海洋碳循环过程中的海水微表层泵*

张正斌** 宫海东 刘莲生 张 闯

(中国海洋大学 海洋化学研究所, 青岛 266003)

摘要 在海洋现场调查和实验室研究取得大量数据的基础上, 对海洋碳循环过程中诸如溶解泵/物理泵、生物泵、陆架泵等理论观点之外, 提出一种新"泵"即海水微表层(SML)泵. 由此引出三个推论: (ⅰ) "pH-深度"曲线的左-右扭转的非对称性; (ⅱ) "浓度-深度"曲线的非线性; (iii) SML泵作用的影响范围的差异性. 最后讨论了中国黄海和南海是大气CO_2的"源"或"汇"的问题.

关键词 海洋碳循环 海水微表层(SML)泵 三个推论 黄海和南海 大气CO_2的"源"或"汇"

1 引言

近年来在海洋化学/海洋生物地球化学中, 在研究元素全球循环和变化时, 经常使用"泵"的概念和模型. 例如, 溶解泵、物理泵、生物泵、胶体泵、硅酸盐泵等[1,2], 对海洋碳循环也提出诸如CO_2溶解-扩散泵、生物(碳)泵、大陆架泵等[1~9]. CO_2溶解-扩散泵发生在海水-大气界面上, 是比较早期的模型, 也是"物理泵", 它还包括上升流、大洋环流等等. 生物(碳)泵, 是发生在主体海水中, 是对浮游生物、生物过程和反馈途径的集合表述, 它在碳从真光层到深海过程中起关键作用, 在海洋碳循环的生物地球化学过程中, 这是目前研究得最多的"泵". 大陆架泵主要发生在大陆架/边缘海, 其实质包括了物理泵和生物泵作用之和. 但是, CO_2进入海洋和释放到大气的关键空间, 即海水-大气间的海水微表层(厚度仅约 50 μm)的重要作用, 至今因对之了解不多而往往被人们忽略了. 即使SOLAS[6]计划和ESSP以及GCP[4]也不例外[10]. 然而近年来, 海水微表层研究已取得了进展[11~16], 我们实验室在海水微表层的取样方法[13], 海水微表层与海水次表层之间海水物理化学性质突变层的发现[12,14], 及以此为标准来确定海水微表层的厚度[10,12], 海水微表层Gibbs吸附定理的发展[2,12], 海水微表层的多层模型[2,12], 海水微表层研究的原位法和异位法[14]等方面取得系列成果, 并在大陆, 南中国海的南沙群岛附近海域, 高雄近海, 广东大亚湾和青岛胶州湾海域, 以及美国Georgia州沿海采样进行实验研究工作. 因此在中国的SOLAS计划中, 制定了海水微表层化学研究.

在中国的 SOLAS 计划中, 我们考虑到海水微表层可能起的重要作用. 具体出海调查站位图见图 1(a)~(c). 第一个航次的出海日期为 2005 年 3 月 19~28 日, 第二

2005-10-19 收稿, 2005-11-10 收修改稿

* 国家自然科学重大基金项目(批准号: 40490263)、国家自然科学基金(批准号: 40076020, 40376022)、国家十五"973"项目(2001CB409703)和教育部博士点基金(20030423007)资助项目

