

张博深, 李海明, 苏思慧, 等. 天津平原地下水水化学特征与碳酸盐风化碳汇特征的时空演变[J]. 南水北调与水利科技(中英文), 2024, 22(5): 1016-1028. ZHANG B S, LI H M, SU S H, et al. Hydrochemical characteristics of groundwater and spatio-temporal evolution of carbonate weathered carbon sink in Tianjin Plain[J]. South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology, 2024, 22(5): 1016-1028. (in Chinese)

天津平原地下水水化学特征与碳酸盐风化碳汇特征的 时空演变

张博深^{1,2}, 李海明^{1,2}, 苏思慧^{1,2}, 李梦娣^{1,2}, 张翠霞^{1,2}

(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:为研究天津平原地下水的水化学特征和碳酸盐风化碳汇特征的时空演变,在研究区内利用2020—2022年的采样数据分别进行ArcGIS反距离权重空间演化分析、聚类分析以及SPSS数据统计分析等工作。研究表明:在时空演化特征方面,2020—2022年 Na^+ 和 Cl^- 的质量浓度呈现逐年增加趋势,地下水中的咸水含量逐渐增加,其中在 $116^\circ 63'E \sim 116^\circ 84'E$ 、 $117^\circ 12'E \sim 117^\circ 47'E$ 最为显著, $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$ 与 $\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-}$ 的质量浓度比值均大于1,天津平原地下水的咸水 $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$ 与 $\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-}$ 的毫克当量浓度比值均小于1;在天津平原地下水阴离子的空间分布中,地下水中的阳离子 Na^+ 、 Ca^{2+} 的质量浓度区间分别为 $[104.00, 4\ 812.21]$ mg/L、 $[38.30, 713.67]$ mg/L,阴离子 Cl^- 、 HCO_3^- 的质量浓度区间分别为 $[73.60, 11\ 282.49]$ mg/L、 $[78.00, 539.46]$ mg/L;在海咸水入侵的影响方面,通过对比和分析地下水中的 Cl^- 和其他离子(Na^+ 、 Ca^{2+})质量浓度比例发现,靠近滨海区域,地下水的咸化程度较高,进一步实证分析发现海水入侵对地下水化学组成有显著影响($\Delta[\text{Na}^+]=4\ 708.21$ mg/L, $\Delta[\text{Cl}^-]=11\ 208.89$ mg/L);在碳酸盐风化碳汇特征分析方面,天津平原西部地区的地下水碳酸盐风化碳汇量减少,而东部地区的地下水碳酸盐风化碳汇量增加,其中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的质量浓度对碳酸盐风化碳汇具有显著的正向影响($B[\text{Ca}^{2+}]=0.910$, $P=0.03$; $B[\text{Mg}^{2+}]=0.312$, $P=0.09$)。

关键词:天津平原;地下水;水化学特征;碳酸盐风化

中图分类号: TV211 **文献标志码:** A **DOI:** 10.13476/j.cnki.nsbdqk.2024.0101

至2023年,全球平均升温 1.1°C ,全球气候变化成为当代社会面临的重要挑战之一,其中碳循环及其相关过程是影响气候变化的关键因素^[1]。碳酸盐风化作用作为碳循环的重要组成部分,能够通过吸收大气中的 CO_2 并将其转化为地下水中的 HCO_3^- 离子,从而形成长期的碳汇^[2]。在全球碳平衡中,碳酸盐风化作用被认为是一个重要的碳汇机制,具有缓解温室效应的潜力^[3]。

目前,关于碳酸盐风化碳汇进行了大量的研究,但主要集中在岩溶和黄土地区。何欣慧^[4]以清江上游为例对其碳汇效应展开研究,发现清江上游的岩溶水系统对降雨响应迅速,岩溶碳汇效应显著,降雨是影响岩溶碳汇的重要因素。杨威等^[5]基于

2009年和2012年夏季在南海西北部海域获取的现场观测数据,发现地下水输入和有机物矿化共同调控碳酸盐系统各参数的动态变化,南海西北部近岸海域存在较高的海洋酸化风险。黄奇波^[6]对北方半干旱岩溶区的岩溶碳汇过程及效应进行了研究,通过溶蚀试片法和土壤化学指标的监测发现,硫酸参与溶蚀作用下的岩溶碳汇过程在北方半干旱岩溶区是显著的。王中美^[7]以贵州碳酸盐岩的分布特征及其对岩溶地下水的控制为研究主题,结果发现,贵州地区广泛分布碳酸盐岩,碳酸盐岩的空间不均匀分布导致岩溶地下水的空间分布也不均匀。目前,针对滨海地区浅层地下水碳酸盐风化碳汇的研究则相对较少。

收稿日期: 2024-03-20 修回日期: 2024-08-12 网络出版时间: 2024-09-06

网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/13.1430.tv.20240905.0912.004>

基金项目: 国家自然科学基金项目(42072288)

作者简介: 张博深(1998—),男,内蒙古呼和浩特人,主要从事地下水资源利用与保护、地下水污染机理与控制研究。E-mail: zbs396700815@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: lihaiming@163.com

天津平原位于华北平原的中部,又称黄淮海平原。由于地下水具有分布广、储量大、质量优等特点,是天津平原重要的水源地和农业灌溉用水来源^[8]。然而,在过去几十年中,受人类活动与碳酸盐风化作用共同影响,天津平原地下水化学特征呈现出由北向南和由西北向东南的水平分带性^[9]。碳酸盐岩地层会发生不同程度的溶解,进而释放出大量的溶解性离子。这些离子在天津平原的地下水中占据较高的含量,对地下水的水质和化学成分产生显著影响^[10]。天津平原沉积构层主要包括第四系黄土层和河流冲积层^[11]。根据相关研究,天津平原地下水pH值通常在7.0~8.5^[12],属于中性-微碱性^[13];总溶解固体(TDS)质量浓度较高,可达到1 000 mg/L以上,主要由 Na^+ 、 Cl^- 、 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 等离子体组成^[14];硬度较高,主要来源于 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ^[15]。此外,天津平原地下水中的溶解物质量浓度与地下水水位密切相关,随着地下水水位下降,溶解物质量浓度也会增加^[16]。

为研究天津平原地下水的水化学特征和碳酸盐风化碳汇特征的时空演变,在研究区内利用2020—2022年的采样数据分别进行ArcGIS反距离权重空间演化分析、聚类分析以及SPSS数据统计分析等工作,进一步验证天津平原地下水碳酸盐风化作用以及其与地下水化学特征之间的关系。通过这一研究,期望为天津平原地下水污染防治和水资源管理提供科学依据,同时为全球碳循环和气候变化研究提供新的视角和数据支持。

1 研究区概况

天津平原位于华北中部,覆盖天津、河北和山东部分地区,地形以平原为主,海拔0~50 m,地下水径流相对缓慢,2020—2022年平均地表水径流量为0.51亿 m^3 ,地下水排泄量为0.89亿 m^3 ^[17]。地下水系统可分为浅层(第I含水组)和深层(第II~V含水组)浅层地下水易受降雨和河水入渗补给,同时也受蒸发影响,水位变化大;深层地下水位于咸水层之下,含水层系统主要由河流冲积相与湖沼沉积相地层构成,易受地质运动和水力梯度驱动,地下水位也会相应波动^[18]。地下水主要来源于雨水和河水入渗(如永定河和新立河)^[19]。同时,该区域工业化早,城市化水平高,农业活动频繁,对地下水量产生影响^[20]。

2 样品采集与分析方法

2.1 取样点的布设与数据采集

为研究天津平原地下水水化学特征和碳酸盐风化碳汇,选择该区域2020—2022年不同的检测项目作为本次分析的主要样本对象,对天津平原地下水水化学特征进行时空分析,研究不同空间布局中的天津平原地下水水化学特征,为保证收集数据的准确性,对2020—2022年的检测项目均需样本检测。在采集取样前,首先需要检查井的状态并清洗井筒,以确保井中没有任何异物或杂质。然后使用手摇泵将一定量的地下水抽出,并用聚四氟乙烯(PTFE)管收集样品。在已有的34个监测项目中,由于时间限制和样本数据的需求,选择近3年的8个检测项目,并在这8个检测项目中选择具有代表性监测井口进行取样,其中,由于每个监测项目的井口布设难以覆盖整个天津平原,因此在井口的选择中尽量考虑区域的分散性,并对2020—2022年的每个监测项目均选择3个井口,年度取样井口共计24个,考虑地下水埋深和含水层厚度分布,监测井深12 m左右,地下水位埋深0.75~5.50 m。

在相关文献^[1,3-4]中发现较多的学者习惯从I~V含水组进行垂向的空间分析,为体现天津平原地下水的空间变化,本文选择从水平方向分析其空间变化情况,监测井为12 m,水样为第I含水组。2020—2022年的天津平原地下水采样项目位置分布见图1。

