

海底地下水排放对胶州湾碳酸盐系统的影响

高敏学^{1,2}, 刘茜¹, 尹晓敏^{1,2}, 马莉^{1,2}, 刘真松^{1,2},
张劲¹, 赵化德^{3,4}

(1.中国海洋大学 深海圈层与地球系统前沿科学中心/海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100; 2.中国海洋大学 化学化工学院, 山东 青岛 266100; 3.国家海洋环境监测中心, 辽宁 大连 116023; 4.国家环境保护近岸海域生态环境重点实验室, 辽宁 大连 116023)

摘要:海底地下水排放 (submarine groundwater discharge, SGD) 是陆地与海洋之间无机碳 (DIC)、总碱度 (TA) 输送的重要途径,但是关于 SGD 在近海碳酸盐系统中的作用特别是对 pH 的影响,认识还十分有限。本文通过 2021 年 1 月和 2021 年 4 月胶州湾两个航次调查,结合 7 次不同季节地下水、污水处理厂野外调查采样,评估了春季胶州湾 SGD 的流量及其输送的 DIC 和 TA 通量,探讨了 SGD 输入对胶州湾 DIC 收支及水体酸化的影响。研究表明,SGD 的 DIC、TA 平均浓度为 (5696±3528) μmol/kg 和 (4981±3359) μmol/kg,是胶州湾水体平均浓度的两倍左右。春季胶州湾 SGD 流量为 (0.73±0.12) ×10⁷ m³/d, SGD 输送的 DIC 和 TA 通量分别为 (2.54±0.41) ×10⁷ mol/d 和 (2.12±0.36) ×10⁷ mol/d。SGD 是胶州湾水体 DIC 的重要来源之一,其输送通量比污水高一个数量级。胶州湾 SGD 具有高 DIC、低 pH [平均值 (7.09±0.46)] 的特征,其输入会降低胶州湾海水的缓冲能力和 pH。通过端元混合模型评估可得,陆源地下淡水 (submarine fresh groundwater discharge, SFGD) 输入会使胶州湾 pH 降低 0.001~0.035,加剧胶州湾酸化。SGD 是胶州湾 DIC 收支的重要组成部分,同时对近海酸化和海水缓冲能力的调节具有不可忽视的作用。

关键词:海底地下水排放; 溶解无机碳; 总碱度; 海洋酸化

中图分类号:P734

文献标识码:A

文章编号:1007-6336(2023)06-0901-11

Effect of submarine groundwater discharge on the carbonate system in Jiaozhou bay

GAO Minxue^{1,2}, LIU Qian¹, YIN Xiaomin^{1,2}, MA Li^{1,2}, LIU Zhensong^{1,2},
ZHANG Jing¹, ZHAO Huade^{3,4}

(1.Frontiers Science Center for Deep Ocean Multispheres and Earth System, and Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2.College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 3.National Marine Environment Monitoring Center, Dalian 116023, China; 4.National Key Laboratory of Environmental Protection of Nearshore Aquatic Ecology and Environment, Dalian 116023, China)

Abstract: Submarine Groundwater Discharge (SGD) is an important pathway for dissolved inorganic carbon (DIC) and total alkalinity (TA) transport from land to ocean. However, understanding of the role of SGD on carbonate systems in receiving waters, especially pH is very limited. In this study, to examine the effect of SGD

收稿日期:2023-04-11, 修订日期:2023-07-07

基金项目:国家自然科学基金面上基金项目(42276040); 国家自然科学基金青年科学基金项目(41906038)

作者简介:高敏学(1995-),男,山东淄博人,硕士研究生,主要研究方向为海底地下水排放和海洋碳循环, E-mail: gaominxue@ouc.stu.edu.cn

通信作者:赵化德,副研究员,硕士生导师, E-mail: hdzhaowork@163.com

on DIC budget and acidification, we investigate the distributions of carbonate system and radium in the seawater through two cruises in the Jiaozhou bay (January and April 2021), and in the groundwater, rivers and wastewater treatment plants during different seasons by seven field survey sampling. The results showed that the average values of DIC and TA in groundwater were $(5696 \pm 3528) \mu\text{mol/kg}$ and $(4981 \pm 3359) \mu\text{mol/kg}$, respectively, about two-fold higher than that in seawater. The SGD flux in Jiaozhou Bay was estimated to be $(0.73 \pm 0.12) \times 10^7 \text{ m}^3/\text{d}$, and SGD transported DIC and TA fluxes were $(2.54 \pm 0.41) \times 10^7 \text{ mol/d}$ and $(2.12 \pm 0.36) \times 10^7 \text{ mol/d}$, respectively. SGD is one of the major DIC sources in the Jiaozhou bay, and its transport flux is one order of magnitude higher than that from wastewater discharge. SGD is characteristic with high DIC and low pH [mean (7.09 ± 0.46)] and input will thereby reduce the buffering capacity and pH of the baywater. Submarine Fresh Groundwater Discharge (SFGD) input to the Jiaozhou bay will lower the pH by $0.001 \sim 0.035$ and aggravate ocean acidification by using a two end-member mixing model. SGD is an important component of the carbon balance in the Jiaozhou bay and plays an important role in the regulation of coastal ocean acidification and buffering capacity.

Key words: submarine groundwater discharge; dissolved inorganic carbon; total alkalinity; ocean acidification

自工业革命以来,化石燃料的燃烧、水泥生产以及土地利用方式的转变等人类活动使大气中二氧化碳(CO_2)浓度迅速增加。海洋作为全球气候的调节器,吸收了约30%人为排放的 CO_2 ^[1-2],导致海水中 H^+ 浓度升高($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HCO}_3^- + \text{H}^+$),形成海洋酸化。有研究表明,海底地下水排放(submarine groundwater discharge, SGD)是海洋溶解无机碳(dissolved inorganic carbon, DIC)的重要来源^[3-7]。海洋酸化严重威胁贝类生物的生长和繁殖,给海洋生态环境带来巨大的危害^[8]。

SGD是指不考虑驱动力和流体组成,从地下向海洋输送的所有水体。SGD不仅向海洋输送大量DIC、营养盐和总碱度(total alkalinity, TA)^[3-7,9],还影响了海洋酸化^[6,10-12]。SGD主要通过以下两种途径影响海洋酸化:一种是,SGD中DIC浓度通常大于TA,具有较低的pH,其输入会加剧海洋酸化^[6,10-11];另一种是,SGD向海洋输入大量营养盐,促进初级生产,消耗海水中的DIC,使海洋的pH升高,缓解酸化^[12]。目前,关于SGD对海洋酸化的影响还缺乏全面的研究。

胶州湾是一个半封闭的海湾,全年 $\text{pH}_{@25^\circ\text{C}}$ (以 25°C 海水的 $\text{pH}=7$ 为标准,将海水原位温度下的pH校正为 25°C 时的pH)在7.97以下^[13],出现一定程度的酸化现象^[13-16]。现有研究显示,高DIC、低pH的污水输入是胶州湾pH降低的重要原因^[15]。通常SGD与污水一样具有高DIC

和低pH的特征^[10-11],其输入可能会加剧胶州湾酸化。然而,SGD也是胶州湾营养盐的重要来源,SGD输送的溶解无机氮(DIN)、溶解活性磷(DRP)、溶解硅(DSi)分别占总来源的63%、24%、37%^[17-20],SGD携带的额外的营养盐输入可能会促进生产力,缓解酸化。目前关于SGD对胶州湾DIC收支及pH的影响还未见报道。本研究基于两个航次及7次野外调查,通过建立Ra同位素质量平衡模型,计算了春季胶州湾SGD流量及其输送的DIC、TA通量,并基于端元混合模型定量评估了陆源地下淡水(submarine fresh groundwater discharge, SFGD)输入对胶州湾缓冲能力和pH的影响。

