

许欣, 王翔, 胡慧娜, 等. 北部湾东北部春、夏季表层海水 CO₂ 分压的 24 h 变化及其调控机制研究[J]. 海洋学报, 2023, 45(3): 14–26, doi:10.12284/hyxb2023052

Xu Xin, Wang Xiang, Hu Huina, et al. Hourly variations of partial pressure of CO₂ in surface sea water and its controlling mechanisms in the northeastern Beibu Gulf in spring and summer[J]. Haiyang Xuebao, 2023, 45(3): 14–26, doi:10.12284/hyxb2023052

北部湾东北部春、夏季表层海水 CO₂ 分压的 24 h 变化及其调控机制研究

许欣^{1,2}, 王翔^{1,2}, 胡慧娜^{2,3,4}, 向荣^{1,2}, 蔡钰灿^{1,2}, 刘长建^{1,2},
张伟杰^{1,2}, 陈际雨^{1,2}, 马玉^{1,2,4*}

(1. 自然资源部南海调查中心, 广东 广州 510300; 2. 自然资源部海洋环境探测技术与应用重点实验室, 广东 广州 510300;
3. 自然资源部南海生态中心, 广东 广州 510300; 4. 海南南沙珊瑚礁生态系统国家野外科学观测研究站, 广东 广州 510300)

摘要: 周日观测对掌握近海碳酸盐体系变化和海-气 CO₂ 交换过程是必要的, 有助于降低碳源汇评估的不确定性。针对北部湾东北部的英罗湾-安铺港海域, 于 2018 年 4 月和 8 月利用 24 h 定点逐时采样观测了该区域表层海水碳酸盐体系及相关要素, 分析了春、夏季的表层海水 CO₂ 分压 ($p\text{CO}_2$) 24 h 逐时变化规律及其调控因子。观测结果表明, 春、夏季 $p\text{CO}_2$ 变化范围分别为 530~628 μatm 和 427~748 μatm , 平均海-气 CO₂ 通量分别为 (1.7±0.8) mmol/(m²·d) 和 (1.2±0.8) mmol/(m²·d), 均表现为大气 CO₂ 的弱源。其中春季 $p\text{CO}_2$ 24 h 逐时变化受温度的影响相比夏季更显著, 而夏季 $p\text{CO}_2$ 对潮汐作用以及区域内沿岸河流、地下水等淡水汇入引起的生物生产和呼吸代谢过程增强的响应更明显。海水升温主导了春季区域表层高 $p\text{CO}_2$ 的形成, 夏季咸淡水的物理混合过程中增强的生物生产对表层溶解无机碳 (DIC) 起到降低作用, 区域内的红树林、盐沼等生态系统对淡水端的 DIC 添加有一定的贡献。水团 DIC 浓度与总碱度 (TA) 的比值变化可反映英罗湾-安铺港海域 $p\text{CO}_2$ 湾内高、湾外低的总体分布格局。

关键词: 北部湾; 英罗湾-安铺港; CO₂ 分压; 海-气 CO₂ 通量

中图分类号: P732.6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4193(2023)03-0014-13

1 引言

在不同时空尺度下, 对海水碳酸盐体系变化和海-气 CO₂ 交换过程的研究, 是准确、可靠地获取评估区域碳源汇格局的关键之一。作为海陆交汇的缓冲地带, 近岸海域如河口、海湾等的海水碳的生物地球化学循环过程相比开阔大洋更复杂。陆地、河流、大气、沉积物和生物群落之间的相互作用所引起的

咸淡水团混合、垂直混合、上升流、初级生产和有机物的再矿化等过程, 加之人类活动的较大影响, 使得近海水体碳酸盐体系和海-气 CO₂ 交换表现出显著的时空异质性和不确定性^[1-2]。

针对我国近海水体碳酸盐体系的研究主要集中于河口区域, 如长江口^[3-8]、珠江口^[9-11]、黄河口^[12] 等大型三角洲河口, 对海湾的相关研究主要有胶州湾^[13-16] 和大亚湾^[17-18] 等海湾, 以季节内的走航观测和大面采

