我国南方桉树 (*Eucalyptus*) 人工林区水库突发性泛黑形成机理初探^{*}

李一平^{1,2}, 罗 凡^{1**}, 郭晋川³, 李荣辉³, 王 芳⁴, 高广灿¹

(1: 河海大学环境学院, 南京 210098)

(2: 河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 南京 210098)

(3: 广西壮族自治区水利科学研究院, 南宁 530023)

(4: 河海大学期刊部, 南京 210098)

摘 要: 桉树(*Eucalyptus*)在我国南方大规模种植,最快两三年成材,经济价值高,但近来却被认为是“抽水机”、“绿色沙漠”,甚至传言“有毒”。特别是近年来桉树人工林区水库出现的“泛黑”现象——水体呈现黑褐色并伴有涩味,给种植地附近居民造成了很大的恐慌。并且其黑水形成机理、物质来源及触发条件等尚不清楚。基于此,本文选取我国南方桉树人工林区典型水库,开展了水体“泛黑”现象成因研究;于2015年8月—2016年4月对广西南宁市那降水库、天雹水库、百合水库分别进行了4次水体垂直分层采样,测定其理化指标,并结合当地水库管理站提供的水文数据进行综合分析。结果表明,桉树人工林区水库泛黑与特定季节及特殊气候条件有关,水体温度分层结构失稳是黑水物质运移的主要动力因素;夏季水库水温分层结构稳定,限制了底层致黑物质向上迁移,溶解氧等水质指标分层明显,秋冬季节分层消失,水体发生垂直交换,给底层致黑物质提供了上翻的作用力,导致“泛黑”现象发生。硫化物、单宁酸、铁、锰等物质季节性空间分异特征与水温季节性分层特性密切相关。桉树林区水库水体铁和锰浓度最高可达2.93和3.46 mg/L,桉树茎、叶在水体中浸出大量单宁酸,在硫化物、单宁酸、铁、锰同时存在的条件下,发生铁、锰与硫化物,硫化物与单宁酸,铁、锰与单宁酸等一系列反应,生成黑色络合物,导致水库泛黑。研究结果可为保障桉树人工林区饮用水源地安全提供指导,并为桉树人工林区水库黑水深入研究奠定基础,引领更多学者进行深入研究。

关键词: 桉树林;水库;温度分层;泛黑;单宁酸;饮用水安全;中国南方地区

Mechanism of “black-water” occurrence in the reservoirs with *Eucalyptus* plantation, southern China

LI Yiping^{1,2}, LUO Fan^{1**}, GUO Jinchuan³, LI Ronghui³, WANG Fang⁴ & GAO Guangcan¹

(1: College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, P.R.China)

(2: Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes, Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, P.R.China)

(3: Guangxi Water Conservancy Science Research Institute, Nanning 530023, P.R.China)

(4: Hohai Periodicals, Hohai University, Nanjing 210098, P.R.China)

Abstract: *Eucalyptus* can grow into wood in two or three years and has large-scale cultivation in the southern China, with high economic value. Recently it is considered “pump”, “green desert”, and even rumoured “toxic.” The water in the reservoir in *Eucalyptus* planting area appeared “black” sporadically. The water was dark brown with a pungent smell, which has caused great panic within local residents. The phenomenon is associated to *Eucalyptus* trees plantation. To explore the mechanism of “blackwater” in the reservoir in *Eucalyptus* plantation, southern China, three typical reservoirs (Najiang, Tianbao, Baihe Reservoirs) were selected in *Eucalyptus* planting area. Main water quality variables including hydrological and environmental factors were observed 4

^{*} 水利部公益性行业科研专项(201301044)和国家自然科学基金项目(51579071, 51409050)联合资助。2017-01-04收稿; 2017-04-28收修改稿。李一平(1978~),男,博士,教授; E-mail: liyiping@hhu.edu.cn.

^{**} 通信作者; E-mail: 976749778@qq.com.

times, from August 2015 to April 2016. The physicochemical indexes of water were determined, and then synthetic analysis was performed combined with hydrological data provided by the Nanning Metrological Station. The results indicate that reservoirs in *Eucalyptus* forest area blackening are associated with a particular season and special climatic conditions. Meanwhile, the instability of water temperature stratification structure is the main driving factor of black materials transport. In summer, hierarchical structure, the water temperature in reservoirs keeping thermal stratification structure stable, results in dissolved oxygen and other water quality indexes were changing with stratification and limits transporting upward. In autumn and winter, stratification disappears, and vertical exchange of water body provides the underlying pollutants with upward force. Finally, pollutants spread the whole body and lead “blackwater” phenomenon. Seasonality and spatial heterogeneity of sulfide, tannic acid, iron, manganese and other materials is closely related to the seasonal characteristics of water temperature stratification. In the *Eucalyptus* forest reservoirs, iron and manganese concentrations are up to 2.93 and 3.46 mg/L, respectively. A large amount of tannic acid appeared when *Eucalyptus* leaves soaked in the water. When sulfide, tannic acid, iron and manganese exist together, a series of reactions such as iron, manganese and sulphur, sulphur and tannic acid, iron, manganese and tannic acid can produce black complex. Our results can provide guidance in guaranteeing the safety of drinking water sources in *Eucalyptus* planting area and lay the foundation for the further research of black water.

