

王俊洋, 王斌, 李德望, 等. 海气交换与呼吸作用调控下杭州湾碳酸盐体系的特征[J]. 海洋学报, 2021, 43(9): 21–32, doi:10.12284/hyxb2021124

Wang Junyang, Wang Bin, Li Dewang, et al. Characteristics of carbonate system in the Hangzhou Bay: Under the regulation of air-sea exchange and respiration[J]. Haiyang Xuebao, 2021, 43(9): 21–32, doi:10.12284/hyxb2021124

海气交换与呼吸作用调控下杭州湾碳酸盐体系的特征

王俊洋^{1,2}, 王斌^{1,2}, 李德望^{1,2}, 徐忠胜^{1,2,4}, 苗燕熠^{1,2,5}, 杨志^{1,2},
金海燕^{1,2,3}, 陈建芳^{1,2,3*}

(1. 自然资源部第二海洋研究所, 浙江 杭州 310012; 2. 自然资源部海洋生态系统动力学重点实验室, 浙江 杭州 310012;
3. 自然资源部第二海洋研究所 卫星海洋环境动力学国家重点实验室, 浙江 杭州 310012; 4. 浙江大学 海洋学院, 浙江 舟山 316021; 5. 上海交通大学 海洋学院, 上海 200030)

摘要: 杭州湾作为典型的高浑浊度海湾, 对其水体碳酸盐体系分布特征的研究相对较少。本文基于两个夏季航次(2018年和2019年)获取的调查资料, 阐述夏季杭州湾水体中碳酸盐体系参数的空间分布特征, 并进一步分析影响溶解无机碳偏离保守混合作用过程的主要过程及相对贡献。数据结果表明, 杭州湾内表层溶解无机碳浓度与总碱度的变化范围分别为 1 553~1 964 $\mu\text{mol}/\text{kg}$ 和 1 577~2 101 $\mu\text{mol}/\text{kg}$, 略低于长江口(1 407~2 110 $\mu\text{mol}/\text{kg}$ 和 1 752~2 274 $\mu\text{mol}/\text{kg}$), 溶解无机碳浓度和总碱度的空间分布受控于淡水与外海水混合的影响, 在潮汐作用下, 总体呈现出湾内低, 向湾外逐渐升高的趋势。影响表层溶解无机碳非保守混合分布的主要过程中, 海-气交换降低溶解无机碳浓度, 呼吸作用增加溶解无机碳浓度, 两个过程对溶解无机碳浓度变化量的贡献分别为 $(-42.3\pm 11.7)\%$ 与 $(34.2\pm 14.3)\%$, 净效应呈现为相对平衡的状态。通过计算获得表层海水 $p\text{CO}_2$ 的平均值为 799 μatm (675~932 μatm), 海湾总体表现为大气 CO_2 的源。此外, 湾内海水碳酸盐缓冲因子的范围为 12.8~23.8, 对 CO_2 的缓冲能力弱于邻近东海海水(缓冲因子平均值约为 11.9), 指示其与外部水体的交换可能会降低附近海域的酸化缓冲能力。相对其他河口/海湾而言, 杭州湾内高浊度与强潮汐的特点使其湾内水体的碳酸盐体系分布特征具有区域特殊性。

关键词: 碳酸盐体系; 溶解无机碳; 分布特征; 杭州湾

中图分类号: P734.2⁺5

文献标志码: A

文章编号: 0253-4193(2021)09-0021-12

1 引言

陆架边缘海仅占全球海洋面积的 7.5%, 却是海洋碳循环中的重要角色^[1-3]。当前全球陆架边缘海的碳循环研究取得了一定进展, 有研究估算了不同纬度边缘海的二氧化碳通量, 并指明其是全球海洋碳通量的关键组成部分^[4-5]。陆架边缘海碳循环研究离不开对

碳酸盐体系的讨论, 碳酸盐在近岸生态系统的物质迁移与转化中发挥着重要作用, 然而全球边缘海具有区域差异性, 加上碳酸盐体系影响因素的不确定性, 使得不同边缘海的碳酸盐体系难以被定量解析^[2-3]。

碳酸盐体系参数包含了溶解无机碳(Dissolved Inorganic Carbon, DIC)、总碱度(Total Alkalinity, TA)、海水二氧化碳分压($p\text{CO}_2$)等, 它们的时空分布及变化

收稿日期: 2021-01-29; 修订日期: 2021-04-21。

基金项目: 中央研究院基本业务费专项资金项目(LORCE计划); 国家自然科学基金(U1709201, 41706120, 41806095); 浙江省自然科学基金(LQ17D060006); “全球变化与海气相互作用”专项(II期)——长江口缺氧酸化预警监测项目。

作者简介: 王俊洋(1995—), 男, 浙江省桐乡市人, 研究方向为河口碳酸盐体系。E-mail: jyocean@qq.com

* 通信作者: 陈建芳, 男, 研究员, 主要从事海洋生物地球化学研究。E-mail: jfchen@sio.org.cn

情况指征了区域碳循环过程。其中,TA 由于性质保守而成为水团混合等研究中的常用指标,而 DIC 受浮游植物吸收利用、海-气交换等过程影响而呈现出非保守的状态^[6-7],例如在密西西比河口的中盐度区域(盐度 18~32),由于初级生产吸收 CO₂,使 DIC 浓度从 2 400~2 600 μmol/kg 下降到了 1 850 μmol/kg^[6,8]。不同河口与海湾的碳酸盐体系特征存在显著差异,如由于明显的细菌耗氧代谢,夏季斯海尔德河口水体 pCO₂ 的最高值达到了 15 500 μatm(1 atm=101 325 Pa),约是大气二氧化碳分压的 40 倍^[9];黄河的流域特性与极高的蒸发水平导致其成为世界主要大河中 DIC 浓度最高的河流之一,年平均 HCO₃⁻ 浓度约为 2 591 μmol/kg^[10],入海口的低盐度区域内存在由初级生产与碳酸钙沉淀共同作用导致的 DIC 去除现象^[11];在法国的卢瓦尔河口和美国的切萨皮克湾,富营养化状态导致河口的碳酸盐体系受到较强生物活动的影响^[12-13];佛罗里达湾的碳酸盐体系则受周围沼泽、红树林、湾内大型藻类等特殊生态系统的影响而表现出季节变化^[14]。不同河口和海湾的碳酸盐体系时空差异巨大,对典型河口海湾进行比较研究是解析河口碳酸盐体系的重要途径。

杭州湾是典型的强潮、高浊度海湾,全年受较强的半日潮影响,年平均潮差为 3~4 m,大潮时可达 8 m^[15],水动力作用十分剧烈,湾内水体呈现高度浑浊,平均悬浮颗粒物的质量高达 1.56 kg/m³^[16-17]。在长江和钱塘江淡水输入的影响下,杭州湾全年盐度均低于 30,且营养盐储量较高^[18],但光限制与人类活动干扰导致浮游植物的生物量总体较低^[19-20]。杭州湾与长江口直接相邻,水团交换和潮流混合等水动力过程产生的物质交换对长江口乃至邻近东海的生态系统造成影响,例如有研究指出,杭州湾内大量营养物质的外运是杭州湾附近陆架海域频繁发生有害藻华的原因^[20]。这些特征也导致杭州湾内的碳酸盐体系控制过程相对较为复杂,相对于长江口碳酸盐体系较为丰富的研究成果^[21-25],当前对杭州湾的碳酸盐体系的研究还较少。有研究指出,杭州湾海域属于大气 CO₂ 的源区^[26-27],也有一些研究探讨了不同时间尺度下杭州湾与邻近海区的海表 pCO₂ 的影响机制^[28-30],但海湾内 DIC 与 TA 等碳酸盐体系参数的具体特征以及其主要影响因素尚不十分清楚^[31-32]。

本文展示了 2018-2019 年夏季杭州湾 DIC、TA 与海表 pCO₂ 的分布特征,以 2019 年的观测结果为主,分析了杭州湾夏季 DIC 空间分布的主要影响过程,并结合其他生化水文参数半定量估算了这些过程的贡献;基于缓冲因子的分布特征,讨论了湾内碳酸

盐缓冲体系的特征及其对邻近长江口海域的潜在影响。最后,通过与北半球部分河口海湾碳酸盐体系特征的比较,突出了杭州湾的典型区域特点。

2 数据与讨论

2.1 研究方法

2.1.1 研究区域与站位分布

杭州湾位于东海内陆架,毗邻长江口,是标准的喇叭口海湾,平均水深在 10 m 上下,湾口附近水深增加,最深处在舟山群岛附近,可达 35 m 以上。

在 2018 年与 2019 年的 8 月中下旬对杭州湾进行了大面航次观测,航次的采样站位如图 1 所示,其中,2018 年采样站位数量为 11 个,覆盖了杭州湾中部的大部分区域;2019 年调整了站位的分布情况,采样站位增加为 15 个,调查区域扩大至舟山群岛附近,最外部站位位于舟山市岱山岛南部附近(30.3°N, 122.4°E)。两个航次的水文参数如表 1 所示,2018 年航次的采样时间处于大潮期间,2019 年航次采样时间处于小潮期间,但盐度数据较为接近,均呈现出自湾内向湾外梯度递增(图 2)。

