

尹晓燕, 李海明, 苏思慧, 等. 滨海水库沉积物-水界面扩散边界层水化学特征及成因机制[J]. 南水北调与水利科技(中英文), 2024, 22(6): 1160-1172. YIN X Y, LI H M, SU S H, et al. Hydrochemical characteristics and formation mechanism of the sediment-water interface diffusion boundary layer in the coastal reservoir[J]. South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology, 2024, 22(6): 1160-1172. (in Chinese)

# 滨海水库沉积物-水界面扩散边界层 水化学特征及成因机制

尹晓燕<sup>1,2</sup>, 李海明<sup>1,2</sup>, 苏思慧<sup>1,2</sup>, 李梦娣<sup>1,2</sup>, 张翠霞<sup>1,2</sup>

(1. 天津科技大学滨海地下水利用与保护实验室, 天津 300457;  
2. 天津科技大学海洋与环境学院, 天津 300457)

**摘要:** 为解决滨海水库在建成并投入使用后的水质咸化问题, 选取天津市北大港水库为研究区域, 采用实地取样与室内模拟试验相结合的方式, 探究滨海咸化水体扩散边界层位置的水化学演变规律及成因机制。结果表明: 水体蓄存过程中总溶解性固体(TDS)与溶解氧(DO)在水体中均存在扩散边界层, 扩散边界层内是 TDS 高含量区与 DO 低含量区, 试验初期扩散边界层内的耗氧反应与盐分释放现象最明显; 扩散边界层上边界(diffusion boundary layer, DBL)与下边界(sediment water interface, SWI)的水化学成分占比呈现明显的集群性, 且分层现象明显的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  的相对含量随时间的变化表现出一致性; 岩盐、碳酸盐与硫酸盐类矿物的溶解作用是决定扩散边界层内水化学成分变化的主要因素, 水体扩散边界层下边界处水文地球化学作用更复杂, 受硫酸盐、硅酸盐溶解作用更加显著。

**关键词:** 滨海水库咸化; 溶解氧; 扩散边界层; 水化学类型; 水文地球化学作用

**中图分类号:** TV697; X524 **文献标志码:** A **DOI:** 10.13476/j.cnki.nsbdqk.2024.0115

兴建滨海调蓄水库是解决我国水资源分布不均的一项重要举措, 然而水库在蓄水期间普遍发生水质咸化问题, 影响水库功能的正常发挥<sup>[1-2]</sup>。目前, 针对滨海水库咸化问题的研究多集中在水化学时空分布规律与咸化机理方面<sup>[3-5]</sup>。李海明等<sup>[6]</sup>发现北大港水库各点位水体均存在咸化现象, 且出库口水质的咸化程度要明显高于进水口。赵文玉等<sup>[7]</sup>指出, 天津滨海地区水库水质咸化主要是受盐碱土、地下水传质、蒸发浓缩和风力扰动等气候因素的影响。王浩然等<sup>[8]</sup>研究表明北大港水库咸化受蒸发浓缩作用的影响, 水体的咸化因子来源于底泥中岩盐、碳酸盐和硫酸盐矿物的溶解。武建茹等<sup>[9]</sup>通过批试验研究发现库水与咸化土壤接触后水体的盐度先快速增加后达到平衡。除此之外, 沉积物-水界面作为控制和调节水体与沉积物之间物质输送与交换的重要场所, 是沉积物表面各种物理、化学作用的反

应热区<sup>[10-14]</sup>。水库在蓄水过程中, 在沉积物表面上会形成一层扩散边界层, 对沉积物-水界面的物质交换具有阻滞作用<sup>[15]</sup>。相关研究<sup>[16-17]</sup>发现, 扩散边界层内是水体中的高盐分区, 从沉积物表面到扩散边界层上边界呈现明显的盐量梯度, 而边界层上覆水体中的盐分含量则较为均匀。这为后续研究扩散边界层内水化学作用机制的可行性提供了理论依据。此外, 溶解氧(DO)作为水质评价的一项重要指标, 会通过改变氧化还原电位参与到多种物质的转化过程当中<sup>[18-20]</sup>。因此, 扩散边界层作为控制水体咸化程度的关键区域, 明晰水体沉积物-水界面扩散边界层位置处的水化学特征变化机制对应对滨海水库咸化问题意义重大。

目前关于扩散边界层的相关研究多集中于扩散边界层内咸化因子释放规律及外界扰动力对扩散边界层厚度的影响方面<sup>[21-22]</sup>, 忽略了水体中扩散边

收稿日期: 2024-04-25 修回日期: 2024-10-14 网络出版时间: 2024-10-22

网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/13.1430.tv.20241021.1606.002>

基金项目: 国家自然科学基金项目(42072288)

作者简介: 尹晓燕(1998—), 女, 山东德州人, 主要从事地下水污染机理与控制研究。E-mail: 13405448180@163.com

通信作者: 李海明(1971—), 男, 山西吕梁人, 教授, 主要从事水文地球化学、地下水资源利用与保护研究。E-mail: lhm@tust.edu.cn

界层上下边界处水化学动态特征及其水文地球化学机理差异的研究,且扩散边界层内盐分释放通量与氧通量方面的研究存在一定缺失。本研究旨在从北大港水库运行的现实情况出发,模拟滨海水库在蓄水阶段扩散边界层关键位置处的水化学特征,并揭示上下边界处水文地球化学作用的异同,以期探讨滨海咸化水体扩散边界层内物质交换规律及水质的合理性评价、预测提供参考依据。

## 1 研究区概况

北大港水库位于天津市东南部,是一座由人工

围堰而成的天然低洼水库。该水库东临渤海湾,地理位置见图1。该地区属于温带大陆性季风气候区,季风气候特征明显。受当地日照、风、云量以及海陆地形等自然地理要素的综合影响,全年蒸发量远大于降雨量<sup>[23]</sup>。长期以来,该水库作为“引黄济津”工程唯一的调蓄水库,对解决天津市水资源短缺问题作出了重要贡献。然而,由于其天然的地理位置和蓄水条件,储存库水在较短时间内就出现水体咸化的现象,在使用过程中造成了水资源与人力物力的浪费。

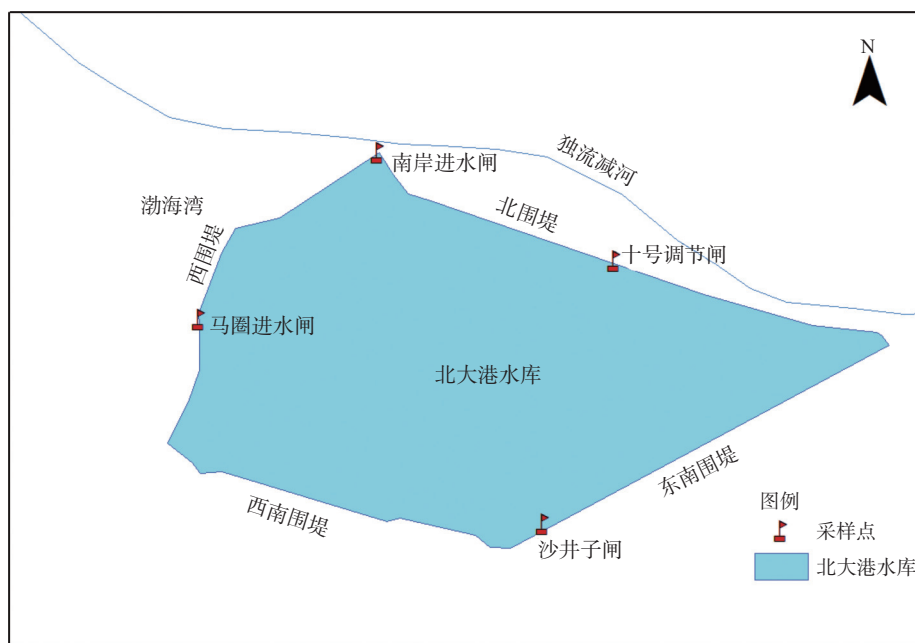


图1 北大港水库地理位置及采样点位置

Fig. 1 Geographical location of Beidagang Reservoir and location of sampling points

## 2 材料与方法

### 2.1 样品采集

根据北大港水库的水流方向,分别在上、中、下游重要闸口附近的水体设置采样点并对表层沉积土壤(0~20 cm)进行采集。上游闸口包括南岸进水闸和马圈进水闸,中游闸口为沙井子闸,下游闸口为十号调节闸,采样点布设位置见图1。采集的水样密封保存于聚乙烯桶,采集的沉积土壤置于实验室阴凉处进行风干处理,以备后续使用。

### 2.2 试验装置

为研究垂直剖面上各点位水体的分层现象,设计4个长方体水槽为模拟装置,见图2。每个装置是由长宽高为20 cm×20 cm×30 cm高透光性玻璃水槽、显微操纵器和实验室支架组成。

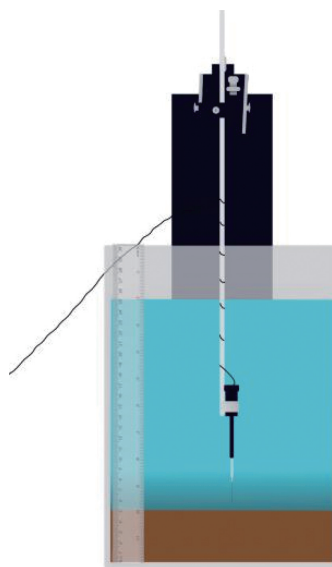


图2 试验装置

Fig. 2 Schematic diagram of test device

### 2.3 试验装置装填步骤

装填水槽之前对各个点位的风干土壤进行筛选,去除其中的石块、木枝、贝壳等杂质。随后,用同一位置的原库水将土壤喷湿至适宜湿度,并按照 1 cm 厚度分层压实,填装土层厚度为 5 cm,确保土壤表面平整。采用虹吸法缓慢注入库水,将橡胶管紧密贴合槽壁,使水位高度达到 20 cm。

