

我国南方地区桉树叶浸泡对水库沉积物致黑元素分布及迁移转化的影响*

魏尧¹, 李一平^{1**}, 朱雅¹, 刘斯璇¹, 李荣辉², 唐春燕¹, 郭晋川², 陈刚³, 黄亚男¹, 王亚宁¹, 陈春², 何菁⁴

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

(2: 广西壮族自治区水利科学研究院, 南宁 530023)

(3: 河海大学, 水文水资源与水利工程科学国家重点实验室, 南京 210098)

(4: 南京市水利建筑工程检测中心有限公司, 南京 210098)

摘要: 我国南方地区桉树种植区周边水库冬季水体泛黑现象频发, 桉树砍伐残体(尤其是叶)浸出液中富含的溶解性有机碳(DOC)、单宁酸与铁、锰、硫化物等一系列反应是其主要致黑原因, 然而目前致黑物质对水库泛黑的贡献程度和途径仍不清楚。为了模拟桉树叶浸泡对水库黑水形成的影响机制, 研究选取夏季水体未泛黑期(水体热分层稳定)进行室内浸泡实验, 测定每6 h 上覆水体溶解氧(DO)、氧化还原电位(Eh)、透光度等理化指标, 分析DGT有效态铁、锰、硫和DOC、单宁酸浓度分布规律及迁移转化特征, 计算沉积物—水界面处 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 S^{2-} 表观扩散通量。结果表明: 桉树叶浸泡明显消耗水体中的DO, 且显著影响水体Eh与透光度。此外, 透光度与DO浓度呈显著正相关(相关系数为0.618~0.978)。桉树叶浸泡释放大量DOC和单宁酸, 其中单宁酸浓度远超有氧马尾松组, 其上覆水中浓度分别达到23.9、26.0和34.0 mg/L, 说明桉树浸泡为黑水形成提供了重要的DOC和单宁酸来源。桉树叶浸泡后上覆水和表层沉积物中DGT有效态Fe浓度均明显增加, 深层沉积物间隙水中DGT有效态Fe浓度明显下降, 且其表观扩散通量均为正值, 说明深层沉积物中Fe向沉积物—水界面迁移, 为黑水形成提供了重要的Fe来源。研究结果可为解决我国南方地区桉树人工林区水库水体突发性泛黑问题提供科学依据。

关键词: 桉树; 浸泡; 天蓝水库; 泛黑; 沉积物; 表观扩散通量; 南方地区

Effects of soaking *Eucalyptus* leaves on melanogenic elements distribution, migration and transformation in reservoir sediments of Southern China*

Wei Yao¹, Li Yiping^{1**}, Zhu Ya¹, Liu Sixuan¹, Li Ronghui², Tang Chunyan¹, Guo Jinchuan², Chen Gang³, Huang Yanan¹, Wang Yaning¹, Chen Chun² & He Jing⁴

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

(2: Guangxi Institute of Water Resources Research, Nanning 530023, P.R.China)

(3: State Key Laboratory of Hydrology Water Resources and Hydraulic Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, P.R.China)

(4: Nanjing Water Conservancy Construction Engineering Inspection Center Limited Corporation, Nanjing 210098, P.R.China)

Abstract: Water blackening occurs frequently in reservoirs around *Eucalyptus* planting areas in Southern China in winter. A series of reactions of dissolved organic carbon (DOC) and tannic acid in the leaching solution of *Eucalyptus* cutting residues (especially

* 2021-07-05 收稿; 2021-12-13 收修改稿。

国家自然科学基金项目(52039003, 51779072)和中央高校建设世界一流大学(学科)和特色发展引导专项联合资助。

** 通信作者; E-mail: liyiping@hhu.edu.cn.

leaves) with iron, manganese, and sulfide are the main reasons for blackening. However, the contributions of black substances to reservoir blackening are still unclear. To simulate the influence mechanism of *Eucalyptus* leaves immersion on the formation of black water in the reservoir, the indoor immersion experiment was carried out in the summer non-black period (stable thermal stratification). Dissolved oxygen (DO), oxidation-reduction potential (Eh) and transmittance of overlying water were measured every 6 hours. The concentration distribution, migration and transformation characteristics of DGT-labile iron, manganese, sulfur, DOC, and tannic acid were analyzed. The apparent diffusion fluxes of Fe^{2+} , Mn^{2+} , S^{2-} at the sediment-water interface were calculated. The results showed that: The process of *Eucalyptus* leaves immersion significantly consumed DO in water, and affected water Eh and transmittance. In addition, there was a significant positive correlation between water transmittance and DO (correlation coefficient was 0.618–0.978). A large amount of DOC and tannic acid were released by *Eucalyptus* leaves immersion, where tannic acid concentration was much higher than that under *Pinus massoniana* leaves immersion. The concentrations in overlying water were 23.9 mg/L, 26.0 mg/L and 34.0 mg/L, respectively, indicating that *Eucalyptus* leaves immersion provides an important source of DOC and tannic acid for black water formation. The concentration of DGT-labile Fe increased significantly in overlying water and surface sediments and decreased significantly in deep sediment interstitial water under *Eucalyptus* leaves immersion. The apparent diffusion flux under *Eucalyptus* leaves immersion was positive, indicating that Fe in deep sediments migrated to the sediment-water interface, which provided an important source of Fe for the formation of black water. The research results provide a scientific basis for solving the sudden blackening problem of reservoir water in *Eucalyptus* artificial forest area.

Keywords: *Eucalyptus*; immersion; Tiambao Reservoir; black water; sediment; apparent diffusion flux; Southern China