Keywords: *Eucalyptus* forest; reservoir; thermal stratification; black water; tannic acid; safety of drinking water; southern China

在人类活动的影响下,水质恶化愈发频繁,并呈现出不同的表现形式^[1],主要包括城市河道黑臭^[2]、湖库蓝藻水华^[3-5]及海洋赤潮^[6]等。目前我国南方桉树(*Eucalyptus*)人工林区水库出现了偶发性泛黑水的现象,水体呈现黑褐色并伴有涩味,给当地居民造成了很大的恐慌。桉树主要大规模种植于我国南方地区,其中以广西、广东、海南三地种植居多,对当地社会经济和中国林业经济有重要贡献。通过人工护理,桉树最快两三年即可成材,而一般的树种则需要至少十年。然而桉树却被认为是“抽水机”、“绿色沙漠”,甚至传言“有毒”,能对生态环境产生巨大影响。在2010年,桉树被认为是西南五省大旱的“元凶”之一,引发了“生态灾难”。如今,一些市县颁布的“禁桉”、“限桉”政策,也大多与桉树种植引发生态环境恶化有关。然而很多学者却认为:澳大利亚各大城市饮用水水源的涵养林基本上都生长着桉树,其著名国宝动物“考拉”甚至以桉树叶为食。尽管桉树速生长快,吸水吸肥力强,但不是所谓的“抽水机”,更不会污染水源^[7]。目前出现的水库偶发性泛黑现象更是将关于桉树的争议推到风口浪尖。然而现有关于水库黑水的形成机理、演变过程及黑水物质的来源、触发条件等研究尚较少。

水体发黑现象一般受3个因素直接影响:一是藻类高密度聚集;二是在缺氧厌氧环境下生成的黑色金属硫化物;三是长期淋溶作用使土壤中腐殖质等深色或黑色有机颗粒物迁移进入水体^[8]。其一,藻类高密度聚集导致水体变黑:国外,意大利 Garda 湖在2004年7月由于藻类高密度聚集使得水体发黑,到9月份才恢复正常^[9];国内,2007年夏天,无锡市太湖水源地发生的严重“黑水团”事件^[10-11],此类事件严重影响了社会经济和生态环境,受到了国内外广泛关注^[12]。其二,在缺氧厌氧环境下生成的黑色金属硫化物导致水体变黑:如美国 Illinois 州的 Big Pit 露天矿湖^[13]以及同样发生在美国的 Lower Mystic 湖^[14]黑水污染事件。其三,长期淋溶作用使土壤中腐殖质等深色或黑色有机颗粒物迁移进入水体,致使水体变黑:如巴西亚马逊河流域的 Lago Tupé 湖^[15]和印度尼西亚苏门答腊的 Siak 河^[16]。3种诱发因素具有同时性,一般可直接导致浅水湖库水体变黑,但对于水深在10~50 m的亚深水湖库,水体发黑会受到季节性水温分层的影响而具有滞后性。如贵州高原红枫湖水库夏季底层水质恶化,但由于水温分层结构阻碍,致黑物质没有立即向整个水体扩散,当秋冬季节水温分层结构失稳时,便发生黑水现象^[17];同样位于贵州高原的百花湖水库也是如此^[18]。另外,福建省山仔水库^[19]、西安市金盆水库^[20-22]以及万峰湖^[23]的季节性水温分层对其各自水质变化都起到了重要作用。总结众多研究后发现水体泛黑现象一般发生在夏季,这与高温条件下藻类大量生长,造成水体厌氧,从而生成黑色金属硫化物有关;也有部分泛黑现象发生在秋冬季,水温分层阻碍了铁、锰离子等致黑因子的迁移使得泛黑产生滞后,目前还未曾有将桉树生物化学因素与水库秋冬季泛黑现象综合考虑的研究。

本文综合考虑库容、桉树种植面积、砍伐情况等条件,选取广西南宁市桉树人工林区那降水库、天雹水库及百合水库作为研究对象。结合当地水库管理站提供的水文数据,从水温、溶解氧分层、水文特性等角度,将桉树生物化学因素与水库水质恶化综合考虑,探讨桉树人工林区水库水体突发性泛黑形成机理,为深入

研究桉树人工林区水库黑水形成机理奠定基础.

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

广西壮族自治区位于中国南部,是我国桉树种植第一大省区,桉树面积、生长量、蓄积量均居全国第一,截至 2015 年年底,全区桉树人工林种植面积已达 3000 万亩,占全国桉树总面积的约 1/2. 种植范围覆盖首府南宁、柳州等 10 余座主要城市. 南宁位于自治区南部(图 1a),属亚热带季风气候,夏季高温多雨,冬季温暖干燥,年平均气温 21.8℃,年均降雨量 1304 mm,多集中于 5—9 月,年平均相对湿度 79%. 在其拥有的 750 多座水库里,有 550 座周边种植桉树,占比达 73.3%,且种植面积超过集雨面积的 20%^[24].