### 2.4 取样测量步骤

试验过程在室温环境下进行,具体测量过程如下:

装填水槽完成并静置 12 h 后,通过操纵器旋钮将溶解氧电极缓慢移至沉积物表面的中心位置,以每次向上步进 1 cm 的高度测量水体垂直剖面 DO 含量。DO 数值测量使用 Logger 软件进行同步记录,响应时间设定为 10 s,信号稳定后测量时间持续 5 min,取平均值作为 DO 含量。随后用长针头注射器以沉积物表面中心为起点,沿垂直方向每次向上步进 1 cm 高度依次采集水样,每次取水样量为 5 mL,取样完成后立即测量总溶解性固体(TDS),以确定其垂直分布拐点位置。将各点位水体垂直方向上测量指标质量浓度大小的拐点位置称为扩散边界层上边界(DBL),将沉积物表面称作扩散边界层的下边界(SWI),然后选取 DBL、SWI 处的水样进一步测定其他水化学特征指标。

每次取样结束后,用注射器缓慢往水槽中补充适量原库水,以保持水位高度基本不变,当各分层水体

的 TDS 质量浓度变化趋于平稳时结束此阶段的观察。试验前后马圈进水闸取样至 26 d、南岸进水闸取样至 24 d、沙井子闸取样至 31 d、十号调节闸取样至 20 d。

### 2.5 测试方法

DO 使用溶解氧电极(Unisense, OX-100)测定;总溶解性固体(TDS)使用电导率仪(雷磁, DDSJ-308A)测定;主要离子  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$  使用离子色谱仪(青岛普仁, PIC-10)测定; $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  采用酸碱指示剂滴定法(精确度 1%)测量,水样各理化指标的测量均在取样后 24 h 之内完成。经计算<sup>[24]</sup>,所有样品的阴阳离子电荷平衡误差均在  $\pm 10\%$  合理范围之内,说明本试验的数据质量具有可靠性。

$$E = \left| \frac{\sum Z \cdot m_c - \sum Z \cdot m_a}{\sum Z \cdot m_c + \sum Z \cdot m_a} \right| \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $m_c$  和  $m_a$  分别为阳离子和阴离子的摩尔浓度, mol/L;  $Z$  为粒子的电荷数, C。

### 2.6 试验沉积物测量指标

如表 1 所示,北大港各点位沉积土壤的含盐量质量分数在 6.55~19.98 g/kg,平均值为 13.59 g/kg,空间变异系数为 0.42,说明存在着一定的空间差异。各点位沉积土壤的含盐量大小顺序表现为南岸进水闸>十号调节闸>沙井子闸>马圈进水闸。pH 范围为 8.03~8.79,属于碱性土。

表 1 各点位沉积物水化学指标

Tab. 1 Physical and chemical indexes of sediments at various points

采样点	pH	全盐质量分数/ (g·kg <sup>-1</sup> )	主要离子质量分数/(g·kg <sup>-1</sup> )							
			Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
马圈进水闸	8.79	6.55	0.35	0.22	1.97	0.05	1.45	1.27	1.96	-
南岸进水闸	8.10	19.98	0.73	0.67	5.10	0.17	0.61	4.37	8.63	-
沙井子闸	8.03	12.13	0.70	0.58	2.87	0.14	0.61	3.75	3.78	-
十号调节闸	8.08	15.72	0.98	0.61	3.19	0.14	1.14	6.08	4.15	-

### 2.7 溶解氧通量与盐分释放通量计算方法

扩散边界层内氧通量计算。扩散边界层内氧通量的变化可以反映出整个水体中氧环境的变化,其计算公式为

$$F_{O_2} = \frac{\Delta C_i \times V}{(t_i - t_{i-1}) \times A} \quad (2)$$

式中:  $F_{O_2}$  为氧通量, mg/(m<sup>2</sup>·d<sup>-1</sup>);  $t_i$  为试验进行的第  $i$  天;  $t_{i-1}$  为试验进行的第  $i-1$  天;  $A$  为水-土的接触面积, m<sup>2</sup>;  $\Delta C_i$  为第  $i$  天时扩散边界层内溶解氧平均质量浓度变化量, mg/L;  $\Delta C_i = C_i - C_{i-1}$ , 其中  $C_i$  和  $C_{i-1}$  分别为  $t_i$  和  $t_{i-1}$  时刻扩散边界层内的溶解氧平均质量

浓度, mg/L;  $V$  为扩散边界层内水体体积, L。

扩散边界层内盐分释放通量计算。通过计算扩散边界层的盐分释放通量,可以进一步探究沉积物的盐分释放情况,其计算公式为

$$F_{TDS} = \frac{\Delta C_{T,i} \times V}{(t_i - t_{i-1}) \times A} \quad (3)$$

式中:  $F_{TDS}$  为盐分释放通量, g/(m<sup>2</sup>·d<sup>-1</sup>);  $\Delta C_i$  为第  $i$  天时扩散边界层内 TDS 平均质量浓度变化量, g/L;  $\Delta C_{T,i} = C_{T,i} - C_{T,i-1}$ , 其中  $C_{T,i}$  和  $C_{T,i-1}$  分别为  $t_i$  和  $t_{i-1}$  时刻扩散边界层内的 TDS 平均质量浓度, g/L; 其他变

量含义同上。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 扩散边界层厚度变化规律

将装填水槽 12 h 后记为 1 d, 发现各点位 TDS 与 DO 均在垂直方向上出现了含量差异, 扩散边界层内为 TDS 的高含量区和 DO 的低含量区, 而从扩散边界层上边界至水面以下位置处 TDS 与 DO 含量趋于一致, 其中马圈进水闸水体在观测阶段水面以下、DBL、SWI 3 种位置处的 TDS 质量浓度均值分别为 2 900、2 906 和 4 057 mg/L, DO 质量浓度均值分别为 7.06、7.02 和 1.08 mg/L; 南岸进水闸 TDS 质量浓度均值分别为 5 257、5 335 和 9 536 mg/L, DO 质量浓度均值分别为 6.24、6.22 和 1.44 mg/L; 沙井子闸 TDS 质量浓度均值分别为 5 245、5 348 和 8 395 mg/L, DO 质量浓度均值分别为 6.19、6.00 和 0.36 mg/L; 十号调节闸 TDS 质量浓度均值分别

为 2 262、2 302 和 6 011 mg/L, DO 质量浓度均值分别为 7.03、6.96 和 1.61 mg/L, DBL 与 SWI 之间的距离也就是扩散边界层厚度。

如图 3 所示, 从试验过程来看, 各点位水体 TDS 扩散边界层的厚度均表现为随时间推移呈缓慢增长趋势, 马圈进水闸、沙井子闸与十号调节闸水体的 DO 扩散边界层厚度也基本呈持续增加现象, 而南岸进水闸 DO 扩散边界层厚度则表现为波动性上升。可见, 水体中 TDS 与 DO 垂直分布变化规律存在一定的差异性, 主要原因是由于除水文地球化学作用外, DO 质量浓度还受大气复氧、有机物好氧分解、微生物新陈代谢和无机还原物质氧化的综合影响<sup>[25-28]</sup>。扩散边界层位置盐分含量趋于稳定的过程中, TDS 与 DO 扩散边界层厚度的变化趋势不同, 但试验前后相同点位 TDS 与 DO 扩散边界层厚度的增加量具有一致性, 下游十号调节闸扩散边界层厚度的增加量要大于中上游水体。