2.2 分析方法

首先,按照地下水质量标准(GB/T 14848—2017)的常规监测项目进行现场检测,检测项目包括水位、水温、pH值、电导率等。在实验室中,对采集到的样品进行多种分析,包括主要离子(Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-})^[21]、碳酸盐含量,总溶解性固体(TDS)等水化学指标。其次,通过滴定分析法测定样品中的碳酸盐含量,并确定溶解性有机碳(DOC)和溶解性无机碳(DIC)的来源以及其在地下水中的分布^[22]关于碳酸盐风化碳汇的计算,目前学术界主要有2种计算方式:一种是同位素跟踪法,即碳酸盐岩风化强度 C_{WI} 与总剥蚀速率 D 的乘积 $C_{\text{WR}}=C_{\text{WI}}\times D$ ^[23],由于本次监测项目中总剥蚀速率的测算数值缺失,故不采用该计算方法;另一种是指数计算方式,也是本文采用的计算方式,具体如下。

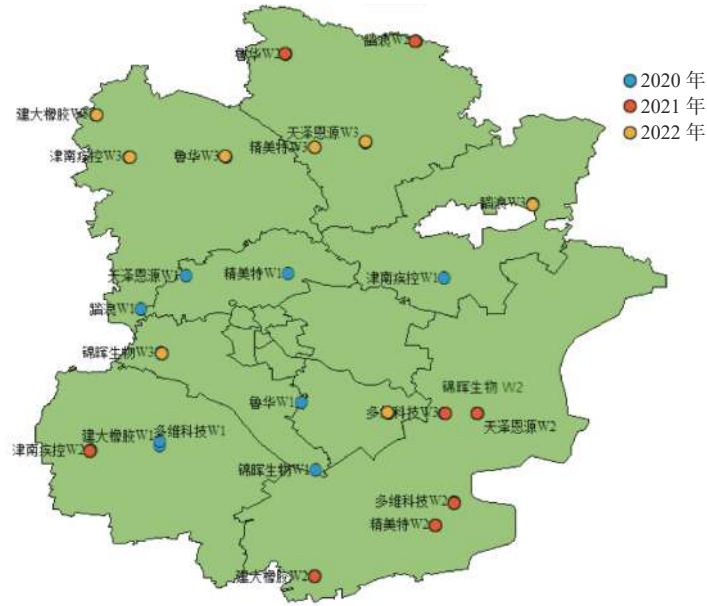
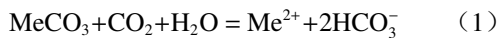


图 1 2020—2022 年采样点分布

Fig. 1 Distribution of sampling points from 2020 to 2022

根据给出的化学反应式(1),碳酸盐会在地下水溶解并吸收大气中的 CO_2 形成碳汇作用。



式中: Me 表示碳酸盐金属离子, 主要为 Ca 或 Mg。因此, 可以利用公式(2)计算地下水碳储量。

$$K_C = Q \times \rho(\text{HCO}_3^-) \times \frac{12}{61} \quad (2)$$

$$Q = M \times S \times \mu \quad (3)$$

式中: K_C 为碳储量(以碳计), t; $\rho(\text{HCO}_3^-)$ 为地下水中 HCO_3^- 的质量浓度, mg/L; 12 和 61 分别为 C 和 HCO_3^- 的摩尔质量; Q 为地下水储量, m^3 ; M 为含水层厚度, m; S 为含水层分布面积, m^2 ; μ 为孔隙度。本次研究区 μ 孔隙度取 0.45^[18]。公式(4)用于计算地下水碳酸盐风化碳汇。

$$K_{CS} = 0.5 \times Q \times \rho(\text{HCO}_3^-) \times \frac{12}{61} \quad (4)$$

式中: 系数 0.5 表示地下水中一半 HCO_3^- 来自大气/土壤 CO_2 。地下水碳酸盐风化碳汇的大小可以通过公式(4)进行估算, 其中 K_{CS} 表示碳酸盐风化的碳汇量, t。

3 结果与分析

3.1 水化学时空特征分析

3.1.1 地下水化学统计分析

根据采集的 2020—2022 年共 3 年的水化学数据进行统计分析, 天津平原地下水的化学组成呈现

出显著的变化性, 这种变化性可以由各种离子的变异系数来量化, 见表 1。

其中: 阳离子 Ca^{2+} 和阴离子 HCO_3^- 质量浓度较低, 而阳离子 Na^+ 和阴离子 Cl^- 质量浓度较高; Na^+ 和 Cl^- 的变异系数较高, 分别为 176.190% 和 217.452%。这表明这 2 种离子在地下水中的质量浓度变化幅度大, 在不同的地点或时间存在显著的差异。 Na^+ 和 Cl^- 的高质量浓度指示地下水水化学的作用过程(包括岩石和土壤的溶解, 水-岩相互作用以及蒸发作用), 这些离子的高质量浓度是含水层的矿物学特性或是与其相邻的水体的化学特性所导致的^[24]。

3.1.2 地下水阴阳离子时间变化分析

根据 TDS 进行水化学类型划分, 主要分为淡水 [$\rho(\text{TDS}) < 1 \text{ g/L}$]、咸水 [$\rho(\text{TDS}) > 10 \text{ g/L}$] 与淡咸水 [$1 \text{ g/L} \leq \rho(\text{TDS}) \leq 10 \text{ g/L}$]。由图 2 可知, 2020 年的地下水各元素含量分布较为分散, 其中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 较为集中、 Na^+ 和 Cl^- 含量较多, 2021 年 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量下降, Cl^- 的含量上升, 2022 年 Na^+ 和 Cl^- 的含量最高。结果表明, 天津平原地下水以 Na^+ 和 Cl^- 为主要的咸水含量呈现逐年增加的趋势, 这与淡咸水的典型特征相吻合, 淡咸水是一种介于淡水和咸水之间的水质类型, Cl^- 、 Na^+ 的高质量浓度是咸水的主要特征, 而 HCO_3^- 的存在则通常与淡水或微咸水有关, 这种混合特征使得淡咸水具有独特的化学组成和物理性质^[25]。

表 1 2020—2022 年水化学指标统计分析

Tab. 1 Statistical analysis of hydrochemical indicators from 2020 to 2022

名称	时间	样本数量	组分质量浓度/(mg·L ⁻¹)			质量浓度标准差/(mg·L ⁻¹)	变异系数/%
			最小值	最大值	平均值		
Na ⁺	2020	24	89.74	7 973.38	1 678.16	1 313.94	78.30
	2021	24	104.56	8 426.54	1 654.62	1 387.00	83.83
	2022	24	109.69	9 908.30	1 732.36	1 633.10	94.27
	均值	24	101.33	8 769.41	1 688.38	1 444.68	85.57
Ca ²⁺	2020	24	33.05	614.83	192.31	96.96	50.42
	2021	24	34.96	683.18	192.90	108.04	56.01
	2022	24	46.99	734.07	212.35	114.51	53.93
	均值	24	38.33	677.36	199.19	106.51	53.47
Cl ⁻	2020	24	63.08	13 996.33	1 972.63	2 322.21	117.72
	2021	24	76.68	15 953.86	2 095.36	2 646.20	126.29
	2022	24	72.48	16 505.54	2 223.72	2 738.84	123.16
	均值	24	70.75	16 300.00	2 177.61	2 704.88	124.21
HCO ₃ ⁻	2020	24	67.06	720.33	459.62	108.88	23.69
	2021	24	80.64	758.65	466.93	113.00	24.20
	2022	24	84.44	899.20	493.95	135.79	27.49
	均值	24	77.38	792.73	473.50	119.23	25.18