收稿日期: 2022-08-13; 修订日期: 2022-10-25。

基金项目: 国家海洋局南海分局海洋科学技术局长基金 (180211); 自然资源部南海局科技发展基金 (202205)。

作者简介: 许欣 (1989—), 男, 浙江省杭州市人, 主要研究方向为海洋生物地球化学。E-mail: xuxinsmst@163.com

* 通信作者: 马玉 (1982—), 正高级工程师, 主要研究方向为海洋生物地球化学。E-mail: 362005949@qq.com

样调查研究为主。从现有文献提供的观测资料可知,我国近海表层海水 CO₂ 分压($p\text{CO}_2$)时空变化大,其 24 h 日内变化幅度也远大于外海^[19],观测手段的时空局限性无疑增大了近海区域碳源汇评估的难度。日照变化、潮汐涨落、昼夜水温波动下的生物代谢速率变化等都是影响海水 $p\text{CO}_2$ 在短期周日时间尺度内变化的重要过程^[19]。因此,针对近岸海域的定点表层海水碳酸盐体系周日观测有助于降低区域 $p\text{CO}_2$ 分布评估和海-气 CO₂ 通量估算的不确定性^[20],区域表层碳酸盐体系和海-气 CO₂ 通量日内变化对物理、生物等过程的响应机制研究是十分必要的。

北部湾位于南海西北部,为半封闭型大陆架浅海湾,处于北回归线以南,其东、西、北 3 面均被陆地和岛屿环抱,仅有南部湾口和东部的琼州海峡与南海相通,属亚热带海洋性气候,受东亚季风调控,5-8 月主要受西南季风影响,9 月至翌年 4 月主要受东北季风影响^[21]。一般认为,北部湾北部 7-8 月为丰水期,2-4 月为枯水期,潮汐性质以不正规或正规日潮为主^[22]。本研究区域聚焦于北部湾东北部英罗湾-安铺港海域,考虑到英罗湾呈狭长喇叭状,潮汐作用明显,其湾口受季节性的沿岸水和离岸水的影响,能够相对完整

地反映区域水文和生物地球化学过程,具有较好的研究代表性,因此在安铺港内、英罗湾口门处开展春、夏季 24 h 定点采样观测,分析该海域春、夏季海水碳酸盐体系 24 h 逐时变化规律,探究其变化的影响因子,旨在评估春、夏季区域 $p\text{CO}_2$ 的空间分布,并对其碳源汇的驱动过程机制进行初探。

2 材料与方法

2.1 研究区域及站位布设

英罗湾-安铺港位于北部湾东北部,与东面的湛江市、北面的北海市相接,其中英罗湾整体形态较狭长,形成一个相对封闭的港湾,南面湾口与东侧的安铺港相邻,安铺港口门与北部湾保持水体交换。英罗湾内沿岸红树林、盐沼湿地生态系统广布,其中东侧为广东湛江高桥国家红树林自然保护区,西侧为广西合浦山口国家红树林自然保护区,而盐沼以互花米草(*Spartina alterniflora*)为主^[23],汇入湾内的高桥河、洗米河、卖皂河及武留江等小型河流年径流量较小。夏季,有上游径流量较大的九州江分别经下游营仔河、安铺河注入安铺港。本研究布设 1 个 24 h 逐时观测站位 C1,经纬度坐标为 21.455°N, 109.788°E(图 1)。