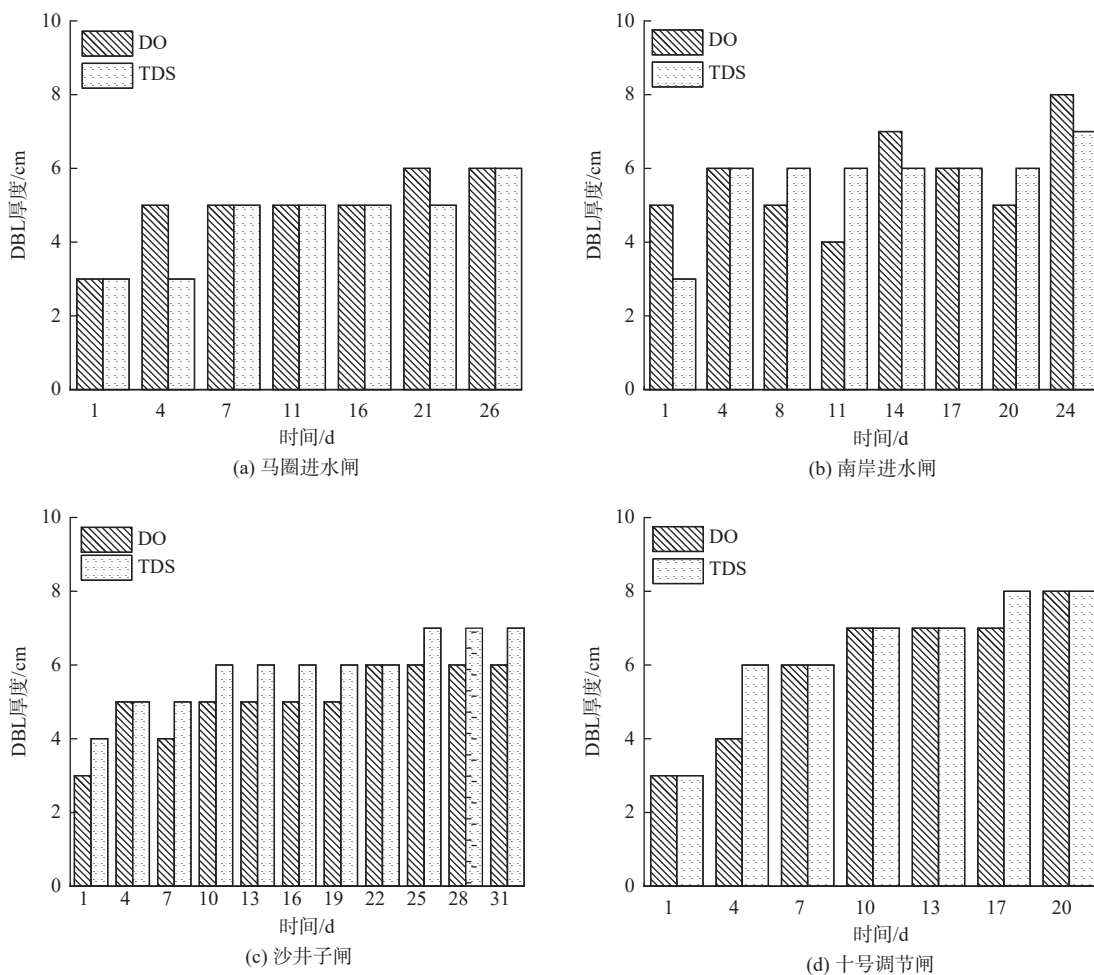


图 3 各点位水体中 DBL 厚度随时间变化趋势

Fig. 3 Variation trend of DBL thickness in water at different points with time

3.2 扩散边界层内氧通量与盐分释放通量  
物质通量的大小可以用来判断物质循环过程中

的“源”和“汇”, 对于评估物质的生物地球化学循环速率和水生态系统质量具有重要意义<sup>[29]</sup>。

### 3.2.1 氧通量

图 4 表示各点位水体扩散边界层内氧通量随时间变化的规律,可以看出,扩散边界层内水体的氧通量大多表现为负值,表明扩散边界层内存在着有机或无机耗氧反应。尤其是在装填水槽后的初始阶段耗氧反应最剧烈,之后耗氧速率减缓。在试验

中后期甚至出现了溶解氧增加的现象,说明扩散边界层内可能存在一些浮游植物和少量微生物<sup>[18,30-31]</sup>,发生着一定程度的光合作用与呼吸作用,使得耗氧速率和产氧速率呈现动态平衡的状态,氧通量的正负值在小范围内波动。

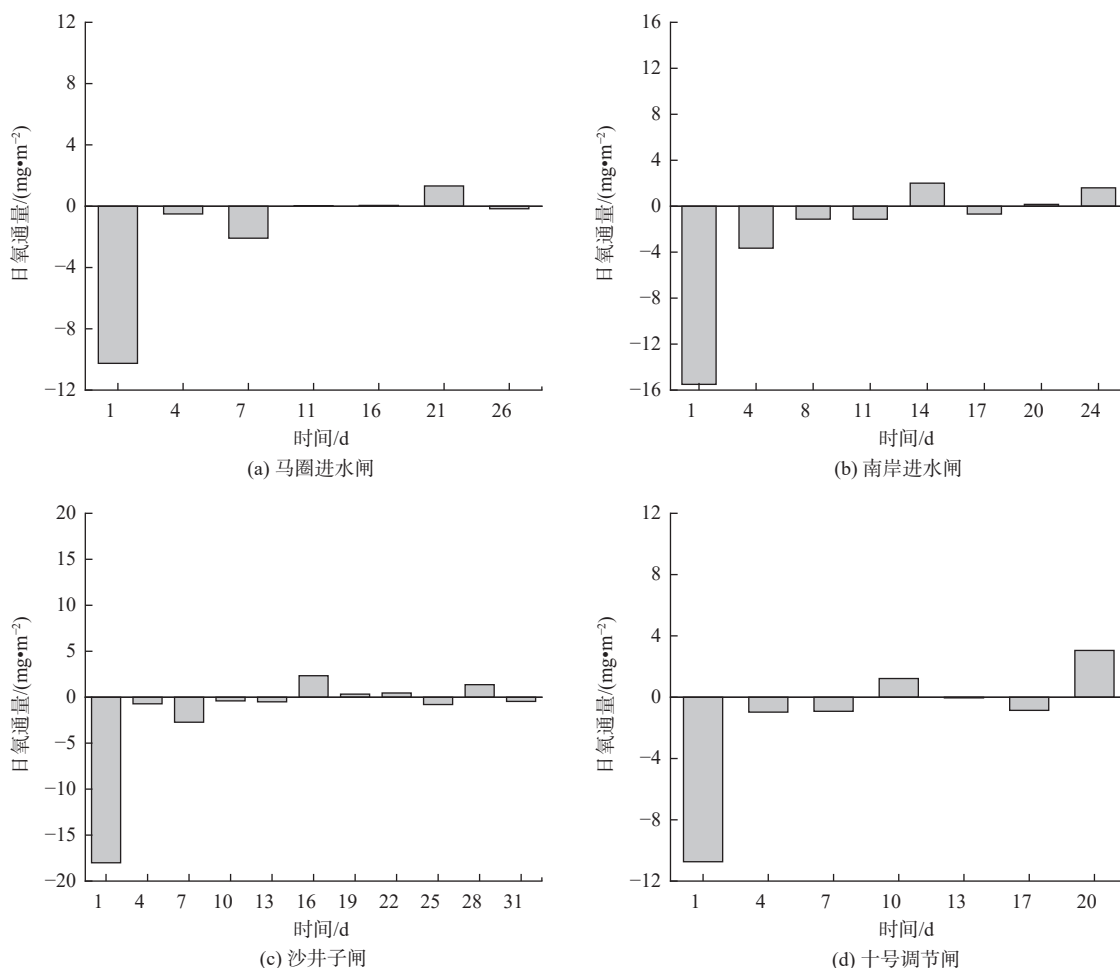


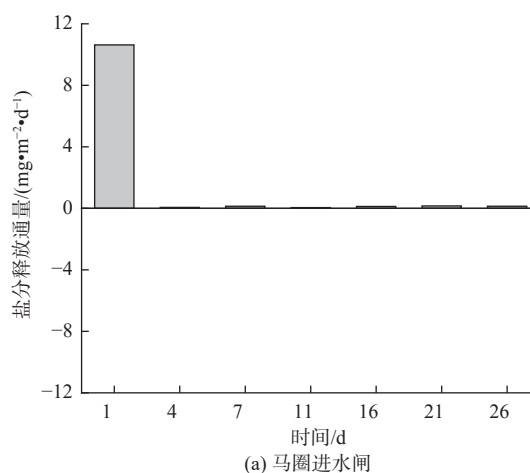
图 4 扩散边界层内氧通量随时间变化规律

Fig. 4 Variation of oxygen flux in diffusion boundary layer with time

### 3.2.2 盐分释放通量

图 5 表示各点位水体扩散边界层内盐分释放通量随时间的变化规律,可以看出,扩散边界层内水体的盐分释放通量大多表现为正值,说明沉积物的盐分释放速率大于扩散边界层内盐分向上层水体的扩散速率。在试验初始时,各点位水-土之间由于巨大的盐分含量差作用,盐分释放通量值最大,而后由于盐分含量差的减小与向上层水体中盐分扩散作用的出现,扩散边界层内盐分的增加速率减小,表现为盐分的稳定缓慢增加。其中,沙井子闸与十号调节闸扩散边界层内水体的盐分释放通量在试验中后期出现了负值,可见当沉积物盐分释放到一定程度之后,扩散边界层内盐分的变化速率也呈现