桉树原产于澳洲大陆,自18世纪末被首次发现和命名后,被迅速引种到世界各地^[1-2]。目前,桉树已在世界近130个国家和地区大规模引种,其种植面积已超过全球人工林种植面积的1/3,桉树人工林已成为世界人工林的重要组成部分^[3]。桉树是短轮伐期树种,一次造林采伐2~3次,桉树砍伐后大量新鲜剩余物(根、茎和叶)会被留在林区,随地表径流冲刷进入地表水体,直接影响水体水质。桉树种植区水体泛黑问题在国内外普遍存在,主要发生在河道、洼地、池塘和水库等水体^[4-6]。如2011年澳大利亚墨累达令河流域发生的严重泛黑事件造成了大量鱼虾死亡,其影响的河道长度超过2000 km,持续时间长达6个月^[7-8]。我国桉树人工林区洼地黑水主要源于桉树新鲜叶和嫩梢^[9],池塘黑水暴发现象主要出现在高温高湿多雨天气^[10],许多桉树人工林区水库出现不同程度的冬季突发性水体泛黑现象^[11-12]。我国桉树人工林区水库水体泛黑的最新研究成果表明,水体泛黑主要是由铁、锰、硫化物与溶解性有机物(单宁酸)等物质之间发生一系列的反应引起的^[13]。李一平等^[14-15]认为缺氧/厌氧环境下产生的FeS、MnS沉淀是主要的致黑因素,杨钙仁等^[16]研究发现淋溶作用下桉树残体富含黑色DOC的浸出液随暴雨冲刷进入库底可能导致泛黑,罗凡等^[17-18]发现桉树浸出的DOC、单宁酸与 Fe^{2+} 在有氧条件下可络合致黑,朱雅等^[11]的进一步研究认为Fe和DOC是致黑的主要贡献物质。桉树人工林区水库黑水组成和来源十分复杂,水库水体水动力条件复杂,使得黑水具有滞后效应,导致目前研究对于三种可能致黑物质对水库泛黑的贡献程度和途径仍不清楚,关键的具体致黑物质有待甄别。且现有研究主要集中于水质氮磷等元素指标,并未深入研究沉积物内源释放的影响。

基于此,本研究选择我国南方地区广西壮族自治区南宁市天雹水库作为研究对象,选取夏季水体未泛黑期(水体热分层稳定)进行室内浸泡实验,通过对桉树叶浸泡与第二大树种——马尾松叶浸泡对上覆水与沉积物性质的影响,利用多参数水质监测仪(YSI)测定每6 h上覆水体溶解氧(DO)、氧化还原电位(Eh)、透光度等理化指标,利用高分辨率原位被动采样技术(ZrO-Chelex-AgI DGT和HR-Peeper)捕捉沉积物中DGT有效态铁、锰、硫和DOC、单宁酸浓度分布,探究水库水体突发性泛黑原因,甄别致黑物质,为研究我国南方地区桉树人工林区水库泛黑机制提供一定的科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

天雹水库($22^{\circ}52' \sim 22^{\circ}53'N$, $108^{\circ}13' \sim 108^{\circ}14'E$)位于广西壮族自治区南宁市西郊心圩镇,临近高新区。该水库面积约73.3万m²,集雨面积约50.8 km²,最大水深约18 m,总库容1360万m³,有效库容880万m³。水库入库水量主要来源于降雨,水库集雨区内桉树种植面积达72%,砍伐历史超过10年。南宁属于亚热带

季风气候区,夏季高温多雨,冬季温暖干燥,5—9月降雨集中,年均降雨量1304.2 mm。南宁历年8月平均气温28℃,降水量178 mm,相对湿度78%。天雹水库沉积物中铁和锰含量丰富(以S3采样点为例,铁、锰含量分别可达34500~64200和650~1870 mg/kg)^[11],且水温分层现象明显。

1.2 样品采集

于2020年8月进行采样,并综合考虑库区地形、水动力、周边桉树种植情况等因素,选取3个代表性采样点,其中S1代表浅水区(水深约为3.0 m),S2代表过渡区(水深约为10.7 m),S3代表深水区(水深约15.2 m)(图1)。利用柱状沉积物采样器(中国,EasySensor)于每个采样点分别原位采集4管沉积物样柱(沉积物样柱直径为11 cm,高度均大于20 cm),采用原位水进行培养(上覆水水柱高约25 cm),采集后立即用保鲜膜进行封口,并用锡箔纸进行避光处理,后运送回实验室(南宁),静置24 h。同时利用多参数水质监测仪(美国,EXO2)实地监测水体垂向溶解氧(DO)、氧化还原电位(Eh)等水体理化指标。

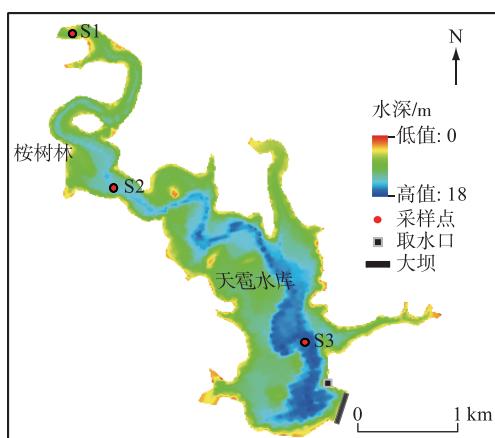


图1 南宁市天雹水库及采样点位置

Fig.1 Locations of Tianbao Reservoir in Nanning and sampling sites in the reservoir

1.3 样品分析

本研究选择典型泛黑水库天雹水库周围采集新鲜的桉树叶与马尾松叶作为浸泡对象。将收集好的原始样品挑除杂质,剪碎成1~2 cm,并分别等量分成3份(每份5 g)。待沉积物静置后,将处理好的树叶加入采集的沉积物样柱中浸泡54 h。实验共设置4组沉积物样柱处理,分别为缺氧空白组(编号为S1Q、S2Q、S3Q)、有氧空白组(编号为S1X、S2X、S3X)、有氧桉树组(编号为S1A、S2A、S3A)和有氧马尾松组(编号为S1M、S2M、S3M)。缺氧组表示样柱始终用保鲜膜封口,浸泡过程中无氧气加入;有氧组表示样柱为敞口,与空气充分接触。在浸泡过程中,每6 h用多参数水质监测仪(美国,EXO2)测量水体溶解氧浓度(DO)和氧化还原电位(Eh),同时用LIISST-200X激光粒度仪(美国,Sequoia)测量水体透光度(为了保持缺氧处理,没有连续监测缺氧空白组的水体理化指标)。

在沉积物样柱浸泡6 h时,将HR-Peeper(中国,EasySensor)(每个样柱插入两个HR-Peeper,取样体积为400 μL)垂直插入沉积物中,在其浸泡30 h时将ZrO-Chelex-AgI DGT(中国,EasySensor)也插入相同的沉积物中,待DGT放置24 h,将Pepper与DGT同时取出。用去离子水快速冲洗DGT,标记沉积物—水界面后,装入湿润的自封袋保存。用纸巾将Pepper表层底泥擦除,并用移液枪将Pepper间隙水样转移至离心管(规格为1.5 mL),密封冷藏保存待分析。用陶瓷切片刀将DGT固定膜按垂向方向切成条状(宽度1~5 mm,长度20 mm),后将所有条状固定膜依次放到离心管中,加入1 mol/L HNO₃,确保固定膜完全浸没,室温静置提取16 h以上,取出固定膜,保存提取液待测定,分别采用比色分析方法、ICP-MS、计算机密度成像计量(CID)技术测定DGT有效态Fe、Mn、S浓度^[19,20],其中DGT有效态浓度是指测量期间内DGT与沉积物界面的平均浓度^[21]。对于间隙水样品中的检测指标,分别采用顺序注射—紫外线在线氧化分光光度法^[22]和分光光度法