那降水库(NJ, 图 1b)位于南宁市隆安县,水库大坝长 210 m,坝高 47 m,顶宽 6 m,水库汇水面积 63 km²,总库容 2634 万 m³,有效库容 1880 万 m³,兼灌溉、发电、供水等水利工程,其多年平均温度 21.2℃,多年平均年降水量 1145 mm,多年平均年来水量 2741 万 m³. 库区桉树种植面积达 65%,砍伐历史超过 10 年,在 2016 年 1 月份出现了明显的泛黑水现象. 天雹水库(TB, 图 1c)位于南宁市西郊心圩镇,水库集雨面积 51 km²,总容量 1360 万 m³,有效库容 880 万 m³,为饮用水潜在功能区,可供农业及景观用水,库区桉树种植面积达 72%,砍伐历史超过 10 年. 两个水库突发性泛黑现象均发生在冬季,黑水现象在水库坝前区域尤为明显. 百合水库(BH, 图 1d)位于南宁市宾阳县境内,水库集雨面积为 54 km²,正常库容为 1219 万 m³,兼灌溉、防洪、发电、养殖等功能,库区桉树种植面积占 21%,尚未砍伐,水质良好,从未发生过泛黑水现象. 以上水库概况数据均由当地水库管理站提供.

图 1 南宁市典型水库 (a) 以及那降水库 (b)、天雹水库 (c) 和百合水库 (d) 采样点的位置

Fig.1 Locations of three reservoirs in Nanning City (a) and sampling sites in Naji Jiang Reservoir (b), Tianbao Reservoir (c) and Baihe Reservoir (d)

1.2 样品采集与分析

本研究分别于 2015 年 8 月(夏季)、2015 年 12 月(秋冬季)、2016 年 1 月(冬季)和 2016 年 4 月(春季)4 个时期开展,对那降水库和天雹水库靠近坝前的水域进行水体分层监测,并在这两个水库水体变黑期间(2015 年 12 月和 2016 年 1 月)对百合水库靠近坝前的水域实施水体分层监测. 那降水库样点处(NJ1, 23°12'48"N, 107°43'35"E)水深约 30 m,天雹水库样点处(TB1, 22°52'40"N, 108°14'6"E)水深约 14 m,百合水库样点处(BH1, 23°03'7"N, 109°06'1"E)则约 28 m 深. 水库采样点断面离取水口较远,受入库径流和取水口出流的影响较小,理化特征较为稳定,水体黑色现象最为明显. 本研究采用 YSI 多参数水质监测仪(YSI EXO2),每隔 1 m 深原位测定水温(T)、溶解氧(DO),并根据采样点水深将水体平均分为上、中、下 3 层,每个水层中至少取 1 个水样,每个样点垂直剖面取 3~7 个水样.

降雨量、水位和蓄水量数据资料由当地水库管理处提供,水温(T)、溶解氧(DO)通过 YSI 多参数水质监测仪(YSI EXO2)现场测定. 同时采集原位水样,用火焰原子吸收分光光度法(GB 11911—1989)测定水样中铁和锰浓度,每 500 ml 水样中先后加入 1.0 ml 乙酸锌溶液和 2.0 ml 氢氧化钠溶液暂时保存,再用亚甲基蓝分光光度法(GB 16489—1996)测定水样硫化物浓度,高效液相色谱法测定水样单宁酸浓度^[25]. 采用 Microsoft Excel 2016 和 SPSS 23 软件进行数据的处理分析.

2 结果与分析

2.1 水温垂向分层与季节动态变化特征

水温是湖泊水环境演变的关键驱动因子,水体内部的物理化学特性与水温密切相关. 水温分层是亚深水(深水)湖库夏季常见的现象,湖库自上而下形成表水层、温跃层和恒温层. 那降、天雹、百合 3 个水库均为水深超过 10 m 的亚深水水库,水深分别为 30、14 和 28 m,3 个水库季节性水温变化具有相似性. 下面以那降水库为例,说明水温、溶解氧垂向分层与季节性变化情况(图 2). 夏季监测时,水温在垂向上呈现出明显的分层现象:表水层在 0~5 m 深处,水温垂直分布基本均匀;温跃层在 6~15 m 深处,温度梯度大;恒温层在 15

图 2 那降水库水温与溶解氧垂向分布(a:2015 年 8 月;b:2015 年 12 月;c:2016 年 1 月;d:2016 年 4 月)

Fig.2 Vertical distribution of water temperature and dissolved oxygen with water depth changes in Najiang Reservoir (a: August, 2015; b: December, 2015; c: January, 2016; d: April, 2016)

m 深度至水底(图 2a)。秋冬季温跃层范围减小,表水层的范围增大,在水深 0~15 m 处,水库水体仍处于分层状态(图 2b),冬季水温分层完全消失,水温从上至下稳定在 16℃(图 2c)。春季,水温再次出现分层现象,此时表水层还未出现,温跃层位于水深 0~5 m 处(图 2d)。虽然未监测全年水库的水温变化,但从水库 12 月仍然分层到 1 月混合均匀可知,水库的分层现象至少持续到 12 月,这种分层主要与当地亚热带季风气候有关,符合当地亚热带水库分层特性,如广东流溪河水库在 3—12 月水温呈现分层现象,时间长达 10 个月之久^[26]。

