

洞庭湖区浅层地下水氧化还原分带规律

危润初^{1,2,3},唐仕明^{1,2,3},吴长山^{1,2,3*},谌宏伟^{1,2,3},盛 丰^{1,2,3} (1.长沙理工大学水利工程学院,湖南 长沙 410114; 2.水沙科学与水灾害防治湖南省重点实验室,湖南 长沙 410114; 3.洞庭湖水环境治理与生态修复湖南省重点实验室,湖南 长沙 410114)

摘要: 在收集洞庭湖区 1258 个浅层地下水样检测数据的基础上,利用地统计学克里金方法分析 Eh 的空间分布规律,并基于氧化还原敏感指标的浓度空间数据对湖区地下水系统开展氧化还原分带规律研究.结果表明,受地质构造、地层岩性特征、沼泽湿地与水稻田等因素的控制,自湖区外围山地和丘陵区至洞庭湖腹地,Eh 值呈现逐渐减小的趋势,地下水环境逐渐由外围的氧化环境转为湖区腹地的还原环境;洞庭湖区地下水系统可分为硝酸盐稳定及还原带、锰(IV)还原带和铁(III)还原带等 3 个氧化还原带. 3 个分带较好地反映了 Eh 的空间分布规律,但是在部分区域受含水层介质 Mn 元素富集的影响,氧化还原分带与 Eh 的空间分布存在错位现象.

关键词: 洞庭湖; 浅层地下水; 氧化还原电位; 氧化还原分带

中图分类号: X523 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2020)04-1715-08

Redox zoning of shallow groundwater in Dongting Lake region. WEI Run-chu^{1,2,3}, TANG Shi-ming^{1,2,3}, WU Chang-shan^{1,2,3*}, CHEN Hong-wei^{1,2,3}, SHENG Feng^{1,2,3} (1.School of Hydraulic Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China; 2.Key Laboratory of Water-Sediment Sciences and Water Disaster prevention of Hunan Province, Changsha 410114, China; 3.Key Laboratory of Dongting Lake Aquatic Eco-Environmental Control and Restoration of Hunan Province, Changsha 410114, China). *China Environment Science*, 2020,40(4): 1715~1722

Abstract: Based on the 1258 shallow groundwater samples of Dongting Lake region, the spatial distribution of Eh was analyzed by geostatistical method, and the redox zoning of groundwater system in the lake region was carried out by using the concentration spatial data of redox sensitive indexes. The results show that, controlled by geological structure, stratigraphic lithology, swamp wetland and paddy field, spatial distribution of Eh in Dongting Lake region shows a decreasing trend from hilly areas to the hinterland of the lake, which reflects a fact that, groundwater environment gradually changes from relative oxidation to relative reduction. Groundwater system in Dongting Lake area can be divided into three redox zones, which are stable and reductive zone, manganese (IV) reductive zone and iron (III) reductive zone. In general, the three zones reflect the spatial distribution of Eh well, although the zones and Eh are not in synchronization in some regions for Mn enrichment in aquifer media.

Key words: Dongting Lake; shallow groundwater; redox potential; redox zoning

洞庭湖是长江中游地区最具江湖调蓄功能的湖泊,对长江生态经济带的生态安全具有重要作用.本世纪以来,受气候变化、三峡工程的影响,洞庭湖水循环发生明显变化,水文水动力环境也发生了较大改变,季节性缺水日益严重,特别是湖区北部的华容、南县、安乡等区域经常面临供水困难,如何解决湖区的枯季水资源短缺问题已经成为洞庭湖生态经济区的核心问题^[1].

洞庭湖自燕山期末期开始发育,为一构造凹陷盆地,表层广泛分布厚度达 80~160m 的第四系松散层^[2],地下水资源丰富,供水潜力巨大.但是受湖区特殊的地质环境及水域生态环境的控制,湖区地下水整体处于偏还原的条件,受此影响地下水中普遍存在铁、锰、氨氮等水质因子的超标问题.因此,研究

洞庭湖区地下水氧化还原环境的空间分布规律及其控制因素,对洞庭湖地下水合理开发利用具有重要作用.地下水系统的氧化还原条件变化很大,影响因素众多,主要包括地下水中氧化剂与还原剂的种类和数量,地下水的循环过程、地下水中所含微生物及有机物的种类、数量等^[3].氧化还原电位(Eh)作为水质监测的一个重要指标,其值的高低反映了地下水氧化性和还原性的相对程度^[4].地下水系统是一个复杂的氧化还原体系,地下水的 Eh 通常介于各单个体系的 Eh 之间且更接近于含量较大

收稿日期: 2019-09-29

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金资助项目(41602264);湖南省教育厅青年基金资助项目(17C0051)

* 责任作者, 教授, 1423225326@qq.com

的单体系的 $E_h^{[5]}$,其大小对水体中某些金属和有机物的迁移转化有着显著的影响^[6],这与这些物质的显著氧化还原敏感性有关,如 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等。 E_h 值受到诸多因素影响,不同区域 E_h 值大小不一致,在空间分布上则会出现不一样的分带,这些分带在分布上也存在着一定的规律性,而这些规律与研究区的地形、地貌、水文地质等关系密切^[7]。水体中的生物^[8]、有机碳含量^[9]、溶解氧含量以及土壤的淹水条件^[10]也均对氧化还原分带有着显著的影响。

目前,有关洞庭湖地下水环境的研究基础薄弱,总体研究水平较低,本文尝试利用洞庭湖区地下水水质统测数据,以湖区地下水氧化还原环境为出发点,研究湖区氧化还原分带规律及其控制因素,以期