出动态稳定现象。



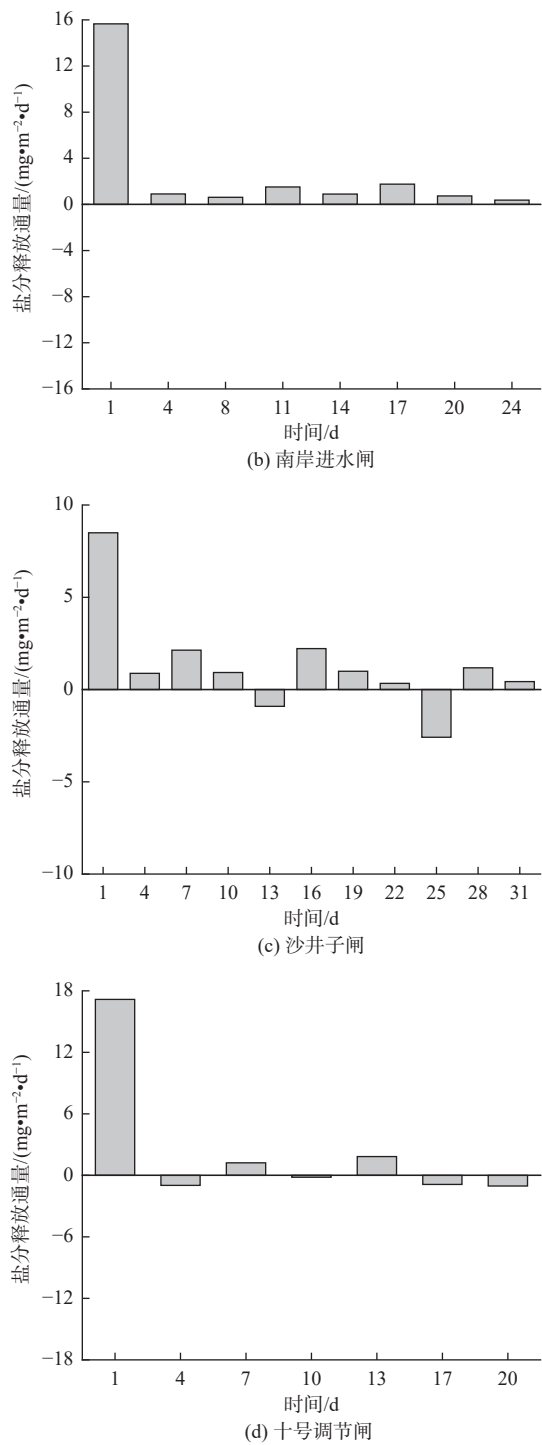


图5 扩散边界层内盐分释放通量随时间变化规律

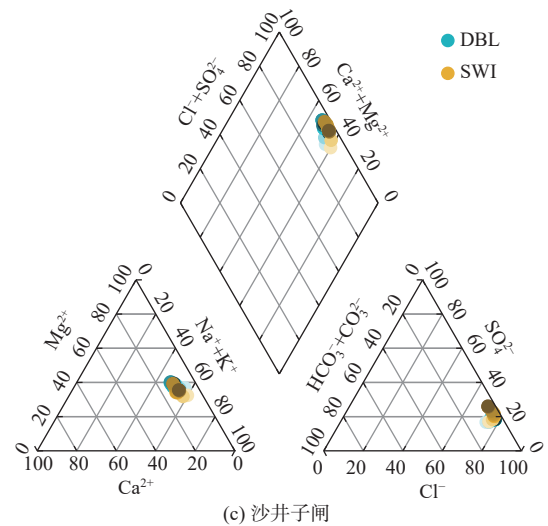
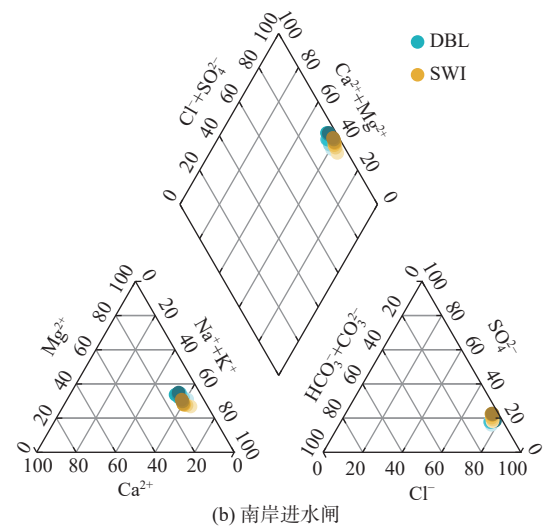
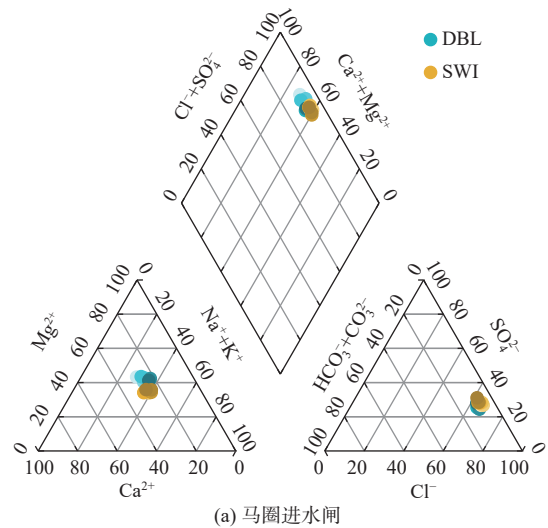
Fig. 5 Variation of salt release flux in diffusion boundary layer with time

### 3.3 扩散边界层水化学的动态变化特征

绘制 Piper 三线图结合舒卡列夫分类法对各点位水体扩散边界层上边界(DBL)与下边界(SWI)处水化学性质的差异及演变规律进行分析。

如图6所示(图中样点颜色由浅至深表示观察阶段由始至终的时间序列变化),各点位水体 DBL 与 SWI 处水化学成分的毫克当量百分数出现了明显的分层现象。可以看出: SWI 处  $\text{Na}^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  占比均

大于 DBL; SWI 处的  $\text{HCO}_3^{2-}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  占比均小于 DBL; 而  $\text{Ca}^{2+}$  的占比除十号调节闸表现为 SWI 大于 DBL 之外,其余点位分层现象不明显;  $\text{Cl}^-$  占比在各点位分层水体中均无分层现象。由此可见不同离子在扩散边界层上下边界处存在不同程度的水文地球化学作用。



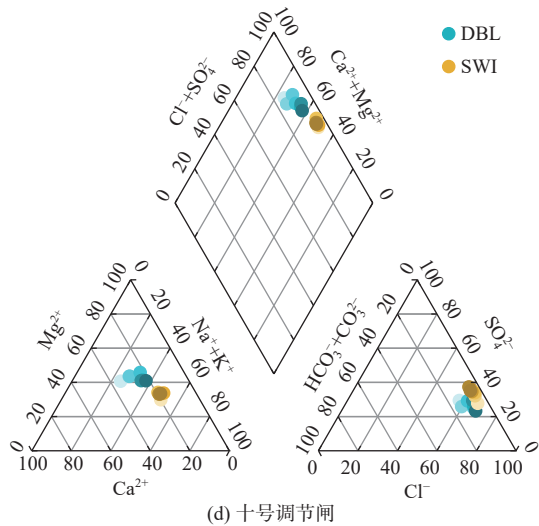
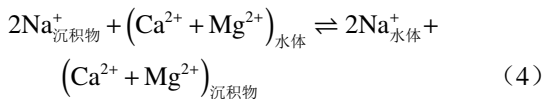


图 6 扩散边界层上、下边界处 Piper 三线图

Fig. 6 Piper three-line diagram at the upper and lower boundaries of diffusion boundary layer

另外,对各点位分层水体中离子占比的变化范围比较发现,分层现象明显的离子在 DBL 与 SWI 处相对含量随时间的变化存在一致性。其中:马圈进水闸与十号调节闸 DBL 处的 Na<sup>+</sup> 占比随时间的推移有些许增加, Ca<sup>2+</sup> 占比随着时间的推移有明显减小, Mg<sup>2+</sup> 占比无明显变化, 而 SWI 处的各阳离子占比无明显变化, 说明马圈进水闸与十号调节闸水体 DBL 处可能发生了 Ca<sup>2+</sup> 的沉淀或阳离子交换作用, 显示 Ca<sup>2+</sup> 的吸附交换能力大于 Mg<sup>2+</sup><sup>[32]</sup>; 南岸进水闸与沙井子闸 DBL、SWI 处 Na<sup>+</sup> 占比均明显呈现出随时间推移而减小的趋势, Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 占比表现为随时间的推移而增加, 可推测由于水体中 Na<sup>+</sup> 的含量较高, 可能在含量差的存在下发生了 Na<sup>+</sup> 与 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 的反向阳离子交换现象<sup>[33]</sup>, 反应方程式为



基于对水体中离子占比规律变化的分析, 运用舒卡列夫分类法对水体 DBL 与 SWI 处水化学类型的演变情况进行整理和归纳, 结果见表 2。可知, 在水文地球化学作用前后, 南岸进水闸与沙井子闸 DBL 处水化学类型一直为 Cl-Na•Mg 型, 而马圈进水闸与十号调节闸 DBL 处的水化学类型均从 Cl•SO<sub>4</sub>-Ca•Na•Mg 型演变为 Cl•SO<sub>4</sub>-Na•Mg 型, 体现了 Ca<sup>2+</sup> 含量占比的减少。而各点位水体 SWI 处的水化学类型变化存在差异, 马圈进水闸水化学类型从 Cl•SO<sub>4</sub>-Ca•Na•Mg 型演变为 Cl•SO<sub>4</sub>-Na•Mg 型, 沙井子闸从 Cl-Na•Mg 型演变为 Cl•SO<sub>4</sub>-Ca•Mg 型, 南岸进水闸与十号泄水闸 SWI 处的水化

学类型未发生变化, 分别表现为 Cl-Na•Mg 型和 Cl•SO<sub>4</sub>-Na•Mg 型。可见, 在水文地球化学作用条件下, 北大港水库各位置处水体的水质类型呈现多元化特征, 但 Cl<sup>-</sup>、Mg<sup>2+</sup> 与 Na<sup>+</sup> 始终为水体扩散边界层内的优势离子, 水化学类型的改变源于水体中 Ca<sup>2+</sup> 贡献程度的减小或 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 贡献程度的增加, 可初步推测硫酸盐矿物的溶解作用是水体中水化学成分的重要来源之一。

表 2 水体扩散边界层上、下边界处水化学类型演变特征  
Tab. 2 Evolution characteristics of hydrochemical types at the upper and lower boundaries of water diffusion boundary layer

研究点位	DBL	SWI
马圈进水闸	Cl•SO <sub>4</sub> -Ca•Na•Mg 型 → Cl•SO <sub>4</sub> -Na•Mg 型	Cl•SO <sub>4</sub> -Ca•Na•Mg 型 → Cl•SO <sub>4</sub> -Na•Mg 型
南岸进水闸	Cl-Na•Mg 型	Cl-Na•Mg 型
沙井子闸	Cl-Na•Mg 型	Cl-Na•Mg 型 → Cl•SO <sub>4</sub> -Na•Mg 型
十号调节闸	Cl•SO <sub>4</sub> -Ca•Na•Mg 型 → Cl•SO <sub>4</sub> -Na•Mg 型	Cl•SO <sub>4</sub> -Na•Mg 型