2.2 DO 垂向分层与季节动态

调查区水库水生植物分布少,水中 DO 主要来自大气复氧及浮游植物的光合作用,其浓度最高可达 14 mg/L,再通过水体交换的形式向下输送。DO 受温度影响较大,在那降水库水温分层时期,DO 随水深增加而减少,呈现与水温相似的分层现象(图 2)。夏季 DO 浓度在表水层基本稳定,浓度为 8.3 mg/L,在恒温层中浓度为 1.7 mg/L(图 2a),水库底层呈现微缺氧状态;由于水温分层一直持续到秋冬季,稳定的水温分层结构阻碍了上层 DO 向底层输移,而底栖生物的呼吸作用、亚铁等还原性离子的化学氧化以及沉积物中有机质的降解等都在不断消耗 DO,于是 DO 的补充和耗散失去平衡,下层水体逐渐形成缺氧甚至厌氧环境,到秋冬季温跃层 DO 浓度低至 0.2 mg/L(图 2b)。冬季分层消失,DO 与温度同时表现出混合均匀的特征,表层 DO 浓度下降,整个水体 DO 浓度从上至下基本稳定在 3.5 mg/L(图 2c);直至春季,DO 再次形成分层,在 0~4 m 的表水层处,浓度为 12.1 mg/L,而恒温层以下 DO 浓度为 0.24 mg/L(图 2d),下层水体再次出现厌氧状态。

2.3 水体铁、锰、硫化物、单宁酸浓度的垂向分布特征

水温分层直接或间接地影响了水库水环境性质,铁、锰等元素在沉积物—水界面附近的迁移行为反映了水体氧化还原环境的改变^[20]。通过相关性分析可知,分层期间,除了天雹水库 12 月单宁酸与其他指标呈负相关关系外,其他两两都呈较显著的正相关关系,如那降水库 8 月铁和锰相关系数为 0.916,锰和硫化物相关系数为 0.776(表 1)。从垂向变化趋势看,那降水库、天雹水库中铁、锰、硫化物浓度都大致呈现出自上层至下层依次增加的趋势(图 3);下层水体 DO 浓度低,铁、锰、硫化物浓度升高,那降水库下层铁和锰浓度(2.30 和 0.90 mg/L)以及天雹水库下层铁和锰浓度(2.93 和 3.46 mg/L)均已严重超标(>>0.3 mg/L 和 >>0.1 mg/L);上层水体 DO 浓度较高,处于富氧状态,但水温分层限制了物质迁移,使得上层铁、锰、硫化物浓度较低,即便如此,天雹水库上层的锰浓度也已超标(0.97 mg/L>0.1 mg/L)。1 月份 3 个水库的所有水层铁、锰、硫化物浓度基本混合均匀,那降水库铁、锰、硫化物浓度分别为 0.28、0.24 和 0.60×10^{-2} mg/L,天雹水库铁、锰、硫化物浓度分别为 0.02、0.20 和 0.78×10^{-2} mg/L,两个水库的锰浓度仍处于超标状态,而百合水库铁浓度约为 0.1 mg/L,锰浓度约为 0.09 mg/L,硫化物浓度约为 0.60×10^{-2} mg/L,整个调查期间铁、锰、硫化物浓度均未超标。在空间跨度上,就下层水体而言,2015 年 8 月与 12 月天雹水库铁、锰浓度均高于那降水库,但硫化物浓度的比较结果却相反;时间跨度上,两个水库 12 月的铁浓度均大于 8 月,而锰浓度在 8 月与 12 月相差不多,1 月混合均匀后,那降水库、天雹水库的铁、锰浓度相较于 8 月和 12 月减少,且天雹水库浓度表现为骤

表 1 那降水库和天雹水库铁、锰、硫化物、单宁酸的相关性分析

Tab.1 The correlation analysis of iron, manganese, sulfide and tannic acid in Najiang and Tianbao Reservoirs

水库	指标	8 月				12 月			
		铁	锰	硫化物	单宁酸	铁	锰	硫化物	单宁酸
那降水库	铁	1				1			
	锰	0.916 **	1			0.531	1		
	硫化物	0.532	0.776 *	1		0.891 *	0.799 *	1	
	单宁酸	0.620	0.557	0.280	1	0.814	0.658	0.791 *	1
天雹水库	铁	1				1			
	锰	0.978 **	1			0.966 **	1		
	硫化物	0.525	0.489	1		0.903 **	0.859 *	1	
	单宁酸	0.641	0.647	0.905 **	1	-0.773	-0.620	-0.580	1

** 表示在 0.01 水平(双尾)相关性显著; * 表示在 0.05 水平(双尾)相关性显著。

减,那降水库则并未表现出此现象,这可能是由于天雹水库深度小,铁、锰元素先于那降水库抵达过渡层,整个水层进入好氧状态,使得铁离子形成了难溶性物质而沉积于库底^[20]. 对比3个水库1月的监测结果,那降水库和天雹水库中铁、锰浓度明显高于百合水库.

相较于当地杂交相思、马尾松、桉树的单宁酸浓度高、易分解^[27],且容易与铁结合形成浅色可溶性单宁酸亚铁和不溶性黑色单宁酸铁^[28]. 夏季(8月)水温分层期间,单宁酸也在水库水体中出现了分层现象(图3),那降、天雹两个水库的单宁酸浓度都在底层达到最高;秋冬季(12月)分层现象仍然存在,浓度较夏季大幅提高,但单宁酸在那降、天雹两个水库水层中的分布有所不同:那降水库单宁酸含量呈现中下层多、上层少的特征,而天雹水库中则表现为中层多、上层层少,且12月单宁酸浓度与其他指标呈负相关关系,这可能是由于天雹水库水深较小,秋冬季节水库水体混合先于那降水库,整个水层进入好氧状态,使得铁离子形成了难溶性物质而沉积于库底^[20],而秋冬季节落叶等凋落物多,并且桉树砍伐期一般在秋冬季节,凋落物及新鲜采伐物进入水库,导致单宁酸含量增加,因此呈现了负相关关系;到2016年1月整个水层单宁酸浓度基本均匀,那降水库、天雹水库的单宁酸平均浓度均为250 mg/L,百合水库在水层混合后,单宁酸浓度为142.23 mg/L,约为同期那降水库和天雹水库的1/2.