为后续深入研究奠定基础。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

洞庭湖区位于湖南省东北部,长江中游荆江段南岸、洞庭湖平原区、四水尾闾和天然湖泊所包围的地区(图 1)。洞庭湖北有松滋、太平、藕池、调弦(于 1958 年建闸堵塞)四口与长江相通,分流长江洪水,南、西有湘、资、沅、澧四水汇注,东有汨罗江、新墙河小河流入,湖水由岳阳城陵矶出口泄入长江,形成以洞庭湖为中心的向心水系,是长江流域最重要的集水、蓄洪湖盆。洞庭湖区属于亚热带季风湿润气候,年降水量在 1200~1400mm 之间,自南向北递减,多年平均气温接近 17℃。

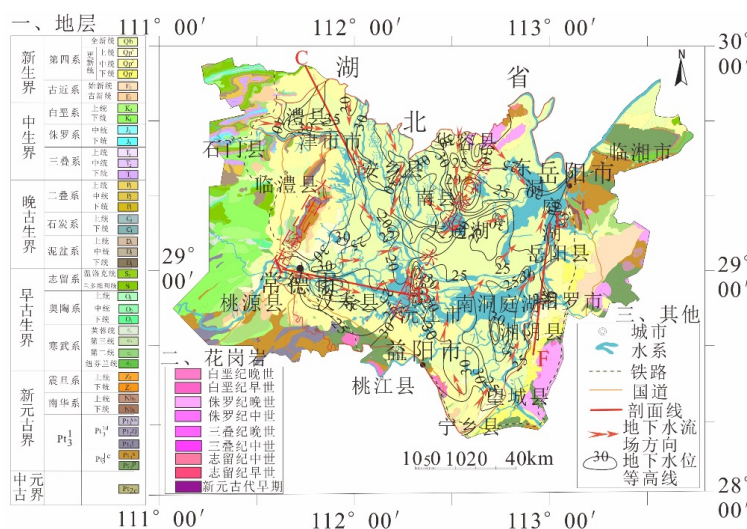


图 1 洞庭湖地质及地下水流场

Fig.1 Geological map and groundwater flow field

洞庭凹陷盆地形成于燕山运动,延续于喜山运动,至今仍在继续活动。其东依幕阜、南靠雪峰、西临武陵,各山余脉构成洞庭湖区周边低山丘岗。湖区地势低平,海拔标高一般小于 40m,形成一向北敞开的簸箕状地形。洞庭湖区地下水主要以松散岩类孔隙水为主,广泛分布于湘、资、沅、澧四水尾闾地区和洞庭湖冲湖积平原。湖区第四系主要为是一套多韵律的河湖相粘土、砂、砂砾石建造,从南到北厚度逐渐增大,一般厚 80~160m,最厚 326m。根据地貌、古地理、接触关系和沉积物的岩性、结构、成因等特征,区内第四系从老到新划分为:下更新统洞井铺组(汨罗组),中更新统新开铺组、白沙井组、马王堆组,上

更新统白水江组(下蜀组);全新统桔子洲组(洞庭湖组)等地层单位,各地层岩性及分布见表 1。

大气降水是洞庭湖区地下水的最主要补给来源,在湖区平原还接受外围地下水径流的侧向补给(图 1),地表河、湖、渠、塘的侧向和渗漏补给,局部地段的越流补给等。洞庭湖平原区外围,地形高,水力坡度大,地下水径流速度快,途径短;至湖区平原周界,地下水径流补给含水层后,向湖心做水平运动,地下水流速逐渐减慢;至平原腹地,水力坡度减缓,地下水流速更慢,甚至趋于停滞,而形成垂直运动(包括垂向渗流和上下越流)和水平运动同时进行。地下水位(或水压)的埋藏深度由湖区边缘向中心

逐渐变浅,山区、山陵的地下水位埋深最深,一般 0~30m,边缘岗地、阶地渐浅,一般 0~10m,低级阶地一般 0~5m,中部平原区最浅,小于 4m,一般 1~3m,部分高出地表。

表 1 洞庭湖区第四系地层岩性
Table 1 Lithology of quaternary strata in Dongting Lake Area

地层代号	地层名称	主要岩性	分布范围
Qhd ^{al}	洞庭湖组河湖相沉积	河湖相灰色、灰褐色砂质粘土,含钙质粘土。	主要分布于洞庭湖腹地平原的新安镇—黄茅洲镇、沧港镇—西港镇—大南湖、中洲—壕河镇—益阳市一带.分布面积约为 5482km ²
Qhd ^l	洞庭湖组湖沼相沉积	灰色、灰褐色、灰黑色、棕褐色砂质粘土,粉砂、细砂粘土,含钙质粉砂质粘土和淤泥,底部偶含细砾。	主要分布于洞庭湖腹地梅家港—张九台、李家铺—烂泥湖—君山、文蔚—汉寿县、新建—大通湖一带.分布面积约为 4834km ²
Qp ₃ ^{as}	下蜀组	黄褐色、棕黄色、灰黄色含铁锰质结核和薄膜的砂质粘土、粉砂质粘土、粘土、粉砂,局部含淤泥质和炭化植物残骸,底部偶发育有细砾层。	洞庭湖区西北部的石门县北东、澧县以北、柳叶湖西、北边、黄山岗、鲇鱼须镇与铁角咀、团头湖以北以及东南部等地带.分布面积较小,约为 349km ²
Qp ₂ ^b	白沙井组	冲湖积形成的棕黄色、棕红色砾层、砂层及粘土层。	广泛分布于洞庭湖盆区周边的丘陵、东湖与目平湖等地.分布面积约为 5486km ²
Qp ₂ ^x	新开铺组	河湖交互相砾石层与黄色砂砾层、粗砾层及泥砾砂互层。	主要分布于研究区南部沅江市、黄沙街镇、湘江沿岸一带.分布面积较小,约为 713km ²
Qp ₁ ^m	汨罗组	河湖交互相碎屑粘土。	见于研究区西部常德市西北与研究区中东湘阴县以南.分布面积较小,约为 261km ²

