊峰,杜杰,肖维阳. 九寨沟大气氮、磷和硫沉降的通量及水环境意义. 山地学报, 2014, 32(5): 633-640.
- [9] 戴树桂. 环境化学(第二版). 北京: 高等教育出版社, 2006: 147-148.
- [10] 黄丽,张心昱,袁国富,朱治林,唐新斋,孙晓敏. 我国典型陆地生态系统水化学离子特征及空间分布. 环境科学, 2019, 40(5): 2086-2093.
- [11] 陈静生,何大伟. 珠江水系河水主要离子化学特征及成因. 北京大学学报: 自然科学版, 1999, 35(6): 786-793.
- [12] Gaillardet J, Dupré B, Louvat P, Allègre C J. Global silicate weathering and CO_2 consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. Chemical Geology, 1999, 159(1/4): 3-30.
- [13] 赵健,代丹,王瑞,郝晨林,何成达,于涛. 太湖流域降雨和湖水酸根阴离子长期变化及其环境意义. 湖泊科学, 2019, 31(1): 88-98.

- [14] 丘清燕, 陈小梅, 梁国华, 周国逸, 张德强. 模拟酸沉降对鼎湖山季风常绿阔叶林地表径流水化学特征的影响. 生态学报, 2013, 33(13): 4021-4030.
- [15] Yu Q, Zhang T, Cheng Z L, Zhao B, Mulder J, Larssen T, Wang S X, Duan L. Is surface water acidification a serious regional issue in China? *Science of the Total Environment*, 2017, 584-585: 783-790.
- [16] 徐光仪, 康荣华, 罗遥, 段雷. 我国东北地区地表水酸化现状. 环境科学, 2013, 34(5): 1695-1699.
- [17] Duan L, Hao J M, Xie S D, Du K. Critical loads of acidity for surface waters in China. *Science of the Total Environment*, 2000, 246(1): 1-10.
- [18] 王文兴, 许鹏举. 中国大气降水化学研究进展. 化学进展, 2009, 21(2/3): 266-281.
- [19] 陈虹颖, 赵新锋, 何志东, 范绍佳. 2000—2016 年珠海市酸雨变化特征及酸雨概念模型. 环境科学学报, 2020, 40(6): 1998-2006.
- [20] 鼎湖山国家级自然保护区管理局. 鼎湖山国家级自然保护区自然条件. (2010-09-25) [2020-12-02]. http://www.dhs.scib.cas.cn/gkjj/qggg_zrtj/201009/t20100925_2973528.html.
- [21] 闫俊华, 周国逸, 张德强, 王旭. 鼎湖山顶级森林生态系统水文要素时空规律. 生态学报, 2003, 23(11): 2359-2366.
- [22] 刘效东, 周国逸, 张德强, 孟泽, 张倩媚. 鼎湖山流域下游浅层地下水动态变化及其机理研究. 生态科学, 2013, 32(2): 137-143.
- [23] 温达志, 周国逸, 孔国辉, 郁梦德. 南亚热带酸雨地区陆地生态系统植被、土壤与地表水现状的研究. 生态学杂志, 2000, 19(5): 11-18.
- [24] Williams A J, Brannon Andersen C, Lewis G P. Evaluating the effects of sample processing treatments on alkalinity measurements. *Journal of Hydrology*, 2009, 377(3/4): 455-464.
- [25] Hunt C W, Salisbury J E, Vandemark D. Contribution of non-carbonate anions to total alkalinity and overestimation of $p\text{CO}_2$ in New England and New Brunswick rivers. *Biogeosciences*, 2011, 8(10): 3069-3076.
- [26] 孙英, 周金龙, 魏兴, 雷米, 曾妍妍, 马俊, 尹鹏. 巴楚县平原区地下水水化学特征及成因分析. 环境化学, 2019, 38(11): 2601-2609.
- [27] 冯建国, 赫明浩, 李贵恒, 李伟, 高宗军, 陆瀛, 汪云. 泰莱盆地孔隙水水化学特征及其控制因素分析. 环境化学, 2019, 38(11): 2594-2600.
- [28] Gibbs R J. Mechanisms controlling world water chemistry. *Science*, 1970, 170(3962): 1088-1090.
- [29] Grosbois C, Négrel P, Fouillac C, Grimaud D. Dissolved load of the Loire River: chemical and isotopic characterization. *Chemical Geology*, 2000, 170(1/4): 179-201.
- [30] 张恒星, 张翼龙, 李政红, 王文中, 郝奇琛. 基于主导离子分类的呼和浩特盆地浅层地下水水化学特征研究. 干旱区资源与环境, 2019, 33(4): 189-195.
- [31] 朱圣洁, 王雪梅, 龙晓娟, 董汉英, 黄忠良, 陈银洁. 鼎湖山降水无机化学成分变化特征. 中山大学学报: 自然科学版, 2011, 50(5): 135-141.
- [32] Galy A, France-Lanord C. Weathering processes in the Ganges-Brahmaputra basin and the riverine alkalinity budget. *Chemical Geology*, 1999, 159(1/4): 31-60.
- [33] Wu W H. Hydrochemistry of inland rivers in the North Tibetan Plateau: constraints and weathering rate estimation. *Science of the Total Environment*, 2016, 541: 468-482.
- [34] 高全洲, 陶贞. 华南滨海花岗岩丘陵的化学风化与化学径流. 中国科学: 地球科学, 2010, 40(6): 758-767.
