

黄海春季表面海水溶解无机碳的分层研究

张正斌¹, 张 闯¹, 刘莲生¹, 宫海东^{1,2}, 皇华伟¹, 刘春颖¹

(1. 中国海洋大学 海洋化学研究所, 山东 青岛 266100; 2. 烟台市海洋与渔业局, 山东 烟台 264000)

摘要: 根据中国 SOLAS 计划 2006 年 4 月航次出海调查所得数据, 系统地研究了春季黄海表面海水溶解无机碳 (DIC) 的分布规律, 同时, 与 2005 年 3 月、5 月两个航次的 DIC 调查结果进行了对比。结果表明: (1) DIC 浓度由近岸向外海逐渐降低; (2) DIC 浓度在海水微表层中明显大于次表层和表层, 呈现富集现象; (3) 由于海水微表层的多层模型特征和海水微表层中 Gibbs 吸附异常的共同作用, 使 DIC 含量在海水微表层、次表层和表层中变化趋势呈现非线性; (4) 在连续站的周日变化研究中发现, DIC 浓度在 02 00~03 00 时间范围内出现最大值, 在 13 00~15 00 时间范围内出现最小值, 呈“单峰”分布规律; (5) 对比 2005 年研究结果, 发现黄海春季表面海水中的 DIC 浓度在 3, 4, 5 月份依次降低; (6) DIC 与温度和盐度均呈较明显的负相关性。

关键词: 黄海; 微表层; DIC; 富集; 周日变化

中图分类号: X171

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2008)11-0036-08

海洋是一个巨大的碳库, 其总体是大气二氧化碳的汇^[1~6]。IGBP, JGOFS 等国际科研计划, 都已在 DIC, Alk, pH, P_{CO_2} 的研究中取得了一定的成果^[7~10]; 在 SOLAS (Surface Ocean and Lower Atmosphere Study) 计划中, 许多问题的焦点都集中到表面海洋和低层大气的研究上。在中国 SOLAS 研究中, 人们更关注于海水微表层 (surface microlayer, 简写 SML)、次表层 (subsurface layer, 简写 SSL) 和表层 (surface layer, 简写 SL) 的分层研究。海水微表层有着特殊的物理-化学性质, 对全球的海洋生物地球化学循环、物质的海-气界面通量乃至气候变化等等都有着直接而重要的影响^[11~13]。二氧化碳体系在表面海水中的一系列化学反应不管是由上而下, 还是由下而上, 其关键的一步都是在海水微表层中进行的 (图 1), 所以对表面海水二氧化碳体系的多层研究就显得非常重要。特别是近年来, 张正斌等^[12~16] 在海水微表层的取样方法及其物理-化学性质研究等方面取得了一系列成果, 并将微表层引入到全球二氧化碳体系的研究中, 从而提出了一个关于全球碳循环的全新的理论模型——“微表层 (SML) 泵”^[16], 使得对表面海水二氧化碳体系各参量的分层研究有了理论模型可供参考。本研究就是在此基础上进行的。

黄海是西北太平洋边缘海中的重要组成部分之一, 位于 31°40'~39°50' N, 119°10'~126°50' E 之间, 南北长约 870 km, 东西宽约 556 km, 最窄处 193 km, 总面积约 40 万 km², 平均水深 44 m, 是一个镶嵌于

中国大陆与朝鲜半岛之间的半封闭状海域, 也是西北太平洋的一个边缘海^[17]。

Gong 等^[18] 对 2005 年黄海表面海水二氧化碳体系进行了较为系统的多层研究, 认为 DIC (dissolved inorganic carbon) 在微表层中是富集的。但是, 到目前为止, 极少见到有关黄海海域溶解无机碳专门的研究报道。Bakker 等^[19] 对赤道大西洋表面海水的 DIC 的研究发现, DIC 与温度呈负相关。Cai 等^[20, 21] 和 Kaitin 等^[22] 利用 CRM_s 标准海水做标准对 DIC 进行实验测定, 误差在 2% 以内。Dickson^[23] 利用滴定所得数据进行计算, 所得计算结果与实验值一致。海水中的 DIC (有时也叫做海水中总 CO₂, 表示为 TCO₂) 包括海水中溶解的 CO₂, H₂CO₃ (溶解 CO₂ 和 H₂CO₃ 多用 CO₂^{*} 来表示), HCO₃⁻ 及 CO₃²⁻, 一般来说, DIC 可占海水中总碳 (包括有机碳, 如油类、石油烃等) 的 95% 以上, DIC 中又以 HCO₃⁻ 为主, 可占 90% 左右, CO₃²⁻ 次之, 为 9% 左右, 其余是溶解 CO₂ 和 H₂CO₃^[23~25], 与在 SML, SSL, SL 中分布相结合是研究成果之一, 在 SML, SSL, SL 中, HCO₃⁻ 占该

收稿日期: 2007-02-01; 修回日期: 2007-04-10

基金项目: 国家自然科学基金重大项目 (40490263); 国家自然科学基金项目 (40076020, 40376022, 40706040); 国家 973 计划项目 (2001CB409703); 教育部博士点基金项目 (20030423007)

作者简介: 张正斌 (1935-2007), 教授, 博士生导师, 主要从事海洋化学研究; 刘春颖, 通讯作者, 电话: 0532-66781636, E-mail: chunyingliu@163.com

层中 DIC 的比例分别为 91.5%, 88.9%, 88.7%; CO_3^{2-} 在 SML, SSL, SL 中所占 DIC 的比例分别为 7.9%, 8.9%, 8.9%。本文系统地测量和计算了 2006 年黄海春季表面海水中 DIC 的含量,对其分布、变化规律进行了探讨;同时,还与 2005 年 3 月份和 5 月份两个黄海航次所得结果^[18]进行了比较。