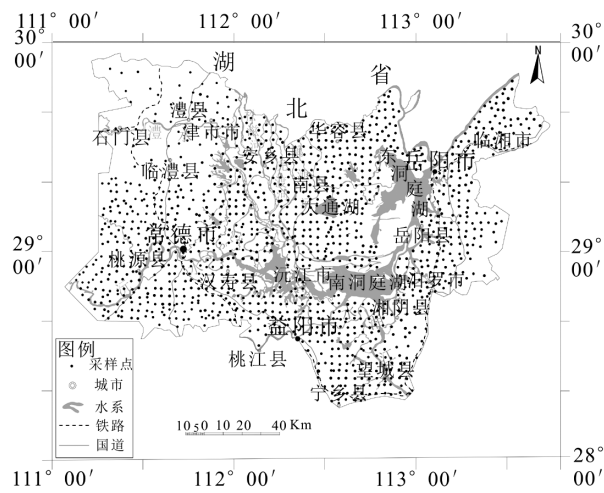


图 2 样本点分布
Fig.2 Distribution of sampling points

1.2 数据

本研究收集了由湖南省和中国地质调查局共同完成的“洞庭湖区生态地球化学调查项目”的地下水调查数据进行分析,共 1258 组样本(图 2)。这些取样井均为农村居民取水井,深度一般在 80m 以内。利用便携式酸度计(HI8424HANNA)现场测量 Eh,氨氮、pH 值等 30 多项指标均在室内采用《地下水环境监测技术规范》(HJ/T 164-2004)^[11]中的相应方法进行分析,并进行了抽检,样品分析结果可靠。

1.3 方法

本研究是在 1258 个空间数据样本的基础上运用地质统计学的克里金方法进行插值,从而得到分析要素值的空间分布图。本文所用样本点丰富,同时空间分布相对均匀,满足克里金法对样本的要求,计算与绘图借助 Surfer 11 软件完成。

2 结果与分析

2.1 洞庭湖区浅层地下水 Eh 空间分布及控制因素

2.1.1 Eh 空间分布特征 如图 3(a)所示。从 Eh 值空间分布来看,Eh 值的分布呈现出明显的规律性,洞庭湖中心区域 Eh 的表现偏负,即偏还原性,而洞庭湖越外围区域,位置越远 Eh 值越大,氧化性也就越强。低值区主要出现在研究区中心偏北的位置,从地理位置来看是安乡县、三岔河、宋家咀、南县;中鱼口,武圣宫、蒿子港、西港茅草街、明山头所包围的区域,以及官镇西北部、万庾的一小片区域,在这些所包围的区域中 Eh 值小于 0mV,越往中心负值越高,在南县、中鱼口、官镇附近区域最小达-100mV。高值区则主要出现在以湖区东、南、西侧外围区域,从地貌上来看主要为丘陵地区,在益阳桃江的双江口达到了 400mV,为区域最大值。在岳阳经汨罗、湘阴、沅江、常德至石门一线的北侧(即洞庭湖腹地),Eh 值大都位于 200 以下,且往洞庭湖四口水系区域逐渐降低,仅在华容县城东部出现了局部高值区,

最大达到了 250mV.

运用 ARCGIS 空间分析模块对洞庭湖区 Eh 值的空间分布数据进行梯度计算,得到湖区 Eh 空间梯度分布图,如图 3(b).Eh 空间梯度能反映地下水系统氧化还原环境变化程度,当出现 Eh 值快速变化,往往反映水文地质条件的突变.从图 4 可以看出,湖区大部分区域

Eh 值空间梯度在 0.8mV/km 以下,Eh 值空间梯度高值区主要分布在两大区域:一是河流的近湖区域,如益阳市东北资江三角洲、沅江常德至汉寿一带、南洞庭以北澧水三角洲以及湖区北部松滋河至藕池河一带;二是部分丘陵至平原过渡区域,主要包括汨罗至望城高值区和华容高值区,最大达到了 4.6mV/km.