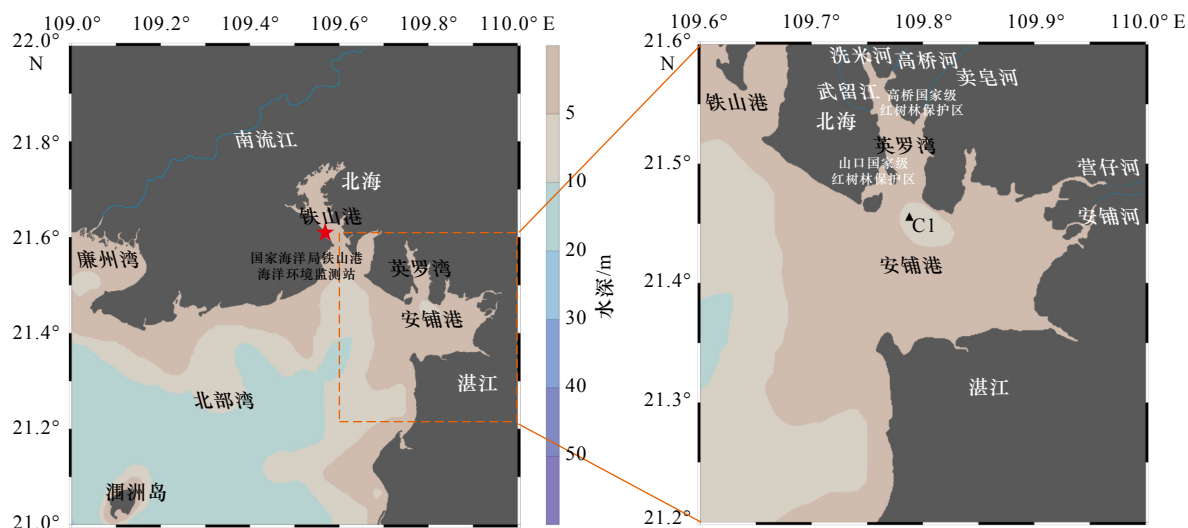


图 1 研究区域与采样站位示意图

Fig. 1 Schematic diagram of research area and sampling site

2.2 采样与分析

分别于 2018 年春季 4 月 8 日 15 时至 2018 年 4 月 9 日 15 时、2018 年夏季 8 月 25 日 16 时至 2018 年 8 月 26 日 16 时开展表层海水(深度小于 1 m)的采样工作。除春季水深和夏季叶绿素 a (Chl a)浓度每 3 h 测量或采样 1 次以外,其余水深、表层水温(SST)、表层盐度(SSS)、溶解氧(DO)浓度、pH、溶解无机碳(DIC)

浓度、总碱度(TA)、Chl a 浓度等指标均为每 1 h 测量、采样 1 次。

使用 8 L Niskin 采水器采集表层水样。SSS 使用 HYSYA2-2 型盐度计测定, DO 浓度、pH 现场采样分析方法参照《海洋调查规范》(GB/T 12763-2007), Chl a 浓度参照《海洋监测规范》(GB 17378-2007)中的紫外分光光度法测定;测定 DIC 浓度和 TA 的水样未经过

滤, 直接用 250 mL 硼硅酸盐玻璃瓶采取, 并加入 50 μL 的饱和 HgCl_2 溶液固定混匀后用硅脂密封常温避光保存。DIC 浓度、TA 测定方法分别参照《海水总溶解无机碳的测定: 非色散红外吸收法》(HY/T 196-2015) 和《海水总碱度的测定: 敞口式电位滴定法》(HY/T 197-2015), 测定前将样品在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下恒温静置使之沉淀充分后取上清液测试, 其中 DIC 浓度采用 Apollo AS-C3 型无机碳分析仪测定, TA 采用 Mettler Toledo G20 型自动电位滴定仪测定, 测定过程中采用 CRM 标准海水进行标定和质控, 两者的分析误差均能控制在 $\pm 2 \mu\text{mol/kg}$ 以内。

2.3 数据处理

水体 DO 饱和度 (DO%) 由实测 DO 浓度与大气平衡 DO 浓度之间的比值计算获得, 而与大气平衡的 DO 浓度是通过 Benson 和 Krause^[24] 提出的公式结合水温、盐度以及现场大气压计算得到。