** E-mail: zhangzb@mail.ouc.edu.cn

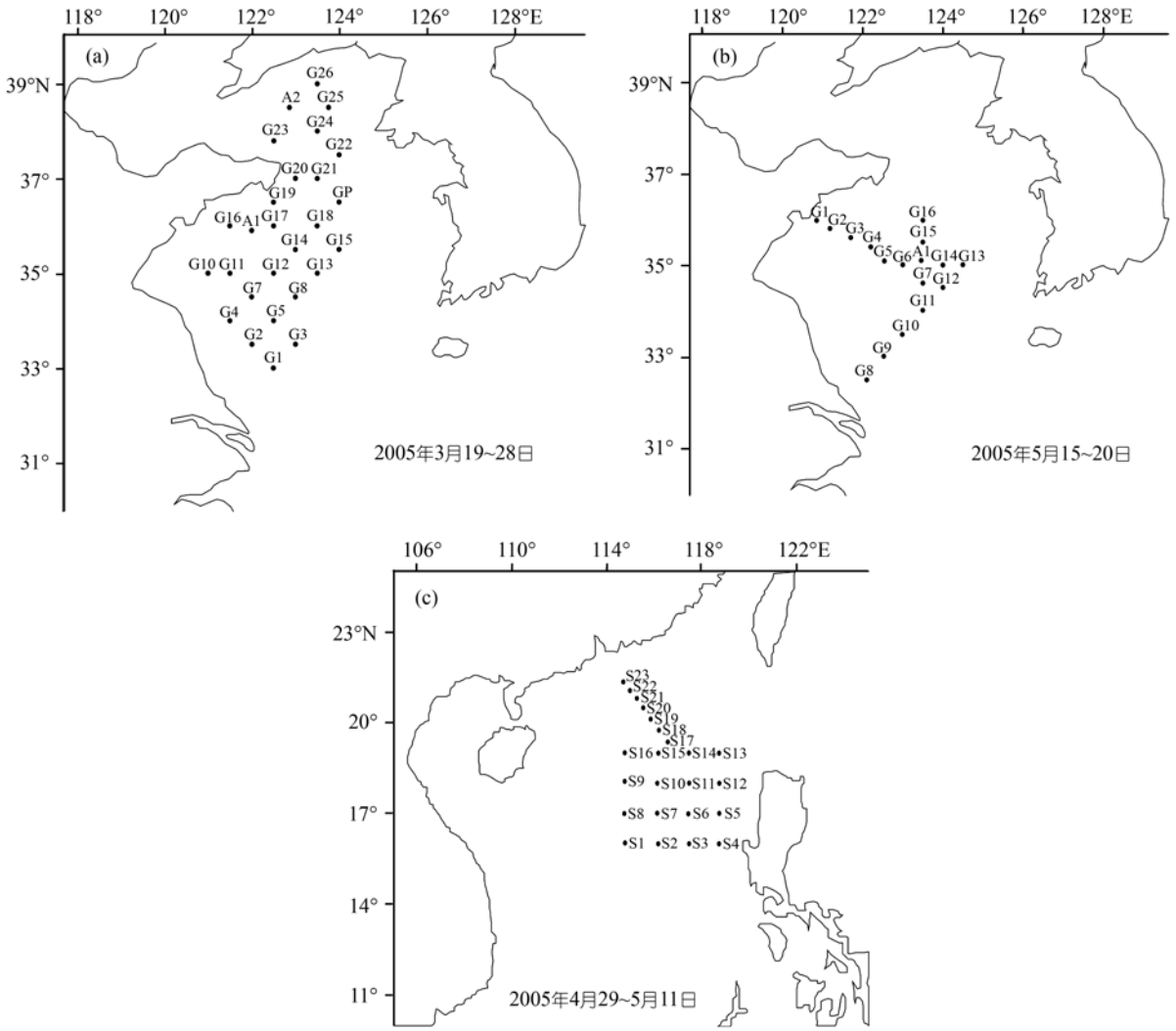

图 1

(a) SOLAS 黄海(1)航次站位图; (b) SOLAS 黄海(2)航次站位图; (c) SOLAS 南海航次站位图

个航次的出海时间为 4 月 29 日~5 月 20 日. 两个航次出海调查使用的都是“东方红-2”号调查船. 根据出海实验测定的结果、实验室工作的进一步研究和理论上的探索, 最后提出海洋碳循环过程中的海水微表层(SML)泵.

2 “海水微表层泵(SML pump)”模型

2.1 “SML 泵”的实验基础

(1) 实验部分: 本文实验使用仪器为美国Georgia大学蔡卫君提供的AS-C2(DIC-Pco_2-2)型溶解无机碳分析仪、AS-ALK1+型海水总碱度滴定仪和AR-15 型pH电极; pCO_2采用海洋化学上传统的方法, 由DIC, Alk和pH计算而得(测定及计算方法详见脚注1), 2)).