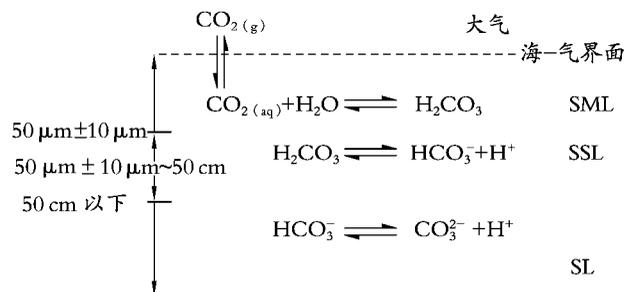


图 1 表面海水中的 CO_2 体系示意图^[18]

Fig. 1 The sketch map of CO_2 system in the surface water

1 实验部分

1.1 出海站位及样品采集

本文所用数据为中国 SOLAS 计划 2006 年 4 月黄海航次观测得到,调查船是中国海洋大学的“东方红 2 号”科考调查船,调查海区 and 采样站位如图 2 所示。海水微表层样品 (SML) 用平板玻璃法采集^[12,14,15]:将 40 cm × 60 cm × 0.5 cm 的平板玻璃垂直没入海水中,然后以 20 cm/s 左右的速度提起,将微表层水样排入洁净的水样瓶中,采集到的海水微表层厚度 50 μm ^[12];次表层样品 (SSL) 用 1 L 的广口玻璃瓶连同重物坠入海面下约 25 cm 处,上端用

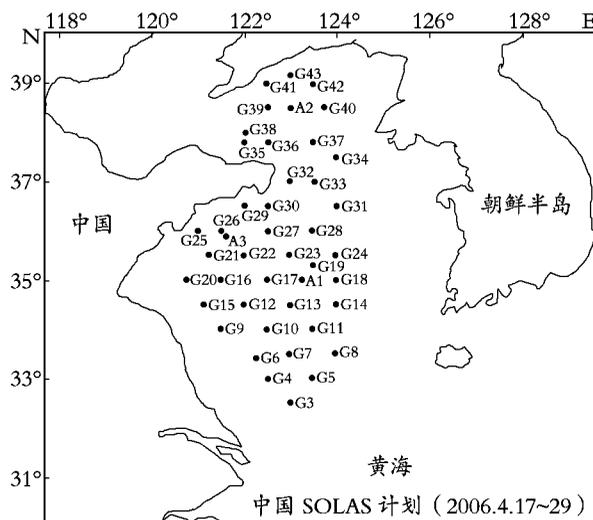


图 2 黄海海域采样站位

Fig. 2 Cruise and stations for sampling in the Yellow Sea in April, 2006

一浮子使其平衡,然后通过聚乙烯线将瓶塞拉开,待

瓶中充满海水样品后盖好瓶塞将其提离海面^[12,14,15];表层样品是用东方红 2 号调查船上 5 L 的直立式有机玻璃采水器在水下 1~5 m 处采集。

1.2 分析和计算方法

DIC 样品采集后用饱和 HgCl_2 固定后密封保存,并尽快测定,密封保存的时间最长不超过 20 d。DIC 的测定采用美国 AS-C2 型溶解无机碳分析仪^[20,21]:先将定量的海水样品酸化,使海水中的 DIC 转化为 CO_2 气体,用高纯度氮气将其吹出,经干燥后送入 Li-Cor6262 非色散红外检测器中进行测定得到 CO_2 峰面积,之后根据由美国 Scripps 海洋研究所生产的国际通用的 CRMs 标准海水标定而绘制出的标准曲线,计算得到 DIC 浓度^[22]。DIC 测定流程图及其标准曲线分别见图 3 和图 4。

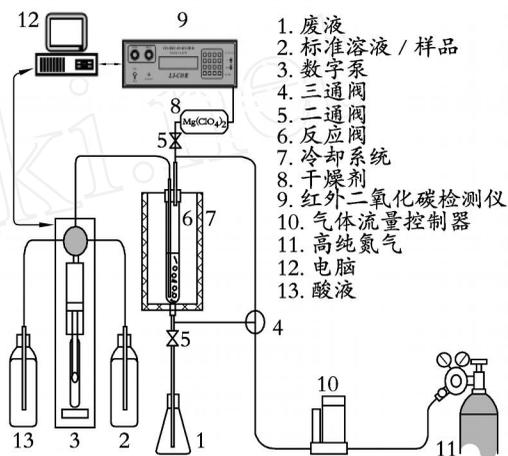


图 3 DIC 测定流程

Fig. 3 The schematics of DIC analyzing system

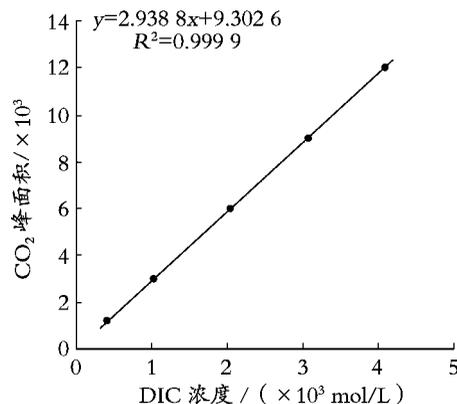


图 4 DIC 标准曲线

Fig. 4 The standard curve of DIC in CRMs

2 结果与讨论

2006 年 4 月份黄海出海调查所得的表面海水各层中 DIC 质量摩尔浓度数值列于表 1。

表 1 黄海海水微表层、次表层和表层中 DIC 质量摩尔浓度(2006 年 4 月)