(NY/T 1600—2008) 测定溶解性有机碳(DOC)和单宁酸含量。

1.4 数据处理

为了反映沉积物-水界面的扩散方向,本研究采用表观扩散通量(apparent diffusion flux, J)的概念,其计算公式如下^[23]:

$$J = J_w + J_s = -D_w \left(\frac{\partial C_{\text{DGT}}}{\partial x_w} \right)_{x=0} - \varphi D_s \left(\frac{\partial C_{\text{DGT}}}{\partial x_s} \right)_{x=0} \quad (1)$$

式中, J_w 和 J_s 分别表示离子从上覆水到沉积物-水界面和离子从沉积物到沉积物-水界面的通量($\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$), $(\partial C_{\text{DGT}}/\partial x_w)_{x=0}$ 和 $(\partial C_{\text{DGT}}/\partial x_s)_{x=0}$ 分别表示上覆水和沉积物中各离子 DGT 浓度梯度,本文选用垂向深度 $30\sim10\text{ mm}$ 范围进行浓度梯度计算, D_w 和 D_s 分别表示离子在上覆水和沉积物中的扩散系数。本研究 $D_0(\text{Fe}^{2+})$ 、 $D_0(\text{Mn}^{2+})$ 和 $D_0(\text{S}^{2-})$ 分别取 $7.19 \times 10^{-6}(25^\circ\text{C})$ 、 $6.88 \times 10^{-6}(25^\circ\text{C})$ 和 $6.95 \times 10^{-6}\text{ cm}^2/\text{s}(18^\circ\text{C})$ ^[24]。 φ 表示沉积物孔隙度,计算公式如下:

$$\varphi = W d_s / [(1-W) d_w + W d_s] \quad (2)$$

式中, W 表示沉积物含水量(%), d_s 和 d_w 分别表示沉积物和上覆水的平均密度(g/cm^3)。

2 结果与分析

2.1 树叶浸泡对水体理化性质的影响

桉树叶浸泡与马尾松叶浸泡均消耗水体中的 DO。S1、S2、S3 点位样柱水体的初始 DO 浓度平均值为 5.57、4.48、5.35 mg/L。有氧桉树组 S1A、S2A、S3A 在浸泡 54 h 后分别消耗 4.18、1.78、3.51 mg/L DO, 该消耗量分别是其原浓度的 68.86%、43.73%、60.73%。而有氧马尾松组 S1M、S2M、S3M 在浸泡 54 h 后分别消耗 2.91、1.79、3.08 mg/L 的 DO, 分别是其原浓度的 50.61%、38.09%、56.41%。两者消耗量分别相差 1.27、0.01、0.43 mg/L 的 DO, 分别是初始平均浓度的 22.80%、0.22%、8.03%。由此可见,不存在水温分层的 S1 点位在加入 2 种新鲜叶浸泡后消耗的 DO 浓度之差大于存在水温分层的 S2 和 S3 点位。值得注意的是, S2 点位的初始 DO 浓度低于其它 2 个点位,这可能是因为 S2 点位水深较深,在水体热分层的条件下,底部处于厌氧环境。此外 S2 点靠近桉树种植区,由于砍伐与降雨径流双重影响,底部可能有桉树叶淤积,导致微生物耗氧及内源释放严重。而 S1 点位水深较浅,能直接获取大气复氧补给;S3 点位于库尾坝前,虽然水深较深,但由于联合出水,故有 DO 补给(图 2)。

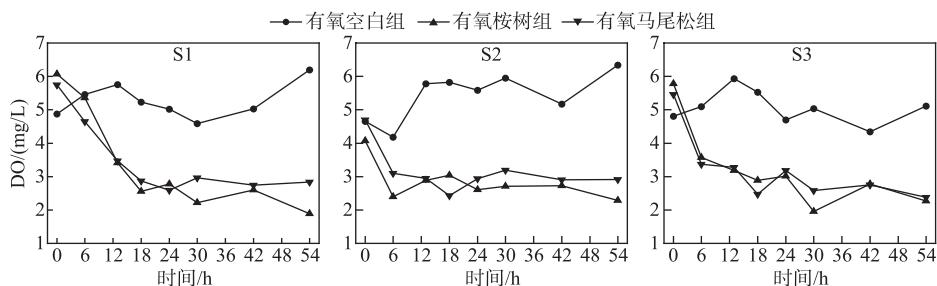


图 2 树叶浸泡下水体 DO 浓度随时间的变化

Fig.2 Change of water dissolved oxygen concentration under leaves immersion

有氧桉树组 Eh 值总体呈现先降后升的趋势,而有氧马尾松组 Eh 值总体呈现下降趋势(图 3)。S1、S2、S3 点位样柱水体的初始 Eh 平均值为 413.1、307.5、287.0 mV。有氧桉树组 S1A、S2A、S3A 分别在浸泡 24、18、30 h 后 Eh 达到最小值 66.7、23.0、-33.2 mV,而有氧马尾松组 S1M、S2M、S3M 在浸泡 42 h 后 Eh 分别达到最小值 98.1、47.3、72.5 mV。因此,桉树叶浸泡后对水体氧化还原电位的影响显著大于马尾松叶浸泡后对水体氧化还原电位的影响,且相比不存在水温分层的 S1 点,存在水温分层的 S2 和 S3 点在桉树浸泡后的还原作用更强,这可能是因为 S2、S3 点的水温分层使其底层水体成为缺氧环境^[11],从而致使沉积物中的还原性物质(如 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等)释放。

水体透光度主要受颗粒粒径的影响。S1、S2、S3 点位样柱水体的初始透光度平均值分别为 73.17%、49.48%、56.08%，有氧桉树组 S1A、S2A、S3A 在浸泡 54 h 后透光度分别下降 65.01%、49.25%、61.79%，而有氧马尾松组 S1M、S2M、S3M 在浸泡 54 h 后透光度分别下降 27.53%、31.72%、9.36% (图 4)。因此，桉树叶浸泡后对水体透光度的影响显著大于有氧马尾松叶组。可以推测，桉树叶浸泡透光度下降是由于黑色颗粒的形成，而马尾松则是由于松油的分泌(其样柱表层可见明显松油光泽)。