2.1.2 采样与参数测定

调查航次在采样站位设立表、底两层,水样由 Niskin 采水瓶采集,同时下放 Seabird-917 CTD 剖面仪来获得温度、盐度、水深等水文参数。化学参数主要采集了溶解氧(Dissolved Oxygen, DO)浓度、DIC 浓度、TA。其中 DO 样品由溶解氧瓶采集,依次加入氯化锰(MnCl₂)与碱性碘化钾(KI-OH)并充分摇晃确保 DO 被完全固定。DIC 与 TA 样品采集至 250 mL 的高硼硅玻璃瓶中,将水样快速、无气泡地采集后,加入 200 μL 的饱和 HgCl₂ 固定^[33],于常温下密封保存并带回实验室分析。

DO 样品避光静置 1 h,在船上通过自动电位滴定仪进行碘量滴定法来测定。其中试剂准备与具体采样、测定步骤均严格遵守《海洋调查规范(GB/T—2007)》^[34]的要求,结果精确度为±1 μmol/L。

DIC 与 TA 样品在实验室中分别以 Apollo SciTech 公司的 AS-C3 无机碳分析仪和 AS-ALK2 碱度滴定仪测定,其原理分别为非色散红外检测和敞口式 Gran 滴定,DIC、TA 的测定过程均使用标准海水进行标定和校正,测定结果的理论精确度为±0.1%^[35]。由于样品泥沙含量较高,静置后测定来避免悬浮颗粒物对测定结果的影响。

2.1.3 数据处理与计算

(1) 基于海水的无机碳体系参数在平衡状态时可

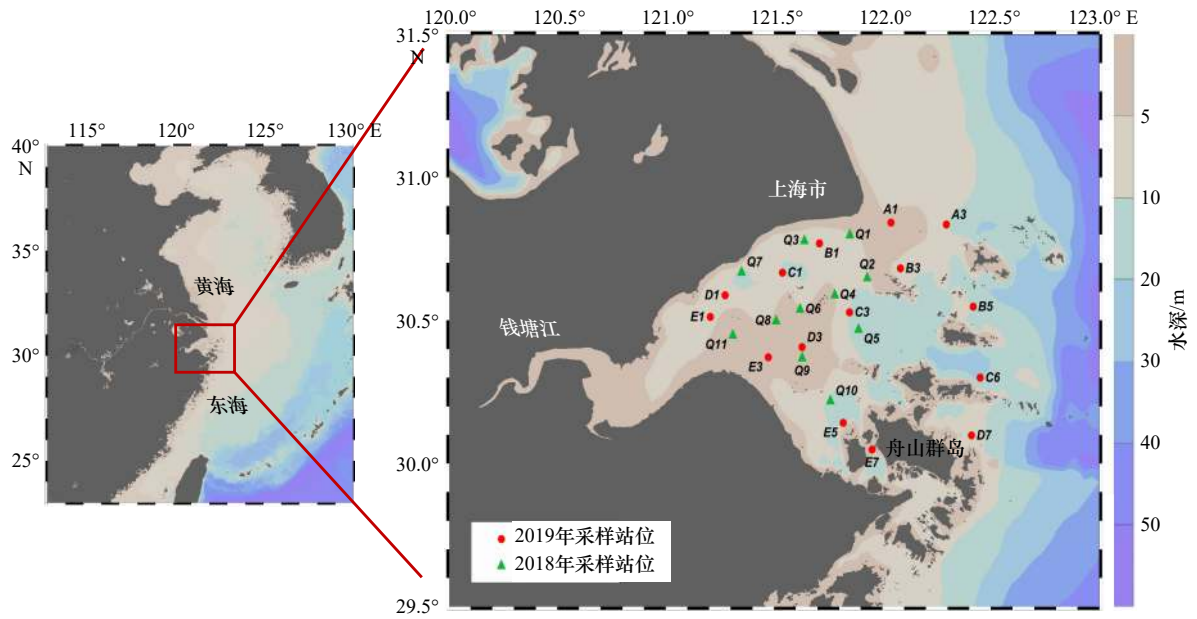


图1 研究区域与观测站位

Fig. 1 Study area and location of sampling station

表1 航次信息与水文参数

Table 1 Cruise information and hydrological parameters

| 航次名称 | 采样时间(阳历) | 温度/°C | 盐度 | 深度/m | 潮汐 |
|---------|-----------------------|------------|------------|-----------|----|
| 2018年航次 | 2018年8月12日、2018年8月15日 | 29.87±0.52 | 16.02±4.89 | 8.2±2.1 | 大潮 |
| 2019年航次 | 2019年8月25-29日 | 28.45±1.58 | 17.34±7.85 | 15.7±12.5 | 小潮 |

注: 温度、盐度和深度数据为各个航次调查站位的平均值±相对偏差, 潮汐以农历推算。

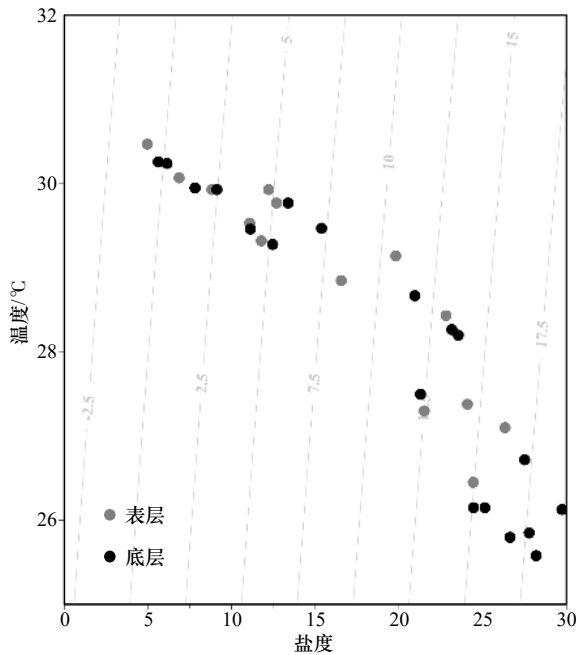


图2 2019年夏季杭州湾温度与盐度关系

Fig. 2 The correlation among temperature and salinity of the Hangzhou Bay in summer 2019

浅灰色虚线为等密度线

The light gray dotted line represents the isopycnal line

相互计算, 本文所用的海表 $p\text{CO}_2$ 、文石饱和常数 Ω_{arag} 和缓冲因子 (Revelle Factor, RF, 指示海水吸收大气 CO_2 的能力) 是根据海水的温度、盐度、DIC 与 TA 的测定值, 在 CO2SYS.XLS (Version 2.3) 软件中计算得到的结果。由于样品的盐度梯度变化较大, 因此, 计算时选择了 Millero 等^[36] 在 2006 年提出的碳酸解离常数 (K_1 和 K_2), 其盐度适用范围为 0~50, 温度适用范围为 0~50°C; KSO_4 解离常数选择 Dickson^[37] 在 1990 年计算的结果; 磷酸盐和硅酸盐值在计算时以 0 代替; pH 数据使用 NBS 自由离子标度。文中溶解氧饱和度以现场实际测定的溶解氧浓度和溶解氧的理论饱和浓度相除计算, 后者由海水的温度、盐度、压力计算得到^[38]。

(2) 本文以 ΔDIC 与 ΔTA 分别表示 DIC、TA 的测定值与海湾二端元混合作用时 DIC、TA 随盐度线性回归的理论值的差值(单位: $\mu\text{mol}/\text{kg}$), 具体计算方式为

$$\Delta\text{DIC} = \text{DIC}_{\text{measured}} - \text{DIC}_{\text{theoretical}}, \quad (1)$$

$$\Delta\text{TA} = \text{TA}_{\text{measured}} - \text{TA}_{\text{theoretical}}, \quad (2)$$

式中, 正值表示有过程输入了额外的 DIC 与 TA, 负值表示有过程消耗了 DIC 与 TA。 ΔDIC 的组成包括

CaCO₃ 沉淀溶解、生物过程与海-气交换的影响, 分别表示为 $\Delta\text{DIC}_{\text{mix}}$ 、 $\Delta\text{DIC}_{\text{Bio}}$ 和 $\Delta\text{DIC}_{\text{gas}}$, ΔTA 主要由 CaCO₃ 的沉淀溶解过程决定(详见 2.3.1 节)。参考模型计算方法^[11], 假定不同过程对 DIC 变化的贡献互不干扰, 则 ΔDIC 浓度的计算公式为

$$\Delta\text{DIC} = \Delta\text{DIC}_{\text{mix}} + \Delta\text{DIC}_{\text{Bio}} + \Delta\text{DIC}_{\text{gas}}, \quad (3)$$