$p\text{CO}_2$ 利用海水碳酸盐体系计算软件 (CO₂ Sys_XLS_v2.3) 进行计算得到。碳酸的第一、第二级解离常数 (K_1 、 K_2) 采用经 Dickson 和 Millero^[25] 修正的 Mehrbach 等^[26] 的 K_1 、 K_2 值, 和 TA 相关的 HSO_4^- 、HF 以及硼酸解离常数分别选择 Dickson^[27]、Perez 和 Fraga^[28] 及 Lee 等^[29] 的测定值, 结合 DIC 浓度和 TA 计算得到对应样品的 $p\text{CO}_2$ 值。另外, 由于近岸海域水体中可能存在较高的有机碱度^[30], 影响 $p\text{CO}_2$ 计算结果的准确度, 为进一步检验 $p\text{CO}_2$ 结果的可靠性, 比较分析了 NBS 标度下的 pH 实测值和相同标度下的 pH 计算值, 两者的差值在 ± 0.01 以内, 说明本研究调查期间水体中有机碱度对碳酸盐体系的干扰小, 计算获得的 $p\text{CO}_2$ 结果可靠。

本文借鉴 Takahashi 等^[31] 评估年内季节变化导致的温度和生物活动的差异对大洋 $p\text{CO}_2$ 贡献的方法, 来分别评估春、夏季观测期间温度和非温度因子 (近岸海湾不局限于生物活动影响) 对英罗湾邻近海域 C1 站 $p\text{CO}_2$ 24 h 变化的影响程度。基于 Takahashi 等^[32] 提出的温度与 $p\text{CO}_2$ 的关系式即 ($\partial p\text{CO}_2/\partial T$) / $p\text{CO}_2 = 0.042 \text{ } 3^{\circ}\text{C}^{-1}$, 即水温每升高 1 $^{\circ}\text{C}$, $p\text{CO}_2$ 升高约 4%, 评估温度对 $p\text{CO}_2$ 的变化影响, 可将 $p\text{CO}_2$ 校准为

$$np\text{CO}_{2T} = p\text{CO}_{2\text{mean}} \times \exp[0.042 \times 3 \times (\text{SST} - \text{SST}_{\text{mean}})], \quad (1)$$

式中, $np\text{CO}_{2T}$ 为温度影响下 $p\text{CO}_2$ 的校准值; $p\text{CO}_{2\text{mean}}$ 和 SST_{mean} 为观测时段内 $p\text{CO}_2$ 和 SST 的平均值。同时, 为评估非温度因子对 $p\text{CO}_2$ 变化的影响, 可剔除温度效应对 $p\text{CO}_2$ 变化的影响, 将 $p\text{CO}_2$ 校准为

$$np\text{CO}_{2NT} = p\text{CO}_2 \times \exp[0.042 \times 3 \times (\text{SST}_{\text{mean}} - \text{SST})], \quad (2)$$

式中, $np\text{CO}_{2NT}$ 为 SST 平均值下 $p\text{CO}_2$ 的校准值。每一日观测时段内的温度和非温度因子的影响程度可以

用以下两个公式得到:

$$\Delta np\text{CO}_{2T} = np\text{CO}_{2T\text{max}} - np\text{CO}_{2T\text{min}}, \quad (3)$$

$$\Delta np\text{CO}_{2NT} = np\text{CO}_{2NT\text{max}} - np\text{CO}_{2NT\text{min}}, \quad (4)$$

式中, 参数下角标 max、min 分别代表每一观测时段内对应 $p\text{CO}_2$ 校准值的最大值、最小值。温度和非温度因子对 $p\text{CO}_2$ 24 h 逐时变化的贡献可以用 $\Delta np\text{CO}_{2T}/\Delta np\text{CO}_{2NT}$ 之比来表征, 若 $\Delta np\text{CO}_{2T}/\Delta np\text{CO}_{2NT} > 1$, 表明 $p\text{CO}_2$ 24 h 逐时变化由温度的影响为主; 若 $\Delta np\text{CO}_{2T}/\Delta np\text{CO}_{2NT} < 1$, 则表明 $p\text{CO}_2$ 24 h 逐时变化由非温度因子的控制为主。