Tab. 1 Concentration of DIC in SML, SSL and SL in the Yellow Sea in April, 2006

站位 (黄海)	质量摩尔浓度(μmol/ kg)					站位 (黄海)	质量摩尔浓度(μmol/ kg)				
	C _{DIC,SML}	C _{DIC,SSL}	C _{DIC,SL}	C _{DIC,SML-SSL}	C _{DIC,SML-SL}		C _{DIC,SML}	C _{DIC,SSL}	C _{DIC,SL}	C _{DIC,SML-SSL}	C _{DIC,SML-SL}
G25	2 077.4	2 055.3	2 045.6	22.1	31.8	A1-9	2 020.5	2 008.0	1 985.9	12.5	34.6
G29	2 050.9	2 031.2	2 020.4	19.7	30.5	A1-10	2 017.8	1 998.3	1 983.2	19.5	34.6
G30	2 081.1	2 057.4	2 046.4	23.7	34.7	G18	2 016.8	1 996.6	1 982.5	20.2	34.3
G32	2 071.5	2 051.5	2 039.9	20.0	31.6	G14	2 020.7	1 999.3	1 988.7	21.4	32.0
G36	2 060.0	2 031.0	2 018.9	29.0	41.1	G8	2 017.9	1 997.2	1 985.8	20.7	32.1
G35	2 062.3	2 033.3	2 024.5	29.0	37.8	G11	2 001.0	1 979.5	1 965.4	21.5	35.6
G38	2 078.2	2 059.4	2 045.3	18.8	32.9	G13	2 019.4	1 992.5	1 980.0	26.9	39.4
G39	2 067.5	2 046.6	2 039.1	20.9	28.4	G17	2 036.8	2 018.4	2 007.2	18.4	29.6
A2-1	2 062.8	2 042.8	2 033.0	20.0	29.8	G26	2 087.6	2 066.6	2 052.8	21.0	34.8
A2-2 *	1 983.3	1 999.9	2 017.2	- 16.6	- 33.9	G22	2 055.3	2 036.9	2 025.5	18.4	29.8
A2-3	2 057.6	2 037.8	2 024.3	19.8	33.3	G16 **	2 035.7	2 042.2	2 046.8	- 6.5	- 11.1
A2-4	2 048.8	2 026.6	2 016.0	22.2	32.8	G12	2 020.7	2 002.0	1 990.8	18.7	29.9
A2-5	2 053.3	2 033.0	2 021.1	20.3	32.2	G10	2 026.7	2 005.7	1 995.2	21.0	31.5
G41	2 059.9	2 039.3	2 030.1	20.6	29.8	G7	2 064.8	2 042.2	2 032.0	22.6	32.8
G43	2 057.8	2 040.5	2 028.5	17.3	29.3	G5	2 042.2	2 019.3	2 009.8	22.9	32.4
G42	2 085.0	2 063.1	2 051.6	21.9	33.4	G3	2 058.8	2 040.5	2 031.3	18.3	27.5
G40	2 061.0	2 039.4	2 028.9	21.6	32.1	G4	2 032.2	2 014.1	2 004.2	18.1	28.0
G37	2 049.5	2 025.5	2 014.1	24.0	35.4	G6	2 033.4	2 013.2	2 000.5	20.2	32.9
G34	2 042.2	2 019.9	2 010.3	22.3	31.9	G9	2 057.7	2 035.0	2 023.1	22.7	34.6
G33	2 046.5	2 022.6	2 011.1	23.9	35.4	G15	2 053.5	2 034.4	2 025.6	19.1	27.9
G31	2 033.6	2 006.7	1 996.2	26.9	37.4	G20	2 062.0	2 042.2	2 032.2	19.8	29.8
G28	2 036.3	2 014.5	2 002.3	21.8	34.0	G21	2 048.8	2 025.5	2 014.5	23.3	34.3
G27	2 076.2	2 055.4	2 044.7	20.8	31.5	A3-1	2 074.6	2 056.6	2 050.2	18.0	24.4
G23	2 034.4	2 011.0	2 000.9	23.4	33.5	A3-2	2 065.3	2 046.1	2 038.7	19.2	26.6
G24	2 020.0	2 000.4	1 991.2	19.6	28.8	A3-3	2 050.5	2 031.6	2 024.9	18.9	25.6
G19	2 014.2	1 990.2	1 981.2	24.0	33.0	A3-4	2 036.4	2 020.0	2 013.6	16.4	22.8
A1-1	2 020.0	1 999.7	1 985.2	20.3	34.8	A3-5 **	2 011.5	2 021.5	2 022.6	- 10.0	- 11.1
A1-2	2 017.2	1 996.2	1 982.5	21.0	34.7	A3-6 *	2 020.6	2 026.8	2 027.9	- 6.2	- 7.3
A1-3	2 014.6	1 992.5	1 978.3	22.1	36.3	A3-7	2 076.3	2 057.2	2 049.1	19.1	27.2
A1-4	2 010.0	1 989.1	1 974.6	20.9	35.4	A3-8	2 080.1	2 060.2	2 051.6	19.9	28.5
A1-5	2 008.3	1 987.2	1 972.9	21.1	35.4	A3-9	2 077.5	2 054.3	2 044.6	23.2	32.9
A1-6	2 009.0	1 988.5	1 974.2	20.5	34.8	A1-7	2 015.6	1 997.2	1 981.5	18.4	34.1
A1-8	2 016.7	2 006.5	1 983.4	10.2	33.3						