式中, $\Delta\text{DIC}_{\text{mix}}$ 浓度可由 ΔTA 计算, CaCO₃ 沉淀溶解过程对 DIC 浓度与 TA 的影响恒定为 1 : 2, $\Delta\text{DIC}_{\text{mix}}$ 浓度的计算公式为

$$\Delta\text{DIC}_{\text{mix}} \approx \frac{1}{2}\Delta\text{TA}_{\text{mix}} \approx \frac{1}{2}\Delta\text{TA}, \quad (4)$$

式中, $\Delta\text{DIC}_{\text{gas}}$ 可由海-气 CO₂ 通量(单位: mmol/(m²·h))、海水滞留时间(t)、海水密度(ρ)与混合层深度(M)来估算, 具体可表示为

$$\Delta\text{DIC}_{\text{gas}} = \frac{F_{\text{CO}_2} \times t}{\rho \times M}, \quad (5)$$

公式(5)中的 F_{CO_2} 可由下式计算:

$$F_{\text{CO}_2} = \Delta p_{\text{CO}_2(\text{sea-gas})} \times s \times k, \quad (6)$$

式中, $\Delta p_{\text{CO}_2(\text{sea-gas})}$ 表示海表与大气二氧化碳分压之差(大气二氧化碳分压取月平均值); s 表示二氧化碳的溶解度; k 表示气体传输速率(单位: cm/h), 可由下式计算^[39]得到:

$$k = 0.251 \times U^2 \times \left(\frac{Sc}{660}\right)^{-0.5}, \quad (7)$$

式中, U 表示海表上方 10 m 处的平均风速(单位: m/s); Sc 为海水的施密特数(在 20℃ 时为 660)。由于生物过程对 DIC 的影响难以直接衡量, 故 $\Delta\text{DIC}_{\text{Bio}}$ 由总量与上述两个过程相减得到:

$$\Delta\text{DIC}_{\text{Bio}} \approx \Delta\text{DIC} - \Delta\text{DIC}_{\text{mix}} - \Delta\text{DIC}_{\text{gas}}. \quad (8)$$

2.2 主要结果

2.2.1 杭州湾碳酸盐体系参数的平面分布特征

杭州湾的碳酸盐体系参数存在显著的空间变化(表 2), 2018 年和 2019 年夏季表层海水的 DIC 浓度与 TA 的平面分布情况如图 3 所示。其中, 表层海水的 TA 呈现从湾内向湾外梯度递增的趋势, 在湾内区域出现极小值, 在湾口附近出现极大值。2018 年全部调查站位的表层海水 TA 的变化范围是 1 822~

2 100 $\mu\text{mol}/\text{kg}$; 2019 年调查区域的范围相对更大, TA 的变化范围为 1 577~2 101 $\mu\text{mol}/\text{kg}$ 。两年表层海水 DIC 浓度的分布情况与 TA 相似, 但变化幅度小于 TA, 2018 年表层海水 DIC 浓度变化范围为 1 789~2 015 $\mu\text{mol}/\text{kg}$, 2019 年为 1 553~1 964 $\mu\text{mol}/\text{kg}$ 。另外, 杭州湾夏季碳酸盐体系参数的平均值在两个年份存在差异, 这可能是两个年份河流流量与采样站位的分布存在差异导致的。

杭州湾内的碳酸盐在杭州湾北部, 毗邻上海市沿岸的站位存在区域性高值。2018 年、2019 年均在该区域观测到相对较高的 DIC 浓度与 TA。2018 年为 Q1 和 Q3 站位, 这两个站位的平均盐度为 12.8, 平均 DIC 浓度为 2 014 $\mu\text{mol}/\text{kg}$, 平均 TA 为 2 038 $\mu\text{mol}/\text{kg}$, DIC 浓度与 TA 高出相似盐度下的其他站位约 130 $\mu\text{mol}/\text{kg}$ 。2019 年为 A1 和 B1 站位, 平均盐度为 11.1, DIC 浓度为 1 893 $\mu\text{mol}/\text{kg}$, TA 为 1 939 $\mu\text{mol}/\text{kg}$, DIC 浓度与 TA 分别高出相似盐度下其他站位约 163 $\mu\text{mol}/\text{kg}$ 与 143 $\mu\text{mol}/\text{kg}$ 。在杭州湾较早的碳酸盐体系数据中也出现了这一现象^[31-32], 且 DIC 浓度与 TA 相较更大, 可能与外源输入有关, 但其具体原因仍需进一步确定。

2018 年、2019 年杭州湾内表层海水 $p\text{CO}_2$ 的变化幅度较大(图 4), 表现出随盐度增加而降低的空间特征。2019 年所有站位的海表 $p\text{CO}_2$ 为 675~932 μatm , 平均值达到 799 μatm , 2018 年相对更高, 整个调查区域的海表 $p\text{CO}_2$ 均高于大气。杭州湾内表层海水 $p\text{CO}_2$ 的分布特征与先前的研究结果相似^[26], $p\text{CO}_2$ 的最大值与盐度最小值出现的站位并不完全吻合, 如 2019 年海湾口偏北部也出现了 $p\text{CO}_2$ 的高值区。

2.2.2 杭州湾碳酸盐体系参数与盐度的关系

杭州湾内的 DIC 浓度、TA 与盐度存在较显著的相关性(图 5)。其中, 2019 年调查航次的结果显示, 所有站位的盐度范围为 4.98~29.74, 在排除北部异常高值站位的数据点后, DIC 浓度、TA 与盐度的线性回归方程分别为

$$\text{DIC}_{2019} (\mu\text{mol}/\text{kg}) = 17.044 \times \text{盐度} + 1 524.0 \quad (R^2 = 0.95, n = 30, p < 0.01), \quad (9)$$

表 2 两个航次表层 DIC 浓度、TA、 $p\text{CO}_2$ 的变化范围

Table 2 The variation range of DIC concentration, TA and $p\text{CO}_2$ in surface layer of two field cruises

| 航次年月 | DIC 浓度/ $(\mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$ | TA/ $(\mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$ | $p\text{CO}_2/\mu\text{atm}$ |
|---------|--|--|------------------------------|
| 2018年8月 | 1 789~2 015 (1 921) | 1 822~2 100 (1 982) | 778~1 271 (1 085) |
| 2019年8月 | 1 553~1 964 (1 805) | 1 577~2 101 (1 886) | 675~932 (799) |

注: DIC 浓度、TA 为实测值, $p\text{CO}_2$ 为计算值, 括号内为平均值。

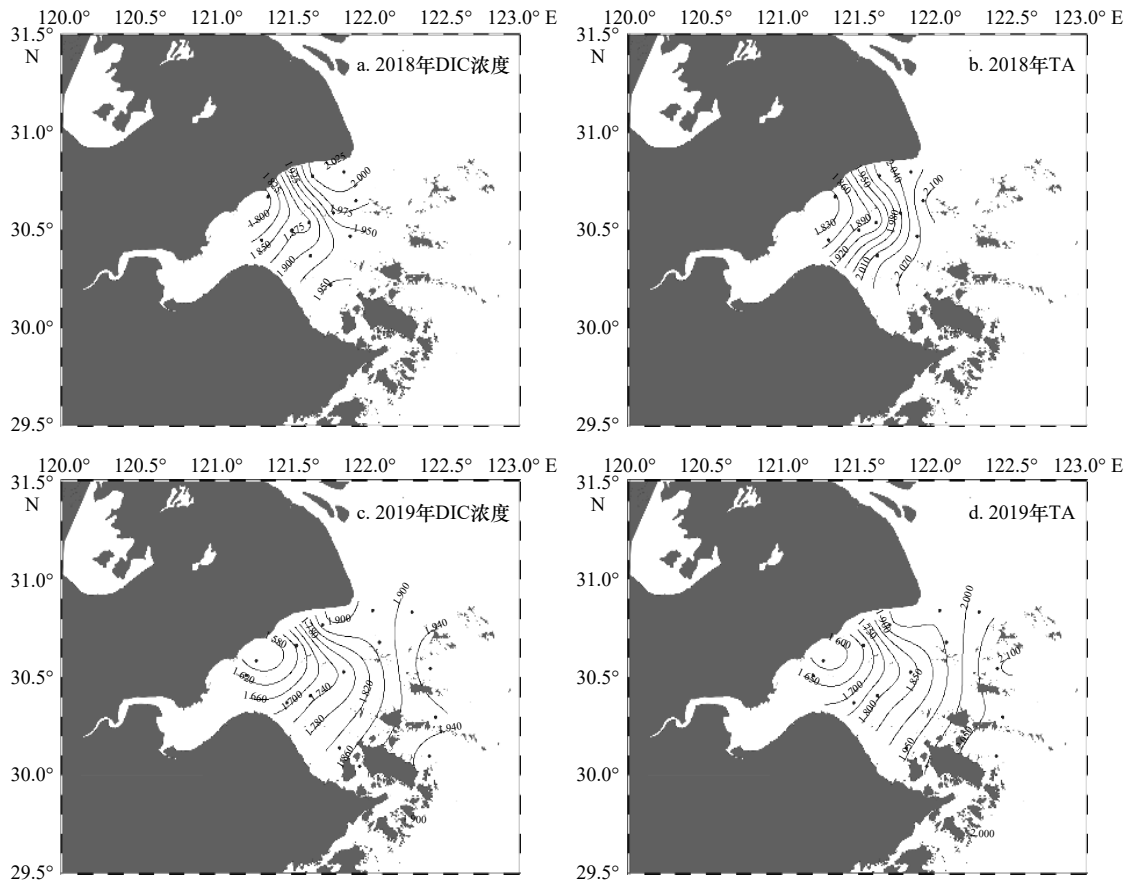


图3 2018年与2019年杭州湾夏季表层DIC浓度、TA的平面分布(单位: $\mu\text{mol}/\text{kg}$)