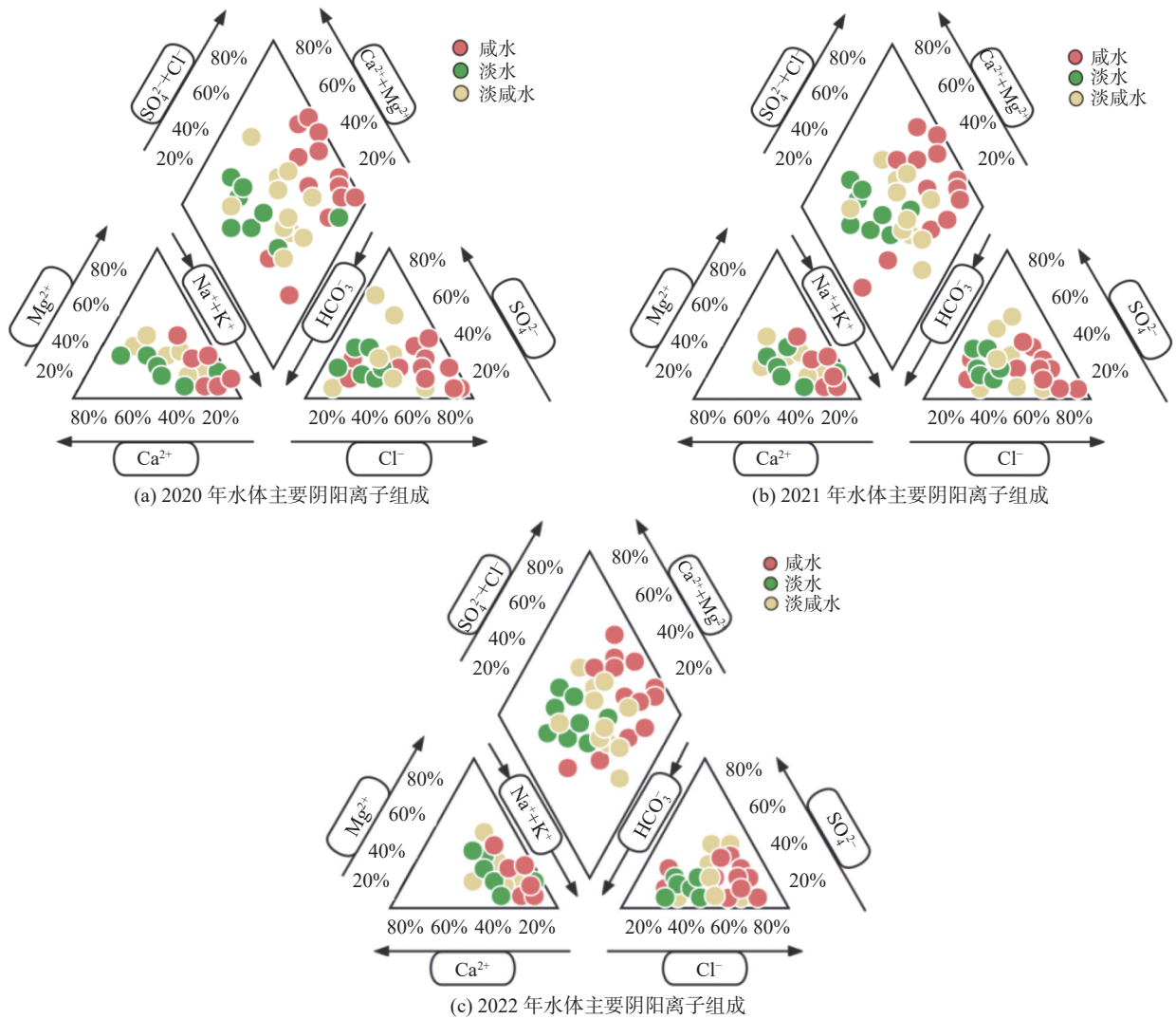


图 2 2020—2022 年水体主要阴阳离子组成

Fig. 2 Main composition of anions and cations in water bodies from 2020 to 2022

3.1.3 地下水阴阳离子空间变化分析

天津平原 2020—2022 年地下水中阳离子空间变化趋势见图 3。在 $116^{\circ}63'E\sim 116^{\circ}84'E$ 、 $117^{\circ}12'N\sim 117^{\circ}47'N$ ， Na^+ 与 Cl^- 的空间变化最为显著。从图 3、图 4 可知，在天津平原北部地区，地下水中阳离子 Na^+ (质量浓度最小值为 255.56 mg/L)、 Ca^{2+} (质量浓度最小值为 36.83 mg/L) 含量相对较低，阴离子 Cl^- (质量浓度最小值为 130.98 mg/L) 含量相对较低，在天津平原南部地区，地下水中阳离子 Na^+ (质量浓度最大值为 $4\ 812.21\text{ mg/L}$)、 Ca^{2+} (质量浓度最大值为 713.67 mg/L) 含量相对较高，地下水中阴离子 Cl^- (质量浓度最大值为 $11\ 282.49\text{ mg/L}$) 和 HCO_3^- (质量

浓度最大值为 539.46 mg/L) 含量相对较高。天津地处海河平原，地下水的流动和分布受到海河、渤海湾等水体的影响。东部地区靠近滨海，容易受到海水侵蚀的影响，当海水水位高于地下淡水水位时，海水会通过渗透作用进入地下水系统，导致地下水中盐分和矿物质含量的增加^[26]。相比之下，天津平原北部地区石化工业发达，容易导致地下水中营养盐、重金属和其他污染物的积累，从而影响地下水的质量。同时，该地区植被覆盖较少，地表水对地下水的补给较少，地下水更新周期较长，地下水中盐分和矿物质含量更高。