1 材料与方法

1.1 研究区域

胶州湾位于山东半岛南部,是一个半封闭海湾。采样期间(春季和冬季),流入胶州湾的河流都已经断流,李村河、海泊河等河口处有多个污水处理厂(wastewater treatment plants, WWTPs),排污量为 $3.08 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{a}$ ^[21]。胶州湾地下含水层为基岩裂隙水和第四纪松散沉积物孔隙水,以第四纪松散沉积物孔隙水为主,其富水性好^[20]。

1.2 样品采集和测定

1.2.1 样品采集

2021年1月和4月,在胶州湾海域采集海水样品。2019年1月、4月、6月,2021年1月、

5月以及2022年5月,在胶州湾周边采集地下水样品。2021年11月与2022年5月,在胶州湾周边主要污水处理厂采集污水样品。采集参数包括温度、盐度、Ra同位素、DIC、TA和pH。采样站位如图1所示。

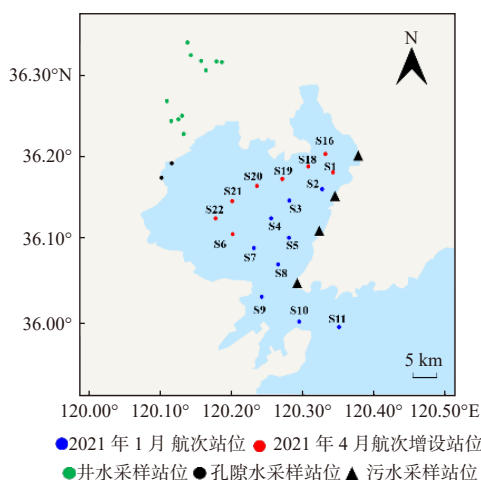


图1 采样站位

Fig. 1 Sampling stations

海水中Ra同位素样品用潜水泵抽取表层海水并现场富集。井水中Ra同位素样品用有机玻璃采水器采集;孔隙水中Ra同位素样品用Push-Point采集,样品采集后装入软塑箱带回实验室富集。富集时控制流速为1 L/min,调含水率为50%后上机测定。

海水中DIC、TA、pH样品用Niskin采水器采集;井水、污水DIC、TA、pH样品用有机玻璃采水器采集;孔隙水DIC、TA、pH样品用Push-Point采集。采样时严格按照溶解性气体的采样方法采集,DIC、TA样品保存于250 mL硼硅酸盐玻璃瓶中,pH样品保存于60 mL棕色磨口瓶中。

1.2.2 样品测定

胶州湾海水温盐数据由CTD(道万485)获取,地下水、污水温盐数据通过WTW水质测定仪(WTW Multi 3630 IDS)获取。

Ra同位素用Ra延迟符合计数器(RaDeCC,美国Scientific Computer Instrument)测定,测定共分4轮,分别为:采样当天、7~10 d、25~30 d、6个月后,得到 ^{224}Ra 、 ^{223}Ra 、 ^{228}Ra 的活度^[22-23]。DIC用DIC分析仪(AS-C3, Apollo)测定,在固定

体积的海水中加入过量的磷酸,使DIC全部转换为碳酸,然后用 N_2 吹扫,经干燥管后通入非分散红外检测器,精度为0.2%^[24]。TA用碱度自动滴定仪(AS-ALK1+, Apollo)测定,用盐酸滴定海水,通过消耗盐酸的体积来确定海水的总碱度^[25],精度为0.1%。pH使用Orion Star pH计和Orion Ross复合型电极测定,pH计测定前用25℃条件下NBS标度的标准缓冲溶液校正,样品在测定前用水浴锅25℃恒温2 h,测定结果为25℃时NBS标度下的pH^[26]。

1.3 Ra同位素表观年龄模型

Ra同位素表观年龄(T_f)是指Ra同位素离开Ra源后,在水体中运移所经历的时间^[27-28]。胶州湾Ra表观年龄可代表水体的停留时间,本文用Moore^[27]报道的方法基于 $^{224}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ 来计算胶州湾Ra同位素表观年龄:

$$T_f = [F(^{224}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}) - I(^{224}\text{Ra}/^{228}\text{Ra})] / [\lambda_{224} \times I(^{224}\text{Ra}/^{228}\text{Ra})] \quad (1)$$

式中: $I(^{224}\text{Ra}/^{228}\text{Ra})$ 为海水中 ^{224}Ra 与 ^{228}Ra 的活度比值,取值为 (2.71 ± 0.80) ; $F(^{224}\text{Ra}/^{228}\text{Ra})$ 为地下水中 ^{224}Ra 与 ^{228}Ra 的活度比值,取值为 (9.36 ± 0.45) ; λ_{224} 为 ^{224}Ra 的衰变系数,取值为0.189/d。

1.4 ^{224}Ra 质量平衡模型计算再循环海水流量

胶州湾SGD可分为陆源地下淡水(SFGD)和再循环海水(RSGD)。胶州湾低盐度地下水中 ^{224}Ra 活度较低,平均值为 (156 ± 112) dpm/100 L,通过 ^{224}Ra 质量平衡模型可评估胶州湾RSGD的流量。假设在采样期间胶州湾水体中 ^{224}Ra 的总量不变, ^{224}Ra 输入量等于损失量。采样期间流入胶州湾的河流均已断流,污水中 ^{224}Ra 的活度低于检出限,故本研究忽略了河流和污水输入的 ^{224}Ra 通量。胶州湾的 ^{224}Ra 输入项有大气沉降、沉积物扩散和RSGD输入;损失项有衰变损失和混合损失,建立质量平衡模型如下:

$$F_{\text{Diff}} + F_{\text{Atm}} + F_{\text{RSGD}} = F_{\text{Decay}} + F_{\text{Mix}} \quad (2)$$

式中: F_{Diff} 为沉积物输入的 ^{224}Ra 通量; F_{Atm} 为大气沉降的 ^{224}Ra 通量; F_{RSGD} 为RSGD输入的 ^{224}Ra 通量; F_{Decay} 为衰变损失; F_{Mix} 为混合损失。沉积物扩散(F_{Diff})和大气沉降(F_{Atm})输入的 ^{224}Ra 通量均采用文献中的数据,分别为 $5.93 \times$

10^{10} dpm/d 和 5.99×10^8 dpm/d^[20], 其余各项计算如下。

胶州湾水体与黄海水体交换时会造成 ^{224}Ra 的损失, 混合损失 (F_{Mix}) 可以通过公式 (3) 计算^[20] 得到:

$$F_{\text{Mix}} = \frac{(Ra_{\text{JZBS}} - Ra_{\text{YS}}) \times V_{\text{JZBS}}}{T_f} \quad (3)$$

式中: Ra_{JZBS} 为胶州湾表层海水 ^{224}Ra 的平均活度 [(46 ± 21) dpm/100 L]; Ra_{YS} 为黄海 (S11) 表层海水 ^{224}Ra 活度 (19.6 dpm/100 L); V_{JZBS} 为胶州湾海水体积 ($2.11 \times 10^9 \text{ m}^3$)^[20]; T_f 为胶州湾水体平均停留时间 (52 d)^[29]。