注: SML、SSL 和 SL 分别表示海水微表层、次表层和表层

$$C_{DIC,SML-SSL} = C_{DIC,SML} - C_{DIC,SSL}; \quad C_{DIC,SML-SL} = C_{DIC,SML} - C_{DIC,SL}$$

*表示雨后采样, **表示雨中采样, 由于其反常性, 故在后面讨论平均值及极值时未计入在内

2.1 DIC 在海水微表层、次表层和表层中的水平分布

由表 1 可以看出, 黄海春季 4 月份海水微表层、

次表层和表层中 DIC 的分布规律均为: $C_{DIC,SML} > C_{DIC,SSL} > C_{DIC,SL}$ 。4 月份 DIC 质量摩尔浓度范围在海水微表层中为 1 983.3 ~ 2 087.6 μmol/ kg, 平均值为 2 043.2 μmol/ kg, 在海水次表层中为 1 979.5 ~

2 066.6 $\mu\text{mol}/\text{kg}$, 平均值为 2 024.2 $\mu\text{mol}/\text{kg}$; 在海水表层中为 1 965.4 ~ 2 052.8 $\mu\text{mol}/\text{kg}$, 平均值为 2 013.9 $\mu\text{mol}/\text{kg}$ 。次表层与微表层数值二者差值

C_{DIC} ($C_{\text{DIC}} = C_{\text{DIC,SML}} - C_{\text{DIC,SSL}}$) 质量摩尔浓度范围为 10.2 ~ 29.0 $\mu\text{mol}/\text{kg}$, 平均差值为 20.8 $\mu\text{mol}/\text{kg}$; 表层与微表层数值二者差值 C_{DIC} ($C_{\text{DIC}} = C_{\text{DIC,SML}} - C_{\text{DIC,SL}}$) 质量摩尔浓度范围为 22.8 ~ 41.1 $\mu\text{mol}/\text{kg}$, 平均差值为 32.3 $\mu\text{mol}/\text{kg}$ 。

图 5 是 DIC 在海水微表层、次表层和表层中的水平分布。DIC 的海域水平分布规律是由近岸向外海逐渐降低, 在靠近山东半岛的 G20, G25 站位(图 2)和靠近辽东半岛的 G43 站位附近(图 2)出现了 DIC 的高值区, 这可能是由于山东半岛尤其是青岛近岸以及辽东半岛沿岸工业和生活污水排放量较大, 大量的陆源物质进入海洋最终分解为无机碳; 另外, 近岸的地方养殖区会相对比较密集, 养殖废水的排放也会导致大量的有机质入海后最终分解成无机碳酸盐等物质, 从而导致近岸地区海水中 DIC 浓度的升高^[26~28]; 同时, 由于近岸海水与大洋水间的物质交换能力弱于外海海水与大洋水间的物质交换能力^[27, 28], 也会造成近岸 DIC 浓度高于外海。此外, 从图中可以看出, 在南黄海中央区域的 G11 站位附近有一个低值区, 这可能是由于南黄海该区域水质比较清澈, 生物活动较强, 从而消耗了较多的 CO_2 所致^[28]。靠近长江口的海域, 有一个明显的水舌, 而且, 愈靠近长江口, DIC 浓度愈大。这表明长江冲淡水对南黄海海水中的 DIC 浓度也会有一定的影响^[27]。

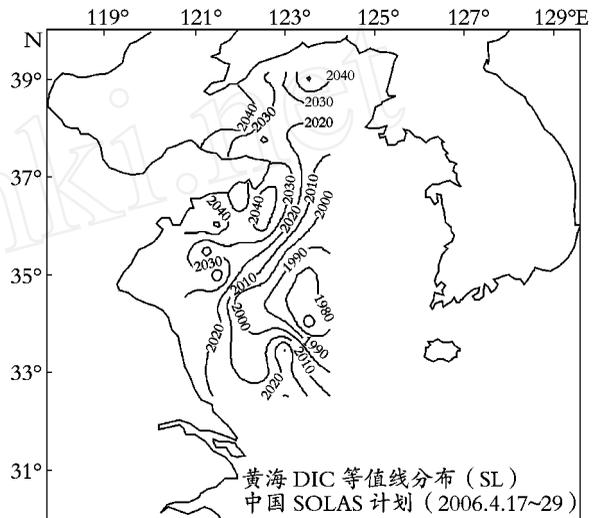
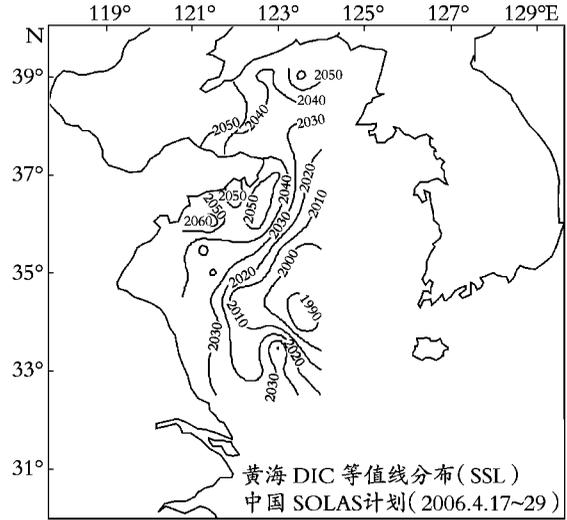
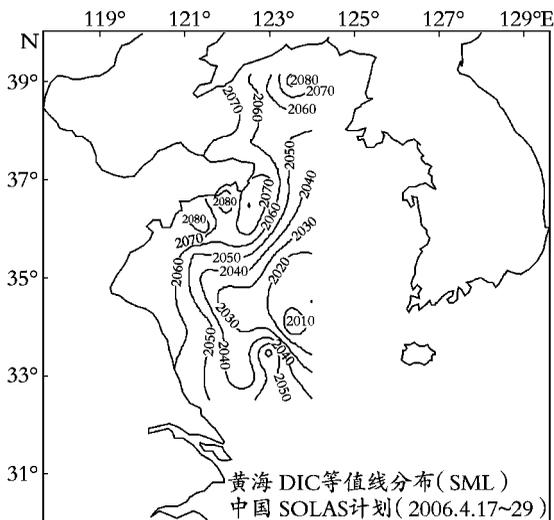