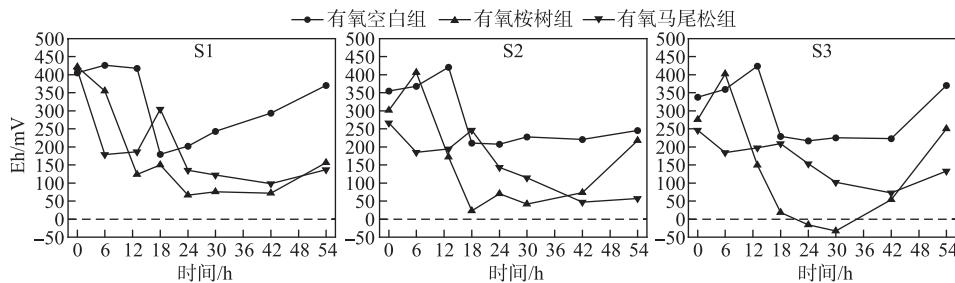


图 3 树叶浸泡下水体 Eh 随时间的变化

Fig.3 Change of water oxidation-reduction potential under leaves immersion

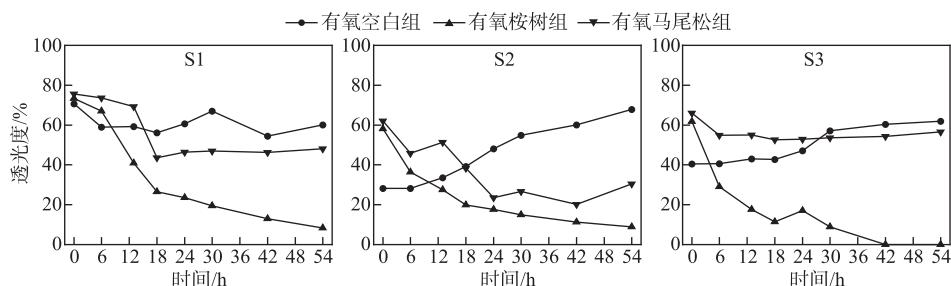


图 4 树叶浸泡下水体透光度随时间的变化

Fig.4 Change of water transmittance under leaves immersion

2.2 树叶浸泡对水体 DOC 和单宁酸浓度的影响

桉树叶浸泡和马尾松叶浸泡均在水体中释放大量有机质，导致上覆水中 DOC 含量突增。有氧桉树组 S1A、S2A、S3A 上覆水中 DOC 含量分别较有氧空白组的 12.5%、12.5%、5.9% 突增至 96.2%、85.1%、65.1% (表 1)。有氧马尾松组中 S1M 和 S2M 上覆水 DOC 含量较有氧空白组略有增加，而 S3M 变化趋势与 S3A 变化趋势基本一致，上覆水中 DOC 含量显著上升。

缺氧空白组 S1Q、S2Q、S3Q 沉积物单宁酸浓度分别为 9.03、12.31 和 4.68 mg/L (表 1)，说明天雹水库表层沉积物中富含单宁酸，且 S2 采样点的单宁酸浓度最高，再次验证了陆域桉树残体输入是天雹水库沉积物单宁酸的主要来源。有氧桉树组 S1A、S2A、S3A 上覆水中单宁酸浓度分别突增至 23.9、26.0 和 34.0 mg/L，且其浓度显著高于沉积物中单宁酸浓度。有氧马尾松组 S1M、S2M、S3M 中单宁酸浓度均较低，其上覆水浓度分别为 4.29、4.75、1.25 mg/L，均显著小于空白组单宁酸浓度。

2.3 树叶浸泡对沉积物 Fe、Mn、S 分布的影响

空白组沉积物中的 DGT 有效态 Fe 浓度均随深度的增加而增加，缺氧空白组 S1Q、S2Q、S3Q 浓度范围分别为 4.77~21.92、9.11~28.85 和 8.42~38.78 mg/L，有氧空白组 S1X、S2X、S3X 浓度范围分别为 1.70~16.70、4.46~20.75 和 1.41~28.29 mg/L，有氧空白组 DGT 有效态 Fe 浓度整体低于缺氧空白组。有氧桉树组 S1A、S2A、S3A 中 DGT 有效态 Fe 浓度在深度上总体呈先升后降的趋势，分别在-20、0、-10 mm 处达到峰值 18.37、15.30、18.84 mg/L。有氧马尾松组中 S1M 和 S2M 的 DGT 有效态 Fe 浓度总体随深度的增加呈上升趋势，浓度范围分别为 3.48~24.17、11.71~26.43 mg/L，相较而言，S3M 的 DGT 有效态 Fe 浓度变化波动较大，浓度范围

表 1 树叶浸泡下上覆水和沉积物中 DOC 和单宁酸浓度分布

Tab.1 Distribution of DOC and tannic acid in overlying water and sediment under leaves immersion

DOC/%												
缺氧空白组			有氧空白组			有氧桉树组			有氧马尾松组			
	S1Q	S2Q	S3Q	S1X	S2X	S3X	S1A	S2A	S3A	S1M	S2M	S3M
上覆水	8.0	6.0	9.5	12.5	12.5	5.9	96.2	85.1	65.1	24.6	33.8	70.6
沉积物	24.2	13.9	16.8	55.5	53.6	80.1	22.5	16.0	24.2	37.4	21.1	33.8
单宁酸/(mg/L)												
缺氧空白组			有氧空白组			有氧桉树组			有氧马尾松组			
	S1Q	S2Q	S3Q	S1X	S2X	S3X	S1A	S2A	S3A	S1M	S2M	S3M
上覆水	5.42	5.42	5.51	7.04	1.67	7.28	23.9	26.0	34.0	4.29	4.75	1.25
沉积物	9.03	12.31	4.68	8.56	8.72	15.14	5.55	3.25	6.88	2.91	1.59	1.30

为 4.98~19.87 mg/L(图 5)。

缺氧空白组 S1Q、S2Q、S3Q 的 DGT 有效态 Mn 浓度均随深度的增加而增加,浓度范围分别为 0.22~0.99、0.49~1.76、0.72~2.05 mg/L(图 5)。有氧桉树组 S1A、S2A、S3A 上覆水中的 DGT 有效态 Mn 浓度相较于缺氧空白组分别增加至 0.68、1.18、0.98 mg/L,说明沉积物中不溶性的 Mn(IV)还原为溶解性 Mn(II),释放到上覆水中。

缺氧空白组 S1Q、S2Q、S3Q 沉积物中的 DGT 有效态 S 浓度较低,范围分别为 0.024~0.035、0.020~0.026 和 0.023~0.029 mg/L(图 5),且加入桉树叶与马尾松叶后,其沉积物中的 DGT 有效态 S 浓度较缺氧空白组均有所下降。