^{224}Ra 为短半衰期放射性同位素, 在海水中会发生衰变, 衰变损失 (F_{Decay}) 可由公式 (4) 计算得到:

$$F_{\text{Decay}} = I_{224} \times \lambda_{224} \quad (4)$$

式中: I_{224} 为胶州湾海水中 ^{224}Ra 的总量 [$(9.33 \pm 4.47) \times 10^{11}$ dpm]; λ_{224} 为 ^{224}Ra 的衰变系数 (0.189/d)。

综合公式 (2)—公式 (4), 胶州湾 RSGD 流量可用公式 (5) 计算得到:

$$F_{\text{RSGD}} = F_{\text{Decay}} + F_{\text{Mix}} - F_{\text{Diff}} - F_{\text{Atm}} \quad (5)$$

1.5 胶州湾 CO_2 海气交换通量

胶州湾表层海水与大气之间会发生 CO_2 交换, 交换通量 $F_{\text{Air-Sea}}$ 可以通过公式 (6) 计算^[30] 得到:

$$F_{\text{Air-Sea}} = K \times \alpha \times (p\text{CO}_{2\text{water}} - p\text{CO}_{2\text{air}}) \quad (6)$$

式中: K 为气体转移速率 (m/d), 由公式 (7) 计算得到^[30]; α 为 CO_2 的溶解度系数, 取值为 $43.27 \text{ mol/m}^3/\text{atm}$ ^[31]; $p\text{CO}_{2\text{water}}$ 为胶州湾表层海水中二氧化碳分压, 通过将表层海水 DIC、TA 代入 CO_2SYS ^[32] 计算得到 [平均值 (804 ± 135) μatm]; $p\text{CO}_{2\text{air}}$ 为春季胶州湾大气中二氧化碳分压, 取值为 $396 \mu\text{atm}$ ^[13]。

$$K = 0.31 \times u_{10}^2 \times \left(\frac{S_{\text{ct}}}{660} \right)^{-0.5} \quad (7)$$

式中: u_{10} 为胶州湾海平面以上 10 m 处风速, 取值为 3.42 m/s (<https://rp5.ru/>); S_{ct} 为 CO_2 的施密特常数, 取值为 959 ^[28]。

1.6 胶州湾与外海的 DIC 交换通量

胶州湾 DIC 与外海的交换通量通过公式 (8) 计算:

$$F_{\text{Mix}} = \frac{(DIC_{\text{JZBS}} - DIC_{\text{YS}}) \times V_{\text{JZBS}}}{T_f} \quad (8)$$

式中: DIC_{JZBS} 为胶州湾中 DIC 的平均浓度, 取值为 (2220 ± 25) $\mu\text{mol/kg}$; DIC_{YS} 为黄海 (S11) DIC 的浓度, 取值为 $2208 \mu\text{mol/kg}$; V_{JZBS} 为胶州湾海水体积, 取值为 $2.11 \times 10^9 \text{ m}^3$ ^[20]; T_f 为胶州湾水体的平均停留时间, 取值为 52 d ^[29]。

1.7 SFGD 与外海两端元混合模型

SFGD 与外海两端元混合模型可通过公式 (9) 和公式 (10) 计算得到:

$$f_{\text{ocean}} + f_{\text{SFGD}} = 1 \quad (9)$$

$$f_{\text{ocean}} \times S_{\text{ocean}} + f_{\text{SFGD}} \times S_{\text{SFGD}} = S_i \quad (10)$$

式中: f_{ocean} 、 f_{SFGD} 为外海和 SFGD 的混合比例; S_{ocean} 为外海端元 (S11) 的盐度, 取值为 31.45; S_{SFGD} 为 SFGD 端元的盐度, 取值为 0; S_i 为该站位的实测盐度。

2 结果与讨论

2.1 胶州湾碳酸盐系统参数和镭同位素分布特征

2.1.1 温度与盐度

胶州湾春季和冬季的温盐分布如图 2 所示。春季表层温度高于底层, 湾内温度高于湾外; 冬季表层温度低于底层, 湾外温度高于湾内; 春季温度高于冬季。春季表层盐度高于底层, 湾内盐度低于湾外; 冬季表、底层盐度无明显差别, 湾内盐度低于湾外; 春季东北部盐度低于其他区域 (图 2b), 该区域河流都已断流, 可能是污水输入所导致。

2.1.2 胶州湾地下水和海水中碳酸盐系统参数分布特征

胶州湾海水中 DIC、TA、pH 等碳酸盐系统参数分布如图 3 所示。春季, 表层 DIC、TA 在东北部的 S16 站位浓度较高 (图 3a 和图 3e), 同时该区域的盐度和 pH 较低 (图 2b 和图 3i)。胶州湾污水具有较低的盐度、pH 和较高的 DIC、TA, 污水输入可能是影响该区域碳酸盐系统参数的重要原因。春季, 表层的 DIC、TA 在 S21 站位浓度较低 (图 3a 和图 3e), 该区域为贝类养殖区, 贝类生长可能是影响该区域碳酸盐系统参数的重要原因。此外, 胶州湾春季 DIC 平均值 [$(2220 \pm$

25) $\mu\text{mol/kg}$], TA 平均值 $[(2384 \pm 37) \mu\text{mol/kg}]$ 、pH 平均值 (8.05 ± 0.07) 均高于冬季的 DIC 平

均值 $[(2169 \pm 23) \mu\text{mol/kg}]$ 、TA 平均值 $[(2347 \pm 11) \mu\text{mol/kg}]$ 、pH 平均值 (8.01 ± 0.05) 。

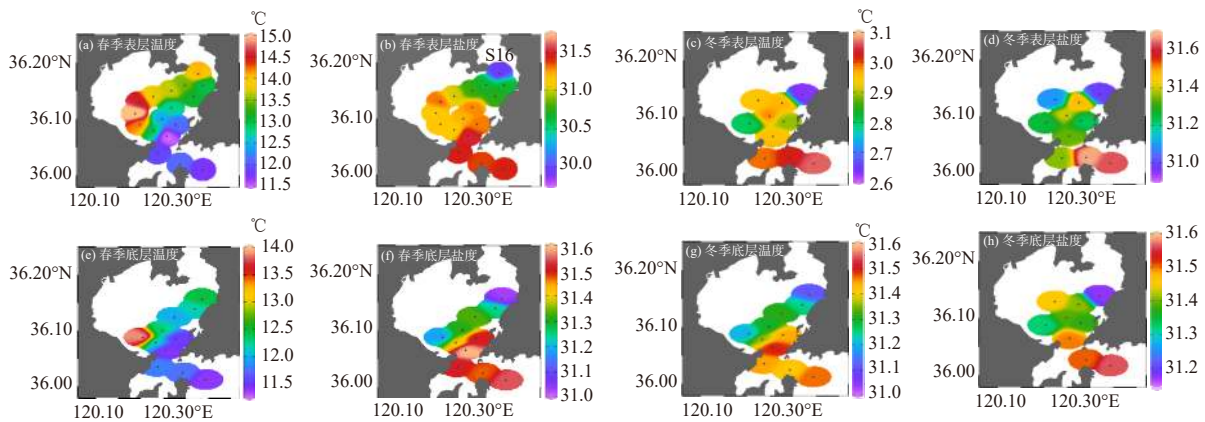


图 2 胶州湾春季和冬季表、底层温盐分布

Fig. 2 Distribution of temperature and salinity in the Jiaozhou bay during spring and winter