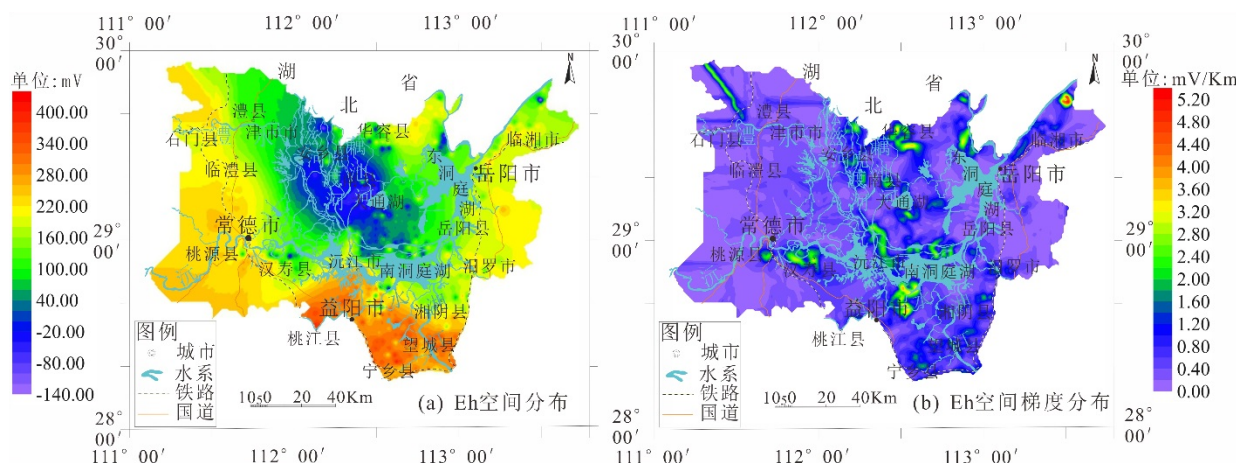


图3 Eh 空间分布规律及梯度变化

Fig.3 Spatial distribution of Eh and its gradient

2.1.2 Eh 空间分布主要受控因素分析 地下水系统是以一个由水、岩、大气、生物等构成的统一体,影响湖区地下水氧化还原条件的因素复杂,主要包括:地下水循环条件、地层岩性、有机物和微生物等.

(1)地下水循环条件从图 3(a)可以看出,区域地质格局影响下的地下水循环条件是影响湖区地下水 Eh 空间分布的主要因素.从整体构造格局看,洞庭湖被武陵隆起(西)、雪峰隆起(南)、幕阜隆起(东)所围,形成一北向开口的撮箕状湖盆地形.盆地内部则由若干次级构造单元组成,自北西往南东为澧县凹陷、临澧凹陷、太阳山隆起、安乡凹陷、华容隆起、赤山隆起、沅江凹陷.从整体上看,地下水自东、南、西三面山区或丘陵往洞庭湖区径流,与此同时受长江与洞庭湖补给关系的控制,在四口水系一带地下水自长江向洞庭湖腹地径流;在局部上,湖区局部隆起对地下水流场也产生了较大影响,在整体地下水流场的基础上,形成多个隆起区地下水位高值区,包括受华容隆起控制的华容县城至注滋口一带的地下水位高值区、受赤山隆起控制的芳草街至沅江市的地下水位高值区.华容隆起阻断了洞庭湖北部四口水系地区地下水直接向东排泄至东洞庭湖的通道,赤山隆起则阻断了洞庭湖西南部地区地下水直

接向南洞庭湖排泄的通道,使其转向了大通湖西侧一带(图 1).

洞庭湖区周边及内部的隆起区是地下水的补给区域,地下水直接接受大气降水入渗补给,化学作用以溶滤作用为主,地下水中富含氧气,因此反映为较高的氧化还原电位.在地下水向洞庭湖腹地径流的过程中,地表入渗条件逐渐变差,地下水流动速度变缓,地下水环境逐步趋向于还原环境.自安乡至大通湖的四口水系区域,是洞庭湖区的核心区域,同时也是北、西、南 3 个方向地下水的交汇地带,地下水交替速度缓慢,因此也成为区内地下水氧化还原电位最低区.

(2)地层岩性洞庭湖是一个目前仍在发展的构造凹陷盆地,自白垩纪以来,随着构造运动、气候等变化,湖盆范围始终在不断变化,沉积物也随之不断发生变化.从总体上看,湖区第四系松散层具有砂或砂砾层与粘土层交替堆积的特点^[12](图 4).洞庭湖腹地表层广泛分布平均厚度达 15m 河湖相、湖沼相粘土、淤泥和砂质粘土,地表水与地下水的垂向交替受阻,这使得洞庭湖腹地地下水系统处于相对封闭的环境中.在这种环境下, O_2 将逐渐消耗而得不到有效补充,地下水也会偏向于还原环境.

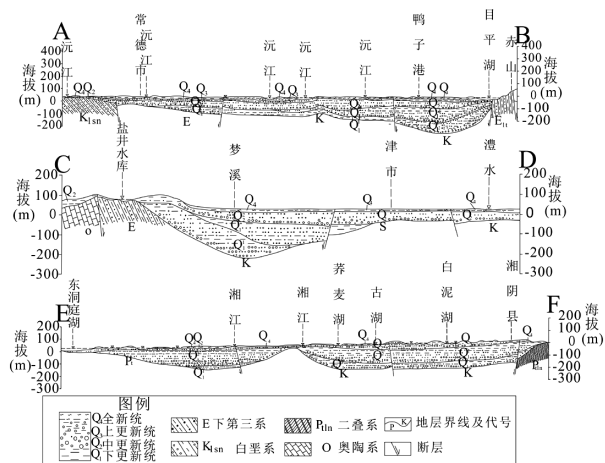


图4 洞庭湖区典型地质剖面图

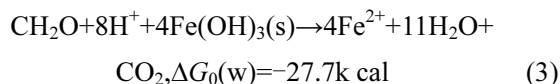
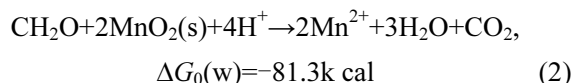
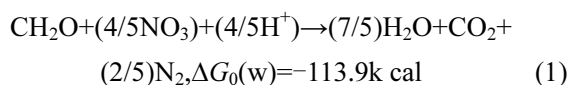
Fig.4 Typical geological profiles in Dongting Lake region