图 5 黄海春季海水 DIC 的等值线分布

Fig. 5 The isograms of DIC in SML, SSL and SL of the Yellow Sea in April, 2006

2.2 DIC 在表层海水中的垂直分布

图 6 为 2006 年 4 月份黄海 DIC 与采样深度的相关性图。图中的“0”表示海平面, 正值表示海平面上空的大气层高度, 负值为海平面以下海水的深度。由图 6 和表 1 可以看出, 微表层中 DIC 的浓度要明显地高于次表层和表层中 DIC 的浓度, 在海水微表层、次表层和表层中具有显著的梯度分布, 即 DIC 在海水微表层中呈富集状态, 其富集倍数 F_E (enrichment factor, $F_E = C_{\text{DIC,SML}} / C_{\text{DIC,SSL}}$) 皆大于 1 (其中雨中采样及雨后采样所得数据与此现象不符合, 其原因是由于雨水的稀释作用, 使得微表层中的 DIC 浓度会有所下降); 而且, 从 SML-SSL-SL 的变化是非线性的。这主要是由于海水微表层具有多层的结构特征模型^[13~15]和海水微表层中 Gibbs 吸附的异常^[14, 15]共同作用所引起的。

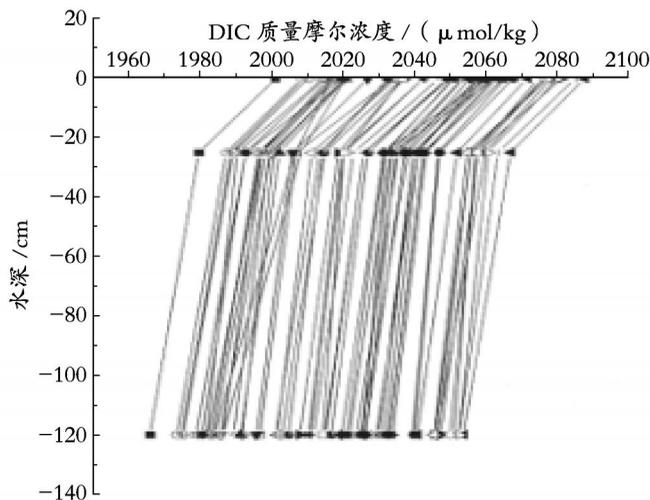


图 6 DIC 与采样深度的相关性图

Fig. 6 The relationship of DIC versus sampling depth in April, 2006

张正斌等^[14, 15, 29]在对中国南沙群岛海区海水微表层研究中得到 NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , SiO_4^{3-} 等无机物在海水微表层中富集的结论, 并由此得出海水微表层中无机物 Gibbs 吸附的异常性,

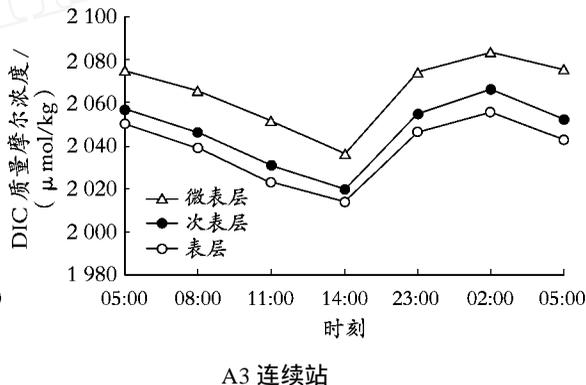
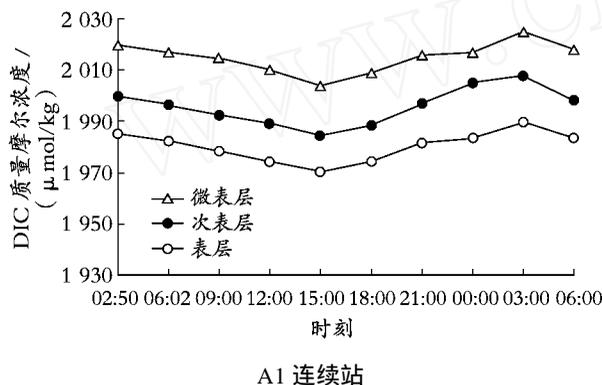


图 7 黄海连续站 DIC 的周日变化

Fig. 7 The diurnal variation of DIC of SML, SSL and SL in the Yellow Sea in April, 2006

DIC 的周日变化会受水温、盐度、pH、生物活动以及海-气界面交换作用等诸多因素的影响;而且由于黄海是陆架海区,水文、生物等因素影响较复杂,同时还会受到陆地径流的影响,所以很难确定其具体的影响因素^[26~30]。但是,作者认为昼、夜生物活动强弱不同是水体中的无机碳呈现如上“单峰”分布规律的一个主要原因^[31, 32]:白天,生物活动较强,从而消耗了较多的无机碳,使得海水中的 DIC 浓度会降低;而到了晚上,生物的活动会变弱,消耗的无机碳也会减少,所以海水中的 DIC 浓度会上升。同时,可以看出, A3 连续站 DIC 的周日变化要比 A1 连续站中 DIC 的周日变化明显,其原因可能是由于 A3 连续站离岸较近,受到陆源物质输入的影响比 A1 更加明显^[31, 33]。