2.4 沉积物—水界面处 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 S^{2-} 表观扩散通量

负值和正值分别代表到沉积物和水的通量^[23]。本次浸泡过程中 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 S^{2-} 的扩散通量范围分别为 12.416~31.806、0.111~1.807、0.003~0.023 mg/(m²·d),均为正值,表明沉积物是各金属离子通量的源(图 6)。有氧桉树组 S1A、S2A、S3A 的各金属扩散通量(特别是 Mn^{2+})均低于缺氧空白组 S1Q、S2Q、S3Q 的各金属扩散通量,因此可以推测,在桉树叶浸泡过程中沉积物中不溶性的 Mn(IV)还原为溶解性 Mn(II),不溶性的 Fe(III)还原为可溶性 Fe(II),并与还原态硫反应,生成硫化亚铁(FeS)和硫化锰(MnS)沉淀^[25]。此外,S3A 的 Fe^{2+} 扩散通量明显高于 S1A、S2A,这可能是由于 S3A 的强还原性条件($\text{Eh}<0$ mV)能够促进更多的 Fe^{2+} 进入上覆水中^[26]。各样柱 S^{2-} 通量值较小,反映沉积物和上覆水之间的 S 扩散几乎达到平衡。

3 讨论

树叶在水体中的分解过程可以概括为两个阶段:第一阶段是物理作用,易溶物质的快速溶解,第二阶段是分解作用,树叶所含物质的慢速分解^[27]。本实验时长小于 3 d,故以树叶的快速淋溶作用为主。本次浸泡实验发现,在样柱中加入桉树叶浸泡 1 h 后,未与桉树叶接触的沉积物—水界面处水体色度开始明显变化,最终在浸泡 24 h 后样柱水体完全不透光(图 7),这与罗凡等^[17]的浸泡实验结果一致。此外罗凡等^[15]的研究表明,在有氧条件下,桉树叶浸泡于水库底层水中后水体呈现黄棕色,并未出现黑色。由此可推测黄棕色是由桉树叶浸泡释放出的高浓度有机质和单宁酸导致的,而黑水的形成则是高浓度有机质、单宁酸与沉积物向上覆水体中释放铁、锰等金属离子共同反应的结果。

为了进一步论证,本研究对桉树叶和马尾松叶浸泡过程理化指标进行相关性分析。分析发现,有氧桉树组(S1A、S2A、S3A)的透光度均与 DO 浓度存在显著正相关性($R=0.978$ 、 0.767 、 0.947)(表 2),说明黑水形成过程需要消耗大量 DO。此外,S1A 透光度还与 Eh 值存在显著相关性,而 S2A 和 S3A 相关性较弱,这可能是由于 S2 和 S3 存在热分层现象,沉积物间隙水中 Eh 较低,对水体 Eh 值的影响较大,导致桉树叶浸泡对水体 Eh 值的影响相对较弱。

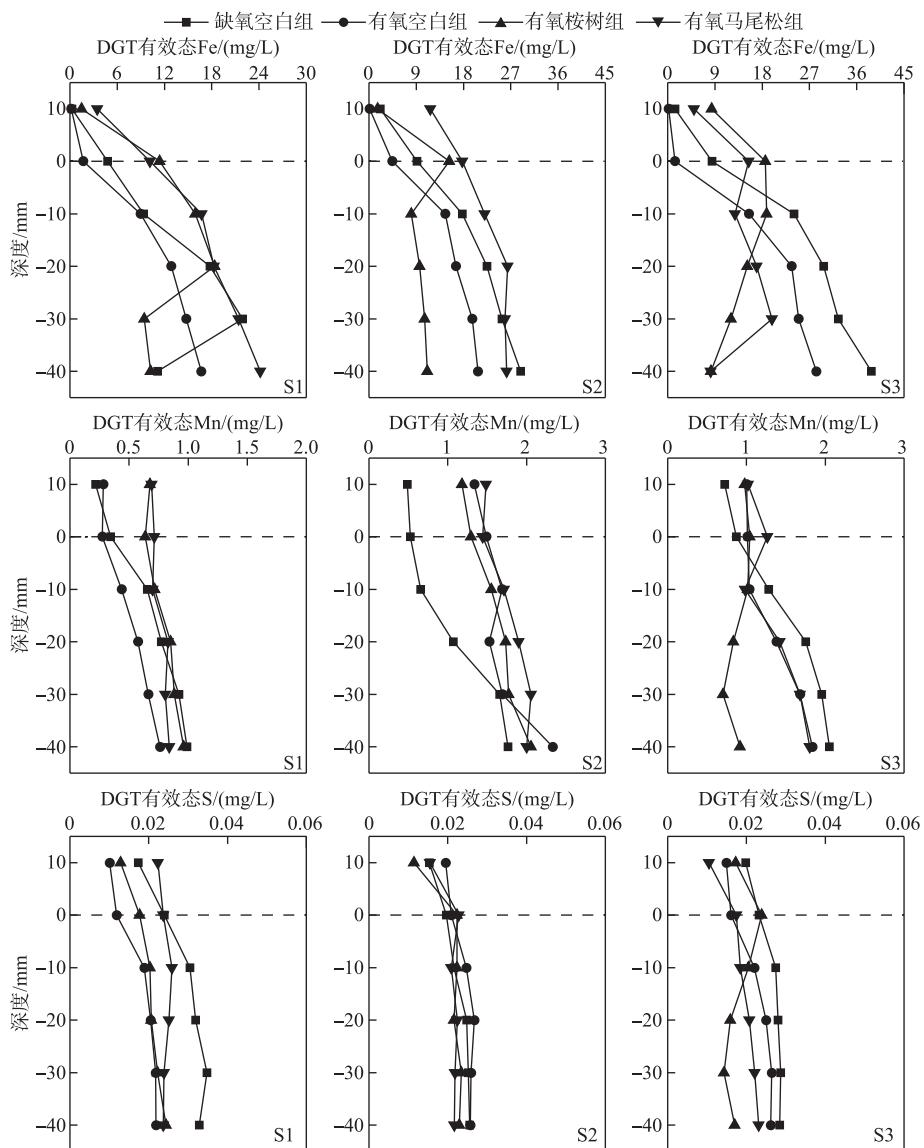
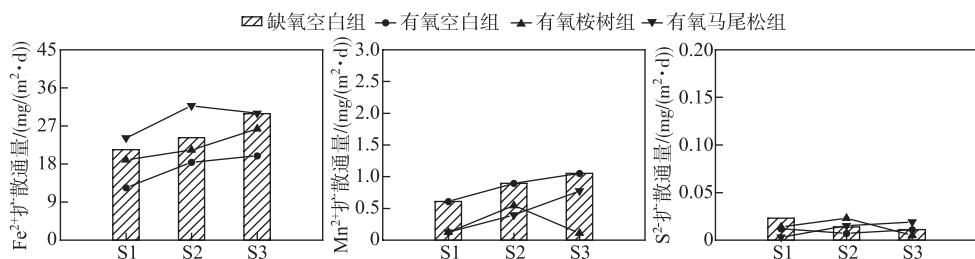