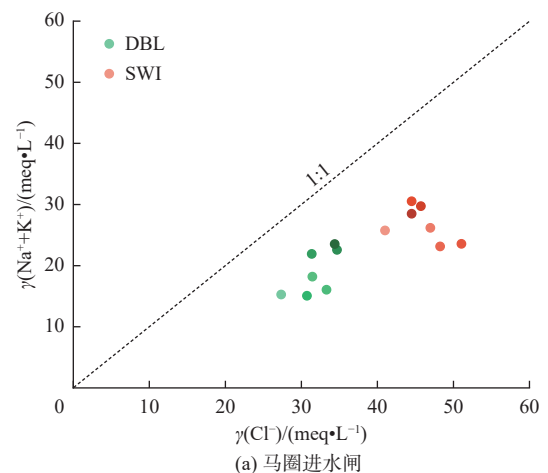
### 3.4 扩散边界层水文地球化学过程

决定水体水化学特征的水文地球化学作用主要为介质中的矿物溶解作用和阳离子吸附交替作用。

#### 3.4.1 矿物溶解作用

##### 3.4.1.1 γ(Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup>) 与 γ(Cl<sup>-</sup>) 比例关系

由图 7 可知, 各点位水体 DBL 与 SWI 处水样 γ(Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup>) 与 γ(Cl<sup>-</sup>) 的比值呈现明显的集群特征, 且均处于 1:1 等值线下方, 可知水体中 Na<sup>+</sup> 含量除受岩盐溶解作用之外还可能受海水入侵残留物溶解或反向离子交换作用的影响, 并且硅酸盐类(如钠长石)的溶解作用可忽略不计, 有关反应式为式(4)~(6)。



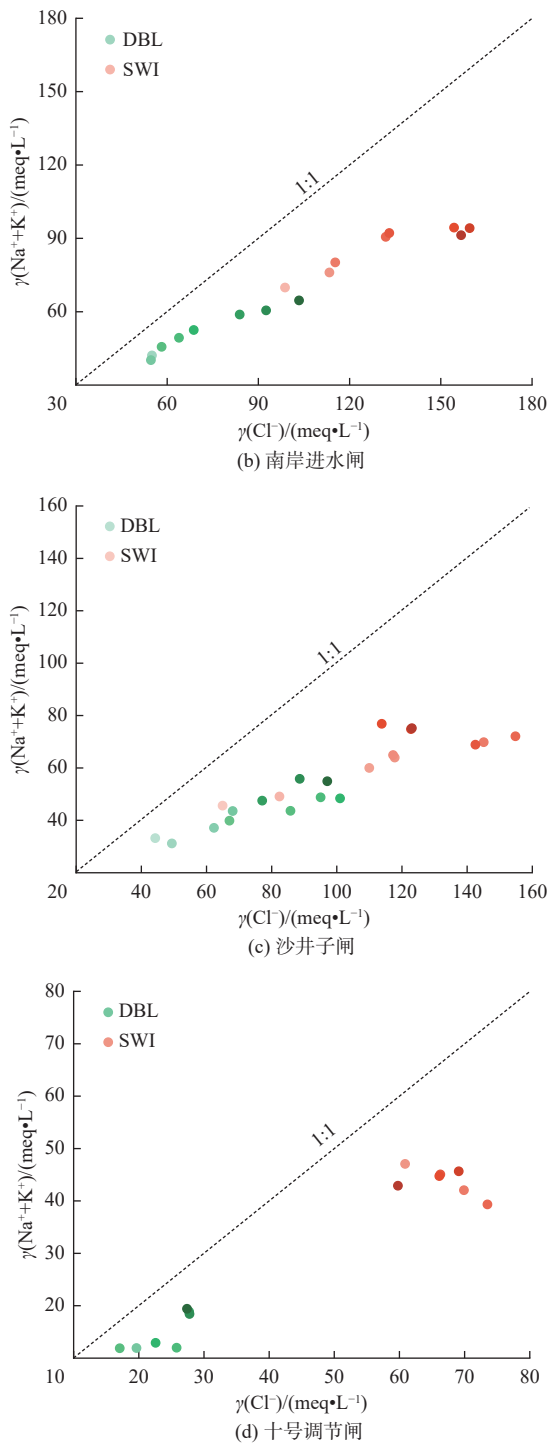
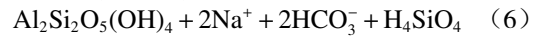
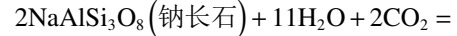
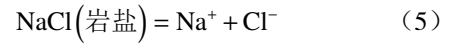
图7 扩散边界层上下边界处  $\gamma(\text{Na}^+\text{+K}^+):\gamma(\text{Cl}^-)$ 

Fig. 7  $\gamma(\text{Na}^+\text{+K}^+):\gamma(\text{Cl}^-)$  at the upper and lower boundaries of diffusion boundary layer

随着时间的推移,南岸进水闸与沙井子闸分层水体中  $\gamma(\text{Na}^+\text{+K}^+)$  与  $\gamma(\text{Cl}^-)$  的比值均逐渐偏离 1:1 等值线,而马圈进水闸与十号调节闸分层水体的  $\gamma(\text{Na}^+\text{+K}^+)$  与  $\gamma(\text{Cl}^-)$  比值相对于 1:1 等值线的垂直距离变化不明显,这表明南岸进水闸与沙井子闸分层水体中岩盐溶解对  $\text{Na}^+$  的贡献能力逐渐减小,海水入侵残留物溶解或反向离子交换作用变得更加显著<sup>[34]</sup>,这一现象也符合上述水化学成分分析中  $\text{Na}^+$

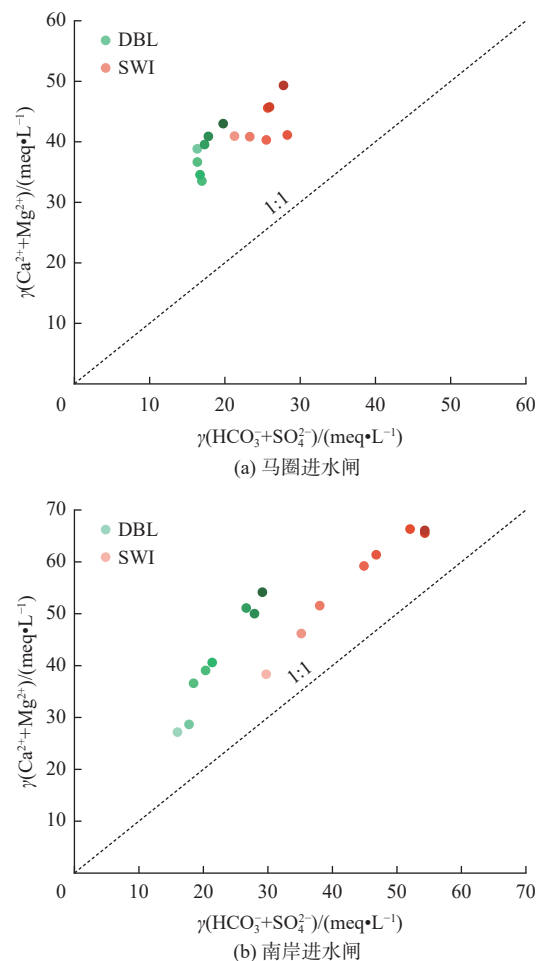
含量占比的变化特征。除此之外,各点位水体 SWI 处水样距 1:1 等值线的垂直距离普遍大于 DBL,说明 DBL 处水体受岩盐影响程度大于 SWI,SWI 处相对来说发生着更加复杂的水文地球化学反应。



#### 3.4.1.2 $\gamma(\text{Ca}^{2+}\text{+Mg}^{2+})$ 与 $\gamma(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ 比例关系

如图8所示,各点位扩散边界层  $\gamma(\text{Ca}^{2+}\text{+Mg}^{2+})$  与  $\gamma(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$  的比值均大于 1,说明  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  主要来源于碳酸盐类矿物的溶解作用[式(7)~(9)],相关硫酸盐与硅酸盐类矿物的溶解作用贡献较小<sup>[35]</sup>。

其中,南岸进水闸与沙井子闸扩散边界层的上下边界  $\gamma(\text{Ca}^{2+}\text{+Mg}^{2+})$  与  $\gamma(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$  的比值随着时间推移逐渐远离 1:1 等值线,说明碳酸盐矿物的溶解在水体中发挥的作用越来越明显。另外,各点位 SWI 处水体的  $\gamma(\text{Ca}^{2+}\text{+Mg}^{2+})$  与  $\gamma(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$  比值距 1:1 等值线的垂直距离均大于 DBL 处,尤其是十号泄水闸 SWI 处的水样点有部分落在等值线上,说明各点位的 SWI 处水体还可能受到硅酸盐(钙长石、黑云母)与硫酸盐(石膏)的溶解影响[式(10)~(12)]。