即海水微表层中无机物与有机物一样,不是通常的负吸附,而是正吸附;无机物和有机物在海水微表层与次表层中的浓度差 $C = C_{\text{SML}} - C_{\text{SSL}}$ 都是正值。本研究结果中 DIC 在海水微表层中的富集现象也很好地与该结论相一致。

2.3 DIC 在表面海水中的时间分布

2.3.1 DIC 的周日变化

图 7 是 2006 年黄海春季海水微表层和次表层中 DIC 的周日变化曲线。由图 7 可以看出,黄海春季 A1 和 A3 连续站 DIC 分布趋势相一致,其质量摩尔浓度在海水微表层中明显大于次表层和表层;同时, DIC 在 02:00 ~ 03:00 时间范围内出现最大值,在 14:00 ~ 15:00 范围内出现最小值,呈“单峰”分布。这与 Gong 等^[18] 2005 年 3 月份和 5 月份黄海航次连续站的研究结果相一致。A3 连续站中由于风浪原因有几个点的数据异常,故在图中并未绘出,但其具体数值在表 1 中已经列出。此外,由于 A2 连续站受到风浪影响,未能完成 24 h 的连续采样,故本文不加讨论。

2.3.2 黄海春季 3, 4, 5 月份 DIC 比较

2005 年 3, 5 月份和 2006 年 4 月份黄海表面海水各层中 DIC 的质量摩尔浓度变化比较用图 8 表示。4 月份的 DIC 数据为本航次出海调查所得 DIC 数据, 3, 5 月份所用 DIC 数据为 2005 年黄海出海航次调查所得 DIC 数据^[18]。DIC 数值为每一航次 DIC 的平均值。

关于不同年度间的 DIC 比较, Winn 等^[34] 曾对夏威夷海域, Louanchi 等^[35] 对大西洋进行过类似的研究, 他们的研究结果发现不同年度的 DIC 并没有明显的季节波动, 故此, 文中进行这方面的研究是有一定意义的。由图 8 可以看出, 在黄海春季表面海水的 SML, SSL 和 SL 这三层中, 均为 3 月份 DIC 浓度最高, 4 月份次之, 5 月份最低, 而对应的温度则

是3月份最低,4月份次之,5月份最高。这也可以表明黄海春季海水中DIC浓度是随温度的升高而降低的,即DIC与温度呈负相关性。

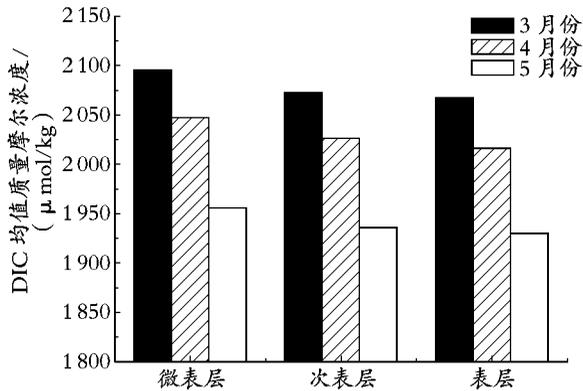


图8 黄海3,4,5月份DIC浓度比较

Fig. 8 Comparison of DIC in the Yellow Sea in March, May, 2005 and April, 2006

2.4 DIC浓度与温度、盐度的相关性

图9为DIC浓度与温度和盐度的相关性图。由

图9可以看出,DIC与二者均呈现出比较明显的负相关性。与温度呈负相关,其主要的原因为随着海水温度的升高,生物活动会逐渐加强^[28],它们的光合作用也会随之消耗大量的无机碳而导致DIC浓度的降低,这与Louanchi等^[35]对大西洋的研究结果一致。而与盐度呈负相关性,作者认为主要是生物活动和黄海暖流的共同影响造成的。生物活动的加强使得DIC浓度降低,而由于冬春季进入黄海海域高盐的黄海暖流的影响^[30],使得黄海表面海水的盐度会有所增加,两者的共同作用,使得DIC与盐度呈现负相关性。

2006年4月份数据与2005年3月和5月出海数据^[18]的比较列于图10。从图10中可以看出,在整个黄海春季,DIC是随温度升高而逐渐降低的,且变化趋势近似为直线型。且由4月份到5月份的平均下降幅度(约100 μmol/kg)要明显高于3月份到4月份的平均下降幅度(约60 μmol/kg),其原因可能是由于前者的平均温差(约5.2)要大于后者的平均温差(约3.8)。

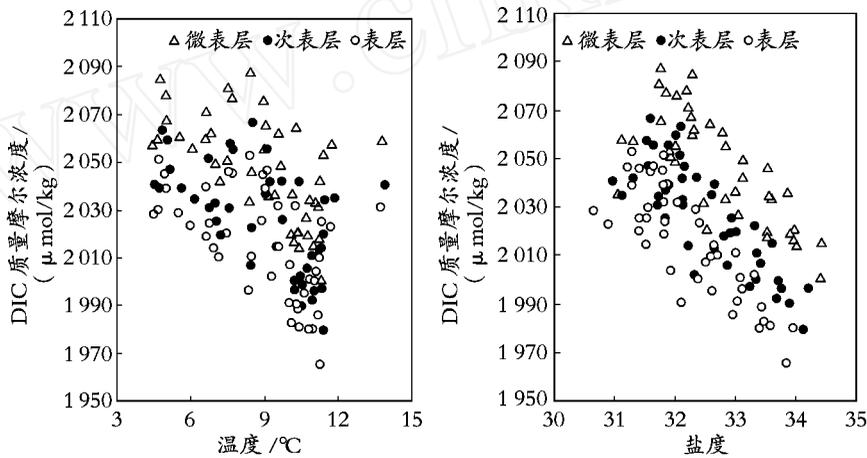


图9 2006年4月份黄海DIC浓度与温度、盐度的相关性

Fig. 9 The relationship of DIC versus Temperature and Salinity of the Yellow Sea in April, 2006