图 5 树叶浸泡下沉积物中 DGT 有效态 Fe、Mn、S 浓度的垂向分布

Fig.5 Vertical distribution of DGT-labile iron, manganese and sulfide in sediment under leaves immersion

图 6 沉积物-水界面处 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 S^{2-} 扩散通量Fig.6 Diffusion fluxes of Fe^{2+} , Mn^{2+} and S^{2-} at the sediment-water interface

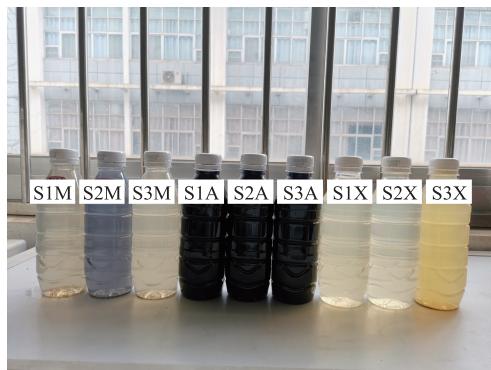


图 7 树叶浸泡 54 h 后的水体颜色对比

Fig.7 Comparison of water colour after leaves immersion for 54 hours

表 2 沉积物上覆水 DO、Eh 和透光度的相关性分析

Tab.2 Correlation analysis of DO, Eh and transmittance in overlying water of sediment

指标	S1A			S1M		
	DO	Eh	透光度	DO	Eh	透光度
DO	1			1		
Eh	0.914 **	1		0.715 *	1	
透光度	0.978 **	0.893 **	1	0.892 **	0.490	1
指标	S2A			S2M		
	DO	Eh	透光度	DO	Eh	透光度
DO	1			1		
Eh	0.099	1		0.392	1	
透光度	0.767 *	0.658	1	0.618	0.807 *	1
指标	S3A			S3M		
	DO	Eh	透光度	DO	Eh	透光度
DO	1			1		
Eh	0.513	1		0.655	1	
透光度	0.947 **	0.493	1	0.878 **	0.528	1

** 表示在 0.01 级别(双尾)相关性显著, * 表示在 0.05 级别(双尾)相关性显著。

铁、锰和硫是沉积物氧化—还原体系的敏感元素^[28], 桉树人工林区水库沉积物中铁和锰含量丰富, 其中铁含量约为太湖沉积物的 1.6 倍^[11, 29]。桉树叶浸泡和马尾松叶浸泡后上覆水中 DGT 有效态 Fe 浓度均明显增加, 但马尾松叶浸泡后沉积物间隙水中 DGT 有效态 Fe 浓度波动无明显规律, 而桉树叶浸泡后表层沉积物的 DGT 有效态 Fe 浓度明显增加, 深层沉积物间隙水中 DGT 有效态 Fe 浓度明显下降, 说明深层沉积物中 Fe 向沉积物—水界面迁移, 为黑水形成提供了重要的 Fe 来源。此外, 桉树叶浸泡和马尾松叶浸泡均在水体中释放大量有机质, 导致上覆水中 DOC 含量突增。而桉树叶浸泡后释放出大量单宁酸, 其上覆水中浓度分别达到 23.9、26.0 和 34.0 mg/L, 分别是马尾松叶浸泡后的 5.6、5.5、27.2 倍。可以推测, 热分层期库底沉积物处于厌氧环境, 沉积物中不溶性的 Mn(IV)还原为溶解性 Mn(II), 不溶性的 Fe(III)还原为可溶性 Fe(II), 硫酸盐还原产生还原态硫, 并进一步与还原态铁反应生成硫化亚铁(FeS)沉淀^[25]。有氧环境下, Fe²⁺在沉积物—水界面附近被氧化为 Fe³⁺, 一旦接触 DOC 和单宁酸, 立即络合生成黑色沉淀, 随着浸泡时间增长, DOC 和单

宁酸浓度不断上升,越来越多的 Fe^{2+} 被络合而消耗,黑水现象也愈发严重。浸泡实验样柱中可能发生的反应如下(图 8):

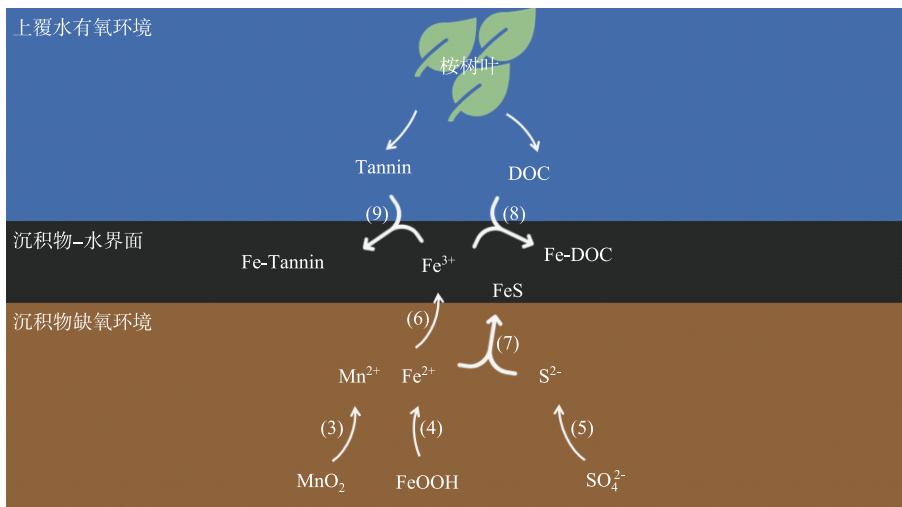
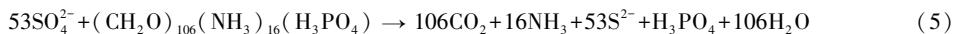
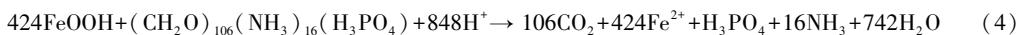
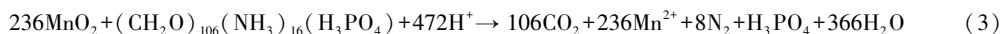