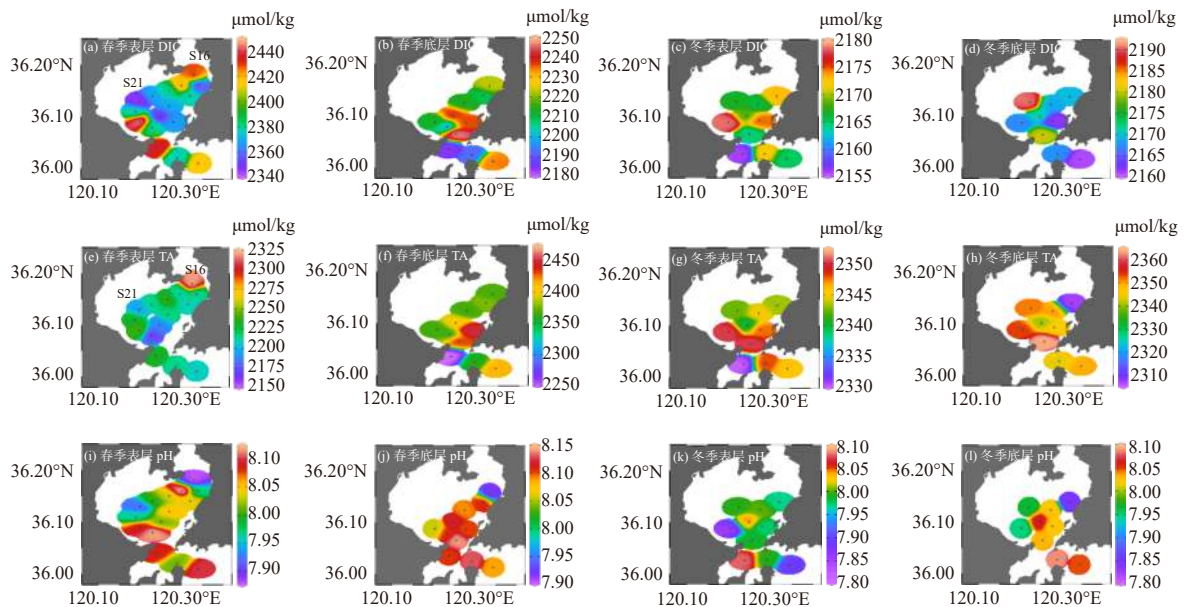


图 3 胶州湾春季和冬季表、底层 DIC、TA、pH 分布

Fig. 3 Distribution of DIC, TA, and pH in the Jiaozhou bay during spring and winter

胶州湾地下水中 DIC 和 TA 浓度高于海水, pH 和 TA/DIC 低于海水(图 4), 地下水可能是胶州湾 DIC、TA 的来源之一。胶州湾不同季节地下水中 DIC、TA、pH 和 TA/DIC 的平均值不同: (1)夏季 DIC 平均值 $[(6674 \pm 2228) \mu\text{mol/kg}]$ 与春季 $[(6614 \pm 2531) \mu\text{mol/kg}]$ 相当, 高于冬季 $[(5628 \pm 2142) \mu\text{mol/kg}]$; (2)春季 TA 平均值 $[(5836 \pm 2551) \mu\text{mol/kg}]$ 高于夏季 $[(5427 \pm 2456) \mu\text{mol/kg}]$ 和冬季 $[(4615 \pm 2214) \mu\text{mol/kg}]$; (3)春季 pH 平均

值 (7.13 ± 0.37) 与夏季 (7.12 ± 0.62) 相当, 高于冬季 (7.04 ± 0.37) ; (4)春季 TA/DIC 平均值 (0.86 ± 0.12) 高于夏季 (0.82 ± 0.14) 和冬季 (0.82 ± 0.15) 。经显著性检验, 地下水中 DIC、TA、pH、TA/DIC 无季节差异。

2.1.3 胶州湾地下水、海水中 Ra 同位素活度

胶州湾地下水中过剩 ^{224}Ra (第一轮测定 ^{224}Ra 活度减去母体 ^{228}Th 所支持的 ^{224}Ra) 和 ^{228}Ra 的活度分别为 $(1684 \pm 516) \text{dpm}/100 \text{L}$ 和 $(180 \pm 57) \text{dpm}/$

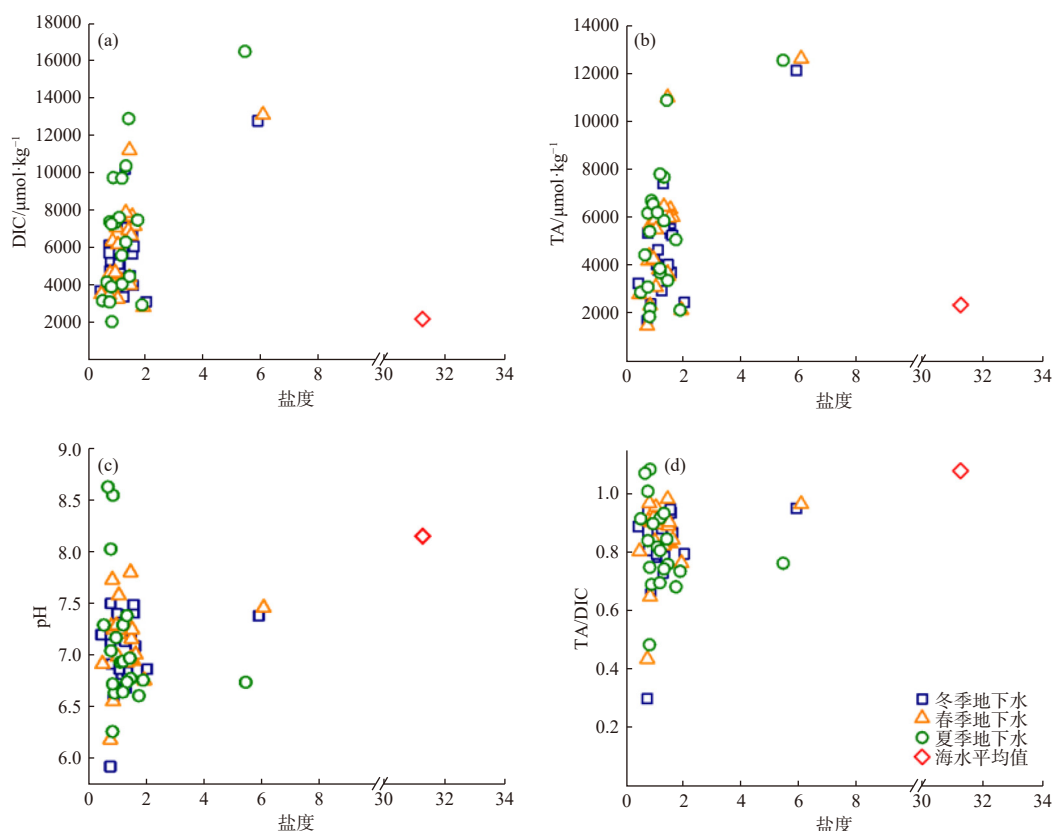


图 4 胶州湾冬季、春季和夏季地下水中 DIC、TA、pH、TA/DIC 随盐度的变化

Fig. 4 DIC, TA, pH, and TA/DIC vs. salinity of groundwater in the Jiaozhou bay in winter, spring, and summer