- [35] 欧阳学军, 周国逸, 黄忠良, 黄梦虹. 鼎湖山森林地表水水质状况分析. 生态学报, 2002, 22(9): 1373-1379.
- [36] 陈晓, 康荣华, 罗遥, 马萧萧, 叶芝祥, 段雷. 四川盆地地表水酸化现状与趋势. 科学通报, 2012, 57(25): 2419-2424.
- [37] Duan L, Ma X X, Larssen T, Mulder J, Hao J M. Response of surface water acidification in Upper Yangtze River to SO_2 emissions abatement in China. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(8): 3275-3281.
- [38] Fang Y T, Wang X M, Zhu F F, Wu Z Y, Li J, Zhong L J, Chen D H, Yoh M. Three-decade changes in chemical composition of precipitation in Guangzhou city, southern China: has precipitation recovered from acidification following sulphur dioxide emission control? *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 2013, 65(1): 20213.
- [39] Liu X J, Duan L, Mo J M, Du E Z, Shen J L, Lu X K, Zhang Y, Zhou X B, He C N, Zhang F S. Nitrogen deposition and its ecological impact in China: an overview. *Environmental Pollution*, 2011, 159(10): 2251-2264.
- [40] Yu G R, Jia Y L, He N P, Zhu J X, Chen Z, Wang Q F, Piao S L, Liu X J, He H L, Guo X B, Wen Z, Li P, Ding G A, Goulding K. Stabilization of atmospheric nitrogen deposition in China over the past decade. *Nature Geoscience*, 2019, 12(6): 424-429.
- [41] Du E, de Vries W, Liu X, Fang J, Galloway J N, Jiang Y. Spatial boundary of urban 'acid islands' in southern China. *Scientific Reports*, 2015, 5: 12625.
- [42] 鲁显楷, 莫江明, 张炜, 毛庆功, 刘荣臻, 王聪, 王森浩, 郑棉海, Mori T, 毛晋花, 张勇群, 王玉芳, 黄娟. 模拟大气氮沉降对中国森林生态系统影响的研究进展. 热带亚热带植物学报, 2019, 27(5): 500-522.
- [43] Lu X K, Mo J M, Gilliam F S, Zhou G Y, Fang Y T. Effects of experimental nitrogen additions on plant diversity in an old-growth tropical forest. *Global Change Biology*, 2010, 16(10): 2688-2700.

- [44] Tian D S, Niu S L. A global analysis of soil acidification caused by nitrogen addition. *Environmental Research Letters*, 2015, 10(2): 024019.
- [45] Lu X K, Mao Q G, Mo J M, Gilliam F S, Zhou G Y, Luo Y Q, Zhang W, Huang J. Divergent responses of soil buffering capacity to long-term N deposition in three typical tropical forests with different land-use history. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(7): 4072-4080.
- [46] 黎荣, 张丹丹, 王棚, 梅思雨, 许文亚. 江西千烟洲大气降水和河水酸化特征对比分析. *现代农业科技*, 2019, (20): 185-187.
- [47] 徐义刚, 周光益, 骆士寿, 吴仲民, 何在成. 广州市森林土壤水化学和元素收支平衡研究. *生态学报*, 2001, 21(10): 1670-1681.
- [48] Kaiser K, Kaupenjohann M. Influence of the soil solution composition on retention and release of sulfate in acid forest soils. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1998, 101(1-4): 363-376.
- [49] 刘俐, 周友亚, 宋存义, 李发生. 模拟酸雨淋溶下红壤中盐基离子释放及缓冲机制研究. *环境科学研究*, 2008, 21(2): 49-55.
- [50] 王蕊, 刘兆飞, 姚治君. 蒙古国中北部地表水离子化学特征及其主要成因. *地理研究*, 2017, 36(4): 790-800.
- [51] 叶宏萌, 李国平, 袁旭音, 吴芳芳, 曾瑞宁, 刘养斌. 山区性小流域水化学特征及物源贡献研究——以武夷山九曲流域为例. *环境化学*, 2016, 35(3): 581-589.
- [52] Johnson M S, Lehmann J, Riha S J, Krusche A V, Richey J E, Ometto J P H B, Couto E G. CO₂ efflux from Amazonian headwater streams represents a significant fate for deep soil respiration. *Geophysical Research Letters*, 2008, 35(17): L17401.
- [53] 罗韦慧, 满秀玲, 田野宏, 李奕, 盛后财. 大兴安岭寒温带地区森林流域溪流水化学特征. *水土保持学报*, 2013, 27(5): 119-124.
- [54] 高国庆. 秦岭林区森林水质长期变化及其趋势研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2018.
- [55] Wang R, Liu Z F, Jiang L G, Yao Z J, Wang J B, Ju J T. Comparison of surface water chemistry and weathering effects of two lake basins in the Changtang Nature Reserve, China. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 41: 183-194.
- [56] 周小萍. 岩溶溪流水化学特征变化规律的控制因素及其碳汇意义[D]. 重庆: 西南大学, 2013.
- [57] 李华, 盛后财, 武秀娟, 邸雪颖, 蔡体久. 凉水国家级自然保护区溪流水化学特征分析. *中国水土保持科学*, 2007, 5(6): 70-75.
- [58] Strahler A N. Quantitative analysis of watershed geomorphology. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 1957, 38(6): 913-920.