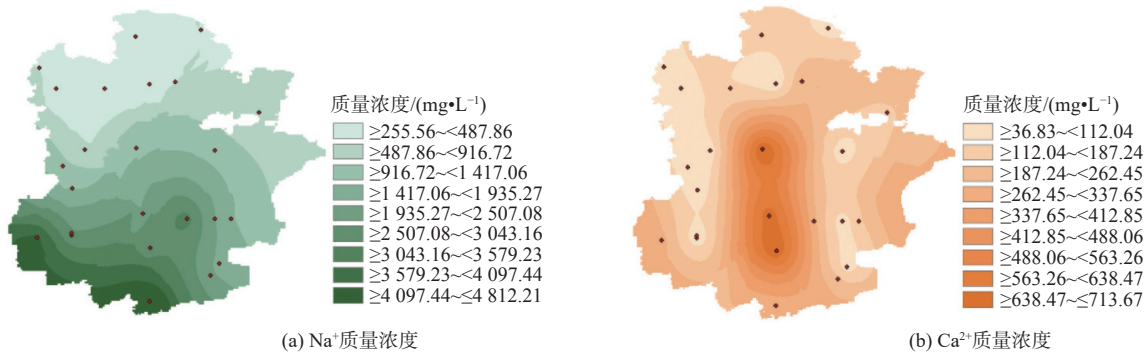


图 3 地下水的阳离子空间变化趋势

Fig. 3 Spatial variation trend of cations in groundwater

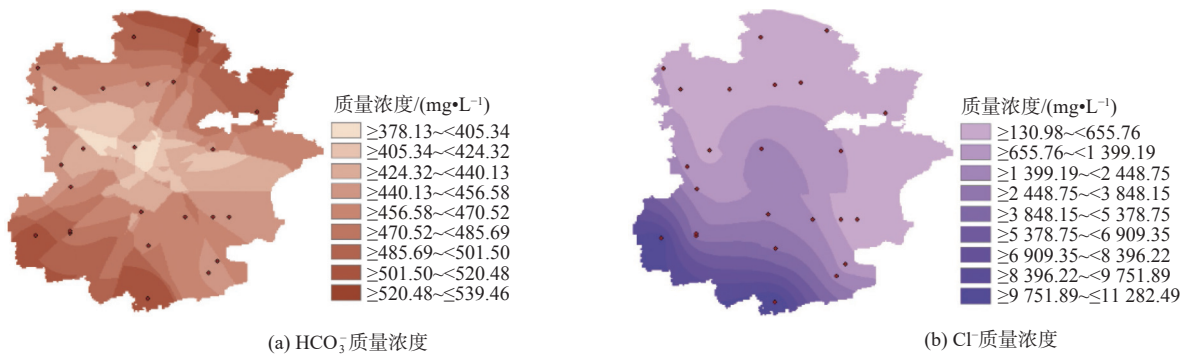


图 4 地下水的阴离子空间变化趋势

Fig. 4 Spatial variation trend of anions in groundwater

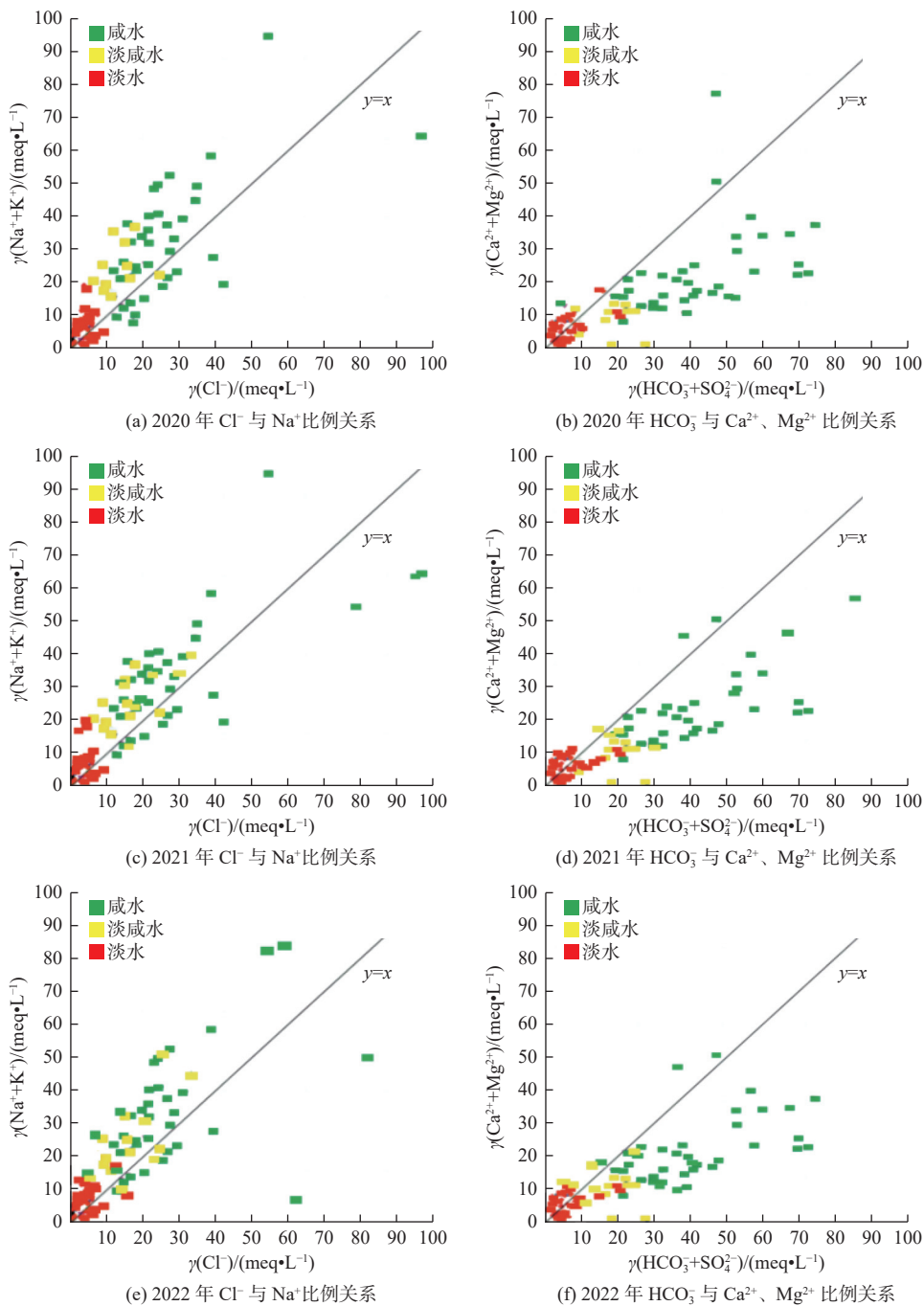
3.1.4 海咸水入侵的水化学特征分析

海咸水入侵的水化学分析主要依赖于对地下水中各种离子成分的检测和解析。在海咸水入侵的情况下，地下水中的盐分和特定离子的含量会发生变化，这些变化可以作为入侵的指示剂。首先，总溶解性固体(TDS)是一个重要的指标，它反映的是水体中所有溶解性离子的总量。通过对比和分析地下水中的 Cl^- 和其他离子 (Na^+ 、 Ca^{2+}) 的含量，可以判断地下水是否受制于碳酸盐溶解等作用^[27]。从图 5 中 2020—2022 年水化学成分比例关系的时

间差异上可以发现，天津平原地下水的咸水含量逐渐趋向于淡咸水，水质条件变好。从图 4(a)、(c)、(f) 可以看出，咸水的 $\gamma(Na^+ + K^+)$ 与 $\gamma(Cl^-)$ 关系点据分布在 $y=x$ 上方，表明研究区平原地下水中的 Na^+ 和 K^+ 是通过盐岩 ($NaCl$) 溶滤形成的，大部分咸水的 Na^+ 和 K^+ 在 $y=x$ 上方。从图 4(b)、(d)、(e) 可以看出，淡水的 $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ 与 $HCO_3^- + SO_4^{2-}$ 的毫克当量浓度比值都接近 1，天津平原地下水的咸水的 $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ 与 $HCO_3^- + SO_4^{2-}$ 的毫克当量浓度比值都小于 1^[28]。从空间分布来看，越靠近滨海区域，即经

度较高区域的地下水咸化程度较高,咸化趋势也比较明显。平津平原地区经度较低的地下水水质相

对较好,远离滨海地区,但也有部分井水体受到咸化威胁。



(注: 主量离子相关关系分析依据的是当量线和离子量, 1 meq/L=1 mmol/L×离子价态)

图5 不同含水组地下水化学成分比例关系(相关性分析)

Fig. 5 Proportional relationship of chemical composition of groundwater in different water bearing groups (cluster analysis)

3.2 地下咸水碳酸盐风化碳汇时空特征分析

3.2.1 地下水无机碳质量浓度空间变化特征

地下水中无机碳是溶解性碳的一个组成部分,是地下水中存在的不含碳-碳共价键的无机化合物。从图6中2020—2022年3年的水化学无机碳质量浓度的时间差异上可以发现,天津平原北部地区的地下水无机碳质量浓度逐渐降低,这也表明北部地

区的地下水水质条件变好。从空间角度看,天津平原区域的无机碳质量浓度总体上表现为东北部高于西南部的趋势。东部地区的无机碳质量浓度都相对较低,主要是因为其更靠近海域,水体的交换作用较强,有助于稀释无机碳的质量浓度;而由于38°48'N~38°54'N工业化水平较高,在与碳酸盐风化作用共同影响下,该地区的无机碳质量浓度显著

高于其他地区。

3.2.2 地下水 DIC 储量时间变化特征

从图 7(a)至 7(c)可以分析出 DIC(溶解性无机碳)储量时间变化特征,天津浅层地下水 DIC 储量在 2020—2022 年呈逐渐减少的趋势,尤其是东部地区。从经纬度的角度看,天津平原区域的 DIC 储量整体呈现东北部高于西南部的趋势。其中,

116°48'E~117°18'E DIC 储量较低,而 39°33'N~40°30'N 时 DIC 储量则较高。随着人口增长和经济发展,对地下水的需求不断增加^[29]。特别是东部沿海地区的农业和工业活动会导致化学肥料、农药、工业废水等有机和无机物质的排放。这些物质会渗入地下水中,并改变地下水中的溶解性无机碳含量,导致储量降低^[30]。

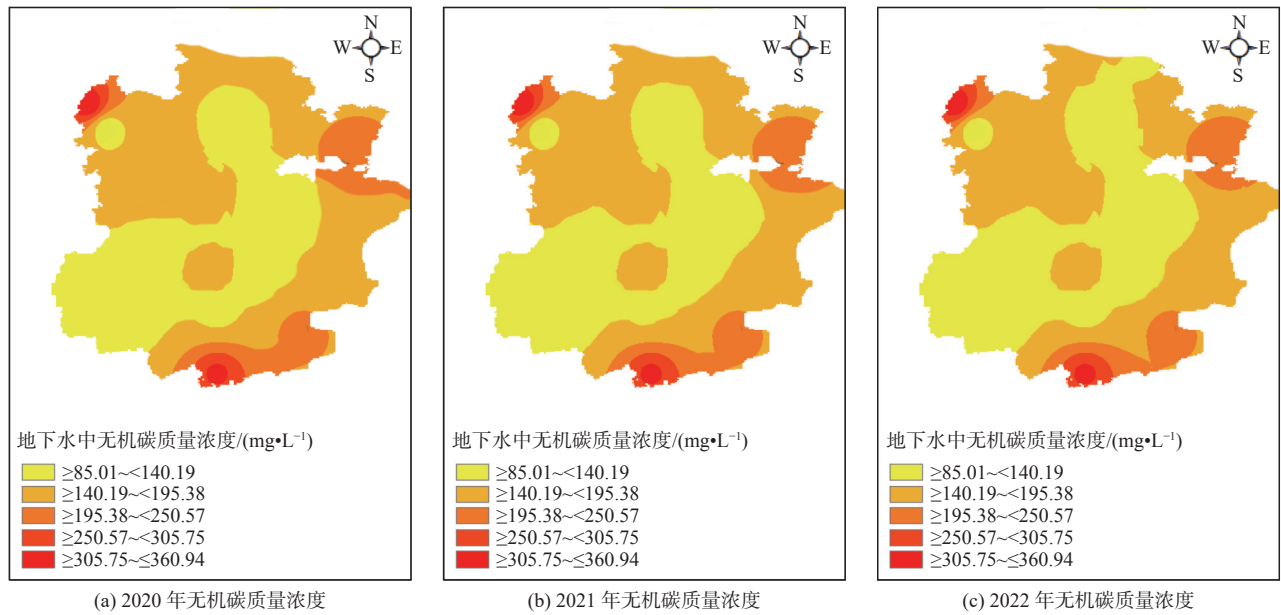


图 6 地下水中无机碳质量浓度空间变化特征(反距离权重空间演化分析)

Fig. 6 Spatial variation characteristics of inorganic carbon mass concentration in groundwater (inverse distance weight spatial evolution analysis)