100 L, 海水中过剩 ^{224}Ra 和 ^{228}Ra 的活度分别为 $(46 \pm 21) \text{ dpm}/100 \text{ L}$ 和 $(17 \pm 11) \text{ dpm}/100 \text{ L}$ 。地下水 Ra 同位素活度比海水高 1~2 个数量级(图 5)。

春季胶州湾表层 Ra 同位素的分布如图 6 所示。胶州湾西部的 Ra 同位素活度高于东部, 湾内的活度高于湾外。过剩 ^{224}Ra 、 ^{228}Ra 活度在湾西部的 S22 站位出现高值, 可能的原因是该站位沿岸含水层为沙滩, 其余西部站位沿岸地下含水层为泥滩, 沙滩的透水性好于泥滩。 ^{228}Ra 活度在 S16 站位出现低值, 其余站位的活度相差不大。

2.2 胶州湾 SGD 流量及 DIC、TA 输送通量

2.2.1 胶州湾水体停留时间

Ra 表观年龄可表示水体的停留时间, 本研究只采集了表层海水的 Ra 同位素样品, 通过公式(1)计算得出胶州湾表层水体停留时间为 13 d 左右, 该结果与张艳^[20]和董文华^[33]计算的表层停留时间相近。Liu 等^[29]通过模型法和 Ra 同位素法得到胶州湾全水深平均停留时间为 52 d, 高于表层水体停留时间。本研究采用胶州湾全水

深平均停留时间 52 d^[29], 计算 ^{224}Ra 的混合损失, 评估胶州湾 RSGD 流量。

2.2.2 胶州湾 SGD 流量

本研究冬季(1月)航次的采样站位主要位于胶州湾东部, 缺少胶州湾西部站位, 不足以支持量化整个胶州湾 RSGD 流量。因此, 只量化了春季胶州湾 RSGD 流量。

基于 ^{224}Ra 质量平衡模型(公式 2)评估春季胶州湾 RSGD 流量, ^{224}Ra 的输入项和损失项如下: 沉积物输入通量为 $5.93 \times 10^{10} \text{ dpm}/\text{d}$, 大气沉降通量为 $5.99 \times 10^8 \text{ dpm}/\text{d}$ ^[19], 混合损失为 $(1.06 \pm 0.85) \times 10^{10} \text{ dpm}/\text{d}$ (公式 3), 衰变损失为 $(1.76 \pm 0.84) \times 10^{11} \text{ dpm}/\text{d}$ (公式 4)。综上, RSGD 输送 ^{224}Ra 通量为 $(1.27 \pm 0.97) \times 10^{11} \text{ dpm}/\text{d}$ (公式 5)。

基于沿岸高盐度地下水中 ^{224}Ra 的活度和 RSGD 输送的 ^{224}Ra 通量, 可评估胶州湾 RSGD 的流量。为保守估计 RSGD 流量和减少评估结果的不确定度, 本研究采用地下水中 ^{224}Ra 的最高活度(2182 dpm/100L)和平均活度(1684.20 dpm/

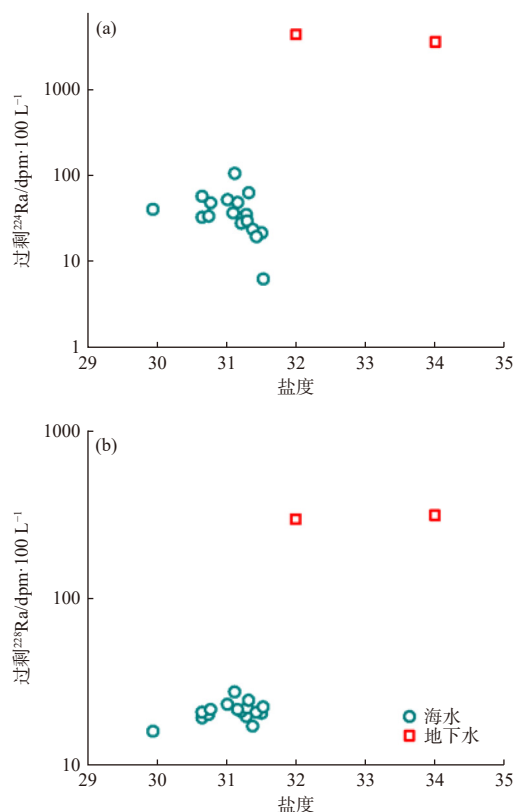


图 5 胶州湾春季海水、地下水中过剩 ^{224}Ra 、 ^{228}Ra 随盐度的变化

Fig. 5 Excess ^{224}Ra , ^{228}Ra vs. salinity in seawater and groundwater of the Jiaozhou bay in spring

100 L), 得到胶州湾春季 RSGD 流量范围为 $(0.58 \sim 0.75) \times 10^7 \text{ m}^3/\text{d}$, 平均值为 $(0.67 \pm 0.12) \times 10^7 \text{ m}^3/\text{d}$ 。本研究与之前研究计算的春季胶州湾 RSGD 流量处于同一数量级^[19]。

基于 ^{224}Ra 质量平衡模型评估 RSGD 流量, 结果的不确定度主要来源于地下水中 ^{224}Ra 活度、沉积物输送的 ^{224}Ra 通量和混合损失的计算^[3-7]。地下水中 ^{224}Ra 活度存在较大的空间差异, 选取本研究采集的地下水中 ^{224}Ra 的最高活度(2226 dpm/100 L)与最低活度(942 dpm/100 L)分别得到 RSGD 流量为 $0.57 \times 10^7 \text{ m}^3/\text{d}$ 和 $1.32 \times 10^7 \text{ m}^3/\text{d}$, 相差 132%。本研究选取地下水中 ^{224}Ra 的活度为范围值, 可有效减小评估的不确定度。沉积物输送的 ^{224}Ra 通量难以准确量化, 若增加 10% 的沉积物输送通量, 会导致 RSGD 流量的计算结果减少 2.7%。混合损失产生的不确定度主要来源于水体停留时间的计算, 若增加 1d 的水体停留时间, 会导致 RSGD 流量减少

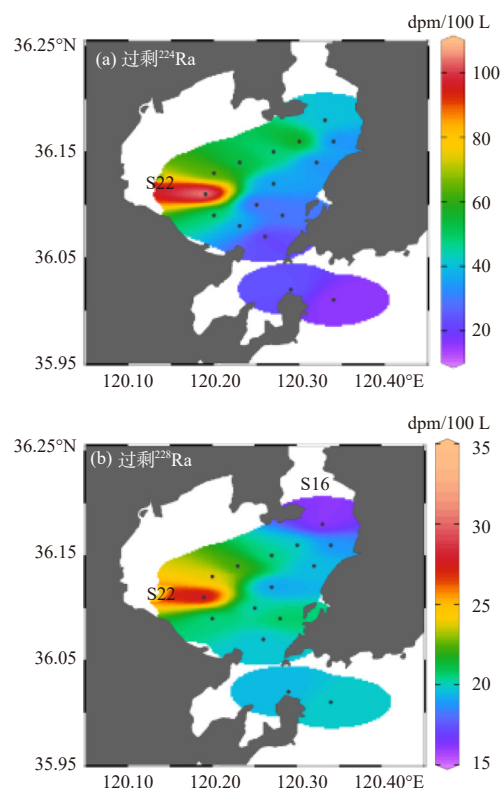


图 6 胶州湾春季表层过剩 ^{224}Ra 、 ^{228}Ra 的分布

Fig. 6 Distribution of excess ^{224}Ra and ^{228}Ra in the spring surface of Jiaozhou bay