Fig. 3 Distribution of DIC concentration and TA in the surface layer of the Hangzhou Bay in summer 2018 and 2019 (unit: $\mu\text{mol}/\text{kg}$)

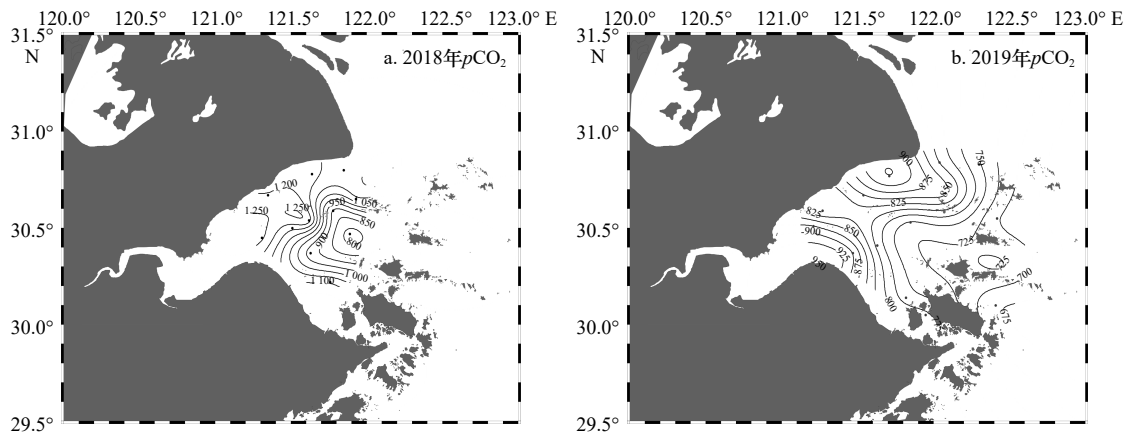


图4 2018年与2019年杭州湾夏季表层 $p\text{CO}_2$ 的平面分布(单位: μatm)

Fig. 4 Distribution of $p\text{CO}_2$ in the surface layer of the Hangzhou Bay in summer 2018 and 2019 (unit: μatm)

$$\text{TA}_{2019} (\mu\text{mol}/\text{kg}) = 22.495 \times \text{盐度} + 1516.4$$

$$(R^2 = 0.97, n = 30, p < 0.01).$$
(10)

2019年杭州湾内的DIC浓度与TA相互之间还符合方程:

$$\text{DIC}_{2019} (\mu\text{mol}/\text{kg}) = 0.766\text{TA}_{2019} + 363.1$$

$$(R^2 = 0.98, n = 34, p < 0.03).$$
(11)

TA与盐度的方程表明, 2019年杭州湾内TA和

盐度之间保持显著的正相关, 这符合碱度参数较为保守的特性。2018年的TA与盐度的相关性相比2019年稍弱, 方程的相关系数为0.55 ($n=26, p<0.01$), 但整体趋势仍符合碱度随盐度增大而增加的特性。DIC浓度的结果与TA较为相似, 整体上与盐度保持较正相关, 但相比TA, DIC浓度的偏离量较大。2018年在TA相对较低的站点(TA小于 $1920 \mu\text{mol}/\text{kg}$), DIC

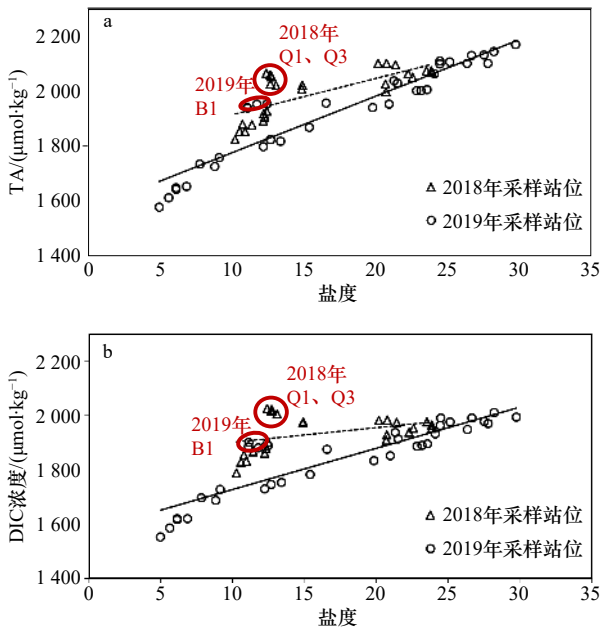


图 5 TA、DIC 浓度与盐度之间的相互关系

Fig. 5 The correlation among TA, DIC concentration and salinity

虚线与直线分别表示 2018 年、2019 年的趋势线；红圈内展示的是北部沿岸高值站位

The dotted line and the straight line represent the trend lines of 2018 and 2019, respectively; the high-value stations along the northern coast are shown in the red circle

浓度与 TA 呈良好的线性关系，而 2019 年的 DIC 浓度与 TA 在整个 TA 变化范围内都具有显著的相关性，这表明，杭州湾内的 DIC 浓度与 TA 在混合过程中都表现为梯度增大，DIC 浓度相对 TA 未产生明显的偏离现象。此外，2018 年、2019 年杭州湾内表层 DO 浓度在盐度梯度内的范围分别为 189~220 $\mu\text{mol}/\text{kg}$ 和 155~223 $\mu\text{mol}/\text{kg}$ ，对应的氧饱和度分别为 86%~102% 和 73%~98%（溶解氧低值来自于调查区域外侧舟山群岛附近的深水层位），2019 年杭州湾表层浊度范围为 9.6~248.8 NTU，平均值为 60.3 NTU。杭州湾内浊度较高，叶绿素含量较低，DO 处于不饱和至近饱和状态，且 DIC 未见明显消耗，这共同说明杭州湾内不存在明显的生物光合作用。

2.3 讨论

2.3.1 影响杭州湾 DIC 分布的主要过程

钱塘江与长江输入的淡水与外海水的混合是影响杭州湾碳酸盐体系参数分布的主要原因。夏季大部分长江羽流在冲出长江口后向东北偏转^[40]，进入杭州湾的比例有所降低，钱塘江的年均水量仅为长江的 4%，但其径流在夏季达到峰值且全部输入杭州湾^[41]，同时，湾内正规半日潮带来的强烈水体混合，共同引起了杭州湾夏季 DIC 浓度与 TA 主要呈现出西低东