图3 那降水库(NJ)和天雹水库(TB)水体中铁、锰、硫化物和单宁酸浓度的垂向分布

Fig.3 Vertical distribution of iron, manganese, sulfide, tannic acid within water depth in Najiang (NJ) and Tianbao (TB) Reservoirs

2.4 水库水文水动力特性

水库水文水动力特性是影响水库水质的因素之一,人工林区土壤表层树叶、泥沙等物质可在强降雨过程中被冲刷进入水库。广西地区降雨丰富,大多集中在夏季,且时有暴雨出现。受地理位置差异及地形地貌的影响,3个水库降雨总量及月分布也有所差异,天雹水库、百合水库降雨总量和月平均降雨量差距不大,分别为1305.5、1312.7 mm和108.8、109.4 mm。但是降雨的月分布差异明显,天雹水库降雨主要集中在5—9月,而百合水库降雨不集中(图4)。那降水库降雨总量和月平均降雨量分别为1152.4和96.0 mm,较另两个水库偏低;2015年7月—2016年2月,那降水库一直维持1900万 m^3 左右的高蓄水量,库容较百合水库大,所以那降水库水位不及百合水库。天雹水库库容最小,约为那降水库的1/2,其蓄水量及水位也都相应较低(图4)。降雨带来的蓄水具有延后效应,且由于水库受人为调控的影响,并未表现出天然湖泊丰水期蓄水量多、枯水期蓄水量少的明显特征(图4)。

图4 那降水库(a)、天雹水库(b)和百合水库(c)降雨量、水位和蓄水量的变化

Fig.4 Variation of precipitation, water level and capacity in Najiang Reservoir (a), Tianbao Reservoir (b) and Baihe Reservoir (c)

3 讨论

水温分层是深水、亚深水水库常见的自然现象,调查结果显示,桉树人工林区深水水库水温分层在春季形成,一直持续到初冬(12月),水温分层主要受当地气候影响,与流溪河水库所处的广东省相似,广西南宁属于亚热带气候,受气温影响,其水温分层持续时间长,混合时间短,混合期一般在气温较低的1—2月^[26]。由图2可知,水温分层与溶解氧垂向分层趋势具有相似性,桉树人工林区水库水生植物分布少,水中DO主要来自于大气复氧及少量浮游植物的光合作用,其浓度最高可达14 mg/L,再通过水体交换的形式向下输送,底栖生物的呼吸作用、亚铁等还原性离子的化学氧化以及沉积物中有机质的降解又使DO被大量消耗。由于水库形成的温度分层结构,阻碍了水体的上下交换,DO的补充和耗散失衡,导致下层水体逐渐形成缺氧甚至厌氧环境。秋冬季节下层水体的水温与夏季下层水体的水温基本相同,而水库下层水体的DO浓度在夏季为1.5 mg/L,到秋冬季节接近于0(图2),其原因可能是秋冬季节底层有机质含量高,分解消耗的DO多于夏季,致使冬季下层水体的DO浓度低于夏季。冬季时分外界气温降低,上层水温随之降低,水体因密度增大而下沉,温跃层的阻隔作用逐渐消失,触发水体发生垂直交换混合,致黑物质向上迁移使得水环境质量下降。

广西桉树人工林区土壤的铁、锰元素丰富,含量均高于全国平均值^[29],铁、锰是氧化还原条件中的敏感性元素^[30],在湖库中容易从沉积物扩散到上覆水体^[31],且夏季的扩散通量明显大于冬季^[32]。溶解氧浓度变化很大程度上影响了水体的氧化还原环境,水温与溶解氧的分层结构影响了铁、锰的分层。水温分层期的氧化—还原边界层,即富氧/缺氧的过渡区附近,发生着剧烈的氧化还原反应和元素迁移,在水库底层还原环境下,沉积物或底层地质环境中的高价态铁、锰被还原为低价溶解态,又由于水温分层阻碍了各水层之间的物质交换,致使水库底层铁、锰浓度远高于表层。8—12月期间分层现象一直存在,下层水体厌氧程度加剧,铁、锰等物质的内源释放加剧,下层水体的铁、锰浓度升高(如天雹水库12月上层铁浓度为0.19 mg/L,而下层为3.14 mg/L,远大于上层)。

我国南方桉树人工林区水库在桉树种植后的 4~5 年,尤其是经过砍伐后的深冬季节,开始出现泛黑现象(图 5). 南宁市的桉树砍伐周期为 4~5 年,砍伐后桉树叶被弃置于库区,在强降雨的冲刷下,伴随土壤中的铁、锰进入水体,造成水库淤积^[33]. 现有研究表明,相较于当地的杂交相思、马尾松,桉树的单宁酸含量高且易于分解^[27],取少量当地速生桉的根、茎、叶,用纯水浸泡 7 天,测得其中单宁酸浓度分别为 72.6、135.4 和 258.7 mg/L,浸泡 15 天后测得其中单宁酸浓度分别为 78.5、151.6 和 361.5 mg/L,因此速生桉的根、茎、叶,尤其是桉树叶,在水库中长时间浸泡会析出单宁酸,导致其在水体中浓度升高. 8 月份水温分层结构稳定,造成下层水体的单宁酸浓度高于上层,秋冬季节凋落物增多,水温分层结构在 1 月份消失,水库总体单宁酸浓度升高(图 3),百合水库因桉树种植面积少,且尚未砍伐,1 月份水库水体单宁酸浓度比那降水库和天雹水库低. 水温分层期间,单宁酸和硫化物也都表现出底层浓度高于表层的趋势,但总体上水库硫化物浓度较低.