(2) 出海调查和实验结果: 如图 2(a)~(h)所示, 海水微表层(SML)、海水次表层(SSL)和海水本体水(BW)三者所含的DIC, Alk, pCO_2和pH值都有明显的不同. 数值大小规律是DIC, Alk, pCO_2在各层中数值

1) 宫海东, 张正斌, 张 闯, 等. 黄海春季表面海水二氧化碳体系的多层研究. 海洋与湖沼, 2005, 待发表
2) 宫海东, 张正斌, 张 闯, 等. 南海春季表面海水二氧化碳体系的多层研究. 海洋学报, 2005, 待发表

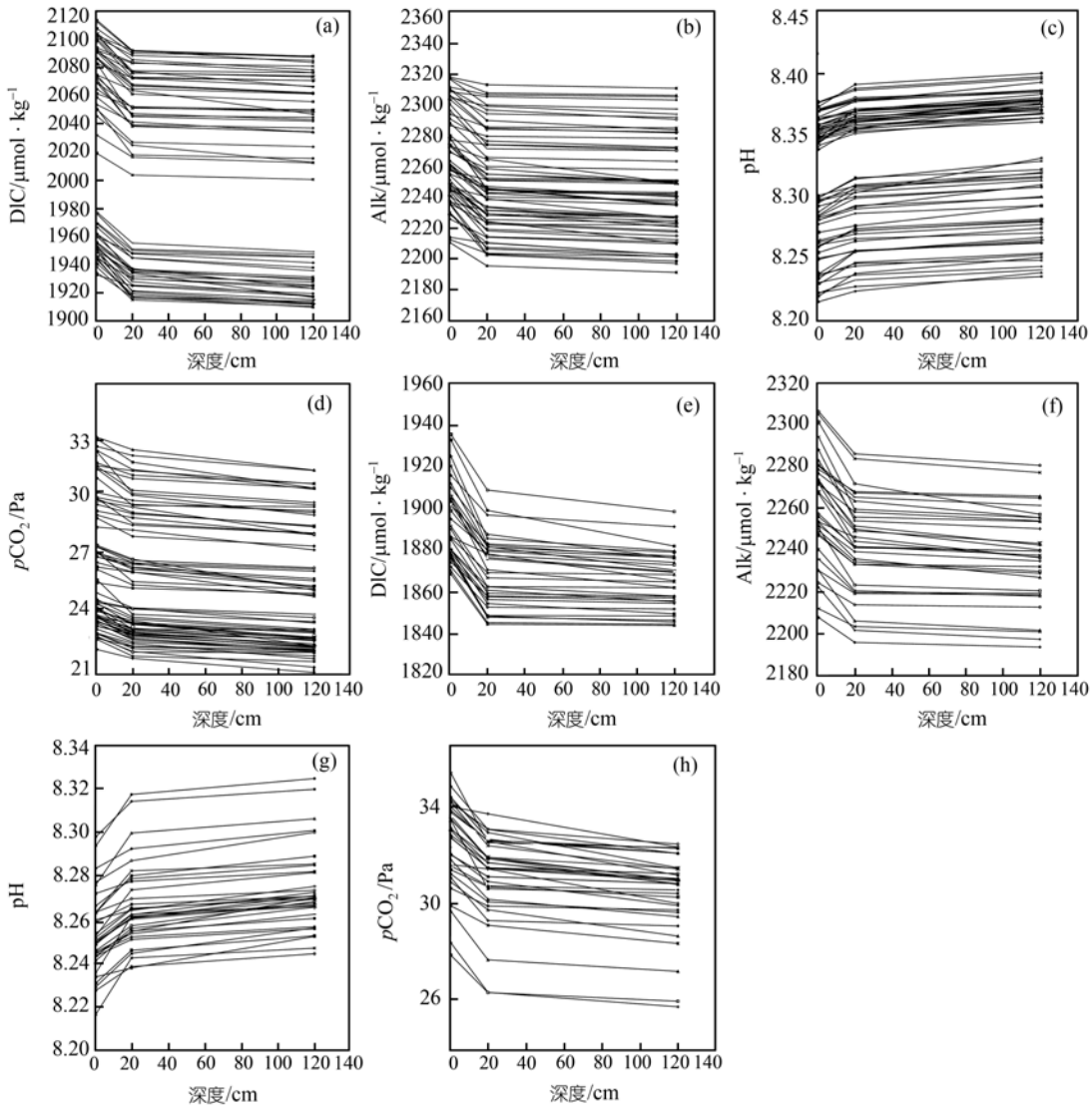

图 2　DIC, Alk, pCO_2和pH数值与深度变化趋势

(a) 黄海DIC-深度曲线图; (b) 黄海Alk-深度曲线图; (c) 黄海pH-深度曲线图; (d) 黄海pCO_2-深度曲线图; (e) 南海DIC-深度曲线图; (f) 南海Alk-深度曲线图; (g) 南海pH-深度曲线图; (h) 南海pCO_2-深度曲线图

大小顺序是 SML>SSL>BW; pH 值在上述图 2(c)和(g)中是 SML<SSL<BW.

2.2　二氧化碳分子在海水微表层中的微观结构

海水微表层中CO_2的微观结构及其在“汇”和“源”两种情况下的受力状况和运动如图 3 所示, 即受如下物理-化学原理支配. 例图 3(a)CO_2被海水吸收时, 在CO_2进入海水-大气界面后, 立即水化, 受Henry定律和扩散作用(Fick定律)或物理泵f_2控制; 同时还要考虑到海水微表层效应, 即还要受到表面自由能(或表面张力)f_1的控制. CO_2进入海水后, 首先溶解于水和发生水化作用(1); 之后才发生反应(2)和(3), 产生H^+, HCO_3^-和CO_3^{2-}. 总受力是f_1+f_2. 图 3(b)则是当海水是大气CO_2的源时的表面自由能(或表面张力)f_1和扩散作用f_2的态势, 以上两者总和则是SML泵的微观结构示意图.