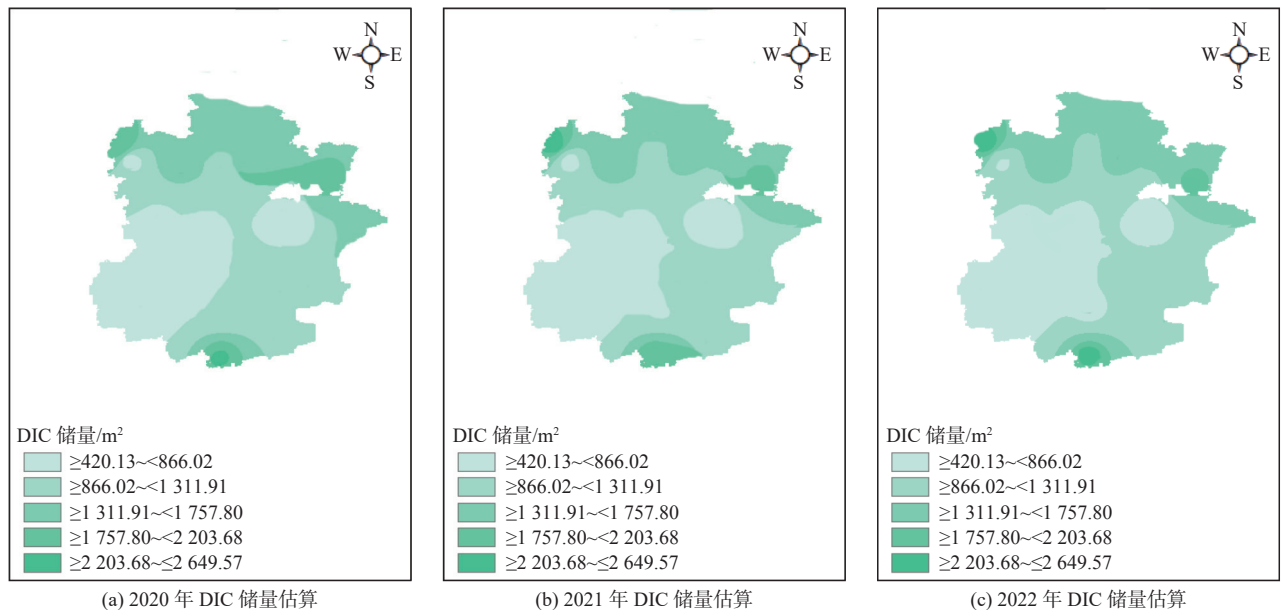


图 7 2020—2022 年 DIC 储量估算(反距离权重空间演化分析)

Fig. 7 DIC reserve estimation from 2020 to 2022 (inverse distance weight spatial evolution analysis)

3.2.3 碳酸盐风化碳汇量估算

由图 8 可知碳酸盐风化碳汇量变化特征。天津平原地区碳酸盐风化碳汇量的分布具有显著的时

空差异,这种差异不仅体现在具体的碳汇量上,而且与地理纬度和地下水的化学组成密切相关。从 2020—2022 年 3 年的水化学无机碳质量浓度的时

间差异上可以发现,天津平原西部地区的地下水碳酸盐风化碳汇量减少,东部地区的地下水碳酸盐风化碳汇量增加。从经纬度的角度看,天津平原区域的碳酸盐风化碳汇量总体上表现为东北部高于西南部的趋势。其中:纬度在 38°30'~39°N 与 39°27'~39°39'N 以及 39°57'~40°30'N 的碳酸盐风化碳汇量最高,为 652 g/m²;而纬度为 39°~39°18'N 的碳酸盐风化碳汇量则最低,仅为 264 g/m²。天津平原东北部地区的岩石类型主要以石灰岩和白云岩等

碳酸盐岩为主,这些岩石相对较为易溶^[31]。在自然界中,石灰岩和白云岩容易与酸性水发生化学反应,从而溶解并释放出 CO₂^[32],提高地下水碳汇量^[33]。此外,天津平原地区属于温带季风气候区,较高的温度会加速化学反应速率,年降雨量达 550~600 mm,充足的降水量促进地下水的流动和更新,使更多的酸性水与碳酸盐岩接触并发生反应,并将大气中的 CO₂ 带入地下水中,进一步促进碳酸盐岩的溶解^[34]。

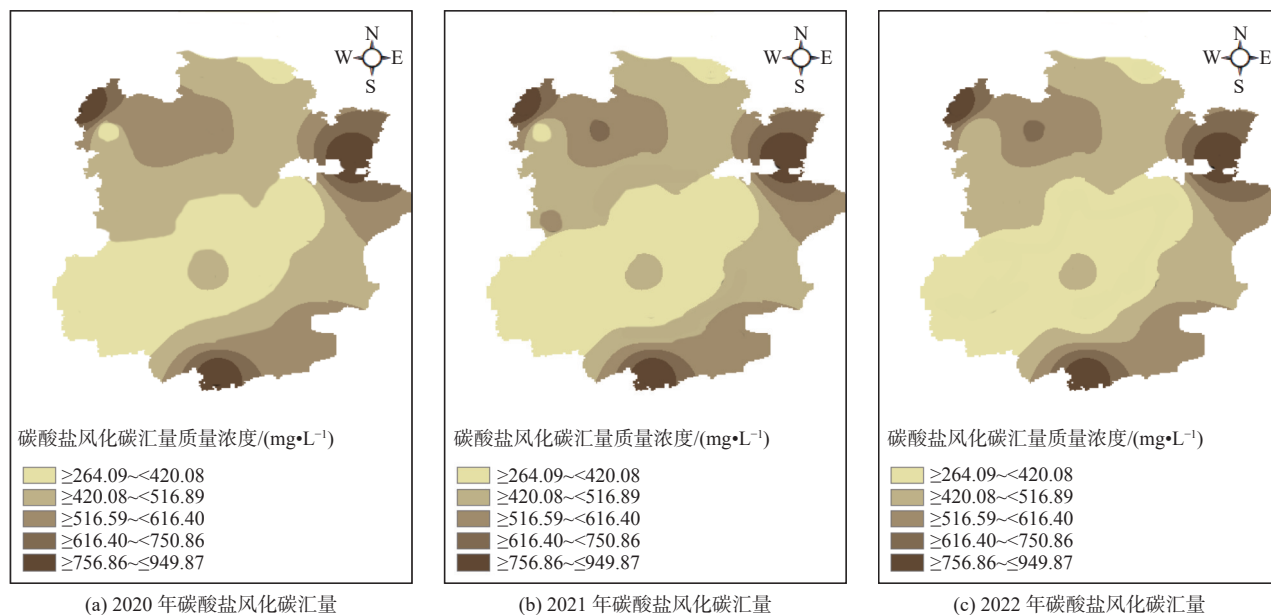


图 8 2020—2022 年碳酸盐风化碳汇量估算(反距离权重空间演化分析)

Fig. 8 Estimation of carbonate weathering carbon sink from 2020 to 2022 (analysis of spatial evolution of reverse distance weights)

3.3 碳酸盐风化碳汇的水化学相关性分析

为深入探讨地下水水化学特征与天津平原地下水碳酸盐风化碳汇特征间的显著相关性,分别选择 3 个阳离子(Na⁺、Ca²⁺和 Mg²⁺)和 3 个阴离子(SO₄²⁻、Cl⁻和 HCO₃⁻)作为因子,利用 SPSS 27.0 统计软件进行主成分分析,为保证数据的可靠性,需要对数据进行效度分析。从表 2 可知,数据效率检测指标(KMO)为 0.823,大于 0.6,满足主成分分析的前提要求,意味着数据可用于主成分分析研究。数据通过 Bartlett 球形度检验(P<0.05),说明研究数据适合进行主成分分析。

表 2 KMO 和 Bartlett 的检验

Tab. 2 KMO and Bartlett's test

KMO值		0.823
Bartlett 球形度检验	近似卡方	166.965
	df	21
	P值	0

由表 3 可知由 Mg²⁺、Ca²⁺、SO₄²⁻ 组成主成分 1, Na⁺、Cl⁻、HCO₃⁻ 组成主成分 2, 分别与天津平原的碳酸盐风化碳汇存在相关性,并由图 9 可知各离子的荷载情况。

表 3 主成分分析

Tab. 3 Principal component analysis table

名称	成分	
	成分1	成分2
Mg ²⁺	0.465	0.808
Ca ²⁺	0.819	0.247
SO ₄ ²⁻	0.795	0.469
Na ⁺	0.763	0.113
Cl ⁻	0.419	0.869
HCO ₃ ⁻	0.370	0.782