(3)微生物与有机物的影响洞庭湖区是我国重要的湿地分布区,各类湿地总面积达 5375km²,其中沼泽湿地为 207km²[13]。在沼泽湿地,地下水位接近地表,土壤长期被水分浸泡,在湿性植物作用和嫌气条件下,沼泽地层会发生有机质的生物积累,甚至形成泥炭层。在微生物的作用下,地表水体入渗补给地下水会经历水中氧化物质被消耗的过程,同时伴随矿质元素的还原。与此同时,洞庭湖区也是我国最重要的水稻种植区,水稻种植总面积达 7.88×10⁵hm²[14]。水稻田是一种特殊的人工生态系统,泡水条件下的水稻田土壤是微生物的一种特殊生态环境。湖区水稻田大部分时间处于泡水状态,水层隔断了氧气与土壤的接触,特别是在大量施用绿肥的情况下,有机质会在土壤中积累,微生物也会旺盛的繁殖、生长,最终将使得进入耕作层的氧气量远小于消耗量,水稻田土壤快速进入还原环境。有关研究表明,即使在秋季水稻田落干后的很长一段时间内,水稻田土壤的 Eh 值仍处于较低水平[15]。这种偏还原的表层土壤环境,会大幅度降低入渗水分的氧气含量,从而影响地下水系统氧化还原环境。

2.2 洞庭湖区地下水氧化还原分带

2.2.1 氧化还原分带指标 从洞庭湖区 Eh 值的空间分布结果可知,湖区地下水存在明显的氧化还原分带。在氧化还原反应中,受反应吉布斯自由能的差异,不同电子受体争夺电子能力及顺序不同,氧化还原反应的自由能越小,反应越容易发生。据热力学中吉布斯自由能分析,当有机质作为主要的电子供体时,电子受体的利用顺序依次为 O₂、NO₃⁻、Mn(IV)、

Fe(III)、SO₄²⁻、CO₂[16]。利用这种规律,在以往的研究中,一些对氧化还原环境敏感的指标(O₂、NO₃⁻、Fe²⁺、Mn²⁺和 SO₄²⁻等)被很多学者用来进行氧化还原分带识别[7,17]。Fe²⁺、Mn²⁺是洞庭湖区地下水最主要的原生性水质超标因子,而氮素是洞庭湖区人类活动的主要污染物,因此本次研究选择 NO₃⁻、Fe²⁺、Mn²⁺作为湖区地下水氧化还原分带指标。在封闭的湖区地下水环境中,电子供体主要为随地表水入渗而进入地下水的生物营养物质(DOC),其与 NO₃⁻、Mn(IV)、Fe(III)的化学反应方程式可表示为[18]:



由以上反应方程式可知,有机质与 NO₃⁻、Mn(IV)、Fe(III)的还原反应吉布斯自由能具有明显梯度差异,在从氧化条件向还原条件逐渐过渡的过程中,会呈现出明显的反应分带。

2.2.2 氧化还原分带结果 同样采用克里金法插值得到 NO₃⁻、Mn²⁺、Fe²⁺的浓度空间分布图(图 5),可以看出,3 种离子的浓度均呈现出明显的空间分带。NO₃⁻浓度表现为从外侧到腹地逐步降低的特点,Mn²⁺则表现自外侧至腹地先升高后降低的特点,而 Fe²⁺则表现为自外侧到腹地增加的趋势,浓度高值区主要集中在洞庭湖腹地的大通湖一带。NO₃⁻、Mn²⁺、Fe²⁺的浓度空间变化规律很好地反映了湖区地下水 Eh 的空间变化特征。

目前,在地下水环境的研究中,对氧化还原分带没有统一的分带标准和划分阈值,以往学者多通过热力学原理及水体中氧化还原敏感指标浓度变化及分布特点确定分带阈值[16,19]。由图 5(b、c)可以看出 Mn²⁺、Fe²⁺浓度在空间上具有梯度突变的特征,其中 Mn²⁺浓度梯度突变点多在 0.2mg/L 左右,Fe²⁺的浓度梯度突变点多在 4.0mg/L 左右。NO₃⁻浓度受人类活动影响较大,虽然从整体上湖区外围具有更高的浓度值,但是其分布连续性不强,呈现出零散状分布的特点,因此很难对 NO₃⁻的稳定带和还原带进行细分。参考前人的研究方法,同时也综合考虑湖区地下水 Eh 值和 NO₃⁻、Mn²⁺、Fe²⁺浓度的空间分布情况,确定以