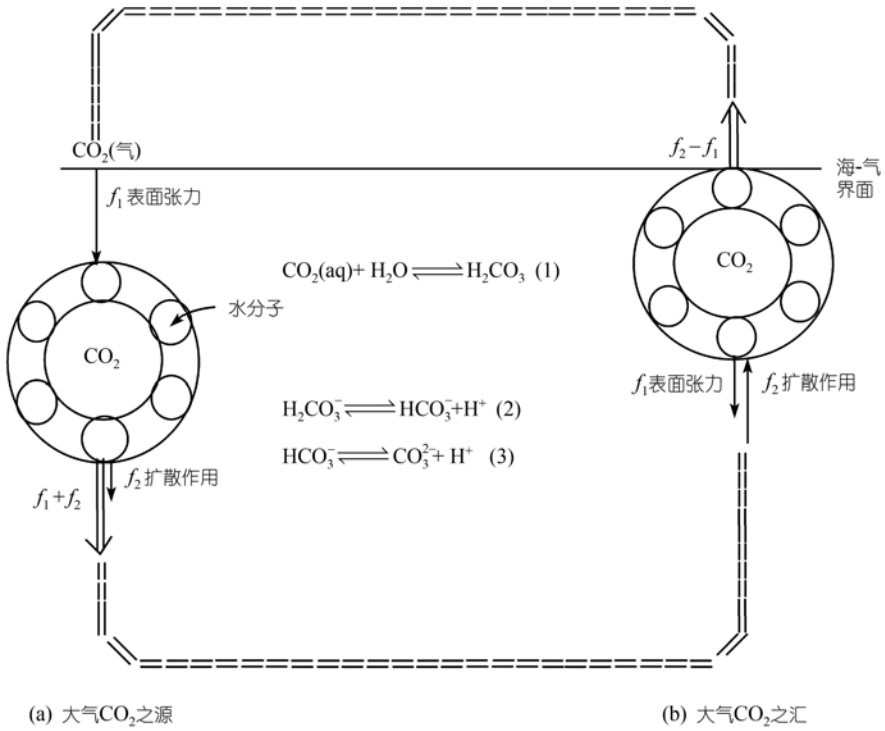

图 3 CO_2分子在海水微表层中结构及其“汇”与“源”状态下的受力状况示意图

为图之简明, CO_2循环中其他重要的诸如生物泵、溶解/物理泵等略去不表

2.3 SML 泵和二氧化碳在海水中的循环

迄今文献中在海-气界面海水吸收CO_2都用Henry定律和扩散作用或物理泵阐述. 但按溶液Gibbs吸附定理及其在海水中的“异常”[2,11,13], 还同时要考虑海水微表层的Gibbs自由能(或表面张力)效应, 简称海水微表层效应. 在图 3(a)海水吸收CO_2的情况下, 因海水微表层效应, 各水层中CO_2浓度为CO_2(SML)>CO_2(SSL)>CO_2(BW). 按CO_2通量计算公式: $F_{CO_2} = K\times[pCO_{2(大气)} - pCO_{2(SML)}]$, 结果海水吸收$CO_2$的量比用$pCO_{2(BW)}$值计算的量要小. 但是由图 3(a)可见, CO_2在海水中自微表层向本体水(BW)的扩散作用将加强. 海水是大气CO_2的汇时, 因海水微表层效应, F_{CO_2}的减小和向内扩散的作用增大; 由图 3(b)海水是CO_2的“源”时, 因海水微表层效应结果$F_{CO_2} = K\times[pCO_{2(SML)} - pCO_{2(大气)}]$的增大和向大气扩散作用的减小. 以上两方面综合, 如图 3 所示, 这是海水SML泵的特点. SML泵是引起海洋中CO_2的循环的一种“泵”. 因此, SML泵是有别于物理泵和生物泵的, 是基于海水微表层效应的Gibbs自由能而引起化学物质分布不均匀和循环的物理-化学泵.

3 SML 泵模型的几点推论

3.1 SML 泵模型的推论一: pH-深度曲线的左-右扭摆的非对称性

按图3(a)和(b), 如果绘“pH-深度”曲线, 则海水是大气CO_2的“汇”和“源”两种状况下, 将显现出非同一性. 即