0.2%。

SFGD 是胶州湾 SGD 的重要组成部分, 基于本研究的调查数据, 暂时无法准确量化 SFGD 流量。本研究春季 SFGD 流量($5.97 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{d}$)引用文献数据^[20]。最终, 胶州湾 SGD 流量为 SFGD 与 RSGD 的流量之和, 为 $(0.73 \pm 0.12) \times 10^7 \text{ m}^3/\text{d}$ 。

2.2.3 胶州湾 SGD 输送 DIC、TA 通量

胶州湾 RSGD 输送 DIC、TA 通量可通过 RSGD 流量乘以沿岸孔隙水与底层海水的浓度差得到。因为本研究采集孔隙水的样品数量有限, 为保守估计 RSGD 输送的 DIC、TA 通量, 因此采用孔隙水中 DIC、TA 的最低值(分别为 $5503 \mu\text{mol}/\text{kg}$ 和 $5126 \mu\text{mol}/\text{kg}$)进行评估, 得到胶州湾春季 RSGD 输送 DIC、TA 通量分别为 $(3.02 \pm 0.53) \times 10^7 \text{ mol}/\text{d}$ 和 $(2.52 \pm 0.44) \times 10^7 \text{ mol}/\text{d}$ 。

胶州湾 SFGD 输送 DIC、TA 通量通过 SFGD 流量与井水中 DIC、TA 平均浓度得到。本研究在胶州湾周边采集 42 个井水样品, 其 DIC、TA 平均值为 $(5759 \pm 2450) \mu\text{mol}/\text{kg}$ 和 $(4887 \pm$

2441) $\mu\text{mol/kg}$, SFGD 输送的 DIC、TA 通量分别为 $(3.36 \pm 1.42) \times 10^6 \text{ mol/d}$ 和 $(2.83 \pm 1.41) \times 10^6 \text{ mol/d}$ 。SFGD 与 RSGD 之和为 SGD 输送 DIC、TA 通量, 分别为 $(2.54 \pm 0.41) \times 10^7 \text{ mol/d}$ 和 $(2.12 \pm 0.36) \times 10^7 \text{ mol/d}$ 。

2.3 胶州湾 DIC 的跨界面输送

胶州湾海水 DIC 的输入项包括: 污水输入、RSGD 输入、SFGD 输入、沉积物输入; 损失项包括: 海气交换、与黄海交换, 以下对各项分别进行计算。

基于污水流量 $0.84 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{d}$ ^[21] 与污水中

DIC 浓度 [平均值 $(3821 \pm 576) \mu\text{mol/kg}$], 计算得到污水输送的 DIC 通量为 $(3.21 \pm 0.48) \times 10^6 \text{ mol/d}$; 胶州湾 CO_2 的海气交换通量为 $(1.59 \pm 0.53) \times 10^7 \text{ mol/d}$ (公式 6、公式 7); 与黄海交换通量为 $(0.49 \pm 0.81) \times 10^7 \text{ mol/d}$ (公式 8), 在误差范围内不能确定黄海是胶州湾 DIC 的输入项还是输出项; RSGD 和 SFGD 输送 DIC 通量见 2.2.3。

SGD 是胶州湾 DIC 的重要来源, 其输送通量比污水高一个数量级 (图 7)。需要说明的是, 沉积物也是水体中 DIC 的重要来源^[11], 但是本研究参数不能量化沉积物输送 DIC 通量。

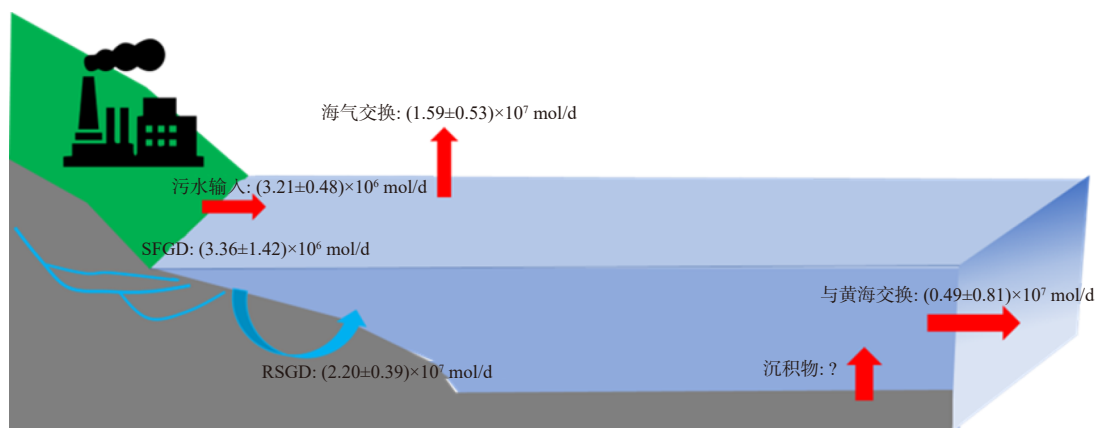


图 7 胶州湾春季水体中 DIC 跨界面输送

Fig. 7 DIC transport across interfaces in spring water of Jiaozhou bay

2.4 SGD 对胶州湾缓冲能力的影响

SGD 向胶州湾输送大量 DIC 和 TA, 会改变胶州湾水体的缓冲能力, 海水中 TA/DIC 可以评估缓冲能力的变化^[10-11]。当海水 TA/DIC 为 1 时, 海水的缓冲能力最弱 (图 8 中蓝色虚线)^[34]。胶州湾海水 TA/DIC 大于 1, 冬季平均值为 (1.08 ± 0.02) , 春季平均值为 (1.07 ± 0.02) ; 地下水 TA/DIC 小于 1, 范围为 $0.64 \sim 1.07$, 平均值为 (0.83 ± 0.13) 。SGD 输入会使胶州湾水体 TA/DIC 接近于 1, 降低其缓冲能力。

全球大部分地区的 SGD 中 TA/DIC 低于海水, SGD 会削弱海水的缓冲能力; 但是, 在一些富含有机物的红树林区域, SGD 中 TA/DIC 高于海水 (表 1), SGD 会增强海水的缓冲能力。

我们进一步使用 β_{DIC} 讨论 SGD 对海水缓冲能力的影响。 β_{DIC} 是衡量海洋缓冲能力变化的因子^[34], β_{DIC} 越大, 海水的缓冲能力越强。基于

SFGD 与外海的两端元混合模型, 本研究评估了 SFGD 输入对胶州湾缓冲能力的影响。SFGD 输入会降低胶州湾的缓冲能力, 当盐度降至 26 时, 缓冲能力最弱。在胶州湾盐度范围内 ($S=29.60 \sim$

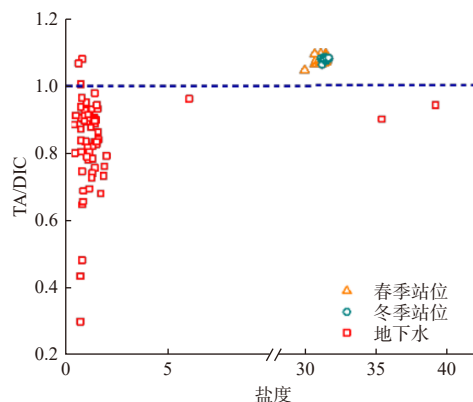


图 8 胶州湾海水、地下水中 TA/DIC 值与盐度关系

Fig. 8 TA/DIC ratio vs. salinity in the seawater and groundwater of the Jiaozhou bay