图 5 广西南宁桉树人工林区那降水库泛黑前后对比(a:泛黑前(2015 年 8 月);b:泛黑后(2016 年 1 月))

Fig.5 Comparisons of water color in Najiang Reservoir before and after the occurrences of "blackwater"

(a: before the blackwater (August, 2015); b: after the blackwater (January, 2016))

单宁酸易与铁结合形成浅色可溶性单宁酸亚铁和不溶性黑色单宁酸铁^[28],夏季水库的氧化还原边界层维持在水深 5~10 m 左右,下层水体处于厌氧状态,沉积物中的铁、锰在沉积物—水界面中发生一系列反应,沉积物中的铁、锰释放到上覆水体中,同时上覆水体硫化物、单宁酸浓度较高,在硫化物、单宁酸、铁、锰同时存在的条件下,发生铁、锰与硫化物,硫化物与单宁酸,铁、锰与单宁酸等一系列反应,最终形成单宁酸铁等致黑物质^[28],使得库底水体呈现褐色乃至黑色,这与夏季监测采样期间,那降水库和天雹水库下层水样呈现褐色现象相符,8 月份铁、锰与单宁酸较高的相关系数也验证了这一点(那降水库分别为 0.620 和 0.557,天雹水库分别为 0.641 和 0.647). 随着水库冬季混合深度增大,富氧/缺氧过渡层逐渐下移至沉积物—水界面,整个水体 DO 浓度均匀,但浓度并不高(约 3 mg/L),所以当水温分层消失时,可能存在两种情况:一种情况是表层水体 DO 与底层混合均匀,表层 DO 浓度下降,致使表层水体由氧化条件逐渐向还原条件转变,另外水体交换使得致黑物质上移,最终形成“泛黑”现象;另一种情况是气温下降后水体发生交换,氧化—还原边界层下移,水体混合过程中,底层的黑色物质被交换到上层,上移过程中反应若有富余的低价铁、锰离子可进一步氧化形成难溶的黑色物质,单宁酸与 Fe^{2+} 络合物也可能进一步氧化为单宁酸铁络合物,或单宁酸被 DO 氧化颜色加深,致使水体发生“黑水”现象,这也与桉树人工林区水库黑水一般出现在冬季的事实相符.

水体突发性泛黑现象并非个例,在太湖、贵州红枫湖与百花湖都曾经发生类似现象,表面上这些水体都呈现黑臭现象,但其成因却有差别. 红枫湖与百花湖的黑水现象与气象因子变化导致水温分层结构失稳、上下水层交换、沉积物释放以及湖库富营养化密切相关,致黑因子是金属硫化物^[17-18]. 太湖水体泛黑现象又称为“湖泛”,其成因是大量藻源性(或草源性)的生物质在湖水(包括底泥)中富集,这些物质在微生物分解作用下,消耗了大量氧气,使得水体缺氧甚至厌氧,促发了“黑臭”物质的形成^[34],另外,藻类中的有色溶解性有机质(CDOM)也是“黑水”的重要成因^[35]. 桉树种植区水库的泛黑成因一方面类似于贵州红枫湖、百花湖,包含了水库水动力结构、气象—水文循环等因素引起的水库水温分层结构的形成与消失,一方面又类似于太湖“湖泛”现象,与有色溶解性有机质有重要联系,不同的是太湖“湖泛”的研究重点在于藻类中有色溶解性有机质的影响,而桉树人工林区水库中需要加强对桉树本身生物特性的关注:林区黑水受桉树种植影

响,桉树叶等富含单宁酸,以及当地土壤铁、锰高背景值均促发黑色现象,但水库中铁、锰、硫化物、单宁酸等的反应过程,及降雨等气象因素引起水库水动力变化对泛黑过程的影响有待进一步研究。

4 结论

1)桉树人工林区水库突发性泛黑与特定季节和特殊气候条件有关,水体温度分层结构失稳是黑水物质运移的主要动力因素。夏季水库水温分层结构保持稳定,引起了 DO 等其他水质指标的分层变化,限制了底层致黑物质向上迁移,秋冬季节分层消失,水体发生垂直交换,给底层致黑物质提供了上翻的作用力,使其扩散至整个水体,导致“黑水”现象发生。

2)硫化物、单宁酸、铁、锰等物质季节性 & 空间分异特征与水温季节性分层特性密切相关。桉树林区水库水体铁、锰浓度较高,桉树茎叶在水中浸出大量单宁酸,在硫化物、单宁酸、铁、锰同时存在的条件下,发生铁、锰与硫化物,硫化物与单宁酸,铁、锰与单宁酸等一系列反应,生成黑褐色络合物,导致水库水体泛黑。