(ⅰ) 在“汇”的状况下, 曲线向 pH 值小的方向扭转; 在“源”的状况下, 曲线向pH值大的方向扭转. 表现为扭转方向的非同一性(或非对称性).

(ⅱ) 在“汇”的状况下, 因受向下的力是(f_1+f_2), 故扭转曲线曲率较大; 在“源”的状况下, 因受向上的力是($f_1 - f_2$), 故曲线的曲率较小. 表现为扭转曲率和程度的非同一性(或非对称性).

因此, 根据现场(或实验)测定的“pH-深度”曲线,

可判断该水样是大气CO_2的“汇”还是“源”. 该推论在大气CO_2全球循环作用的判断研究中将起到重要作用.

具体例 1 是图 2(c)和(g), 两者都表示“pH-深度”曲线, 在由本体水向海水微表层方向延伸时, 曲线向pH小的方向扭转. 因此可以判断黄海和南海 3 月和 5 月是大气CO_2的汇.

例 2 是青岛近海春季、夏季、秋季和初冬测定的“pH-深度”曲线(图 4(a)~(d)). 可见青岛近海夏季和秋季是大气CO_2的“源”, 春季和冬季则是大气CO_2的“汇”.

例 3 是文献[14]中在美国Georgia州夏季和秋季测定的”pH-深度”曲线(图 5(a)和(b)和文献[14]中的其他曲线). 其中图 5(a)是大气CO_2的“汇”, 图 5(b)是大气CO_2的“源”.

3.2　SML 泵模型的推论之二: 浓度-深度曲线的非线性

图 2 的黄海和南海“DIC-深度”, “Alk-深度”, “pH-深度”, “pCO_2-深度”关系曲线都是非线性的, 即不在同一直线之上. 海水次表层的点都落在海水微表层和本体水两点连线之下. 依据Gibbs溶液吸附定理[2,11], 由液-气界面到本体水之间, 上述“DIC-深度”等关系曲线似乎应都是直线. 但是依据海水微表层的多层模型[2,12~14](图 6)就可以很好的解释上述诸曲线的非线性.