表 1 全球不同研究区域地下水、海水中 TA/DIC

Tab.1 Global values of TA/DIC in groundwater and seawater in different study regions

地点	海域类型	SGD中TA/DIC	海水TA/DIC	来源
胶州湾	半封闭海湾	0.64 ~ 1.07	1.07	本研究
辽东湾	海湾	0.75 ~ 0.89	1.07 ~ 1.19	[11]
吐露港	半封闭海湾	0.80 ~ 1.01	1.1	[10]
瓦奎特湾	海湾	0.68	1.06 ~ 1.08	[6]
佛罗里达陆架西南部	陆架边缘海	0.42 ~ 1.03	1.12	[5]
珠江口	河口	1.09 ~ 1.20	1.15	[4]
埃文斯河口红树林	红树林	0.72	1.08	[35]
纽卡斯尔红树林	红树林	1.51	1.14	[36]
达尔文市红树林	红树林	1.37	1.09	[36]
欣钦布鲁克岛红树林	红树林	0.95	1	[36]
雅各布斯威尔红树林	红树林	0.14	1.05	[36]
九龙江河口	河口	0.85	0.99 ~ 1.03	[8]
三亚湾	海湾	0.97	1.06	[7]
圣劳伦斯湾	海湾	0.95 ~ 0.96	N.A	[37]
西港	海湾	0.32	0.68	[38]
科罗戈罗河口	河口	0.19	N.A	[39]
莫顿湾	海湾	1.03	1.20	[40]
卡奔塔利亚湾红树林	红树林	0.87	1.15	[41]

注: N.A为未测

31.69, 见图 9a 绿色阴影部分), SFGD 的输入会使 β_{DIC} 降低, 即减弱海水缓冲能力。此外, SFGD 还具有较低 pH 的特征, SFGD 输入会降低胶州湾 pH。当胶州湾盐度大于 20 时, SFGD 输入使 pH 迅速降低; 当盐度降至 20 后, pH 降低速度开始变慢。

2.5 定量评估 SFGD 对 pH 的影响

基于前文论述, 影响胶州湾碳酸盐系统参数的淡水输入主要包括污水和 SFGD。Yang 等^[15]研究发现, 污水输入会降低胶州湾东北部海区的 pH。在排污口附近, 污水输入可使胶州湾 pH 降低 0.09; 在远离排污口区域, 污水的影响可忽略不计。基于 Yang 等^[15]所报道的污水影响范围以及本研究的盐度数据, 在春季调查区域中受污水输入影响的站位主要包括 S1、S2、S16、S19、S18。

在上述调查站位以外, 污水影响可以忽略不计, 因此, 我们假设该区域海水主要受到 SFGD 和海外混合的影响。SFGD 对该区域 pH 的影响

计算步骤如下: 首先, 以海外端元(S11)对应的 pH 作为背景值; 然后, 根据 SFGD 和海外两端元混合的 DIC 和 TA, 使用 CO2SYS^[32] 计算相应的 pH; 最后, 海外 pH 与各站位端元混合 pH 的差值为 SFGD 对 pH 的降低值。SFGD 的输入使胶州湾 pH 降低了 0.001 ~ 0.035(图 10)。pH 降低最多的站位为 S20 站位, 降低最少的站位为 S9 站位。湾内 pH 降低大于湾外, 可能是湾内 SFGD 流量大于湾外所致。SFGD 和污水输入都降低了胶州湾水体的 pH, 加剧了酸化。

2.6 SGD 对酸化的综合影响

SGD 还是胶州湾营养盐的重要来源^[17-20]。SGD 输送营养盐会促进胶州湾的初级生产, 消耗 DIC, 升高 pH。胶州湾春季 SGD 输送的溶解无机氮(DIN)、溶解活性磷(DRP)、溶解硅(DSi)的通量分别为 $(0.96 \sim 1.44) \times 10^6 \text{ mol/d}$ 、 $(0.93 \sim 1.39) \times 10^4 \text{ mol/d}$ 、 $(0.51 \sim 0.65) \times 10^6 \text{ mol/d}$ ^[19]。DRP 是胶州湾初级生产的主要限制因素^[20], 假设 SGD 输送的 DRP 全部被初级生产消耗, 根据

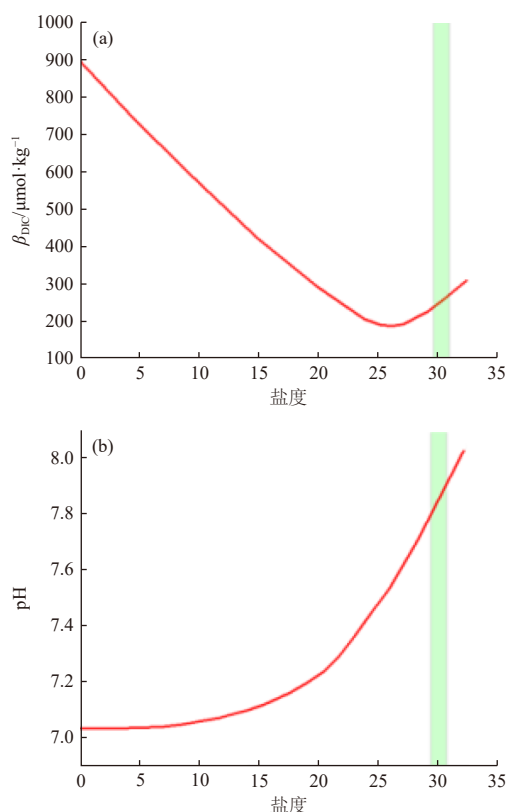


图9 胶州湾 SFGD 与外海(S11)两端元混合 β_{DIC} (a) 和 pH(b) 值随盐度变化的拟合曲线

Fig. 9 Fitting curves of β_{DIC} (a) and pH (b) values of the two-endmember of SFGD and Yellow Sea (S11) in the Jiaozhou bay as a function of salinity

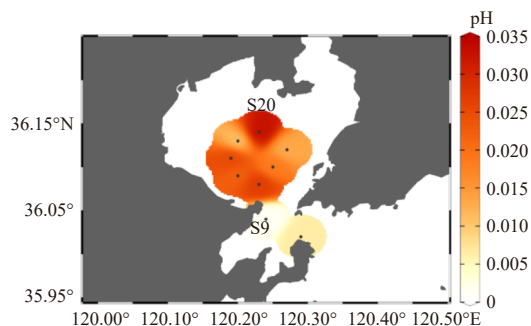


图10 SFGD 对胶州湾 pH 的降低

Fig. 10 Distribution of the pH drop induced by SFGD input.