根据上述主成分内容,将各主成分中的因子作为自变量,碳酸盐风化碳汇量作为因变量,利用线性回归对其之间的影响关系进行进一步的分析讨

论,见表 4。

根据上述回归分析结果,发现 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的质量浓度对天津平原地下水碳酸盐风化碳汇特征呈现显著正向相关性,选择 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 能够进一步精确地估算碳酸盐风化碳汇。从图 10 与图 11 可知,碳酸盐风化碳汇量与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 质量浓度间存在显著相关性,天津平原的南部地下水中的 Ca^{2+} 质量浓

度较高,说明该地区的碳酸盐岩溶解作用较为强烈,消耗的 CO_2 量较大,因此碳汇量也相应较大。天津平原的中部与北部地下水中的 Mg^{2+} 质量浓度较高,由于该地区的岩石类型富含白云石等矿物,在地下水的作用下发生溶解,释放出 Mg^{2+} 离子^[35]。

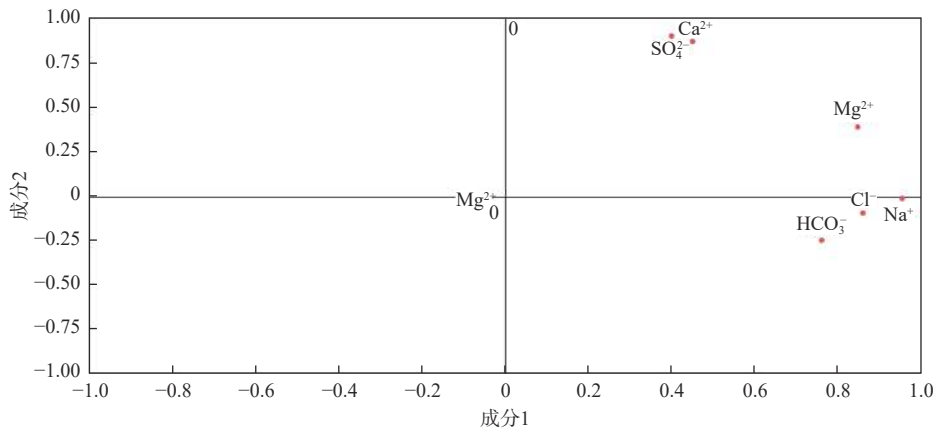


图 9 天津平原地下水阴阳离子荷载分布

Fig. 9 Distribution of anionic and cationic loads in groundwater of Tianjin Plain

表 4 多元线性回归分析

Tab. 4 Multiple linear regression analysis table

项	非标准化系数		标准化系数	<i>t</i>	<i>P</i>	VIF
	<i>B</i>	标准误	Beta			
常数	387.701	143.499	—	2.702	0.017*	—
Na^+	0.031	0.038	-0.505	-0.809	0.432	1.645
Ca^{2+}	0.910	0.649	1.034	12.402	0.003**	1.073
Mg^{2+}	0.312	0.283	0.220	10.395	0.009**	1.882
Cl^-	0.017	0.016	0.417	1.083	0.297	3.291
SO_4^{2-}	-0.275	0.140	-1.332	-1.964	0.070	2.210
HCO_3^-	0.189	0.324	0.184	0.584	0.569	2.212
R^2				0.669		
调整 R^2				0.699		
<i>F</i>				$F(6,14)=1.367, P=0$		
D-W值				0.206		

因变量: 碳酸盐风化碳汇量

$$\text{线性回归公式: } Y = \beta_0 + \beta_1 \text{Na}^+ + \beta_2 \text{Ca}^{2+} + \beta_3 \text{Mg}^{2+} + \beta_4 \text{Cl}^- + \beta_5 \text{SO}_4^{2-} + \beta_6 \text{HCO}_3^- + \varepsilon$$

注: *为 $P < 0.05$; **为 $P < 0.01$ 。

为更深入地理解这种地域性差异,将研究结果与其他学者在不同地区所研究的成果进行对比,选出具有代表性的我国西南的岩溶地区及中北部的黄土高原地区与天津平原进行对比分析,发现以下特征:

共性特征。岩石溶解作用:无论是天津平原、西

南岩溶地区还是黄土高原地区,碳酸盐岩的溶解作用都是形成碳汇的主要途径。这些地区的地下水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子主要来源于碳酸盐岩的溶解^[36]。碳汇效应:3 个地区都通过碳酸盐岩的风化作用吸收并固定大气中的 CO_2 ,从而形成碳汇,对全球碳循环产生重要影响^[37]。碳汇效应:3 个地区都通过碳酸盐

岩的风化作用吸收并固定大气中的 CO_2 , 从而形成碳汇, 对全球碳循环产生重要影响^[37]。

差异性分析。岩石类型与溶解速率: 天津平原中部和北部富含白云石, 其溶解速率相对较低, 导致碳汇形成较慢。相比之下, 西南岩溶地区的石灰岩更为丰富, 其溶解速率快, 因此碳汇效应可能更为显著。黄土高原地区的碳酸盐矿物虽然含量较少, 但其溶解作用仍对局部碳循环有所贡献^[38]。

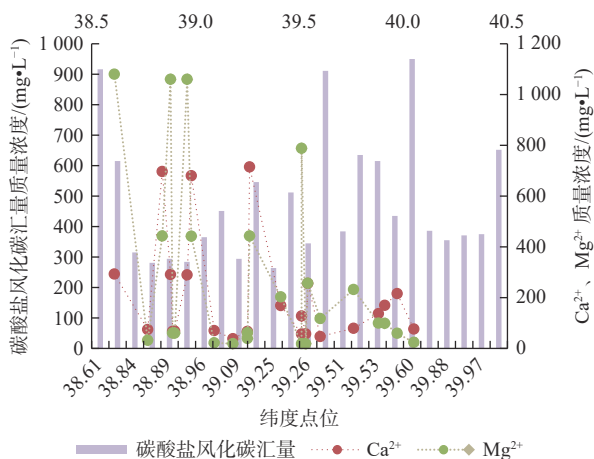


图 10 纬度点位上碳酸盐风化碳汇量与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 质量浓度关系

Fig. 10 Relationship between carbonate weathering carbon sink and Ca^{2+} and Mg^{2+} mass concentrations at latitude points

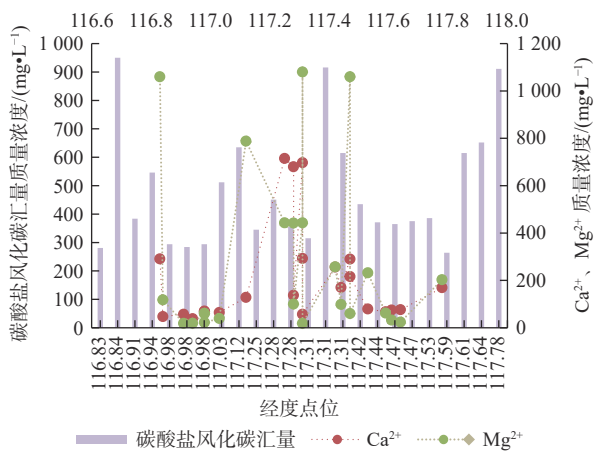


图 11 经度点位上碳酸盐风化碳汇量与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 质量浓度关系

Fig. 11 Relationship between carbonate weathering carbon sink and Ca^{2+} and Mg^{2+} concentrations at longitude points

气候条件的影响: 西南岩溶地区多雨且温暖, 有利于地下水的流动和岩石的溶解, 从而加强碳汇的形成。天津平原的气候条件较为温和, 而黄土高原地区则相对干燥, 这都会影响碳酸盐岩的溶解速率和碳汇量^[39]。

地下水化学组成: 天津平原南部 Ca^{2+} 质量浓度高, 而中部和北部则以 Mg^{2+} 为主, 这反映不同地区

岩石组成的差异以及地下水流动路径的复杂性。西南岩溶地区的地下水中 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 通常较高, 但是黄土高原区域则因土壤侵蚀作用, 地下水中可能含有较高的硅酸盐成分^[40]。

全球范围内的碳酸盐岩风化碳汇存在显著的地域性差异, 这不仅与岩石类型和气候条件有关, 还与地形差异、植被覆盖情况等多因素密切相关。地区的植被恢复和水土保持措施会加强碳酸盐岩的溶解作用, 从而增加碳汇量^[41]。随着全球气候变暖, 降水模式的改变也会影响地下水的流动和化学组成, 进而影响碳酸盐风化碳汇的稳定性和长期演化趋势。通过对比不同地区的碳酸盐风化碳汇特性, 可以更全面地理解全球碳循环的动态和影响因素, 了解不同地质和气候条件下的碳汇机制, 有助于制定更有效的气候变化应对策略。

4 结论

本文详细探讨了天津平原地下水化学组成在时间、空间和离子特征方面的变化。利用 2020—2022 年的采样数据分别进行 ArcGIS 的反距离权重空间演化分析、聚类分析以及 SPSS 的数据统计分析等工作, 得到了以下研究结论:

在时空演化特征方面, 2020—2022 年 Na^+ 和 Cl^- 的质量浓度呈现逐年增加的趋势, 表明地下水中的咸水含量逐渐增加。从经纬度的横向空间分析来看, Na^+ 和 Cl^- 的空间变化在 $116^\circ 63'E \sim 116^\circ 84'E$ 、 $117^\circ 12'E \sim 117^\circ 47'E$ 最为显著。在天津平原纬度较高的地区, 地下水中的阳离子 Na^+ (质量浓度最小值为 255.56 mg/L)、 Ca^{2+} (质量浓度最小值为 36.83 mg/L) 含量相对较低, 阴离子 Cl^- (质量浓度最小值为 130.98 mg/L) 和 HCO_3^- (质量浓度最小值为 378.13 mg/L) 含量相对较低, 在天津平原纬度较低的地区, 地下水中的阳离子 Na^+ (质量浓度最大值为 $4\,812.21 \text{ mg/L}$)、 Ca^{2+} (质量浓度最大值为 713.67 mg/L) 含量相对较高, 地下水中的阴离子 Cl^- (质量浓度最大值为 $11\,282.49 \text{ mg/L}$) 和 HCO_3^- (质量浓度最大值为 539.46 mg/L) 含量相对较高, 这表明地下水的化学组成受到经纬度的影响。

在海咸水入侵的影响方面, 通过对比和分析地下水中的 Cl^- 和其他离子 (Na^+ 、 Ca^{2+}) 的质量浓度, 估算出各组分中海水来源和非海水来源的比例。从分析中可以看出, 靠近滨海的区域, 即经度较高的区域, 地下水的咸化程度较高, 这表明海水入侵对

地下水化学组成有显著影响。

在碳酸盐风化碳汇的特征分析方面,探讨了碳酸盐风化碳汇的时空特征及其影响因素。结果显示,天津平原西部地区的地下水碳酸盐风化碳汇量减少,而东部地区的地下水碳酸盐风化碳汇量增加。此外, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的质量浓度对碳酸盐风化碳汇具有显著的正向影响。

与西南岩溶地区和黄土高原地区进行对比后发现,虽然这些地区的岩石溶解作用和碳汇效应具有共性,但天津平原的岩石类型、溶解速率和气候条件等方面存在差异,这导致其碳酸盐风化碳汇的特征和影响因素也具有一定的独特性。

本研究为深入了解天津平原地下水化学组成的时空变化及其影响因素提供了重要依据,为保护和改善地下水质量提供了科学依据。同时,与其他地区的对比分析有助于理解不同地区碳酸盐风化碳汇的异同点,为全球碳循环研究提供有益参考。

参考文献:

- [1] 梅世杰, 曾妍妍, 周金龙. 渭干河流域浅层地下水水化学特征及成因分析 [J]. *环境化学*, 2023, 42(10): 3439-3448. DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2023020908.
- [2] MA N, GAO L, GE Z K, et al. Hydrochemical characteristics of groundwater in a plain river network region: Establishing linkages between source and water quality variables [J]. *Chemosphere*, 2023, 3(8): 331-335. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.138809.
- [3] 王玉蛟, 贾亮亮, 杨志光, 等. 浅层地下水水化学特征及适宜性评价 [J]. *排灌机械工程学报*, 2023, 41(4): 363-368. DOI: 10.3969/j.issn.1674-8530.21.0264.
- [4] 何欣慧. 岩溶水循环驱动下的水文地球化学演化及其碳汇效应: 以清江上游为例 [D]. 武汉: 中国地质大学, 2023.
- [5] 杨威, 郭香会, 曹知勉, 等. 南海西北部海域夏季碳酸盐系统动态变化特征及调控机制: 沿岸上升流、河流冲淡水及地下水输入的共同作用 [J]. *地球科学*, 52(12): 2373-2390. DOI: 10.1360/N072021-0115.
- [6] 黄奇波. 北方半干旱岩溶区岩溶碳汇过程及效应研究: 以山西柳林泉岩溶流域为例 [D]. 武汉: 中国地质大学, 2019.
- [7] 王中美. 贵州碳酸盐岩的分布特征及其对岩溶地下水的控制 [J]. *地质与勘探*, 2017, 53(2): 342-349. DOI: 10.13712/j.cnki.dzykt.2017.02.014.
- [8] 耿世达, 屈吉鸿. 天津市地下水生态系统服务价值演变 [J]. *南水北调与水利科技(中英文)*, 2022, 20(6): 9-12. DOI: 10.13476/j.cnki.nsbdqk.2022.0112.
- [9] 杨会峰, 孟瑞芳, 李文鹏, 等. 海河流域地下水资源特征和开发利用潜力 [J]. *中国地质*, 2021, 48(4): 1032-1051. DOI: 10.12029/gc20210404.
- [10] 刘春燕, 黄冠星, 荆继红. 黄淮海平原地下水化学演化特征、形成机制及其开发利用建议 [J]. *中国地质*, 2023, 50(6): 1705-1706. DOI: 10.12029/gc20211206002.
- [11] SALEH A, GAD A, AHMED A, et al. Groundwater hydrochemical characteristics and water quality in Egypt's central eastern desert [J]. *Water*, 2023, 15(5): 23-26. DOI: 10.3390/w15050971.
- [12] 石文学, 李立伟, 张磊, 等. 天津市七里海洼应急供水水源地地下水水化学特征分析 [J]. *水资源与水利工程学报*, 2016, 27(2): 98-102. DOI: 10.11705/j.issn.1672-643X.2016.02.18.
- [13] 邴国林. 天津市地下水地源热泵系统地下水化学动态特征浅析 [J]. *地下水*, 2016, 38(6): 1-3. DOI: 10.3969/j.issn.1004-1184.2016.06.001.
- [14] 陈天生. 天津滨海平原地下水开发与对策研究 [J]. *地质找矿论丛*, 1986(4): 83-92. DOI: 10.6053/j.issn.1001-1412.1986.4.008.
- [15] 柴雅彬, 吕琳, 李树鑫. 应用 MODFLOW 软件建立天津市平原区地下水数值模拟模型 [C]//中国水利学会 2008 年学术年会 (2024-04-18).
- [16] 常林祯, 景龙, 杨文轩, 等. 天津平原区地下储能利用中的水资源论证 [J]. *西部探矿工程*, 2017, 29(11): 5. DOI: 10.3969/j.issn.1004-5716.2017.11.032.
- [17] 侯俊华, 谢春雷, 张冬. 东滩矿奥陶系灰岩地下水水化学特征与成因 [J]. *山东煤炭科技*, 2021, 39(10): 177-180. DOI: 10.3969/j.issn.1005-2801.2021.10.060.
- [18] 李海明, 李梦娣, 肖瀚, 等. 天津平原区浅层地下水水化学特征及碳酸盐风化碳汇研究 [J]. *地学前缘*, 2022, 29(3): 167-178. DOI: 10.13745/j.esf.sf.2022.1.39.
- [19] 李双建, 薛冬梅, 杨梦凡, 等. 天津河水和地下水主要离子特征及成因分析 [J]. *环境科学与技术*, 2020, 43(2): 144-149. DOI: 10.19672/j.cnki.1003-6504.2020.02.022.
- [20] 赵卫, 梁昊, 官少军, 等. 天津浅层地下水海水入侵的水化学特征及氧同位素示踪研究 [J]. *首都师范大学学报(自然科学版)*, 2019, 40(6): 66-69. DOI: CNKI:SUN:SDSX.0.2019-06-014.
- [21] 郝凌霄, 朱立, 周亚红. 天津经济开发区北区浅层地下水地球化学特征研究 [J]. *价值工程*, 2018, 37