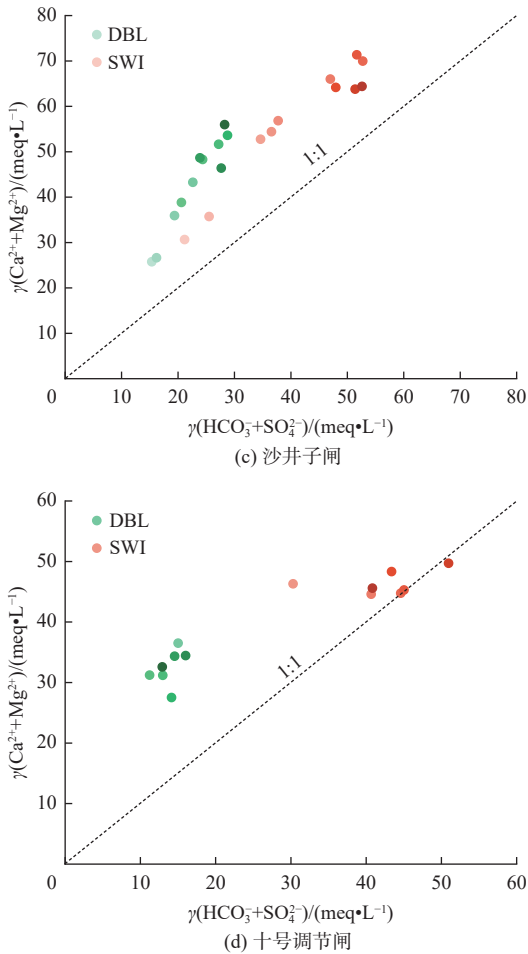
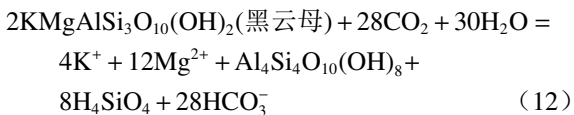
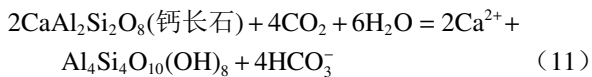
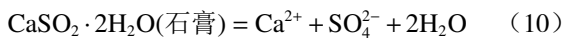
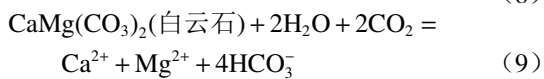
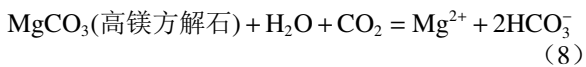


图 8 扩散边界层上下边界处  $\gamma(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}):\gamma(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})$   
 Fig. 8  $\gamma(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}):\gamma(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})$  at the upper and lower boundaries of diffusion boundary layer

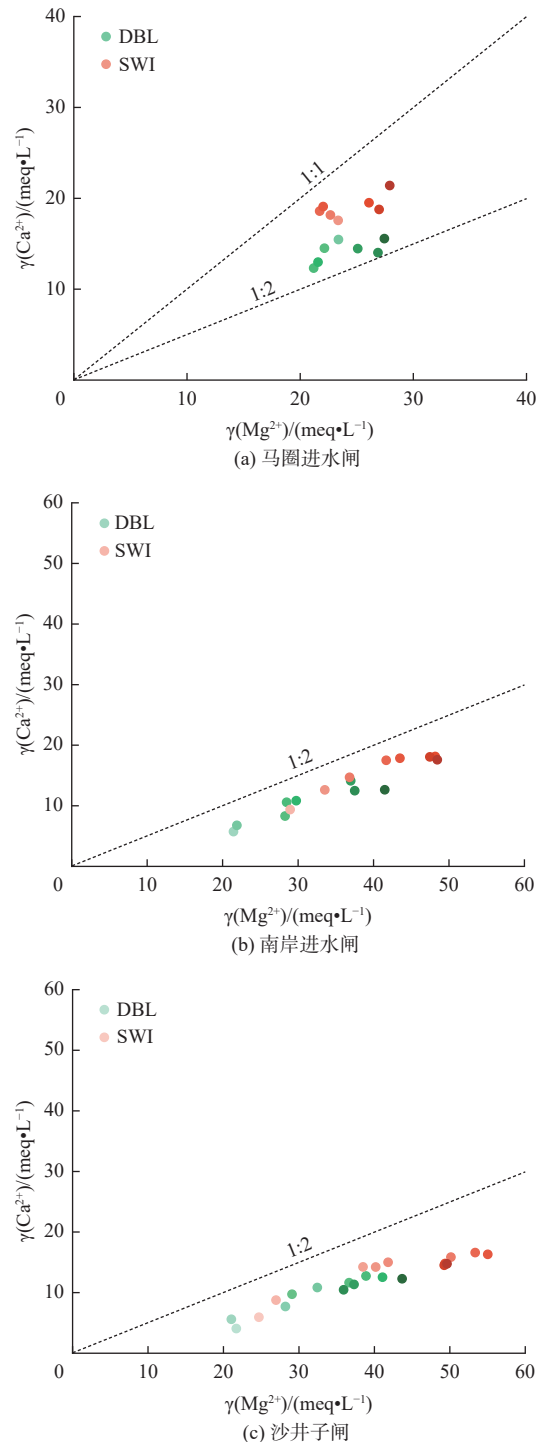


### 3.4.1.3 $\gamma(\text{Ca}^{2+})$ 与 $\gamma(\text{Mg}^{2+})$ 比例关系

由上述  $\gamma(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$  与  $\gamma(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})$  的比值关系可知, 水体扩散边界层中  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  的主要来源为碳酸盐类矿物的溶解作用, 而通过分析  $\gamma(\text{Ca}^{2+})$  与  $\gamma(\text{Mg}^{2+})$  的比值可进一步确定白云石与某方解石对水化学成分的影响<sup>[8, 36]</sup> [式(7)~(9)]。

由图 9 可知, 各点位水体扩散边界层内水样点均分布在 1:1 等值线的下方, 说明水中可能发生了  $\text{Ca}^{2+}$  的沉淀作用和阳离子交换反应。为明确矿

物的溶解平衡状态, 利用 Phreeqc 软件计算方解石 (Calcite) 与白云石 (Dolomite) 的矿物饱和指数, 方解石 SI 为 -0.14~1.30, 白云石 SI 为 0.49~3.11, 说明方解石与白云石可能会发生沉淀现象。其中, 马圈进水闸与十号泄水闸扩散边界层水样点主要位于 1:1 与 1:2 之间, 推测水体中白云石达到溶解平衡状态, 而高镁方解石还未达到溶解平衡, 主要受白云石溶解影响。南岸进水闸与沙井子闸处的水样点位于 1:2 等值线以下, 说明白云石与方解石达到了溶解平衡, 主要以高镁方解石的溶解为主。



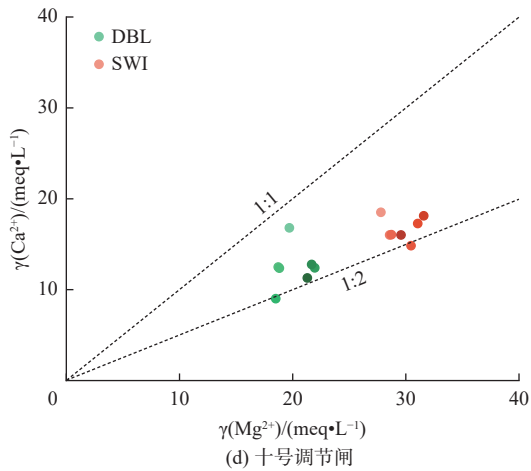
图9 扩散边界层上下边界处  $\gamma(\text{Ca}^{2+})$ : $\gamma(\text{Mg}^{2+})$ 

Fig. 9  $\gamma(\text{Ca}^{2+})$ : $\gamma(\text{Mg}^{2+})$  at the upper and lower boundaries of diffusion boundary layer

### 3.4.2 吸附性阳离子交替作用

$\gamma(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}-\text{HCO}_3^--\text{SO}_4^{2-})$  与  $\gamma(\text{Na}^+-\text{Cl}^-)$  之间的比例关系图可用来反应阳离子交换过程对水化学组分的影响,当水体中  $\text{Na}^+$  增加或减少与  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的减少或增加显著性相关时,水样点应位于  $y=-x$  的方程线上<sup>[36-37]</sup>。

从图10可以看出,各点位分层水体的样点均位于第二象限范围内,但样点并不呈  $k=-1$  的线性相关,说明研究区可能存在反向阳离子交换作用,这一过程与水体中白云石和方解石处于饱和状态有关,但其并不是  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{Mg}^{2+}$  含量变化的主要原因。另外,南岸进水闸与沙井子闸 SWI 处水体距离  $y=-x$  方程线的垂直距离要大于 DBL,表明 DBL 处水体受反向离子交换作用影响程度更重。

### 3.4.3 主成分分析

由上述各离子比例关系可知,水体中咸化因子主要来源于岩盐、碳酸盐类(高镁方解石)的溶解。为全面了解北大港水库扩散边界层水体中水化学指标的来源,利用 SPSS 软件,选取  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、TDS 作为评价指标进行主成分分析,结果见表3。