海-气 CO_2 通量的计算公式为

$$F_{\text{CO}_2} = k \times s \times (p\text{CO}_{2\text{sea}} - p\text{CO}_{2\text{air}}), \quad (5)$$

式中, F_{CO_2} 为 CO_2 的海-气净通量 (以碳计, 单位: $\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$); k 为 CO_2 气体交换速率 (单位: cm/h); s 为海水 CO_2 溶解度^[33] (单位: $\text{mol}/(\text{kg} \cdot \text{atm})$); $p\text{CO}_{2\text{sea}}$ 为表层海水 $p\text{CO}_2$; $p\text{CO}_{2\text{air}}$ 为与大气平衡的 $p\text{CO}_2$ 。若 F_{CO_2} 为负值, 表示海水从大气中吸收 CO_2 , 是大气 CO_2 的汇; 若 F_{CO_2} 为正值, 表示海水向大气释放 CO_2 , 是大气 CO_2 的源。对于式 (5) 中的 CO_2 气体交换速率 k 值, 本文采用 Sweeney 等^[34] 在 Wanninkhof^[35] 研究基础上提出的修正计算公式, 即:

$$k = 0.27 \times U_{10}^2 \times (Sc/660)^{-0.5}, \quad (6)$$

式中, U_{10} 为海平面以上 10 m 处风速 (单位: m/s); Sc 为海水中 CO_2 的 Schmidt 数, 是水温的函数; 660 为 20 $^{\circ}\text{C}$ 时 CO_2 的 Schmidt 数^[35]。本文使用距 C1 站最近的国家海洋局铁山港海洋环境监测站 (21.594 $^{\circ}\text{N}$, 109.565 $^{\circ}\text{E}$, 位置见图 1) 的实测风速数据, 计算对应时刻的 k 值, 进而开展海-气 CO_2 通量的估算。