高、湾内低湾外高的分布趋势。

总体分布上，杭州湾的 DIC 浓度与盐度呈现出相对保守的状态，但也存在较多偏离保守混合曲线的站位（其中部分站位的 ΔDIC 浓度可超过 50 $\mu\text{mol}/\text{kg}$ ），这表明，湾内 DIC 浓度的分布也受到物理混合外的某些生物地球化学过程的调控。造成河口混合区域 DIC 浓度变化的过程主要包括生物活动、 CaCO_3 的沉淀与溶解、海-气交换作用和硝化与反硝化作用等^[42]。2019 年杭州湾内 ΔTA 的最大值达到了 69 $\mu\text{mol}/\text{kg}$ ，TA 的变化主要是来自于碳酸钙的沉淀与溶解过程，计算得到 2019 年调查区域 Ω_{arrg} 的变化范围为 0.74~2.19，这说明碳酸钙沉淀溶解过程对杭州湾内的碳酸盐体系存在影响。判定生物过程对水柱中 DIC 的影响时常用到 ΔDIC 浓度与 ΔTA 的比值这一方法^[42-43]，当海水的 DIC 只受到 CaCO_3 的沉淀溶解平衡的影响时， ΔDIC 浓度与 ΔTA 比例将恒定为 1 : 2。由于生物过程会导致 DIC 的大幅度变化，对 TA 的影响却很小^[44]，因此，当混合区域的 DIC 还受到生物活动影响时，此比例将会大于 1 : 2。2019 年调查区域 ΔDIC 浓度 : ΔTA 大于 0.9（图 6），说明生物活动对杭州湾内也存在 DIC 影响。异养活动是导致河口较高 $p\text{CO}_2$ 的主要原因^[45]，杭州湾是典型的异养海湾，湾内海表 $p\text{CO}_2$ 的平均值达到 799 μatm ，远大于大气中的 $p\text{CO}_2$ ，2019 年的海气通量可达 11.7 $\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ，因此海-气交换同样影响了湾内的 DIC。硝化与反硝化作用改变水柱中碳酸盐的情况多发生在高污染的缺氧河口或有大量自养细菌活动的河口^[46]，2018 年和 2019 年杭州湾的平均溶解氧饱和度分别为 96% 和 83%，呈现为近饱和，生物自养活动不明显，可以忽略硝化与反硝化作用。

综上所述，影响杭州湾内 DIC 浓度与分布的可能

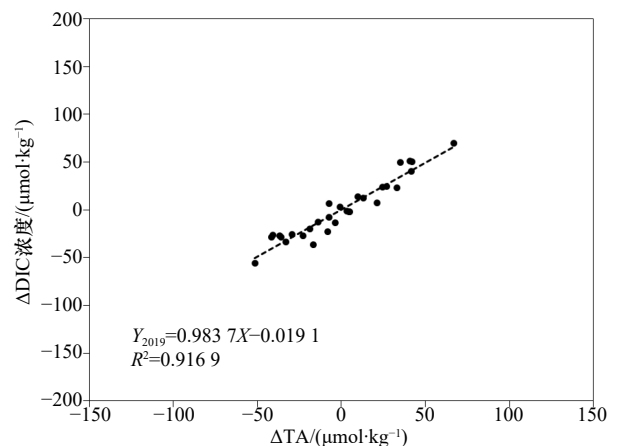


图 6 2019 年 ΔDIC 浓度与 ΔTA 的相关关系

Fig. 6 The correlation of ΔDIC concentration and ΔTA in

2019

因素为生物过程(包括呼吸作用与可能存在的初级生产过程)、海-气交换过程和 CaCO_3 的沉淀溶解过程。杭州湾夏季(汛期)的海水滞留时间在长江径流与涨落潮流的影响下,一般在 6~26 d 的时间内变动^[47],假设湾内海水的平均滞留时间为 (15 ± 5) d。若平均风速取 3.8 m/s ^[28],大气二氧化碳分压取 $410 \mu\text{atm}$ (2019 年夏威夷莫纳克亚山天文台的观测结果),混合层深度取该站位的最大水深(水深超过 10 m 的站点则取 10 m),代入 2019 年的 DIC 浓度、TA 与 $p\text{CO}_2$ 结果,计算(公式(3))3 大主要过程对杭州湾表层 DIC 浓度变化的贡献如图 7 所示。在整个调查区域内,生物过程与海-气交换是控制夏季杭州湾表层 DIC 浓度分布特征的主要因素,而 CaCO_3 的沉淀溶解过程在少数站位对 ΔDIC 浓度有一定的贡献。其中,生物过程的主要形式是呼吸作用,消耗溶解氧的同时生成 DIC,对 ΔDIC 浓度的平均贡献为 $(34.2\pm 14.3)\%$ 。而海-气交换作用则是将二氧化碳从海水释放至大气中,平均对 ΔDIC 浓度的贡献为 $(-42.3\pm 11.7)\%$ 。单个过程对湾内各站位 DIC 浓度变化的影响较为显著,但生物呼吸与海-气交换相互制约的特性却削弱了对方的效果,海湾整体 DIC 在净效应上相对平衡,这是杭州湾内 DIC 浓度能随盐度保持线性增大的重要原因(图 5)。

2.3.2 杭州湾内碳酸盐缓冲体系特征与影响

当前表征海水碳酸盐缓冲能力有多种方法,例如利用水体中 DIC 浓度和 TA 的比值(DIC 浓度:TA)、缓冲因子(RF)、水体中 TA 与 DIC 浓度的差值等^[48-51],我们选择 DIC 浓度:TA 和 RF 来探究杭州湾的碳酸盐缓冲体系。2018 年杭州湾内各站位 DIC:TA 的范围为 0.94~0.99,平均值为 0.97;2019 年的范围为

0.92~0.98,平均值为 0.96,且 DIC 浓度:TA 随盐度的增大而减小(图 8a)。一般认为海水中 DIC 浓度和 TA 的比值越接近 1:1,海水体系的缓冲能力越弱^[51],杭州湾内的 DIC 浓度:TA 较接近于 1,这说明杭州湾内碳酸盐体系的缓冲能力相对较弱。RF 直接指示海水吸收二氧化碳的能力,RF 值越低,海水吸收额外大气 CO_2 的能力越强,海域的缓冲能力越强。2019 年杭州湾内 RF 的平均值为 17.2,平面分布情况为自西向东不断降低(图 8c),直观的表现为杭州湾海水吸收二氧化碳的能力自西向东增强,这与 DIC 浓度和 $p\text{CO}_2$ 的平面分布图有较高的契合度。此外,湾内 RF 随盐度的增加呈对数函数的关系下降(图 8b),海水吸收二氧化碳的能力随盐度增大非线性增加,因此,理论上最后会接近开阔大洋的 RF 数值(约为 9.0)。DIC 浓度:TA 和 RF 的结果共同表明,杭州湾内碳酸盐体系的缓冲能力整体较弱,且在咸淡水混合过程中慢慢加强。

杭州湾的弱缓冲体系可能会影响周边邻近海域。计算所得 2019 年湾内 RF 的范围为 12.8~23.8,而 2007 年春季长江冲淡水与东海离岸水的 RF 范围分别为 9.3~11.7 和 8.9~10.6^[52],2018 年夏季东海北部次表层水的 RF 约为 11.9(由区域 DIC 浓度、TA 的平均数值估算)^[53],即杭州湾内的海水 RF 远大于邻近东海海域,湾内水体的缓冲能力相较于长江口更弱。早期有研究表明,长江口与杭州湾在近岸区域存在明显的水体交换^[54],这在一定程度上会降低杭州湾湾口及邻近海域的缓冲能力。冬季,在东北季风的影响下,这个信号可能会传递到更远的海区。

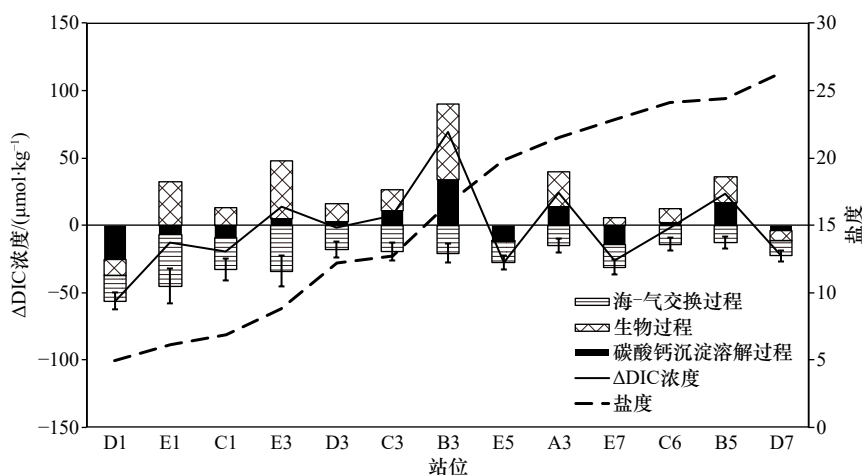


图 7 2019 年杭州湾夏季表层水中 DIC 浓度变化的主要影响因素及其相对贡献

Fig. 7 Main influencing factors and their contributions to the DIC concentration in surface layer of the Hangzhou Bay in summer 2019

误差棒表示海水滞留时间变化对 ΔDIC 计算的影响

The error bars indicate the influence of changes in seawater retention time on ΔDIC calculations