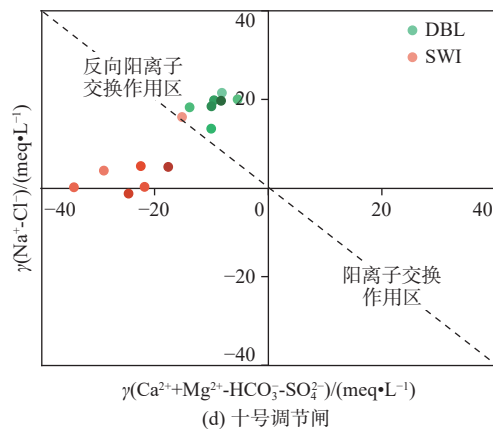
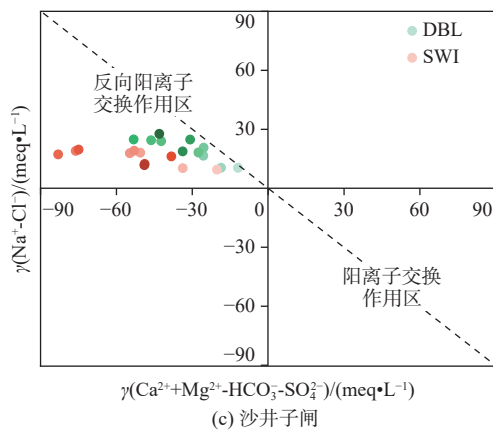
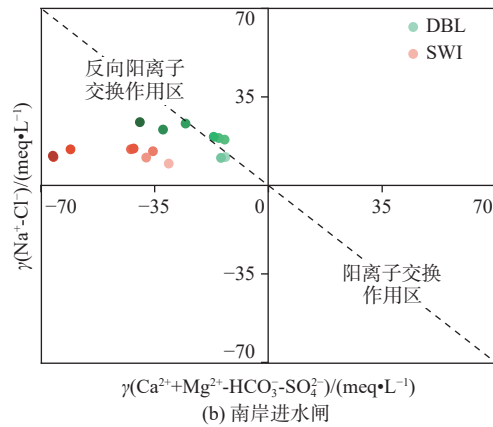
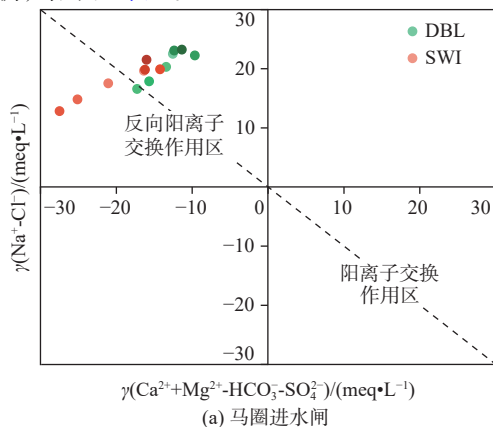
图10 扩散边界层上、下边界处  $\gamma(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}-\text{HCO}_3^--\text{SO}_4^{2-})$ :  
 $\gamma(\text{Na}^+-\text{Cl}^-)$ 

Fig. 10  $\gamma(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}-\text{HCO}_3^--\text{SO}_4^{2-})$ :  $\gamma(\text{Na}^+-\text{Cl}^-)$  at the upper and lower boundaries of diffusion boundary layer

马圈进水闸主成分 F1 与 F2 的累计贡献率分别为 66.95%、83.75%;南岸进水闸主成分 F1 的贡献率为 80.86%;沙井子闸 F1 与 F2 的累计贡献率分别为 77.64%、91.53%;十号泄水闸 F1 的贡献率为 83.75%,4 个点位扩散边界层水体中的主成分贡献率均能包含评价指标中的绝大部分信息。其中,TDS 作为综合特征指标不予讨论。从表3 各点位水体扩散边界层内载荷因子类型可知,扩散边界层水体主要存在岩盐、碳酸盐及硫酸盐矿物溶解作用。另外,由十号调节闸的主成分 F1 可以直观看到,

Mg<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>与HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>存在相关性,说明水体中还存在一定的硅酸盐溶解现象。另外,白云石与方解石的饱和状态并不影响其对水体Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>的贡献程度。

表 3 旋转后成分矩阵

Tab. 3 The component matrix after rotation

指标	马圈进水闸		南岸进水闸		沙井子闸		十号调节闸	
	F1	F2	F1	F1	F2	F1	F1	
Ca <sup>2+</sup>	<b>0.930</b>	0.123	<b>0.946</b>	<b>0.963</b>	0.057	<b>0.843</b>		
Mg <sup>2+</sup>	0.320	<b>0.800</b>	<b>0.928</b>	<b>0.941</b>	0.217	<b>0.982</b>		
Na <sup>+</sup>	<b>0.876</b>	0.408	<b>0.991</b>	<b>0.894</b>	0.401	<b>0.977</b>		
K <sup>+</sup>	-0.166	<b>0.692</b>	0.350	0.038	<b>0.914</b>	<b>0.668</b>		
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<b>0.824</b>	0.285	<b>0.811</b>	0.472	<b>0.703</b>	<b>0.911</b>		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<b>0.971</b>	-0.131	<b>0.987</b>	<b>0.925</b>	0.346	<b>0.955</b>		
Cl <sup>-</sup>	<b>0.949</b>	-0.178	<b>0.991</b>	<b>0.978</b>	0.137	<b>0.961</b>		
TDS	<b>0.993</b>	0.032	<b>0.996</b>	<b>0.967</b>	0.249	<b>0.980</b>		

综上所述,北大港水库各点位水体形成边界层的过程中,DBL与SWI处水化学成分含量的变化主要以岩盐、碳酸盐与硫酸盐矿物溶解作用为主导,并伴有一定程度的硅酸盐矿物溶解、海水入侵残留溶解与反向离子交换作用。其中,南岸进水闸与沙井子闸的碳酸盐溶解作用随时间推移逐渐增强,岩盐溶解程度相对减弱。另外,各点位水体SWI处位置相对于DBL来说,水文地球化学作用更复杂,SWI处受硫酸盐溶解、硅酸盐溶解作用更加显著。

## 4 结论

对北大港水库不同点位水体扩散边界层内水化学特征及成因机制进行试验研究,进一步得到以下结论:

水体处于蓄存状态时,TDS和DO在水体中均存在扩散边界层,扩散边界层内是TDS高含量区与DO低含量区,更全面地揭示了咸化水体中水化学的垂直分布特征。

试验过程中,扩散边界层内水体的氧通量普遍表现为负值,盐分释放通量普遍表现为正值。试验初始阶段,耗氧反应速率与盐分释放速率最大。在中后期时出现了浮游植物的光合产氧作用,扩散边界层内的盐分也在含量差的作用下向上层水体中释放,氧通量与盐分释放速率呈现动态稳定状态。

各点位水体DBL与SWI处水化学成分占比出现了明显的分层现象,且分层现象明显的离子在DBL与SWI处相对含量随时间的变化存在一致性。

Na<sup>+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>占比表现为SWI>DBL;HCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、Mg<sup>2+</sup>占比表现为SWI<DBL。另外,各点位扩散边界层上下边界处的水化学类型呈现多元化特征,而Cl<sup>-</sup>、Mg<sup>2+</sup>与Na<sup>+</sup>始终为水化学成分的优势离子。

扩散边界层水化学成分的变化主要以盐岩、碳酸盐与硫酸盐矿物的溶解沉淀作用为主导。另外,扩散边界层下边界处的硫酸盐溶解和硅酸盐溶解作用程度要大于扩散边界层上边界。

## 参考文献:

- [1] LI S L, QIU J, YANG Z F, et al. A projects portfolio selection for water security addressing future increasing water demand and salinity intrusion in Zhuhai City, coastal China[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2021, 242: 103846. DOI: 10.1016/j.jconhyd.2021.103846.
- [2] 周天,李国庆,李旭,等.天津滨海地区水库咸化现象及防控措施探讨[J].*农村科学实验*,2019(9):124-125. DOI: CNKI:SUN:NCKX.0.2019-09-083.
- [3] 西雷,李海明,李梦娣,等.北大港水库水质咸化特征与沉积物盐分释放[J].*南水北调与水利科技(中英文)*,2023,21(1):172-180. DOI: 10.13476/j.cnki.nsb-dqk.2023.0018.
- [4] MO Y, JIN G, ZHANG C, et al. Effects of the deep pool on groundwater flow and salinization in coastal reservoir and adjacent aquifer[J]. *Water Resources Management*, 2021, 35(8): 2667-2684. DOI: 10.1007/s11269-021-02858-8.
- [5] LIU H, GAO Z W, LI J. Inclusion of slow infiltration in determining the influence time of saline sediments on reservoir water[J]. *Journal of Hydrology*, 2021, 603: 126853. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2021.126853.
- [6] 李海明,夏雪桐,康文娟,等.北大港水库水质咸化规律与影响因素分析[J].*南水北调与水利科技*,2013,11(1):87-92. DOI: 10.3724/SP.J.1201.2013.01087.
- [7] 赵文玉,王启山,伍婷,等.天津滨海地区水库水质咸化问题及机理分析[J].*海河水利*,2006(3):33-35. DOI: 10.3969/j.issn.1004-7328.2006.03.013.
- [8] 王浩然,李海明,李梦娣,等.北大港水库水体和地下水水化学特征及成因[J].*人民黄河*,2023,45(8):107-113. DOI: 10.3969/j.issn.1000-1379.2023.08.021.
- [9] 武建茹,李海明,李梦娣,等.滨海水库沉积物盐分释放水化学特征变化[J].*南水北调与水利科技(中英文)*,2023,21(2):301-312. DOI: 10.13476/j.cnki.nsb-dqk.2023.0031.
- [10] LI W, WANG J, CHEN Z, et al. Numerical simulation study on salt release across the sediment-water interface at Low-permeability area[J]. *Water*, 2019, 11(12): 2503. DOI: 10.3390/w11122503.