Mn^{2+} 浓度梯度突变点 0.2mg/L 和 Fe^{2+} 的浓度梯度突变点 4.0mg/L 为氧化还原分带阈值,将洞庭湖区地下

水系统划分为硝酸盐稳定及还原带、锰(IV)还原带和铁(III)还原带等 3 个氧化还原带(图 6)。

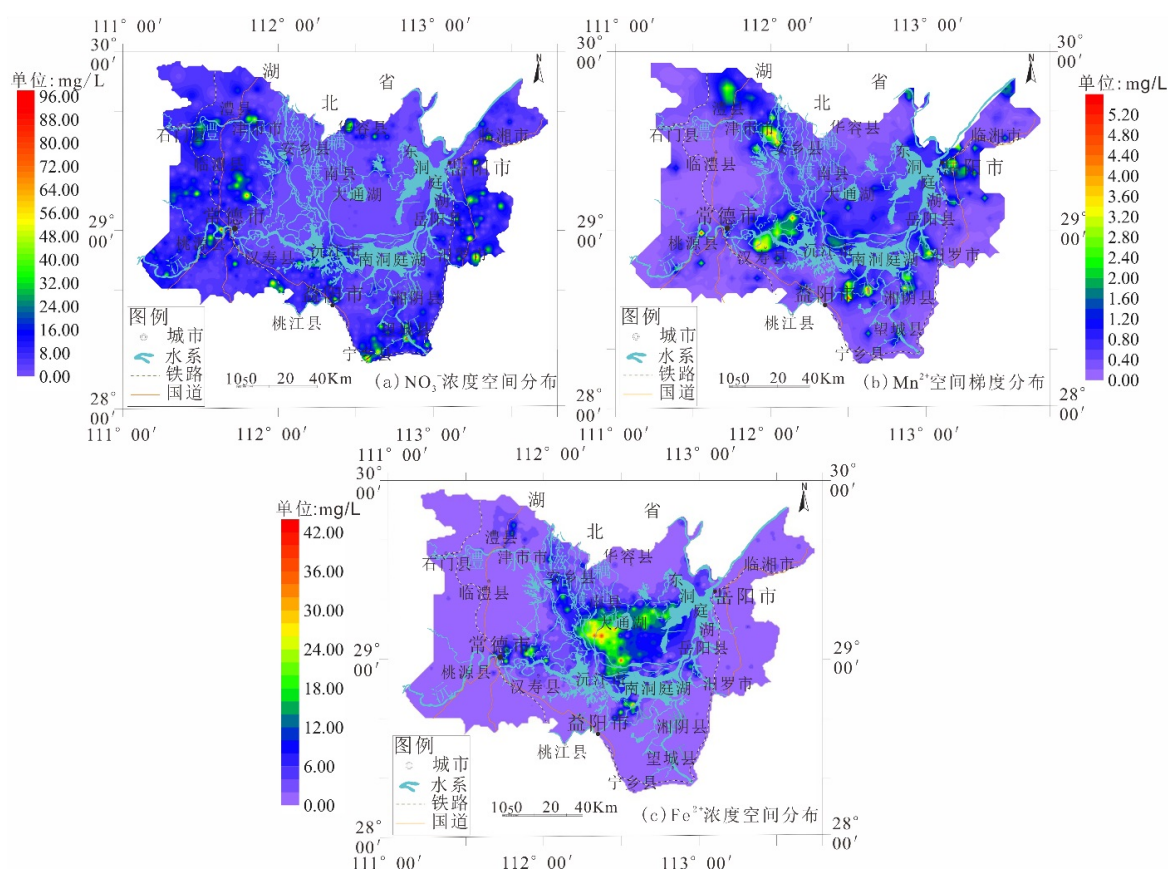


图 5 洞庭湖区地下水 NO_3^- 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 的浓度空间分布

Fig.5 Spatial concentration distribution of NO_3^- , Mn^{2+} and Fe^{2+}

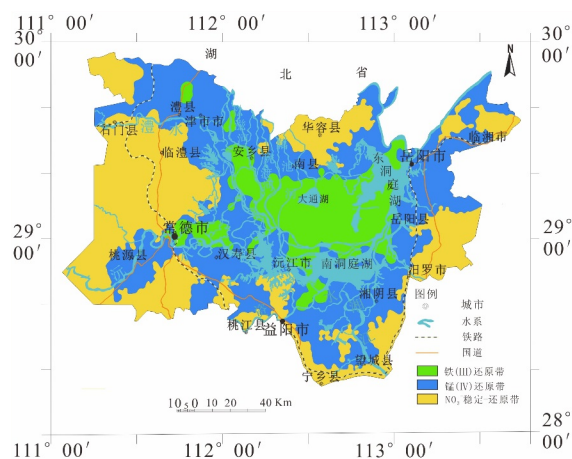


图 6 洞庭湖区地下水氧化还原分带结果

Fig.6 Redox zoning of groundwater in Dongting Lake region

由图 6 可以看出,洞庭湖区氧化还原分带与 Eh 的空间分布总体上有较好的吻合度.铁(III)还原带主要分布于澧水、大通湖、东洞庭湖和南洞庭湖的合围区域;硝酸盐稳定及还原带主要分布于外围山地

和丘陵区,同时在太阳山隆起区、华容隆起区和赤山隆起区是硝酸盐稳定及还原带的重要分布区.锰(IV)还原带介于硝酸盐稳定及还原带和铁(III)还原带之间,广泛分布于洞庭湖西、南、东湖滨地区、澧县盆地及南县等地。

3 讨论

从总体上来看,洞庭湖浅层地下水氧化还原环境主要受区域地下水循环条件、地层性质、湿地分布等因素控制,但是在局部地区,特定的水文地质条件下可能形成局部地下水系统,其地下水氧化还原环境可能具有其相对独立的变化特点.本研究取样井间隔较大,很难反映小尺度的氧化还原分带,但在实际工作中不能忽视地下水氧化还原分带的尺度效应.除本文的大尺度分带(近 200km)外,Lensing^[20]和 Massmann^[21]曾对中等尺度的(几十米~几千米)地下水系统进行了氧化还原分带研究,而袁文真^[16]、苏

东^[7]等人在对沈阳黄家傍河水源地的氧化还原分带开展研究时发现,河流入渗过程中的氧化还原反应仅发生在入渗水流前 1m 的范围内。

从本文的研究结果来看,3 种氧化还原分带指标的空间分布总体上较好的反映了 Eh 的空间分布规律,但是在部分区域有错位现象,主要表现在:南部以及东北部部分山地和丘陵区拥有较高的 Eh 值,但其地下水却表现为较高的 Mn^{2+} 浓度值;南县周边地区具有低 Eh 值,但并未对应表现为高 Fe^{2+} 浓度;桃源县周边具有较高 Eh 值,但其地下水也表现为较高的 Mn^{2+} 浓度值。地下水中氧化还原反应的影响因素复杂,Eh 值、岩土天然元素背景值、pH 值等均可对其产生较大影响。洞庭湖区物质主要来源于周边剥蚀区,周边区域的地球化学背景直接影响项目区的地球化学特征。根据洞庭湖区生态地球化学调查项目的研究结果^[22],湖南省内除二叠系和三叠系地层及部分冷家溪群地层外,各地层 Mn 元素含量均低于全球平均克拉克值。受此影响,湘资沅澧四水物源区大部分第四系地层均表现为 Mn 元素的相对贫化。但是,长江物源区的地球化学特征明显区别于四水物源,有一系列的元素发生了富集,包括 As、Bi、Mn、Rb 等^[22]。此外本文注意到,Eh 值与 Mn^{2+} 浓度错位区域的基岩多为冷家溪群地层,该组岩层具有较高的 Mn 天然背景值^[23],因此地下水中 Mn^{2+} 浓度相对其他具有相同 Eh 值的地区要高。南县周边区域位于长江分洪四口水系地区,水系沉积物物源主要为长江^[24],具有 Mn 元素富集特征,这在客观上对 Fe 的氧化物的还原会起到一定的竞争抑制作用。