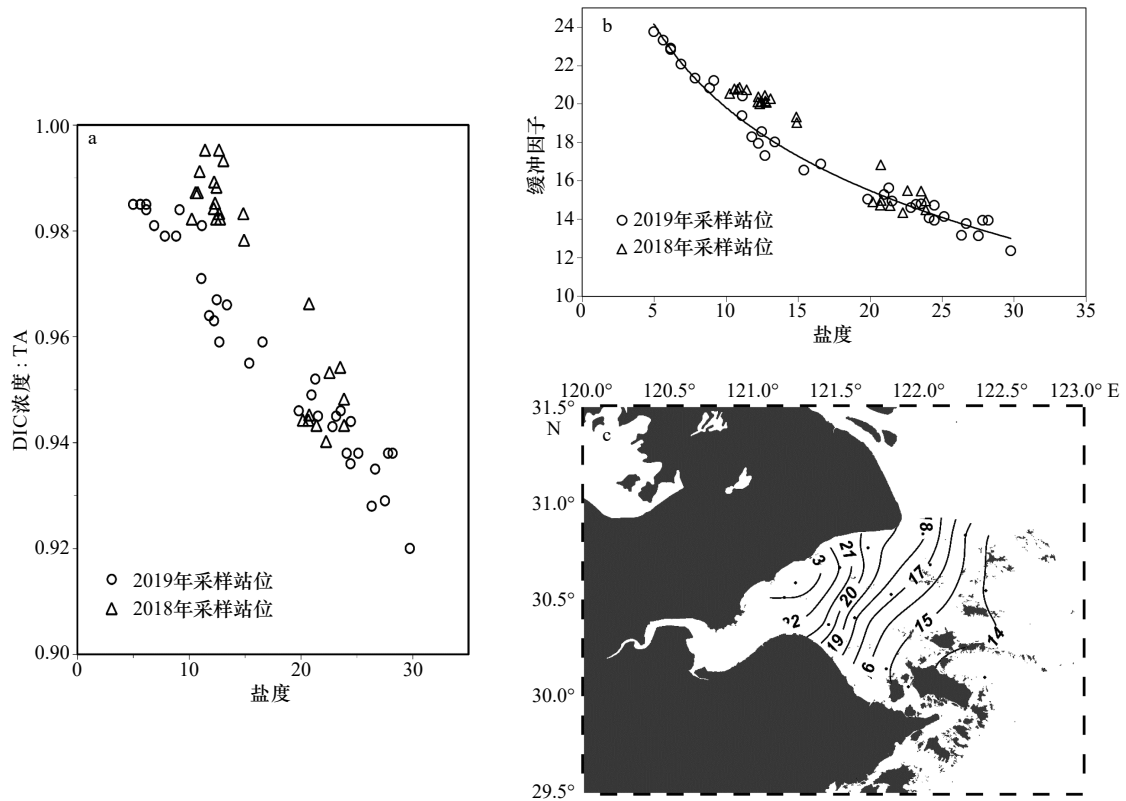


图 8 DIC 浓度 : TA 与盐度(a), 缓冲因子与盐度(b)的相互关系, 及 2019 年夏季杭州湾表层海水缓冲因子的平面分布(c)

Fig. 8 The correlation of DIC concentration : TA and salinity (a), Revelle factor and salinity (b), and distribution of Revelle factor in the surface layer of the Hangzhou Bay in summer 2019 (c)

2.3.3 杭州湾与部分河口碳酸盐体系的比较

河口的碳酸盐体系容易受到物理、化学、生物、地形地貌、人为干扰等多种因素的影响而呈现出较高的时空差异性, 不同地区河口海湾的碳酸盐系统的情况有显著差异。为探究杭州湾与其他海湾的差异, 我们选择了 6 个北半球中、高纬度河口海湾碳酸盐体系的数据与本文所测杭州湾的数据进行了简单比较(表 3)。

通过比较可以发现, 不同地区河口的碳酸盐体系浓度存在明显的差异。一般而言, 初级生产会利用河口中的 DIC 浓度, 从而使其浓度下降, 而呼吸作用会在河口累积二氧化碳。为了更直观地展示上述河口的碳酸盐变化趋势, 我们绘制了上述河口的 DIC 浓度随盐度变化的示意图(图 9)。河流末端水体中 DIC 浓度主要是受到流域内碳酸盐矿物风化程度的影响^[10], 上述河口 DIC 的变化据此可大致分为两类, 其中, 类型 I 中的斯海尔德河口、黄河口和卢瓦尔河口淡水端的 DIC 浓度高于海水端, DIC 浓度在混合区表现为随盐度增加而下降的趋势; 类型 II 中的长江口、切萨皮克湾的 DIC 浓度随盐度增大而增大, 珠江

口的 DIC 浓度分布特征受到季节与降水变化的影响而在不同季节表现为完全相反的两个趋势^[55]。不同河口的 DIC 浓度分布在不同因素的影响下表现出一定时空特异性: 斯海尔德河口强烈的呼吸作用将水体中 DIC 的浓度维持在 $3\ 300\ \mu\text{mol}/\text{kg}$ 以上; 黄河口和卢瓦尔河口的 DIC 在河口低盐度(盐度小于 10)区域由于初级生产与碳酸盐溶解析出过程而存在迁出现象, 切萨皮克湾的 DIC 在中低盐度(盐度小于 10)区域存在损失, 而在中盐度区域(盐度为 15~25)又存在迁入现象, 这是由生物活动与碳酸盐的析出溶解过程共同控制的。可见, 生物过程与碳酸钙的变化过程是控制大多数河口碳酸盐体系的主要因素。

相比上述河口, 杭州湾(图 9, 黑色直线⑧)表现出一定特殊性: 湾内 DIC 浓度的整体变化相对较小, 在呼吸作用影响下并未表现出快速累积的趋势, 且 DIC 浓度的变化范围小于相邻的长江口。产生这一现象的主要原因是杭州湾内不存在明显的初级生产, 水体 DIC 浓度的分布主要是受到呼吸作用和海-气交换的调控, 海-气交换过程对 DIC 浓度的影响相比其他河口海湾更显著。呼吸作用是杭州湾内生物活动

表3 7个北半球中高纬度河口/海湾碳酸盐体系的对比

Table 3 Comparison of carbonate systems in seven different estuaries and gulfs in the North Hemisphere

| 河口/海湾 | DIC浓度 | $p\text{CO}_2/\mu\text{atm}$ | 主要影响因素 | 数据来源 |
|--------|--|------------------------------|------------|------------|
| 斯海尔德河口 | 3 300~7 100 $\mu\text{mol/L}$ | 2 200~15 500 | 呼吸作用 | 文献[9] |
| 卢瓦尔河口 | 2 200~2 700 $\mu\text{mol/kg}$ | 700~2 900 | 呼吸作用/碳酸盐溶解 | 文献[12] |
| 黄河口 | 2 155~2 927 $\mu\text{mol/L}$ | 400~750 | 初级生产/碳酸盐析出 | 文献[11] |
| 长江口 | 1 407~2 110 $\mu\text{mol/kg}$ | 177~1 036 | 初级生产 | 文献[25, 28] |
| 珠江口 | 798~1 572 $\mu\text{mol/kg}$ (雨季); 2 744~3 329 $\mu\text{mol/kg}$ (旱季) | - | 碳酸盐浓度 | 文献[55] |
| 切萨皮克湾 | 800~1 900 $\mu\text{mol/kg}$ | - | 初级生产/呼吸作用 | 文献[13] |
| 杭州湾 | 1 553~1 964 $\mu\text{mol/kg}$ | 675~932 | 呼吸作用/海-气交换 | 本文 |

注: -代表对应时期数据不可用。

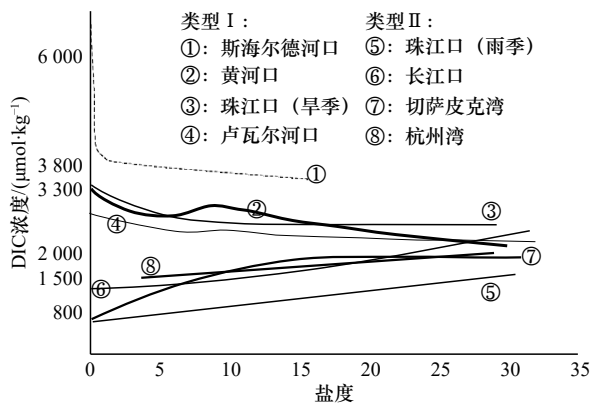


图9 7个河口/海湾 DIC 浓度随盐度变化的示意图

Fig. 9 Diagram of DIC concentration and salinity in seven different estuaries/gulfs

的主要形式,但强潮汐导致的混合作用加速了海水中二氧化碳的交换,这削弱了湾内 DIC 浓度在生物呼吸积累下的变化。杭州湾的高浊度和强海-气交换共同维持了湾内 DIC 浓度的特殊分布特征,相邻的长江口不具备相似条件,因而 DIC 浓度的变化范围相对更大。

3 总结

通过对 2018 年和 2019 年夏季杭州湾 DIC 浓度与 TA

数据的分析和计算,本文研究了杭州湾夏季碳酸盐体系的分布情况与影响因素。主要结论如下:

(1) 2019 年杭州湾表层 DIC 浓度和平均 TA 分别为 1 805 $\mu\text{mol/kg}$ 和 1 886 $\mu\text{mol/kg}$,空间上自湾内向湾外不断增大。杭州湾内无明显的初级生产现象,湾内 DIC 浓度分布受到生物呼吸作用、海-气交换与 CaCO_3 沉淀溶解 3 大过程控制,估算发现,呼吸作用与海-气交换为主导作用,且两者对水体 DIC 浓度的积累分别表现为促进与削弱作用,相对贡献分别为 $(34.2\pm 14.3)\%$ 和 $(-42.3\pm 11.7)\%$,使湾内 DIC 浓度整体上表现的较为保守。

(2) 杭州湾内海表 $p\text{CO}_2$ 高于大气,海湾总体表现为大气二氧化碳的源。湾内海水的平均 RF 值为 17.2,远高于邻近的东海海域,水体对二氧化碳的缓冲能力相对较弱,水团交换可能一定程度上降低附近海域的缓冲能力。

(3) 相对于其他的河口/海湾,高浊度抑制了杭州湾内浮游植物的初级生产活动,强烈潮汐作用引起的水体混合强化了海-气交换,两者共同维持了杭州湾内碳酸盐体系的基本特征。后续有必要进一步分析研究潮汐作用和季节水量等因素对杭州湾碳酸盐体系的具体影响。

参考文献:

- [1] Cai Weijun. Estuarine and coastal ocean carbon paradox: CO_2 sinks or sites of terrestrial carbon incineration?[J]. *Annual Review of Marine Science*, 2011, 3: 123-145.
- [2] Chen C T A, Huang T H, Chen Y C, et al. Air-sea exchanges of CO_2 in the world's coastal seas[J]. *Biogeosciences*, 2013, 10(10): 6509-6544.
- [3] Dai Minhan, Cao Zhimian, Guo Xianghui, et al. Why are some marginal seas sources of atmospheric CO_2 ?[J]. *Geophysical Research Letters*, 2013, 40(10): 2154-2158.
- [4] Borges A V, Delille B, Frankignoulle M. Budgeting sinks and sources of CO_2 in the coastal ocean: diversity of ecosystems counts[J].

- Geophysical Research Letters, 2005, 32(14): L14601.
- [5] Cai Weijun, Dai Minhan, Wang Yongchen. Air-sea exchange of carbon dioxide in ocean margins: a province-based synthesis[J]. *Geophysical Research Letters*, 2006, 33(12): L12603.
- [6] Cai Weijun. Riverine inorganic carbon flux and rate of biological uptake in the Mississippi River plume[J]. *Geophysical Research Letters*, 2003, 30(2): 1032.
- [7] Dürr H H, Laruelle G G, Van Kempen C M, et al. Worldwide typology of nearshore coastal systems: defining the estuarine filter of river inputs to the oceans[J]. *Estuaries and Coasts*, 2011, 34(3): 441–458.
- [8] Guo Xianghui, Cai Weijun, Huang W J, et al. Carbon dynamics and community production in the Mississippi River plume[J]. *Limnology and Oceanography*, 2012, 57(1): 1–17.
- [9] Hellings L, Dehairs F, Van Damme S, et al. Dissolved inorganic carbon in a highly polluted estuary (the Scheldt)[J]. *Limnology and Oceanography*, 2001, 46(6): 1406–1414.
- [10] Cai Weijun, Guo Xianghui, Chen C T A, et al. A comparative overview of weathering intensity and HCO_3^- flux in the world's major rivers with emphasis on the Changjiang, Huanghe, Zhujiang (Pearl) and Mississippi Rivers[J]. *Continental Shelf Research*, 2008, 28(12): 1538–1549.
- [11] Liu Zhiyuan, Zhang Longjun, Cai Weijun, et al. Removal of dissolved inorganic carbon in the Yellow River Estuary[J]. *Limnology and Oceanography*, 2014, 59(2): 413–426.
- [12] Abril G, Etcheber H, Delille B, et al. Carbonate dissolution in the turbid and eutrophic Loire estuary[J]. *Marine Ecology Progress Series*, 2003, 259: 129–138.
- [13] Su Jianzhong, Cai Weijun, Brodeur J, et al. Chesapeake Bay acidification buffered by spatially decoupled carbonate mineral cycling[J]. *Nature Geoscience*, 2020, 13(6): 441–447.
- [14] Millero F J, Hiscock W T, Huang F, et al. Seasonal variation of the carbonate system in Florida Bay[J]. *Bulletin of Marine Science*, 2001, 68(1): 101–123.
- [15] Wang H, Xue Hongchao. China-U. S. Joint Muddy Coast Research, Part 1, a review of hydrological and sedimentary processes in Hangzhou Bay, China[R]. Gainesville: Coastal Engineering Research Center, 1990.
- [16] Chen Shenliang, Zhang Guoan, Yang Shilun, et al. Temporal variations of fine suspended sediment concentration in the Changjiang River estuary and adjacent coastal waters, China[J]. *Journal of Hydrology*, 2006, 331(1/2): 137–145.
- [17] Xie Dongfeng, Wang Zhengbing, Gao Shu, et al. Modeling the tidal channel morphodynamics in a macro-tidal embayment, Hangzhou Bay, China[J]. *Continental Shelf Research*, 2009, 29(15): 1757–1767.
- [18] 高生泉, 陈建芳, 金海燕, 等. 杭州湾及邻近水域营养盐的时空分布与富营养化特征[J]. *海洋学研究*, 2011, 29(3): 36–47.
Gao Shengquan, Chen Jianfang, Jin Haiyan, et al. Characteristics of nutrients and eutrophication in the Hangzhou Bay and its adjacent waters[J]. *Journal of Marine Sciences*, 2011, 29(3): 36–47.
- [19] Zhou Weihua, Yin Kedong, Long Aimin, et al. Spatial-temporal variability of total and size-fractionated phytoplankton biomass in the Yangtze River Estuary and adjacent East China Sea coastal waters, China[J]. *Aquatic Ecosystem Health & Management*, 2012, 15(2): 200–209.
- [20] Wu Bin, Jin Haiyan, Gao Shengquan, et al. Nutrient budgets and recent decadal variations in a highly eutrophic estuary: Hangzhou Bay, China[J]. *Journal of Coastal Research*, 2020, 36(1): 63–71.
- [21] Zhai Weidong, Dai Minhan, Guo Xianghui. Carbonate system and CO_2 degassing fluxes in the inner estuary of Changjiang (Yangtze) River, China[J]. *Marine Chemistry*, 2007, 107(3): 342–356.
- [22] Chen C T A, Zhai Weidong, Dai Minhan. Riverine input and air-sea CO_2 exchanges near the Changjiang (Yangtze River) Estuary: status quo and implication on possible future changes in metabolic status[J]. *Continental Shelf Research*, 2008, 28(12): 1476–1482.
- [23] Chou Wenchen, Gong G C, Sheu D D, et al. Surface distributions of carbon chemistry parameters in the East China Sea in summer 2007[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2009, 114(C7): C07026.
- [24] Li Xuegang, Song Jinming, Yuan Huamao, et al. CO_2 flux and seasonal variability in the turbidity maximum zone and surrounding area in the Changjiang River estuary[J]. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 2015, 33(1): 222–232.
- [25] Xiong Tianqi, Liu Pengfei, Zhai Weidong, et al. Export flux, biogeochemical effects, and the fate of a terrestrial carbonate system: from Changjiang (Yangtze River) estuary to the East China Sea[J]. *Earth and Space Science*, 2019, 6(11): 2115–2141.
- [26] Gao Xuelu, Song Jinming, Li Xuegang, et al. $p\text{CO}_2$ and carbon fluxes across sea-air interface in the Changjiang Estuary and Hangzhou Bay[J]. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 2008, 26(3): 289–295.
- [27] Zhai Weidong, Dai Minhan. On the seasonal variation of air-sea CO_2 fluxes in the outer Changjiang (Yangtze River) Estuary, East China Sea[J]. *Marine Chemistry*, 2009, 117(1/4): 2–10.
- [28] Yu Peisong, Zhang Haisheng, Zheng Minhui, et al. The partial pressure of carbon dioxide and air-sea fluxes in the Changjiang River Estuary and adjacent Hangzhou Bay[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2013, 32(6): 13–17.
- [29] Guo Xianghui, Zhai Weidong, Dai Minhan, et al. Air-sea CO_2 fluxes in the East China Sea based on multiple-year underway observations[J]. *Biogeosciences*, 2015, 12(18): 5495–5514.
- [30] Liu Qian, Dong Xu, Chen Jinshun, et al. Diurnal to interannual variability of sea surface $p\text{CO}_2$ and its controls in a turbid tidal-driven