图 8 桉树叶浸泡下样柱沉积物—水界面处物质反应

Fig.8 Chemical reactions at the sediment-water interface under *Eucalyptus* leaves immersion

天雹水库桉树人工林区砍伐期一般在秋冬季。砍伐期内,大量桉树落叶携带着富含铁锰的土壤颗粒在降雨的作用下随径流进入库区水体^[12],导致水库底部表层沉积物中的铁锰含量进一步增加^[11]。已有研究表明,相较于其它树种(如杂交相思、马尾松),桉树的单宁酸含量高且易于分解^[9]。在桉树叶浸泡分解的过程中,其释放的单宁酸与底层沉积物中的铁锰离子反应,产生单宁酸铁等致黑物质^[30]。但由于夏季水库水体处于分层期,温跃层阻止上下水体交换,导致致黑物质处于恒温层,无法进入上覆水体^[11, 31]。秋冬季,水体分层结构被破坏,温跃层消失,上下水体开始混合,底层致黑物质向上覆水移动,泛黑现象发生。这种由气象因子变化导致水体热分层结构失稳,影响上下水体交换与沉积物释放,进而导致水体泛黑的现象在红枫湖和百花湖也有发现,与桉树人工林区泛黑成因不同的是,其致黑物质为金属硫化物^[32-34]。

未来可进一步研究气象水文条件驱动下桉树人工林区水体泛黑过程的变化机理,为指导我国桉树人工林科学种植及保障水库生态环境安全提供重要科学支撑。

4 结论

1) 桉树叶浸泡明显消耗水体中的 DO,且显著影响水体 Eh 与透光度。此外,透光度与 DO 之间呈显著正相关(相关系数为 0.618~0.978)。

2) 桉树叶浸泡释放大量 DOC 和单宁酸,其中单宁酸浓度远超有氧马尾松组,其上覆水中浓度分别达到 23.9、26.0 和 34.0 mg/L,说明桉树浸泡为黑水形成提供了重要的 DOC 和单宁酸来源。

3) 桉树叶浸泡后上覆水和表层沉积物中 DGT 有效态 Fe 浓度均明显增加,深层沉积物间隙水中 DGT 有

效态 Fe 浓度明显下降,且其表观扩散通量均为正值,说明深层沉积物中 Fe 向沉积物—水界面迁移,为黑水形成提供了重要的 Fe 来源。

5 参考文献

- [1] Liu T, Xie YJ. Studies on the causes of rapid development of *Eucalyptus* plantations in China. *Eucalypt Science & Technology*, 2020, **37**(4) : 38-47. [刘涛, 谢耀坚. 中国桉树人工林快速发展动因分析与展望. 桉树科技, 2020, **37**(4) : 38-47.]
- [2] Yi GM. Analysis of *Eucalyptus* development and ecological protection. *Jilin Agriculture*, 2013, (6) : 57, 59. [易冠明. 桉树发展与生态保护问题剖析. 吉林农业, 2013, (6) : 57, 59.]
- [3] Huang CB. The research status and sustainable development countermeasures of *Eucalyptus* ecological environment problems. *Eucalypt Science & Technology*, 2012, **29**(3) : 44-47. [黄承标. 桉树生态环境问题的研究现状及其可持续发展对策. 桉树科技, 2012, **29**(3) : 44-47.]
- [4] Ning NSP, Petrie R, Grawne B et al. Hypoxic blackwater events suppress the emergence of zooplankton from wetland sediments. *Aquatic Sciences*, 2015, **77**(2) : 221-230. DOI:10.1007/s00027-014-0382-3.
- [5] Pereira GHA, Jordão HCK, Silva VFV et al. Litter and nutrient flows in tropical upland forest flooded by a hydropower plant in the Amazonian basin. *Science of the Total Environment*, 2016, **572** : 157-168. DOI:10.1016/j.scitotenv.2016.07.177.
- [6] Cook RL, Binkley D, Stape JL. *Eucalyptus* plantation effects on soil carbon after 20 years and three rotations in Brazil. *Forest Ecology and Management*, 2016, **359** : 92-98. DOI:10.1016/j.foreco.2015.09.035.
- [7] Kerry JT, Bellwood DR. The effect of coral morphology on shelter selection by coral reef fishes. *Coral Reefs*, 2012, **31**(2) : 415-424. DOI:10.1007/s00338-011-0859-7.
- [8] King AJ, Tonkin Z, Lieschke J. Short-term effects of a prolonged blackwater event on aquatic fauna in the Murray River, Australia: Considerations for future events. *Marine and Freshwater Research*, 2012, **63**(7) : 576. DOI:10.1071/mf11275.
- [9] 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.]
- [10] Yang GR, Yu JR, Su XL et al. Occurrence of black water in cut-over areas of *Eucalyptus* plantation and its effect on fish. *Southwest China Journal of Agricultural Sciences*, 2016, **29**(2) : 445-450. [杨钙仁, 于婧睿, 苏晓琳等. 桉树人工林黑水发生环境及其对鱼类的影响. 西南农业学报, 2016, **29**(2) : 445-450.]
- [11] Zhu Y, Li YP, Luo F et al. Distribution characteristics and migration rules of pollutants in sediments of reservoirs with *Eucalyptus* plantation, Southern China. *Environmental Science*, 2020, **41**(5) : 2247-2256. DOI: 10.13227/j.hjkx.201909255. [朱雅, 李一平, 罗凡等. 我国南方桉树人工林区水库沉积物污染物的分布特征及迁移规律. 环境科学, 2020, **41**(5) : 2247-2256.]
- [12] Li YP, Luo F, Guo JC et al. Mechanism of “black-water” occurrence in the reservoirs with *Eucalyptus* plantation, Southern China. *J Lake Sci*, 2018, **30**(1) : 15-24. DOI:10.18307/2018.0102. [李一平, 罗凡, 郭晋川等. 我国南方桉树(*Eucalyptus*)人工林区水库突发性泛黑形成机理初探. 湖泊科学, 2018, **30**(1) : 15-24.]
- [13] Hu LL, Ni LX, Rong SY et al. A preliminary study on the formation of black-odor water in Guangxi's reservoirs with *Eucalyptus* plantation. *Environmental Science and Technology*, 2018, **31**(6) : 18-24, 48. [胡玲玲, 倪利晓, 荣诗怡等. 广西速生桉种植区水库翻黑水形成原因初步探究. 环境科技, 2018, **31**(6) : 18-24, 48.]
- [14] Li YP, Luo F, Li RH et al. Review on the mechanism of blackwater in *Eucalyptus* plantation. *Journal of Hohai University: Natural Sciences*, 2019, **47**(5) : 393-401. [李一平, 罗凡, 李荣辉等. 桉树人工林区水体泛黑机理研究进展. 河海大学学报: 自然科学版, 2019, **47**(5) : 393-401.]
- [15] Luo F, Li YP, Li Y et al. Effects of *Eucalyptus* plantation on black water in forest reservoirs. *Water Resources Protection*, 2020, **36**(3) : 98-104. [罗凡, 李一平, 李燕等. 桉树人工林对林区水库黑水的影响. 水资源保护, 2020, **36**(3) : 98-104.]
- [16] Yang GR, Cai DS, Su XL et al. Slope runoff quality of dominant plantation in Guangxi. *Southwest China Journal of Agricultural Sciences*, 2014, **27**(1) : 380-386. [杨钙仁, 蔡德所, 苏晓琳等. 广西主要人工林地坡面径流水质特征. 西南农业学报, 2014, **27**(1) : 380-386.]
- [17] Luo F, Li YP, Norgbey E et al. A study on the occurrence of black water in reservoirs in *Eucalyptus* plantation region. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, **27**(28) : 34927-34940. DOI:10.1007/s11356-020-09613-3.