pH 值对地下水中的 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 浓度也有重要影响。事实上,pH 值反映了地下水体系中的质子的丰度,大量可被利用的质子将赋予体系一个酸性环境,而缺乏可利用的质子将赋予体系一个碱性环境。因此,氧化环境一般趋向于酸性,而还原环境将趋向于碱性,这与 Eh 的影响机制类似。根据 1258 个样本的 pH 值检测结果绘制洞庭湖区 pH 值空间分布图(图 7)。由图可知,研究区 pH 值与 Eh 整体上呈空间负相关,这实际上是因为质子和电子带有相反的电荷,因此两者呈消长关系。在自然条件下,受岩性等多种条件的影响,Eh 和 pH 值的关系往往复杂多样。由于 Fe、Mn 元素的稳定态是由 Eh 和 pH 值的配对关系所决定,这就可能会使氧化还原分带与 Eh 的空间分

布出现一定的错位,如前文提到的桃源县周边区域的错位现象,可能是受到该区域的高 Eh 和相对较高的 pH 值的配对关系所控制。

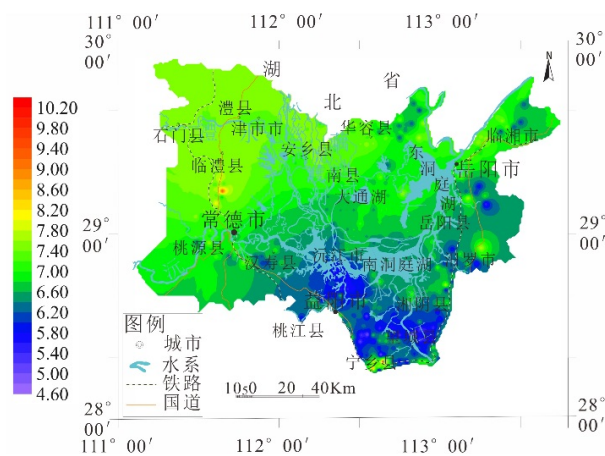


图 7 洞庭湖区地下水 pH 值空间分布

Fig.7 Spatial distribution of pH

4 结论

4.1 洞庭湖区 Eh 值的分布呈现出明显的规律性。自洞庭湖区外围山地和丘陵区至洞庭湖腹地,Eh 值呈现逐渐减小的趋势,地下水环境逐渐由湖区外围的氧化环境转为湖区腹地的还原环境。地质构造控制下的地下水循环条件、特殊的湖区地层岩性特征、广泛分布的沼泽湿地与水稻田是洞庭湖区 Eh 空间分布的主要控制因素。

4.2 以 NO_3^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 为氧化还原分带指标可将洞庭湖区地下水系统划分为硝酸盐稳定及还原带、锰(IV)还原带和铁(III)还原带等 3 个氧化还原带。3 个分带较好地反映了 Eh 的空间分布规律,但在部分区域也存在错位现象,这可能是受第四系地层 Mn 元素的富集程度、Eh 与 pH 值的匹配关系的影响。

4.3 受基底构造起伏多变、地层层序异常复杂、沉积层物源不一、地表水体丰富多样等综合影响,洞庭湖区地下水系统的氧化还原环境呈现出整体有序、局部多变的特点。

参考文献:

- [1] 李景保,钟一苇,周永强,等.三峡水库运行对洞庭湖北部地区水资源开发利用的影响[J].自然资源学报,2013,28(9):1583-1593.
Li J B, Zhong Y W, Zhou Y Q, et al. Impacts of the operation of Three Gorges Reservoir on the development and utilization of water