5 参考文献

- [1] Li K, Wang L, Li ZH *et al.* Spatial variability characteristics of water quality and its driving forces in Honghu Lake during high water-level period. *Environ Sci*, 2015, **36**(4): 1285-1292. [李昆, 王玲, 李兆华等. 丰水期洪湖水水质空间变异特征及驱动力分析. 环境科学, 2015, **36**(4): 1285-1292.]
- [2] Ou Y, Han RM, Li Q *et al.* Impact of black odor sediment on photosynthetic fluorescence of three emergent plant species. *J Lake Sci*, 2015, **27**(4): 643-648. DOI:10.18307/2015.0412. [欧媛, 韩睿明, 李强等. 城市河道黑臭底泥对挺水植物光合荧光特性的影响. 湖泊科学, 2015, **27**(4): 643-648.]
- [3] Grattan L, Holobaugh S, Morris J. Harmful algal blooms and public health. *Harmful Algae*, 2016, **57**: 2-8.
- [4] Hu M, Zhu X. Present situation and control ideas of outbreak of Blue-green Algae in freshwater lakes in China. *Meteorol Environ Res*, 2016, **7**: 66-71.
- [5] Zhu GW, Jin YW, Ren J *et al.* Characteristics of diatom blooms in a reservoir-water supply area and the countermeasures in Taihu basin, China. *J Lake Sci*, 2016, **28**(1): 9-21. DOI:10.18307/2016.0102. [朱广伟, 金颖薇, 任杰等. 太湖流域水库型水源地硅藻水华发生特征及对策分析. 湖泊科学, 2016, **28**(1): 9-21.]
- [6] Kirkpatrick B, Kohler K, Byrne M *et al.* Florida red tide knowledge and risk perception: Is there a need for tailored messaging. *Harmful Algae*, 2014, **32**: 27-32.
- [7] Bush D, Marcar N, Arnold R *et al.* Assessing genetic variation within *Eucalyptus camaldulensis* for survival and growth on two spatially variable saline sites in southern Australia. *Forest Ecology and Management*, 2013, **306**: 68-78.
- [8] Shen QS, Fan CX. Identification of black suspended particles in the algae-induced black bloom water column. *J Lake Sci*, 2015, **27**(4): 591-598. DOI:10.18307/2015.0405. [申秋实, 范成新. 藻源性湖泛水体显黑颗粒的元素形态分析与鉴定. 湖泊科学, 2015, **27**(4): 591-598.]
- [9] Pucciarelli S, Buonanno F, Pellegrini G *et al.* Biomonitoring of Lake Garda: identification of ciliate species and symbiotic algae responsible for the “Black-Spot” bloom during the summer of 2004. *Environ Res*, 2008, **107**: 194-200.
- [10] Duan H, Ma R, Loiselle S *et al.* Optical characterization of black water blooms in eutrophic waters. *Sci Total Environ*, 2014, **482/483**: 174-183.
- [11] Shen QS, Shao SG, Wang ZD *et al.* Regression of algal source Lake flooding and its water restoration process in Taihu. *Chin Sci Bull*, 2012, **57**(12): 1060-1066. [申秋实, 邵世光, 王兆德等. 风浪条件下太湖藻源性“湖泛”的消退及其水体恢复进程. 科学通报, 2012, **57**(12): 1060-1066.]
- [12] Yang M, Yu J, Li Z *et al.* Taihu Lake not to blame for Wuxi's woes. *Science*, 2008, **319**: 158.
- [13] Stahl J. Black water and 2 peculiar types of stratification in an organically loaded strip-mine lake. *Water Res*, 1979, **13**(5): 467-471.
- [14] Duval B, Ludlam S. The black water chemocline of meromictic Lower Mystic Lake, Massachusetts, USA. *Int Rev Hydrobiol*, 2001, **86**(2): 165-181.
- [15] Rai H, Hill G. Physical and chemical studies of lago tupe a central mazonian black water ria lake. *Int Rev Hydrobiol*, 1981, **66**: 37-82.
- [16] Rixen T, Baum A, Pohlmann T *et al.* The Siak, a tropical black water river in central Sumatra on the verge of anoxia. *Biogeochemistry*, 2008, **90**: 129-140.
- [17] Xia PH, Lin T, Li CX *et al.* Features of the water column stratification and the response of water quality of Hongfeng reser-