- [11] 李运奔, 匡帅, 王臻宇, 等. 东巢湖沉积物-水界面氮、磷、氧迁移特征及意义 [J]. *湖泊科学*, 2020, 32(3): 688-700. DOI: 10.18307/2020.0309.
- [12] 刘亚贺, 王晓燕, 许康丽. 环境因子对密云水库消落带沉积物-水界面氮交换通量的影响研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2022, 41(4): 849-856. DOI: 10.11654/jaes.2021-1053.
- [13] 高学平, 郭晓雪, 孙博闻, 等. 基于涡动相关法的沉积物-水界面氧通量与水动力条件响应关系 [J]. *水利学报*, 2020, 51(3): 315-325. DOI: 10.13243/j.cnki.slxb.20190755.
- [14] 向速林, 吴涛哲, 龚聪远, 等. 鄱阳湖沉积物与水界面氮的迁移特征及污染评价 [J]. *生态环境学报*, 2021, 30(4): 781-786. DOI: 10.16258/j.cnki.1674-5906.2021.04.014.
- [15] 岳大伟. 海湾水库底边界层对库水咸化的影响及防治措施 [D]. 青岛: 青岛大学, 2013.
- [16] 李海明, 陈健健, 李银, 等. 北大港水库水-土界面盐分释放规律 [J]. *南水北调与水利科技*, 2014, 12(3): 47-50. DOI: 10.13476/j.cnki.nsbdkq.2014.03.010.
- [17] 潘延鑫, 罗纨, 贾忠华, 等. 盐碱地排水沟蓄水后底泥与水体盐分交换试验 [J]. *农业工程学报*, 2013, 29(2): 81-87. DOI: 10.3969/j.issn.1002-6819.2013.02.012.
- [18] 吕逸韬, 邹浩东, 詹昊, 等. 水动力对沉积物-水界面氧通量产生机制的影响 [J]. *中国环境科学*, 2020, 40(2): 798-805. DOI: 10.19674/j.cnki.issn1000-6923.2020.0140.
- [19] 何明霞, 张兵, 刘小龙, 等. 天津北大港水库水体的水化学特征及水质评价 [J]. *水文*, 2020, 40(4): 91-96. DOI: 10.19797/j.cnki.1000-0852.20190179.
- [20] 胡莹莹, 王义成, 周毓彦, 等. 基于综合水质指数的白洋淀流域水质评价 [J]. *水利水电技术(中英文)*, 2022, 53(3): 145-154. DOI: 10.13928/j.cnki.wrahe.2022.03.014.
- [21] 岳大伟, 高增文, 赵全升, 等. 海湾水库突然泛咸的实验研究 [J]. *水资源保护*, 2013, 29(4): 40-44. DOI: 10.3969/j.issn.10046933.2013.04.008.
- [22] 高增文, 郑西来, 赵全升. 扩散边界层对沉积物盐分释放的阻滞影响 [J]. *水科学进展*, 2010, 21(2): 255-260. DOI: 10.14042/j.cnki.32.1309.2010.02.009.
- [23] 王昊, 王中良. 天津北大港水库水质咸化的地球化学机理分析 [J]. *天津师范大学学报(自然科学版)*, 2016, 36(6): 29-34. DOI: 10.3969/j.issn.1671-1114.2016.06.007.
- [24] 李军, 邹胜章, 赵一, 等. 会仙岩溶湿地地下水主要离子特征及成因分析 [J]. *环境科学*, 2021, 42(4): 1750-1760. DOI: 10.13227/j.hjcx.202009027.
- [25] 方金鑫, 黄钰铃, 王泽平, 等. 泸沽湖水体溶解氧达标评价研究 [J]. *人民长江*, 2021, 52(11): 42-46. DOI: 10.16232/j.cnki.1001-4179.2021.11.007.
- [26] 夏威, 张萌, 周慤, 等. 大型深水湖库溶解氧时空变化及驱动因素: 以江西仙女湖为例 [J]. *湖泊科学*, 2023, 35(3): 874-885. DOI: 10.18307/2023.0330.
- [27] 王话翔, 初晓冶, 陈莹, 等. 特大城市地表水环境溶解氧时空分布特征探究 [J]. *华东师范大学学报(自然科学版)*, 2020(6): 154-163. DOI: 10.3969/j.issn.1000-5641.201931011.
- [28] 刘瑞娟, 陈思杨, 余骏, 等. 浙江近岸海域溶解氧的时空分布特征 [J]. *海洋开发与管理*, 2023, 40(4): 13-20. DOI: 10.20016/j.cnki.hykyfygl.20230523.005.
- [29] 雷沛, 张洪, 王超, 等. 沉积物水界面污染物迁移扩散的研究进展 [J]. *湖泊科学*, 2018, 30(6): 1489-1508. DOI: 10.18307/2018.0602.
- [30] ZHANG Z, WANG J. Phytoplankton, dissolved oxygen and nutrient patterns along a eutrophic river-estuary continuum: Observation and modeling [J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 261: 110233. DOI: 10.1016/j.watres.2019.04.015.
- [31] 周川, 蔚建军, 付莉, 等. 三峡库区支流澎溪河水华高发期环境因子和浮游藻类的时空特征及其关系 [J]. *环境科学*, 2016, 37(3): 873-883. DOI: 10.13227/j.hjcx.2016.03.011.
- [32] SAHAN, BODRUD-DOZAM, ISLAM T M R A, et al. Hydrogeochemical evolution of shallow and deeper aquifers in central Bangladesh: arsenic mobilization process and health risk implications from the potable use of groundwater [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2020, 79(20): 477. DOI: 10.1007/s12665-020-09228-4.
- [33] 邢丽娜. 华北平原典型剖面上地下水化学特征和水文地球化学过程 [D]. 北京: 中国地质大学, 2012.
- [34] 李潇瀚, 张翼龙, 王瑞, 等. 呼和浩特盆地地下水化学特征及成因 [J]. *南水北调与水利科技*, 2018, 16(4): 136-145. DOI: 10.13476/j.cnki.nsbdkq.2018.0107.
- [35] 李晓波, 李杭, 杨宝萍, 等. 泰安市旧县水源地水化学特征及成因分析 [J]. *环境工程技术学报*, 2022, 12(6): 2002-2010. DOI: 10.12153/j.issn.1674-991X.20210593.
- [36] 赵幸悦子, 肖攀, 宋文龙, 等. 赣南红层地区地下水水化学特征及成因分析 [J]. *科学技术与工程*, 2023, 23(33): 14112-14122. DOI: 10.3969/j.issn.1671-1815.2023.33.007.
- [37] 李书鉴. 黄土高原地下水水化学特征以及污染评价 [D]. 咸阳: 西北农林科技大学, 2022. DOI: 10.27409/d.cnki.gxbnu.2021.000855.

## Hydrochemical characteristics and formation mechanism of the sediment-water interface diffusion boundary layer in the coastal reservoir

YIN Xiaoyan<sup>1,2</sup>, LI Haiming<sup>1,2</sup>, SU Sihui<sup>1,2</sup>, LI Mengdi<sup>1,2</sup>, ZHANG Cuixia<sup>1,2</sup>

(1. Laboratory of Coastal Groundwater Utilization and Protection, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China;

2. College of Ocean and Environment, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China )

**Abstract:** Coastal reservoirs often face water salinization problems, which not only affect their function but also cause severe obstacles to the regional ecosystem and substantial waste of manpower and material resources. To improve the utilization efficiency of reservoirs, several researches have suggested the use of diffuse boundary layer at the sediment-water interface of the water body, as a reaction to hot zone of hydrogeochemical action, which is a key area for controlling the degree of salinization and the type of water quality of the water body. Dissolved oxygen, an important indicator in the evaluation of water quality, is also involved in the transformation of many substances by changing the redox environment. The current study focuses on the spatial and temporal change rules of salt release and the influence of external disturbing forces on the thickness of the diffusion boundary layer.

Beidagang Reservoir in Tianjin City was selected as the study area, and field sampling and indoor simulation experiments were combined to investigate the hydrochemical evolution patterns and causative mechanisms of coastal salinized water bodies within the diffuse boundary layer. The results show that there is a diffusion boundary layer of total dissolved solids (TDS) and dissolved oxygen (DO) in the water body during the storage process, and within the diffusion boundary layer there is a high TDS mass concentration zone and a low DO mass concentration zone. The the process of increasing the thickness of the diffusion boundary layer of TDS before and after the test is more stable than that of DO. During the test, the oxygen flux of the water body in the diffuse boundary layer was generally negative, and the salt release flux was mostly positive, while the oxygen depletion reaction and the salt release phenomenon in the diffuse boundary layer in the early stage of the test were the most obvious. The phenomenon of increasing oxygen content appeared in the middle and late stages, at the same time the salts in the diffuse boundary layer were also released to the upper layer of the water body under the effect of the difference in mass concentration, meanwhile the oxygen flux and the salt release flux were finally presented as dynamic and stable. The percentage of water chemical constituents at the upper and lower boundaries of the diffusion boundary layer (DBL) showed obvious clustering, and the relative contents of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , and  $\text{HCO}_3^-$ , which had obvious stratification phenomena, showed consistency with time.  $\text{Na}^+$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  showed SWI greater than the DBL, while  $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{Mg}^{2+}$  showed SWI less than the DBL. Although the upper and lower boundaries of water chemistry of the diffuse boundary layer at each point showed diversified characteristics,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Na}^+$  were always the dominant ions in the water chemistry composition. The hydrogeochemistry at the SWI of the water body is more complex as compared to the DBL, and is more significantly affected by sulfate dissolution and silicate dissolution .

This experimental design is based on the operation of the Beidagang Reservoir and simulates the changes in the hydrochemical characteristics of reservoir at the location of the Diffusion Boundary Layer (DBL) during the impoundment stage. It was found that the interior of the boundary layer is the main reaction area for oxygen depletion and salinity accumulation processes. The DBL serves as a buffer against the overall salinization of the water body. Furthermore, there is a discrepancy in hydrogeochemical roles between the SWI and the DBL. The results of this experiment can provide a reference basis for exploring the material exchange processes within the diffusion boundary layer of coastal salinized water bodies as well as the rational evaluation and prediction of water quality.

**Key words:** coastal reservoir salinization; dissolved oxygen; diffusion boundary layer; water chemical type; Hydrogeochemistry