- [18] Kritzberg ES, Hasselquist EM, Škerlep M et al. Browning of freshwaters: Consequences to ecosystem services, underlying drivers, and potential mitigation measures. *Ambio*, 2020, **49**(2): 375-390. DOI:10.1007/s13280-019-01227-5.
- [19] Wang Y, Ding SM, Gong MD et al. Diffusion characteristics of agarose hydrogel used in diffusive gradients in thin films for measurements of cations and anions. *Analytica Chimica Acta*, 2016, **945**: 47-56. DOI:10.1016/j.aca.2016.10.003.
- [20] Ding SM, Sun Q, Xu D et al. High-resolution simultaneous measurements of dissolved reactive phosphorus and dissolved sulfide: The first observation of their simultaneous release in sediments. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(15): 8297-8304. DOI:10.1021/es301134h.
- [21] Luo J, Wang XR, Zhang H et al. Theory and application of diffusive gradients in thin films in soils. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, **30**(2): 205-213. [罗军, 王晓蓉, 张昊等. 梯度扩散薄膜技术(DGT)的理论及其在环境中的应用 I: 工作原理、特性与在土壤中的应用. 农业环境科学学报, 2011, **30**(2): 205-213.]
- [22] Tue-Ngeun O, Sandford RC, Jakmunee J et al. Determination of dissolved inorganic carbon (DIC) and dissolved organic carbon (DOC) in freshwaters by sequential injection spectrophotometry with on-line UV photo-oxidation. *Analytica Chimica Acta*, 2005, **554**(1/2): 17-24. DOI:10.1016/j.aca.2005.08.043.
- [23] Ding SM, Han C, Wang YP et al. In situ, high-resolution imaging of labile phosphorus in sediments of a large eutrophic lake. *Water Research*, 2015, **74**: 100-109. DOI:10.1016/j.watres.2015.02.008.
- [24] Song JM ed. Chemistry of sediment-seawater interface of the China Seas. Beijing: Ocean Press, 1997. [宋金明. 中国近海沉积物-海水界面化学. 北京: 海洋出版社, 1997.]
- [25] Kalff J ed. Limnology: Inland aquatic ecosystems. Beijing: Higher Education Press, 2011. [Kalff J. 湖沼学: 内陆水生态系统. 北京: 高等教育出版社, 2011.]
- [26] Huang TL, Zhou RY, Xia C et al. Effects of oxidation-reduction potential and microorganism on the release of phosphorus from sediments. *Environmental Chemistry*, 2014, **33**(6): 930-936. [黄廷林, 周瑞媛, 夏超等. 氧化还原电位及微生物对水库底泥释磷的影响. 环境化学, 2014, **33**(6): 930-936.]
- [27] Chen SX, Jiang MX. Leaf litter decomposition dynamics of different tree species in Xiangxi River watershed, the Three Gorges region. *Acta Ecologica Sinica*, 2006, **26**(9): 2905-2912. [陈书秀, 江明喜. 三峡地区香溪河流域不同树种叶片凋落物的分解. 生态学报, 2006, **26**(9): 2905-2912.]
- [28] Zou JJ, Shi XF, Li NS et al. Early diagenetic processes of redox sensitive elements in Yangtze estuary. *Earth Science*, 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.]
- [29] Yang WB, Tang H, Han C et al. Distribution of iron forms and their correlations analysis with phosphorus forms in the sedimentary profiles of Taihu Lake. *China Environmental Science*, 2016, **36**(4): 1145-1156. [杨文斌, 唐皓, 韩超等. 太湖沉积物铁形态分布特征及磷铁相关性分析. 中国环境科学, 2016, **36**(4): 1145-1156.]
- [30] 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.]
- [31] Zhu Y, Li YP, Tang CY et al. Effects of the disappearance of seasonal thermal stratification on the mobilization of iron and phosphorus in reservoirs, Southern China—A case of Tianbao Reservoir, Nanning City. *J Lake Sci*, 2021, **33**(4): 1153-1162. DOI:10.18307/2021.0416. [朱雅, 李一平, 唐春燕等. 南方水库季节性热分层消亡对沉积物铁和磷迁移的影响——以南宁市天雹水库为例. 湖泊科学, 2021, **33**(4): 1153-1162.]
- [32] Wan GJ, Wan EY, Chen JA et al. A study on the environmental bio-geochemical process for a deep-water artificial reservoir: As exemplified by Lake Hongfeng and Lake Baihua, Guizhou, China. *Earth and Environment*, 2010, **38**(3): 262-270. [万国江, 万恩源, 陈敬安等. 深水人工湖环境生物地球化学过程研究: 以贵州红枫湖-百花湖为例. 地球与环境, 2010, **38**(3): 262-270.]
- [33] Xia PH, Lin T, Li CX et al. Features of the water column stratification and the response of water quality of Hongfeng reservoir in Guizhou, China. *China Environmental Science*, 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.]
- [34] Xia PH, Li QH, Lin T et al. Limnological characteristics and environmental effects of the Baihua Reservoir in Guizhou Plateau, China. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, **31**(8): 1660-1669. DOI:10.13671/j.hjkxxb.2011.08.019. [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.]