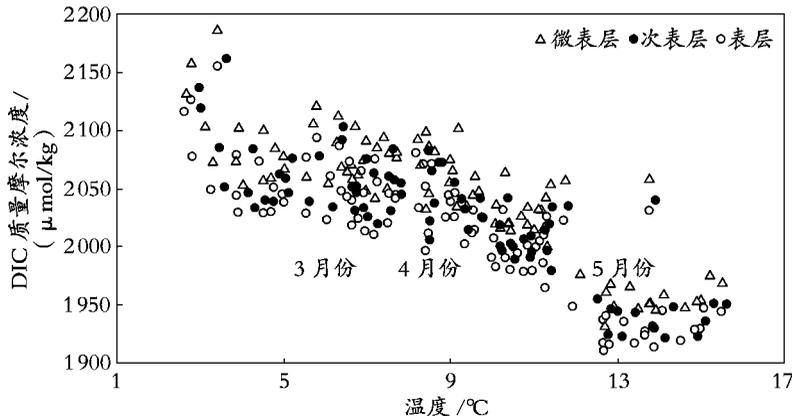


图10 黄海2005年3,5月份和2006年4月份DIC浓度与温度的相关性

Fig. 10 The relationship of DIC versus Temperature in the Yellow Sea in March, May, 2005 and April, 2006

3 结论

通过对 2006 年 4 月份黄海航次实验结果的测定研究,可以得出以下几点结论:(1) DIC 浓度由近岸向外海逐渐降低;(2) DIC 浓度在海水微表层中明显大于次表层和表层,呈富集状态;(3) 由于海水微表层的多层结构特征模型和海水微表层中 Gibbs 吸附的异常共同作用,使 DIC 浓度在海水微表层、次表层和表层中变化趋势呈现非线性;(4) 在连续站 A1 和 A3 的周日变化研究中,DIC 浓度均在 02 00 ~ 03 00 时间范围内出现最大值,而在 14 00 ~ 15 00 范围内出现最小值,呈“单峰”分布,且近岸要比外海变化更加明显;(5) DIC 在 SML,SSL,SL 中的浓度为 3 月份最高,而 5 月份最低,4 月份居中;(6) DIC 与温度和盐度均呈较为明显地负相关性。

参考文献:

- [1] Petit J R, Jouzel J, Raynaud D, *et al.* Climate and atmospheric history of the past 420 000 years from the Vostok ice core Antarctica [J]. **Nature**, 1999, 399: 429-436.
- [2] Tans P P, Fung I Y, Takahashi T. Observational constraints on the global atmospheric CO₂ budget [J]. **Science**, 1990, 247: 1 431-1 438.
- [3] Siegenthaler U, Sarmiento J L. Atmospheric carbon dioxide and the ocean [J]. **Nature**, 1993, 365: 119-125.
- [4] 胡敦欣,杨作升.东海海洋通量关键过程[M].北京:海洋出版社,2001. 204.
- [5] Sabine C L, Feely R A, Cruber N, *et al.* The oceanic sink for anthropogenic CO₂ [J]. **Science**, 2004, 305: 367-371.
- [6] Cai W J, Dai M H. Comment on “Enhanced open ocean storage of CO₂ from shelf sea pumping” [J]. **Science**, 2004, 306: 1 477c.
- [7] Millero F J, Dickson A G, Eiseid G, *et al.* Assessment of the quality of the shipboard measurements of total alkalinity on the WOCE Hydrographic Program Indian Ocean CO₂ survey cruises 1994-1996 [J]. **Marine Chemistry**, 1998, 63: 9-20.
- [8] Millero F J, Lee K, Roche M. Distribution of alkalinity in the surface waters of the major oceans [J]. **Marine Chemistry**, 1998, 60: 111-130.
- [9] Borgne R L, Feely R A, Mackey D J. Carbon fluxes in the equatorial Pacific: a synthesis of the JCOFS programme [J]. **Deep-Sea Research**, 2002, 49: 2 425-2 442.
- [10] 殷建平,王友绍,徐继荣,等.海洋碳循环研究进展 [J]. **生态学报**, 2006, 26(2): 566-575.
- [11] 张正斌,陈镇东,刘莲生,等.海洋化学原理与应用——中国近海的海洋化学[M].北京:海洋出版社,1997. 519.
- [12] Li J, Ding H B, Wu Z J, *et al.* Determination of apparent sampling thickness of sea surface microlayer [J]. **Chin J Oceanol Limnol**, 1998, 16(2): 177-182.
- [13] 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 [J]. **中国科学(B 辑)**, 2003, 33(3): 201-210.
- [14] Zhang Z B, Liu L S, Wu Z J, *et al.* Physicochemical studies of the sea surface microlayer. Thickness of the sea surface microlayer and its experiment determination [J]. **Journal of Colloid & Interface Science**, 1998, 204(2): 294-299.
- [15] Zhang Z B, Liu L S, Liu C Y, *et al.* Studies on the sea surface microlayer. The layer of sudden change of physical and chemical properties [J]. **Journal of Colloid & Interface Science**, 2003, 264: 148-159.
- [16] 张正斌,宫海东,刘莲生,等.海洋碳循环过程中的海水微表层泵 [J]. **中国科学(B 辑)**, 2005, 35(6): 459-465.
- [17] 顾宏堪.渤海黄海东海海洋化学[M].北京:科学出版社,1991. 500.
- [18] Gong H D, Zhang Z B, Zhang C, *et al.* Multilayer distribution of carbon dioxide system in the surface water of the Yellow Sea in spring [J]. **Chin J Oceanol Limnol**, 2007, 25(1): 1-15.
- [19] Bakker D C E, Baar H J W, Jong E. Dissolved carbon dioxide in tropical East Atlantic surface waters [J]. **Phys Chem Earth (B)**, 1999, 24(5): 399-404.
- [20] Cai W J, Wang Y. The chemistry fluxes and sources of carbon dioxide in the estuarine waters of the Satilla and Altamaha Rivers, Georgia [J]. **Limnology and Oceanography**, 1998, 43: 657-668.
- [21] Cai W J, William J W, Wang Y C, *et al.* Intertidal marsh as a source of dissolved inorganic carbon and a sink of nitrate in the Satilla River-estuarine complex in the southeastern [J]. **Limnology and Oceanography**, 2000, 45: 1 743-1 752.
- [22] Kaitin S, Haraldsson C, Anderson L G. A rapid method for determination of total dissolved inorganic carbon in seawater with high accuracy and precision [J]. **Marine Chemistry**, 2005, 96: 53-60.
- [23] Dickson A. An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data [J]. **Deep-Sea Research**, 1981, 28: 609-623.
- [24] 姬泓巍,徐环,辛惠蓁.海水中溶解无机碳 DIC 的分析方法 [J]. **海洋湖沼通报**, 2002, 4: 16-24.
- [25] 宋金明,李学刚,李宁,等.一种海水中溶解无机碳的准确简易测定方法 [J]. **分析化学**, 2004, 32(12): 1 689-1 692.