- resources of Northern Dongting Lake Area [J]. *Journal of Natural Resources*, 2013,28(9):1583–1593.
- [2] 柏道远,李长安,王先辉,等.第四纪洞庭盆地构造性质及动力机制探讨 [J]. *大地构造与成矿学*, 2010,34(3):317–330.
- Bai Y D, Li C A, Wang X H, et al. Quaternary tectonic characteristics and dynamic mechanisms of the Dongting Basin [J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 2010,34(3):317–330.
- [3] Christensen T H, Bjerg P L, Banwart S A, et al. Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2000,45(3/4):165–241.
- [4] 向 交,徐丽萍,李和平,等.氧化还原电位的研究及应用 [J]. *地球与环境*, 2014,(3):165–171.
- Xiang J, Xu L P, Li H P, et al. Research on and Application of Oxidation–reduction Potential [J]. *Earth and Environment*, 2014,(3): 165–171.
- [5] 钱 会,马致远.水文地球化学 [M]. 北京:地质出版社, 2005:62–64.
- Qian H, Ma Z Y, hydrogeochemistry [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2005:62–64.
- [6] Massmann G, Greskowiak J, Udnbnier, et al. The impact of variable temperatures on the redox conditions and the behaviour of pharmaceutical residues during artificial recharge [J]. *Journal of Hydrology*, 2006,328(1/2):0–156.
- [7] 苏 东,苏小四,张丽华,等.沈阳黄家傍河水源地河水入渗过程中氧化还原分带规律 [J]. *中国环境科学*, 2016,36(7):2043–2050.
- Su D, Su X S, Zhang L H, et al. Redox zonation in the process of river water infiltration in the Huangjia riverside well field, Shenyang City [J]. *China Environment Science*, 2016,36(7):2043–2050.
- [8] 齐红艳,范德江,徐 琳,等.长江口及邻近海域表层沉积物 pH、Eh 分布及制约因素 [J]. *沉积学报*, 2008,026(5):820–827.
- Qi H Y, Fan D J, Xu L, et al. The states of pH, Eh in surface sediments of the Yangtze River Estuary and its adjacent areas and their controlling factor [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2008,026(5):820–827.
- [9] 杨钙仁,童成立,肖和艾,等.水分控制下的湿地沉积物氧化还原电位及其对有机碳矿化的影响 [J]. *环境科学*, 2009,30(8):2381–2386.
- Yang K R, Tong C L, Xiao H A, et al. Effects of water content on redox potential and carbon mineralization of wetland sediments [J]. *Environmental Science*, 2009,30(8):2381–2386.
- [10] 续勇波.热带亚热带土壤氮素反硝化及其环境效应 [M]. 北京:科学出版社, 2014:31–36.
- Xu Y B. Nitrogen denitrification in tropical and subtropical soils and its environmental effects [M]. Beijing: Science Press, 2014:31–36.
- [11] 国家环境保护总局.地下水环境监测技术规范(HJ/T 164–2004) [S]. 北京:中国标准出版社, 2004:9–32.
- State Environmental Protection Administration of China. Technical specifications for environmental monitoring of groundwater (HJ/T 164–2004) [S]. Beijing: China Standards Press, 2004:9–32.
- [12] 湖南省地质矿产局水文二队.湖南省洞庭湖区综合工程地质报告 [R]. 长沙:湖南省国土资源信息中心, 1985:31–32.
- No.2Hydrogeological and Engineering Geological Team, Hunan Bureau of Geology and mineral resources. Comprehensive engineering geological report of Dongting Lake area, Hunan Province [R]. Changsha: Hunan Data center of land and resource, 1985:31–32.
- [13] 邓正苗,谢永宏,陈心胜,等.洞庭湖流域湿地生态修复技术与模式 [J]. *农业现代化研究*, 2018,39(6):994–1008.
- Deng Z M, Xie Y H, Chen X S, et al. Wetland ecological restoration techniques and models in Dongting Lake basin [J]. *Research of Agricultural Modernization*, 2018,39(6):994–1008.
- [14] 张 猛,曾永年.基于多时相 Landsat 数据融合的洞庭湖区水稻面积提取 [J]. *农业工程学报*, 2015,31(13):178–185.
- Zhang M, Zeng Y N. Mapping paddy fields of Dongting Lake area by fusing Landsat and MoDIS data [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2015,31(13):178–185.
- [15] 吴家梅,纪雄辉,霍莲杰,等.稻田土壤还原性物质特征及与甲烷排放的关联性分析 [J]. *农业现代化研究*, 2014,35(5):644–648.
- Wu J M, Ji X H, Huo L J, et al. The characteristic of reductive material in paddy soil and its relation to methane emission [J]. *Research of Agricultural Modernization*, 2014,35(5):644–648.
- [16] 袁文真.傍河开采驱动下河水入渗地下水过程中铁锰生物地球化学过程研究 [D]. 长春:吉林大学, 2017.
- Yuan W Z. Biogeochemical process of Fe and Mn during river bank infiltration affected by groundwater exploiting [D]. Changchun: Jilin University, 2017.
- [17] Appelo C A J, Postma D. Geochemistry, groundwater and pollution [M]. CRC press, 2005:438–432.
- [18] Champ D R, Gulens J, Jackson R E. Oxidation–reduction sequences in ground water flow systems [J]. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 1979,16(1):12–23.
- [19] Lyngkilde J, Christensen T H. Redox zones of a landfill leachate pollution plume (Vejen, Denmark) [J]. *Journal of Contaminant hydrology*, 1992,10(4):273–289.
- [20] Lensing H J, Vogt M, Herrling B. Modeling of biologically mediated redox processes in the subsurface [J]. *Journal of Hydrology*, 1994, 159(1–4):125–143.
- [21] Massmann G, Pekdeger A, Merz C. Redox processes in the Oderbruch polder groundwater flow system in Germany [J]. *Applied Geochemistry*, 2004,19(6):863–886.
- [22] 湖南省洞庭湖区生态地球化学调查项目部.湖南省洞庭湖区生态地球化学调查总体综合评价报告 [R]. 北京:中国地质调查局, 2008:63–64.
- Project Department of ecological geochemical survey of Dongting Lake District, Hunan Province. Report on the overall evaluation of ecological geochemical survey of Dongting Lake District, Hunan Province [R]. Beijing: China Geological Survey, 2008:63–64.
- [23] 湖南省地质调查院.中国区域地质志(湖南志) [M]. 北京:地质出版社, 2017:158–194.
- Hunan Geological Survey Institute. China regional geological records (Hunan volume) [M]. Beijing: Geological Press, 2017:158–194.
- [24] 魏军才,张建新,邢旭东,等.洞庭湖区沉积物物源推断的地球化学指标与应用 [J]. *大地构造与成矿学*, 2010,34(3):444–449.
- Wei J C, Zhang J X, Xing X D, et al. Geochemical characteristics of sediments from the Dongting Lake Area and its application for inferring their sources [J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 2010,34(3): 444–449.

作者简介: 危润初(1984–),男,湖南邵阳人,讲师,博士,主要从事地下水文过程及环境演化研究.发表论文 24 篇.