3.3　SML 泵模型推论之三: SML 泵作用影响范围的差异性

由图 2(a)~(h)可见, 海水微表层(SML)泵之“泵”源于因Gibbs表面能而产生海水中无机物在SML中的富集. SML层的厚度约为 50±10 μm. 而CO_2水化层的厚度约小近 2 个数量级. SML效应对DIC, Alk, pH和pCO_2的影响, 由图 3 可见, DIC和pCO_2是包括了CO_2水化作用, 故在海水微表层中的值有显著的变化; Alk和pH则主要是在CO_2分子水化层之下的水体中体现的, 故海水微表层效应不那么显著. 由图 2 可见, 图 2(a),(e)中DIC-深度关系图比Alk-深度关系图(图 2(b), (f))中SML效应显著.

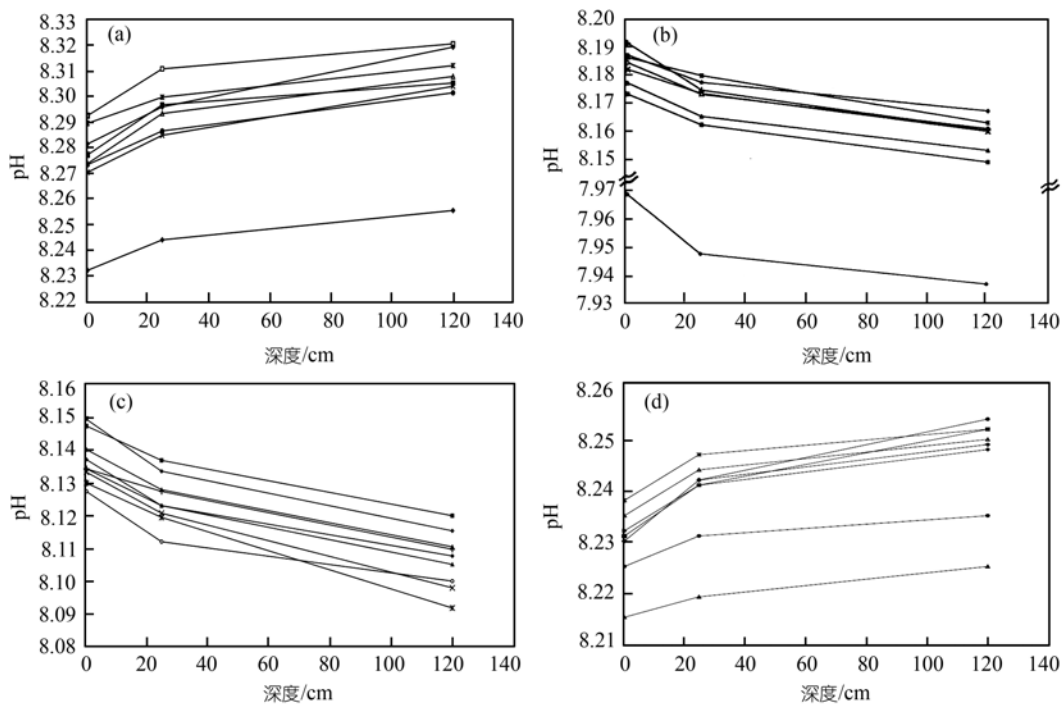

图 4　青岛近海春季、夏季、秋季及初冬的“pH-深度”曲线

(a) 青岛近海春季; (b) 青岛近海夏季; (c) 青岛近海秋季; (d) 青岛近海初冬

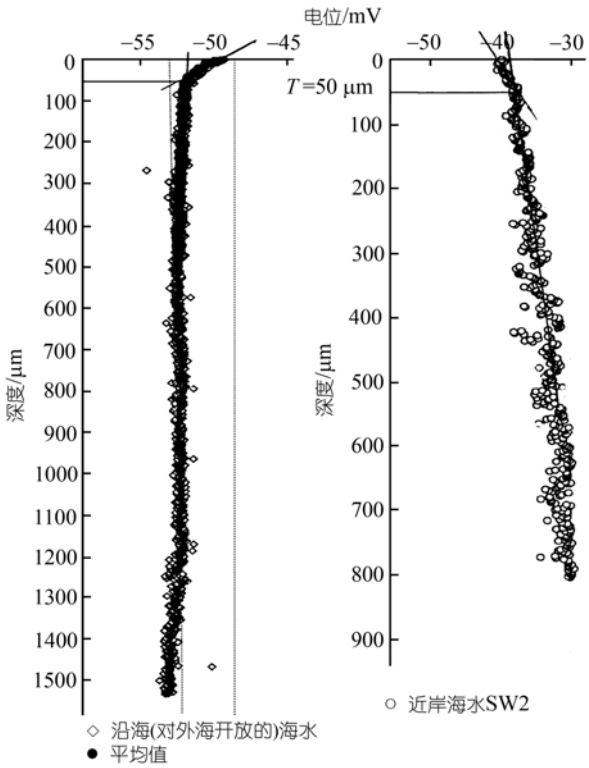

图 5 美国Georgia州夏季和秋季“pH-深度”曲线[15]

电位(y/mV)与 pH(x)的关系为: y=−58.083x+344.28

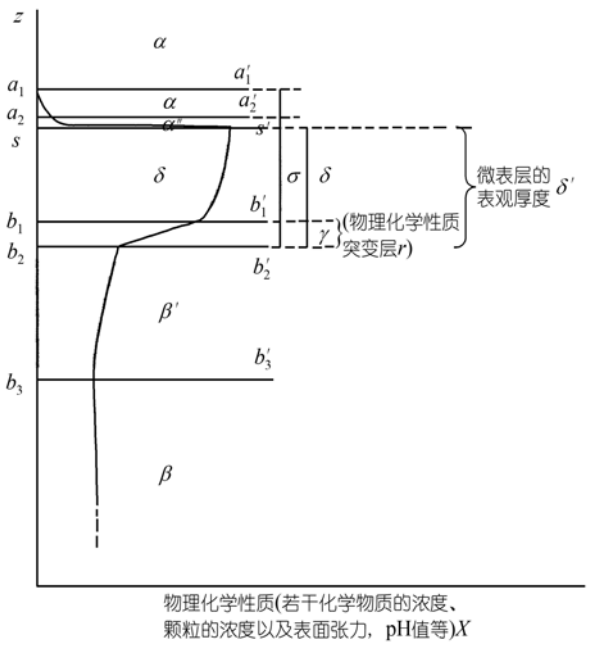

图 6 海水微表层的多层模型[13]

图中a_1, a_1' …, b_1, b_1' …, α, β, γ…等符号的含义参阅文献[13]

4 SML泵和黄海及南海海-气界面CO_2通量——“源”或“汇”问题

4.1 海-气界面CO_2通量

作为“SML泵”的应用，本文具体计算了(采用 4 种方法)黄海和南海海-气界面的CO_2通量[1)2)]. 计算公式是:

$$F_{CO_2} = K \times \Delta pCO_2, \ (F\text{单位: mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1})$$

$$\Delta pCO_2 = pCO_{2(\text{SML})} - pCO_{2(\text{大气})}.$$

4 种计算方法分别是: Liss-Merlivat(1986)[17]; PengTakahashi(1989)[18]; Tans-Fung-Takahashi(1990)[19]和Wannikhof (1992)[20]. 对黄海、南海和青岛近海海水SML, SSL和BW三者的具体计算结果见另文[1)2)].

4.2 关于大气CO_2的“源”和“汇”的讨论

(ⅰ) 按 2005 年 3 月和 5 月在中国黄海和南海出海调查所得pCO_2数值均明显小于 36.5 Pa(大气CO_2分压), 和图 2(c)和(g)的“pH-深度”关系曲线的“向pH值小的方向扭转”, 推断出海水是大气CO_2的汇.

(ⅱ) 按 2005 年 7 月 23 日(大暑)在青岛沿海现场取样(包括SML, SSL和BW), 测定DIC, Alk, pH和进而计算得的pCO_2值, 明显大于 36.5 Pa, 和实验测定的“pH-深度”关系曲线明显地向pH值大的方向扭转, 也都推断海水是大气CO_2的源. 2005 年 9 月 23 日, 在青岛栈桥近海现场 24 h连续站取样测定, 所得pCO_2不仅明显大于 36.5 Pa, 而且绘制的“pH-深度”曲线也向pH值大的方向扭转, 同样推断海水是大气CO_2的源.