- (15): 216-217. DOI: [CNKI:SUN:JZGC.0.2018-15-093](#).
- [22] CHEN H, WANG J D, ZHANG F, et al. Hydrochemical characteristics and formation mechanisms of groundwater in west Zoucheng City, Shandong Province, China.[J]. [Environmental Monitoring and Assessment](#), 2022, 194(8): 17-19. DOI: [10.1007/s10661-022-10136-2](#).
- [23] XU Y, JIN Z, GOU L F, et al. Carbonate weathering dominates magnesium isotopes in large rivers: Clues from the Yangtze River[J]. [Chemical Geology](#), 2022, 12(4): 588-601. DOI: [10.1016/j.chemgeo.2021.120677](#).
- [24] YUAN H Y, YANG S Q, WANG B. Hydrochemistry characteristics of groundwater with the influence of spatial variability and water flow in Hetao Irrigation District, China.[J]. [Environmental Science and Pollution Research International](#), 2022, 29(47): 22-23. DOI: [10.1007/s11356-022-21056-6](#).
- [25] 张怡辉, 王玉广, 魏庆菲, 等. 地下水位变化在分析海水入侵中的应用 [J]. [海洋环境科学](#), 2015, 34(5): 4-7. DOI: [10.13634/j.cnki.mes20150525](#).
- [26] 韩双宝, 周殷竹, 郑焰, 等. 银川平原地下水化学成因机制与组分来源解析 [J]. [环境科学](#), 15(2): 1-19. DOI: [10.13227/j.hjcx.202308211](#).
- [27] MUSHTAQ N, FAROOQ A, KHATTAK J A, et al. Elevated arsenic concentrations in groundwater of the Upper Indus Plain of Pakistan across a range of redox conditions. [J]. [The Science of the Total Environment](#), 2023, 9(12), 168574. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2023.168574](#).
- [28] XU J Z, LIU G J, LIU R J, et al. Hydrochemistry, quality, and integrated health risk assessments of groundwater in the Huaibei Plain, China.[J]. [Environmental Science and Pollution Research International](#), 2023, 11(5): 7-9. DOI: [10.1007/s11356-023-30966-y](#).
- [29] 李建华, 徐向东, 刘鹏, 等. 定边县山前平原地下水水化学特征分析及水质评价 [J]. [人民黄河](#), 2023, 45(11): 111-117. DOI: [10.3969/j.issn.1000-1379.2023.11.021](#).
- [30] 刘岩, 李鹏, 李莎, 等. 浅析邯郸市东部平原区浅层地下水动态规律及变化趋势预测 [J]. [地下水](#), 2023, 45(6): 72-74. DOI: [10.19807/j.cnki.DXS.2023-06-020](#).
- [31] 程佳豪, 姚天, 胡晓农, 等. 鲁西北平原区浅层地下水质量评价及指标优化 [J]. [水利水电技术 \(中英文\)](#), 2024, 55(4): 137-150. DOI: [10.1746/TV.20231025.1530.003](#).
- [32] 南天, 曹文庚, 任印国, 等. 京津冀平原浅层地下水漏斗演变规律与影响因素 [J]. [南水北调与水利科技 \(中英文\)](#), 2024, 22(1): 110-121. DOI: [10.13476/j.cnki.nsbdqk.2024.0013](#).
- [33] 李亚陆, 方荣杰, 欧健. 平原浅层地下水重金属分布特征及来源分析 [J]. [地下水](#), 2023, 45(5): 30-33. DOI: [10.19807/j.cnki.DXS.2023-05-008](#).
- [34] 库·阿英格, 张佳, 孙春媛, 等. 永定河平原区河段生态补水对浅层地下水水质影响机理分析 [J]. [北京水务](#), 2023(增刊 2): 26-33. DOI: [10.19671/j.1673-4637.2023.S2.006](#).
- [35] 张梦南, 程旭学, 李志红, 等. 三江平原建三江地下水水位下降区地面形变监测、评估与预测 [J]. [地质通报](#), 2023, 42(7): 1211-1217. DOI: [10.12097/j.issn.1671-2552.2023.07.012](#).
- [36] 唐利君, 康锦辉, 刘桂环, 等. 银川平原地下水水化学特征分析及灌溉适用性评价 [J]. [水利水电快报](#), 2023, 44(10): 99-103. DOI: [10.15974/j.cnki.slsdkb.2023.10.017](#).
- [37] 刘宏伟, 王国明, 高明达. 太行山前平原浅层地下水年龄及其对含水层固有脆弱性的指示意义 [J]. [华北地质](#), 2023, 46(2): 63-68. DOI: [10.19948/j.12-1471/P.2023.02.09](#).
- [38] 李朗, 戈弋, 何伟. 基于 GIS 与 DRASTIC 模型的苏北黄泛平原典型区域地下水脆弱性评价 [J]. [地下水](#), 2023, 45(4): 30-33. DOI: [10.19807/j.cnki.DXS.2023-04-008](#).
- [39] 徐庆勇, 陈忠荣, 杨巧凤, 等. 北京北运河流域平原区地下水水质空间分布特征 [J]. [水资源与水工程学报](#), 2017, 28(3): 61-65. DOI: [10.11705/j.issn.1672-643X.2017.03.12](#).
- [40] 李亚云, 郭静, 蔡爱民, 等. 江汉平原冷浸田地区地下水特征研究 [J]. [资源环境与工程](#), 2023, 37(2): 163-170. DOI: [10.16536/j.cnki.issn.1671-1211.2023.02.005](#).
- [41] 李泽岩, 曹文庚, 王卓然. 内蒙古河套灌区浅层地下水化学特征和灌溉适宜性分析 [J]. [现代地质](#), 2022, 12(2): 36-39. DOI: [10.19657/j.geoscience.1000-8527.2022.012](#).

Hydrochemical characteristics of groundwater and spatio-temporal evolution of carbonate weathered carbon sink in Tianjin Plain

ZHANG Boshen^{1,2}, LI Haiming^{1,2}, SU Sihui^{1,2}, LI Mengdi^{1,2}, ZHANG Cuixia^{1,2}

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

2. School of Oceanography and Environment, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Currently, owing to the significant impact of carbonate weathering processes, the chemical composition of groundwater in the Tianjin Plain exhibits a distinct horizontal zonation pattern, both from north to south and from north to east. This zonation is a result of complex geological and hydrogeological interactions that shape the unique characteristics of the groundwater in this region. The pH value of the groundwater typically ranges between 7.0 and 8.5, classifying it as neutral to slightly alkaline. This pH range is influenced by various factors, including the mineralogy of the aquifer materials and the presence of dissolved ions. One notable feature of the groundwater in the Tianjin Plain is its high total dissolved solids (TDS) content. This elevated TDS level is primarily attributed to the abundance of specific ions, notably sodium (Na^+), chloride (Cl^-), bicarbonate (HCO_3^-), and calcium (Ca^{2+}) ions.

In order to study the hydrochemical characteristics of groundwater in Tianjin Plain and the spatial and temporal evolution characteristics of carbonate weathered carbon sinks, ArcGIS antidistance weight spatial evolution analysis, cluster analysis and SPSS data statistical analysis were conducted by the sampling data from 2020 to 2022 in the research area.

It is found that in terms of spatial and temporal evolution characteristics, the mass concentration of Na^+ and Cl^- increased gradually from 2020 to 2022, and the content of salt water in the groundwater between $116^\circ 63'E-116^\circ 84'E$ 、 $117^\circ 12'E-117^\circ 47'E$, $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ to $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ was greater than 1, and the ratio of $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ to $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ was less than 1. In the latitudinal spatial distribution of ions in Tianjin Plain, the mass concentration interval of cations Na^+ and Ca^{2+} in groundwater is [104 mg/L, 4 812.21 mg/L], Ca^{2+} [38.3 mg/L, 713.67 mg/L], and the mass concentration interval of anions Cl^- and HCO_3^- is [73.6 mg/L, 11 282.49 mg/L], [78 mg/L, 539.46 mg/L], respectively. In terms of the influence of salinity water intrusion, by comparing and analyzing the concentration ratio of Cl^- and other ions (Na^+ , Ca^{2+}) in groundwater, it is found that the salinity degree of groundwater is high near the coastal area, and further empirical analysis found that seawater intrusion has a significant impact on the chemical composition of groundwater ($\Delta[\text{Na}^+]=4\ 708.21\ \text{mg/L}$, $\Delta[\text{Cl}^-]=11\ 208.89\ \text{mg/L}$). In terms of characteristic analysis of carbonate weathered carbon sink, the weathered carbon sink of groundwater in the western area of Tianjin Plain decreased, while the eastern area increased, and the mass concentration of Ca^{2+} and Mg^{2+} had a significant positive effect on carbonate weathered carbon sink ($B[\text{Ca}^{2+}]=0.910$, $p=0.03$; $B[\text{Mg}^{2+}]=0.312$, $p=0.09$).

The results further verify the weathering of groundwater carbonate in Tianjin Plain and the relationship between the chemical characteristics of groundwater. In terms of spatial and temporal evolution characteristics, the mass concentration of Na^+ and Cl^- showed a trend of increasing year by year from 2020 to 2022, indicating that the salt water content in groundwater was gradually increasing. In terms of the impact of brine intrusion, the coastal area, namely the area with higher longitude, showed a higher salinity of groundwater, indicating that seawater intrusion had a significant influence on the chemical composition of groundwater. In terms of the characteristic analysis of carbonate weathered carbon sink, the carbonate weathered carbon sink of groundwater in the western area of Tianjin Plain decreased, while the amount of groundwater carbonate in the eastern region increased, and the mass concentration of Ca^{2+} and Mg^{2+} had a significant positive effect on the carbonate weathered carbon sink. Compared with southwest karst region and the loess plateau region, it is found that although these areas of rock dissolution and carbon sink effect in common, but the Tianjin Plain rock type, dissolution rate and climate conditions, which leads to the carbonate weathering carbon sink characteristics and influencing factors, also has certain uniqueness.

Key words: Tianjin Plain; groundwater; hydrochemical characteristics; carbonate weathering