- [26] 刘辉, 姬泓巍, 辛梅. 胶州湾水体中的二氧化碳体系[J]. 海洋科学, 1998, 6: 44-47.
- [27] 谭燕, 张龙军, 王凡, 等. 夏季东海西部表层海水中的 pCO₂ 及海-气界面通量[J]. 海洋与湖沼, 2004, 35(3): 239-244.
- [28] 王保栋, 王桂云, 刘峰. 南黄海春季海水化学要素的分布特征[J]. 海洋环境科学, 1998, 17(3): 45-50.
- [29] 张正斌. 南沙群岛海域化学过程研究[M]. 北京: 海洋出版社, 1996. 71.
- [30] Beardsley R C. Discharge of the Changjiang (Yangtze River) into the East China Sea[J]. *Continental Shelf Research*, 1985, 4: 57-76.
- [31] Macdonald R W, Wong C S, Erickson P E. The distribution of nutrients in the southeastern Beaufort Sea: Implications for water circulation and primary production[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1987, 92: 2939-2952.
- [32] Gago J, Gilcoto M, Perez F F, *et al.* Short-term variability of CO₂ in seawater and air-sea CO₂ fluxes in a coastal upwelling system [J]. *Marine Chemistry*, 2003, 80: 247-264.
- [33] 沈志良, 刘明星. 胶州湾海水中二氧化碳的研究[J]. 海洋学报, 1997, 19(2): 115-120.
- [34] Winn C D, Li Y H, Mackenzie F T, *et al.* Rising surface ocean dissolved inorganic carbon at Hawaii Ocean Time-Series site[J]. *Marine Chemistry*, 1998, 60: 33-47.
- [35] Louanchi F, Ruiz-Pino D P, Jeandel C, *et al.* Dissolved inorganic carbon, alkalinity, nutrient and oxygen seasonal and interannual variations at the Atlantic Ocean JGOFS-KERFIX site[J]. *Deep-Sea Research I*, 2001, 48: 1581-1603.

Multilayer-distribution of dissolved inorganic carbon (DIC) in surface sea water of the Yellow Sea in spring

ZHANG Zheng-bin¹, ZHANG Chuang¹, LIU Lian-sheng¹, GONG Hai-dong^{1,2}, HUANG Hua-wei¹, LIU Chun-ying¹

(1. Institute of Marine Chemistry, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. Yantai Municipal Oceanic and Fishery Affairs Bureau, Yantai 264000, China)

Received: Feb. , 1, 2007

Key words: the Yellow Sea; sea-surface microlayer (SML); dissolved inorganic carbon (DIC); enrichment; diurnal variation

Abstract: The dissolved inorganic carbon (DIC) including HCO₃⁻, CO₃²⁻ and CO₂^{*} in the seawater surface microlayer (SML), subsurface layer (SSL) and surface layer (SL) of the Yellow Sea is studied systematically in April, 2006. Meanwhile, it is compared with the results of March and May, 2005. The results are as follows: Compared with SSL and SL, in SML the concentration of DIC showed the enrichment phenomenon. The concentration of DIC become higher from ocean to coast. There was a clear non-linearity of DIC in SML, SSL and SL, mainly because of the cooperation of multilayer character of SML and the abnormal of Gibbs absorption law. It is shown that there was a "single-peak" phenomenon of DIC diurnal variation in consecutive stations, of which the maximum appeared at about 02 00~03 00 and the minimum appeared at about 14 00~15 00. The concentration of DIC in SML, SSL and SL becomes lower from March to May. DIC versus temperature/ salinity showed a positive relation in the study.

(本文编辑:张培新)