- nearshore system in the vicinity of the East China Sea based on buoy observations[J]. *Marine Chemistry*, 2019, 216: 103690.
- [31] 李福荣, 陈国华, 陈景. 杭州湾海水碱度研究[J]. 青岛海洋大学学报, 1999(S1): 55–62.
Li Furong, Chen Guohua, Chen Jing. The alkalinity of seawater in Hangzhou Bay[J]. *Journal of Ocean University of Qingdao*, 1999(S1): 55–62.
- [32] 高学鲁, 宋金明, 李学刚, 等. 长江口及杭州湾邻近海域夏季表层海水中的溶解无机碳[J]. 海洋科学, 2008, 32(4): 61–67.
Gao Xuelu, Song Jinming, Li Xuegang, et al. Dissolved inorganic carbon in surface waters around the Changjiang Estuary and Hangzhou Bay in summer[J]. *Marine Sciences*, 2008, 32(4): 61–67.
- [33] Dickson A G, Sabine C L, Christian J R. Guide to best practices for ocean CO₂ measurements[R]. Sidney: North Pacific Marine Science Organization, 2007: 1–191.
- [34] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 12763.4–2007, 《海洋调查规范》第4部分: 海水化学要素调查[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. GB/T 12763.4–2007, Specifications for oceanographic survey—Part 4: survey of chemical parameters in sea water[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008.
- [35] Cai Weijun, Hu Xiping, Huang W J, et al. Acidification of subsurface coastal waters enhanced by eutrophication[J]. *Nature Geoscience*, 2011, 4(11): 766–770.
- [36] Millero F J, Graham T B, Huang Fen, et al. Dissociation constants of carbonic acid in seawater as a function of salinity and temperature[J]. *Marine Chemistry*, 2006, 100(1/2): 80–94.
- [37] Dickson A G. Standard potential of the reaction: $\text{AgCl(s)} + 12\text{H}_2\text{(g)} = \text{Ag(s)} + \text{HCl(aq)}$, and the standard acidity constant of the ion HSO_4^- in synthetic sea water from 273.15 to 318.15 K[J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 1990, 22(2): 113–127.
- [38] Benson B B, Krause Jr D. The concentration and isotopic fractionation of oxygen dissolved in freshwater and seawater in equilibrium with the atmosphere[J]. *Limnology and Oceanography*, 1984, 29(3): 620–632.
- [39] Wanninkhof R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean revisited[J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2014, 12(6): 351–362.
- [40] Wu Hui, Zhu Jianrong, Shen Jian, et al. Tidal modulation on the Changjiang River plume in summer[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2011, 116(C8): C08017.
- [41] 倪勇强, 耿兆铨, 朱军政. 杭州湾水动力特性研讨[J]. 水动力学研究与进展, 2003, 18(4): 439–445.
Ni Yongqiang, Geng Zhaoquan, Zhu Junzheng. Study on characteristic of hydrodynamics in Hangzhou Bay[J]. *Journal of Hydrodynamics*, 2003, 18(4): 439–445.
- [42] Cai Weijun, Dai Minhan, Wang Yongchen, et al. The biogeochemistry of inorganic carbon and nutrients in the Pearl River estuary and the adjacent Northern South China Sea[J]. *Continental Shelf Research*, 2004, 24(12): 1301–1319.
- [43] Ortega T, Ponce R, Forja J, et al. Benthic fluxes of dissolved inorganic carbon in the Tinto—Odiel system (SW of Spain)[J]. *Continental Shelf Research*, 2008, 28(3): 458–469.
- [44] Redfield A C, Ketchum B H, Richards F A. The influence of organisms on the composition of sea-water[M]//Hill M N. *The Composition of Seawater: Comparative and Descriptive Oceanography*. New York: Interscience Publishers, 1963, 2: 26–77.
- [45] Frankignoulle M, Abril G, Borges A, et al. Carbon dioxide emission from European estuaries[J]. *Science*, 1998, 282(5388): 434–436.
- [46] Abril G, Etcheber H, Borges A V, et al. Excess atmospheric carbon dioxide transported by rivers into the Scheldt Estuary[J]. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science*, 2000, 330(11): 761–768.
- [47] 吴婷. 杭州湾水龄和滞留时间特性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
Wu Ting. Characteristics of water age and residence time in Hangzhou Bay[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016.
- [48] Middelburg J, Soetaert K, Hagens M. Ocean alkalinity, buffering and biogeochemical processes[J]. *Reviews of Geophysics*, 2019, 18: 41–46.
- [49] Xue Liang, Cai Weijun. Total alkalinity minus dissolved inorganic carbon as a proxy for deciphering ocean acidification mechanisms[J]. *Marine Chemistry*, 2020, 222: 103791.
- [50] Broecker W S, Takahashi T, Simpson H J, et al. Fate of fossil fuel carbon dioxide and the global carbon budget[J]. *Science*, 1979, 206(4417): 409–418.
- [51] Egleston E S, Sabine C L, Morel F M M. Revelle revisited: buffer factors that quantify the response of ocean chemistry to changes in DIC and alkalinity[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2010, 24(1): GB1002.
- [52] Zhai Weidong, Chen Jianfang, Jin Haiyan, et al. Spring carbonate chemistry dynamics of surface waters in the northern East China Sea: water mixing, biological uptake of CO₂, and chemical buffering capacity[J]. *Journal of Geophysical Research Oceans*, 2014, 119(9): 5638–5653.
- [53] Xiong Tianqi, Wei Qinsheng, Zhai Weidong, et al. Comparing subsurface seasonal deoxygenation and acidification in the Yellow Sea and Northern East China Sea along the North-to-South latitude gradient[J]. *Frontiers in Marine Science*, 2020, 7: 686.
- [54] 刘新成, 卢永金, 潘丽红, 等. 长江口和杭州湾潮流数值模拟及水体交换的定量研究[J]. 水动力学研究与进展, 2006, 21(2): 171–180.
Liu Xincheng, Lu Yongjin, Pan Lihong, et al. Tidal current numerical simulating and water exchange research in Yangtze Estuary and

Hangzhou Bay[J]. *Journal of Hydrodynamics*, 2006, 21(2): 171–180.

[55] Guo Xianghui, Cai Weijun, Zhai Weidong, et al. Seasonal variations in the inorganic carbon system in the Pearl River (Zhujiang) estuary[J]. *Continental Shelf Research*, 2008, 28(12): 1424–1434.

Characteristics of carbonate system in the Hangzhou Bay: Under the regulation of air-sea exchange and respiration

Wang Junyang^{1,2}, Wang Bin^{1,2}, Li Dewang^{1,2}, Xu Zhongsheng^{1,2,4}, Miao Yanyi^{1,2,5},
Yang Zhi^{1,2}, Jin Haiyan^{1,2,3}, Chen Jianfang^{1,2,3}

(1. *Second Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Hangzhou 310012, China*; 2. *Key Laboratory of Marine Ecosystem Dynamics, Ministry of Natural Resources, Hangzhou 310012, China*; 3. *State Key Laboratory of Satellite Ocean Environment Dynamics, Second Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Hangzhou 310012, China*; 4. *Ocean College, Zhejiang University, Zhoushan 316021, China*; 5. *School of Oceanography, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, China*)

Abstract: As a typical high-turbidity bay, the carbonate systems in the Hangzhou Bay are not well documented. In this paper, the spatial distributions of inorganic carbonate parameters in the Hangzhou Bay were analyzed based on data collected from two summer surveys in 2018 and 2019. The results showed that dissolved inorganic carbon (DIC) concentration and total alkalinity (TA) in surface layer of the Hangzhou Bay ranged from 1 553 $\mu\text{mol/kg}$ to 1 964 $\mu\text{mol/kg}$ and from 1 577 $\mu\text{mol/kg}$ to 2 101 $\mu\text{mol/kg}$, respectively, which were lower than that of the Changjiang River Estuary (1 407–2 110 $\mu\text{mol/kg}$ and 1 752–2 274 $\mu\text{mol/kg}$). The spatial distributions of DIC concentration and TA were controlled by the mixing of fresh water and offshore sea water. They were affected by strong tide, which gradually increased DIC concentration from inner bay to outlet of the bay. Air-sea carbon exchange and biological respiration led to decrease and increase of DIC concentration, with the contributions of $(-42.3\pm 11.7)\%$ and $(34.2\pm 14.3)\%$, respectively. Such two compensate processes resulted in a net balanced state. The average surface $p\text{CO}_2$ in the Hangzhou Bay was 799 μatm (675–932 μatm), indicating that bay waters were source of atmospheric CO_2 . The Revelle factor in the Hangzhou Bay varied from 12.8 to 23.8, suggesting a weaker CO_2 buffering capacity than the adjacent East China Sea (the mean value was 11.9). Compared with other estuaries/gulfs, the characteristics of high turbidity and strong tides in the Hangzhou Bay made the spatial distributions of the carbonate system in the bay water had regional specificity.

Key words: carbonate systems; dissolved inorganic carbon (DIC); distribution; Hangzhou Bay