- voir in Guizhou, China. *Chin Environ Sci*, 2011, **31** (9): 1477-1485. [夏品华, 林陶, 李存雄等. 贵州高原红枫湖水库季节性分层的水环境质量响应. 中国环境科学, 2011, **31** (9): 1477-1485.]
- [18] Xia PH, Li QH, Lin T *et al.* Limnological characteristics and environmental effects of the Baihua Reservoir in Guizhou Plateau, China. *J Environ Sci*, 2011, **31** (8): 1660-1669. [夏品华, 李秋华, 林陶等. 贵州高原百花湖水库湖沼学变量特征及环境效应. 环境科学学报, 2011, **31** (8): 1660-1669.]
- [19] Su YP, Zheng DX, Lin WZ *et al.* Research of the characteristic of the stratification in Shanzi Reservoir, Fujian Province. *J Fujian Normal University: Natural Science Edition*, 2007, **23** (3): 1-4. [苏玉萍, 郑达贤, 林婉珍等. 福建省山仔水库水体季节性分层特征研究. 福建师范大学学报: 自然科学版, 2007, **23** (3): 1-4.]
- [20] Ma Y, Guo QL, Huang YL *et al.* Water quality response characteristics of seasonal thermal stratification in Heihe basin, Xi'an. *J Hydraulic Eng*, 2013, **44**: 406-415. [马越, 郭庆林, 黄延林等. 西安黑河金盆水库季节性热分层的水质响应特征. 水利学报, 2013, **44**: 406-415.]
- [21] Huang T, Li X, Rijnaarts H *et al.* Effects of storm runoff on the thermal regime and water quality of a deep, stratified reservoir in a temperate monsoon zone, in Northwest China. *Sci Total Environ*, 2014, **485/486**: 820-827.
- [22] Yang X, Huang T, Zhang H. Effects of seasonal thermal stratification on the functional diversity and composition of the microbial community in a drinking water reservoir. *Water*, 2015, **7** (10): 5525-5546.
- [23] Qiu HB, Shang LH, Li QH *et al.* Impacts of seasonal thermal stratification on the water environment of Wanfeng Lake. *Chin J Eco*, 2011, **30** (5): 1039-1044. [邱华北, 商立海, 李秋华等. 水体热分层对万峰湖水环境的影响. 生态学杂志, 2011, **30** (5): 1039-1044.]
- [24] Wang HY. Temporal and spatial dynamic pattern of *Eucalyptus* plantation and its ecosystem service in Guangxi typical reservoir watershed [Dissertation]. Shanghai: Donghua University, 2016. [王贺亚. 基于 3S 技术的广西典型水库集水区桉树人工林及其生态系统服务功能的时空动态格局研究 [学位论文]. 上海: 东华大学, 2016.]
- [25] Guo JL, Li GQ, Cai YQ *et al.* Determination of tannic acid in *Fructus phyllanthi* by HPLC. *Spectrum Laboratory*, 2007, **24** (5): 911-913. [郭佳莉, 李国清, 蔡英卿等. 高效液相色谱法测定余甘子中单宁酸的含量. 光谱实验室, 2007, **24** (5): 911-913.]
- [26] Lin GE, Wang T, Lin QQ *et al.* Spatial pattern and temporal dynamics of limnological variables in Liuxihe Reservoir, Guangdong. *J Lake Sci*, 2009, **21** (3): 387-394. DOI:10.18307/2009.0312. [林国恩, 望甜, 林秋奇等. 广东流溪河水库湖沼学变量的时空动态特征. 湖泊科学, 2009, **21** (3): 387-394.]
- [27] Yang GR. Impact of *Eucalyptus* plantation on water yield and water quality in the forest catchments [Dissertation]. Nanning: Guangxi University, 2012. [杨钙仁. 桉树人工林对林区地表水的影响 [学位论文]. 南宁: 广西大学, 2012.]
- [28] Lian CY. Study on color fading mechanism in blue-black ink handwriting. *Journal of Fujian Normal University: Natural Science Edition*, 2008, **24** (2): 47-49. [连成叶. 蓝黑墨水字迹褪变机理探讨. 福建师范大学学报: 自然科学版, 2008, **24** (2): 47-49.]
- [29] Cao JZ. Study on soil fertility status and fertilizing effect on *Eucalyptus* plantation in Guangxi [Dissertation]. Nanning: Guangxi University, 2011. [曹继钊. 广西桉树人工林土壤肥力状况及施肥效应研究 [学位论文]. 南宁: 广西大学, 2011.]
- [30] Zou JJ, Shi XF, Li NS *et al.* Early diagenetic processes of redox sensitive elements in Yangtze Estuary. *Earth Sci*, 2010, **35** (1): 31-42. [邹建军, 石学法, 李乃胜等. 长江口氧化还原敏感元素的早期成岩过程. 地球科学, 2010, **35** (1): 31-42.]
- [31] Almedia C, Mucha A, Vasconcelos M. Influence of the sea rush *Juncus maritimus* on metal concentration and speciation in estuarine sediment colonized by the plant. *Environ Sci Technol*, 2004, **38**: 3112-3118.
- [32] Wang FS, Liu CQ, Liang XB. The relationship between biogeochemical cycling of iron at lake water sediment interface and trace metal elements. *Geo-Geochemistry*, 2003, **31** (3): 63-69. [汪福顺, 刘丛强, 梁小兵. 湖泊沉积物-水界面铁的微生物地球化学循环及其与微量金属元素的关系. 地质地球化学, 2003, **31** (3): 63-69.]
- [33] Zhou L, An RD, Tan SK *et al.* Study on reservoir sedimentation caused by turbidity currents and experimental study on front movement. *Advances Sci Technol Water Res*, 2012, **32** (2): 6-10. [周磊, 安瑞冬, 谭升魁等. 水库异重流淤积成因分析及前锋运动规律. 水利水电科技进展, 2012, **32** (2): 6-10.]
- [34] Xing P, Hu WT, Wu YF *et al.* Major progress in microbial ecology of hypoxia in the shallow eutrophic lakes. *J Lake Sci*, 2015, **27** (4): 567-574. DOI:10.18307/2015.0402. [邢鹏, 胡万婷, 吴瑜凡等. 浅水湖泊湖泛 (黑水团) 中的微生物生态学研究进展. 湖泊科学, 2015, **27** (4): 567-574.]
- [35] Zhou Y, Jeppesen E, Zhang Y *et al.* Chromophoric dissolved organic matter of black waters in a highly eutrophic Chinese lake: Freshly produced from algal scums? *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **299**: 222-230.