Redfield 比值(C : P 为 106 : 1), SGD 输送营养盐所消耗的 DIC 通量为 $(1.23 \pm 0.24) \times 10^6 \text{ mol/d}$ 。SGD 输送 DIC 通量减去 SGD 消耗 DIC 通量, 得到 SGD 输送 DIC 的净通量为 $(2.42 \pm 0.41) \times 10^7 \text{ mol/d}$, 仍大于 SGD 输送的 TA 通量 $[(2.12 \pm 0.36) \times 10^7 \text{ mol/d}]$ 。

综上所述, SGD 会加剧胶州湾酸化。

3 结论

(1) SGD 作为近海重要的碳源, 对近海的碳酸盐系统参数和海洋酸化具有重要的影响。本文基于 ^{224}Ra 质量平衡模型计算了胶州湾春季 SGD 通量为 $(0.73 \pm 0.12) \times 10^7 \text{ m}^3/\text{d}$, 其输入的 DIC 和 TA 通量分别为 $(2.54 \pm 0.41) \times 10^7 \text{ mol/d}$ 和 $(2.12 \pm 0.36) \times 10^7 \text{ mol/d}$ 。SGD 输送的 DIC 通量比污水高一个数量级。

(2) SGD 是导致胶州湾酸化的重要因素, 一方面, SGD 输入会降低胶州湾海水的缓冲能力; 另一方面, SGD 具有较低的 pH, 其输入会降低胶州湾 pH, 降低的量级为 0.001 ~ 0.035。总之, 随着全球海洋酸化现象越发严重, SGD 对海洋酸化的影响是一个非常值得关注的问题。

致谢: 感谢厦门大学郭香会教授在 DIC、TA 测定方面的帮助, 感谢中国海洋大学信息科学与工程学部程凯、韩建虎提供的 CTD 数据, 感谢中国海洋大学海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室孔祥宇、曲金燕、贺万阳、崔广颢、蔺桐在采样和数据核对等方面的帮助。

参考文献:

- [1] FRIEDLINGSTEIN P, JONES M W, O'SULLIVAN M, et al. Global carbon budget 2019[J]. *Earth System Science Data*, 2019, 11(4): 1783-1838.
- [2] GRUBER N, CLEMENT D, CARTER B R, et al. The oceanic sink for anthropogenic CO_2 from 1994 to 2007[J]. *Science*, 2019, 363(6432): 1193-1199.
- [3] LIU Q, DAI M, CHEN W, et al. How significant is submarine groundwater discharge and its associated dissolved inorganic carbon in a river-dominated shelf system?[J]. *Biogeosciences*, 2012, 9(5): 1777-1795.
- [4] LIU Q, CHARETTE M A, HENDERSON P B, et al. Effect of submarine groundwater discharge on the coastal ocean inorganic carbon cycle[J]. *Limnology and Oceanography*, 2014, 59(5): 1529-1554.
- [5] LIU Q, CHARETTE M A, BREIER C F, et al. Carbonate system biogeochemistry in a subterranean estuary - Waquoit Bay, USA[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 203: 422-439.
- [6] WANG G Z, JING W P, WANG S L, et al. Coastal

- acidification induced by tidal-driven submarine groundwater discharge in a coastal coral reef system[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(22): 13069-13075.
- [7] WANG G Z, WANG Z Y, ZHAI W D, et al. Net subterranean estuarine export fluxes of dissolved inorganic C, N, P, Si, and total alkalinity into the Jialong River estuary, China[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 149: 103-114.
- [8] 张锦峰, 高学鲁, 周凤霞, 等. 海洋生物及生态系统对海洋酸化的响应[J]. *海洋环境科学*, 2015, 34(04): 630-640.
- [9] SANTOS I R, CHEN X G, LECHER A L, et al. Submarine groundwater discharge impacts on coastal nutrient biogeochemistry[J]. *Nature Reviews Earth & Environment*, 2021, 2(5): 307-323.
- [10] LIU Y, JIAO J J, LIANG W Z, et al. Inorganic carbon and alkalinity biogeochemistry and fluxes in an intertidal beach aquifer: Implications for ocean acidification[J]. *Journal of Hydrology*, 2021, 595: 126036.
- [11] ZHANG Y, ZOU C P, WANG Z A, et al. Submarine groundwater discharge in the northern Bohai Sea, China: implications for coastal carbon budgets and buffering capacity[J]. *Journal of Geophysical Research:Biogeosciences*, 2022, 127(8): e2022JG006810.
- [12] LEE Y W, KIM G. Linking groundwater-borne nutrients and dinoflagellate red-tide outbreaks in the southern sea of Korea using a Ra tracer[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2007, 71(1/2): 309-317.
- [13] LI Y X, YANG H, DANG J J, et al. Seasonal variation of sea surface pH and its controls in the Jiaozhou Bay, China[J]. *Continental Shelf Research*, 2022, 232: 104613.
- [14] XUE L, YANG X F, LI Y X, et al. Processes controlling sea surface pH and aragonite saturation state in a large northern temperate bay: Contrasting temperature effects[J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2020, 125(7): e2020JG005805.
- [15] YANG X F, XUE L, LI Y X, et al. Treated wastewater changes the export of dissolved inorganic carbon and its isotopic composition and leads to acidification in coastal oceans[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(10): 5590-5599.
- [16] 李劳钰, 孙 霞, 王宗兴, 等. 胶州湾秋季文石饱和度分布及控制因素分析[J]. *海洋科学进展*, 2019, 37(2): 315-324.
- [17] ZHANG Y, LI H L, XIAO K, et al. Improving estimation of submarine groundwater discharge using radium and radon tracers: application in Jiaozhou Bay, China[J]. *Journal of Geophysical Research:Oceans*, 2017, 122(10): 8263-8277.
- [18] ZHANG Y, SANTOS I R, LI H L, et al. Submarine groundwater discharge drives coastal water quality and nutrient budgets at small and large scales[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, 290: 201-215.
- [19] ZHANG Y, WANG X J, LI H L, et al. Large inputs of groundwater and associated fluxes of alkalinity and nutrients into Jiaozhou Bay, China[J]. *Hydrogeology Journal*, 2020, 28(5): 1721-1734.
- [20] 张 艳. 胶州湾海底地下水与营养物质输入及其环境效应[D]. 北京: 中国地质大学, 2019: 82-83.
- [21] 青岛市统计局, 国家统计局青岛调查队. 青岛统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社有限公司, 2021: 143.
- [22] MOORE W S. Fifteen years experience in measuring ^{224}Ra and ^{223}Ra by delayed-coincidence counting[J]. *Marine Chemistry*, 2008, 109(3/4): 188-197.
- [23] MOORE W S. The subterranean estuary: a reaction zone of ground water and sea water[J]. *Marine Chemistry*, 1999, 65(1/2): 111-125.
- [24] HUANG W J, WANG Y C, CAI W J. Assessment of sample storage techniques for total alkalinity and dissolved inorganic carbon in seawater[J]. *Limnology and Oceanography:Methods*, 2012, 10(9): 711-717.
- [25] GRAN G. Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. Part II[J]. *Analyst*, 1952, 77(920): 661-671.
- [26] ZHAI W D, ZHENG N, HUO C, et al. Subsurface pH and carbonate saturation state of aragonite on the Chinese side of the North Yellow Sea: seasonal variations and controls[J]. *Biogeosciences*, 2014, 11(4): 1103-1123.
- [27] MOORE W S. Ages of continental shelf waters determined from ^{223}Ra and ^{224}Ra [J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2000, 105(C9): 22117-22122.
- [28] MOORE W S, BLANTON J O, JOYE S B. Estimates of flushing times, submarine groundwater discharge, and nutrient fluxes to Okatee Estuary, South Carolina[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2006, 111(C9): C09006.
- [29] LIU Z, WEI H, LIU G, et al. Simulation of water exchange in Jiaozhou Bay by average residence time approach[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2004, 61(1): 25-35.
- [30] WANNINKHOF R, DONEY S C, TAKAHASHI T, et al. The effect of using time - averaged winds on regional air - sea CO₂ fluxes[J]. *Gas transfer at water surfaces*, 2002, 127: 351-356.
- [31] WEISS R F. Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas[J]. *Marine Chemistry*, 1974, 2(3): 203-215.