(ⅲ) 以上结果与中国海的文献结果大致相同[6,21,22].

参 考 文 献

1 Libes S M. A Introduction to Marine Biogeochemistry, New York: John Wiley & Sons, 1992. 734

2 张正斌, 刘莲生. 海洋化学进展. 北京: 化学工业出版社, 2005. 466, 第七章, 315~381

3 Ducklow H W, Steinberg D K, Buesseler K O. Upper ocean carbon export and the biological pump. Oceanography, 2001, 14(4): 50~58

4 Canadell J G, Dickinson R, Hibbard K, Raupach M, Young O. Global Carbon Project, the Science Framework and Implementa-

1) 同 460 页脚注 1)
2) 同 460 页脚注 2)

tion: ESSP Report No. 1. Canberra. 2003, 1~69
5 Tsunogai S, Watanbe S, Sato T. Is there a "continental shelf pump" for the absorption of atmospheric CO2? Tellus, 1999. 51B: 701~712[DOI]
6 胡敦欣, 杨作升. 东海海洋通量关键过程. 北京: 海洋出版社, 2001. 204
7 Schindler D W. Carbon cycling: The mysterious missing sink. Nature, 1999, 398: 105~106
8 Sabine C L, Feely R A, Gruber N, et al. The oceanic sink for anthropogenic CO_2. Science, 2004, 305: 367~371
9 Fasham M J R, ed. Ocean Biogeochemistry. Berlin: Springer-Verlag, 2003. 297
10 Duce R A, Liss P S, Barber R, et al. Surface Ocean-Lower Atmosphere Study (SOLAS), Science Plan: SOLAS Open Science Conference. Damp, 2000. 1~83
11 Liss P S, Duce R A. The Sea Surface and Global Change. Cambridge: Cambridge University Press, 1997. 519
12 Zhang Z B, Liu L S. Studies on the Chemical Process in Nansha Region (in Chinese). Beijing: Science Press, 1996. 1~71
13 Zhang Z B, Liu L S, Wu Z J, et al. Physicochemistry studies of the sea surface microlayer I. Thickness of the sea surface microlayer and its experiment determination. J Colloid & Interf Sci, 1998, 204(2): 294~299[DOI]
14 Zhang Z B, Liu L S, Liu C Y, et al. Studies on the sea surface microlayer Ⅱ. The layer of sudden change of physical and chemical properties. J Colloid & Interf Sci, 2003, 264: 148~159[DOI]
15 张正斌, 蔡卫君, 刘莲生, 等. PH微电极法原位直接测定海水微表层的厚度. 中国科学, B辑, 2003, 33(3): 201~210[摘要]
16 Li J, Ding H B, Wu Z J, et al. Determination of apparent sampling thickness of sea surface microlayer. Chin J Oceanal Limnal, 1998, 16(2): 177~182
17 Liss P S, Merlivat L. Air-sea gas exchange rates: introduction and synthesis, In: The Role of Air-sea Exchange in Geochemical Cycling. Norwell: Adv Sci Inst Ser Press, 1986. 11~22
18 Peng T H, Takahashi T. Carbon Dioxide in the Ocean. ORNL: Environmental Sciences Division, 1989. 212
19 Tans P P, Fung I Y, Takahashi T. Observational constrains on the global atmospheric CO_2 budget. Science, 1990, 247: 1431~1438
20 Wanninkhof R H. Relationship between gas exchange and wind speed over the ocean. Journal of Geophysical Research, 1992, 97(C5): 7373~7381
21 Cai W J, Dai M H. Comment on "Enhanced open ocean storage of CO_2 from shelf sea pumping". Science, 2004, 306: 1477[DOI]
22 Zhai W D, Dai M H, Cai W J, et al. The partial pressure of carbon dioxide and air-sea fluxes in the northern South China Sea in spring, summer and autumn. Mar Chem, 2005, 96: 87~97[DOI]