3 结果

3.1 表层水文、生态环境要素的 24 h 逐时变化

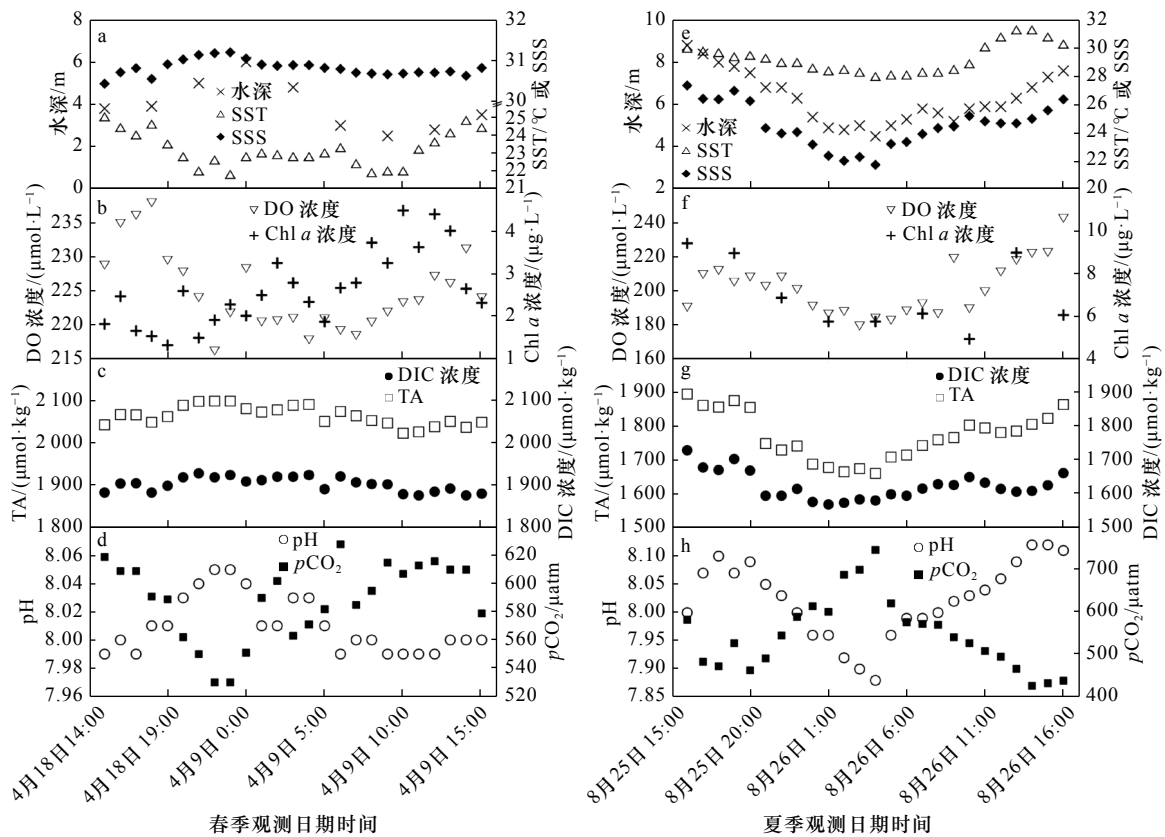
春季, C1 站水深变化介于 2.5~6.0 m, SST 逐时变化范围在 21.8~25.0 $^{\circ}\text{C}$ 之间, 平均值为 (23.2 \pm 0.9) $^{\circ}\text{C}$, SSS 逐时变化范围在 30.42~31.19 之间, 平均值为 30.81 \pm 0.19; 夏季, C1 站水深变化介于 4.5~8.8 m, SST 逐时变化范围在 28.0~31.3 $^{\circ}\text{C}$ 之间, 平均值为 (29.3 \pm 1.0) $^{\circ}\text{C}$, SSS 逐时变化范围在 21.73~27.34 之间, 平均值为 24.51 \pm 1.53 (表 1)。春、夏季 SST 最高值出现在 14 时或 15 时, 最低值出现在夜间, 主要是受太阳辐射增温作用的影响。春季 SSS 日间低, 夜间高, 而夏季 SSS 日间高, 夜间低, 春、夏季 SSS 的昼夜变化规律虽有差异, 但 SSS 的变化均与水深的改变紧密相关 (图 2a, 图 2e)。

春季, C1 站表层 DO 浓度和 Chl *a* 浓度分别为 216.1~237.9 $\mu\text{mol}/\text{L}$ 和 1.31~4.49 $\mu\text{g}/\text{L}$, 平均浓度分别

表 1 观测期间 C1 站水深、SST、SSS、DO 浓度、Chl *a* 浓度、DIC 浓度、TA、pH 和 pCO₂ 统计结果Table 1 Summary of water depth, SST, SSS, DO concentration, Chl *a* concentration, DIC concentration, TA, pH and pCO₂ at Station C1 during the observations

观测时间	水深/m	SST/°C	SSS	DO浓度/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Chl <i>a</i> 浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	DIC浓度/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	TA/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	pH	pCO ₂ / μatm
2018年4月 8-9日 (春季)	2.5~6.0	21.8~25.0 (23.2±0.9)	30.42~31.19 (30.81±0.19)	216.1~237.9 (224.8±5.7)	1.31~4.49 (2.62±0.88)	1 875~1 927 (1 901±17)	2 022~2 098 (2 063±22)	7.99~8.05 (8.01±0.02)	530~628 (588±27)
2018年8月 25-26日 (夏季)	4.5~8.8	28.0~31.3 (29.3±1.0)	21.73~27.34 (24.51±1.53)	179.2~242.8 (201.5±15.5)	4.92~9.44 (6.99±1.60)	1 569~1 729 (1 624±41)	1 661~1 895 (1 772±70)	7.88~8.12 (8.02±0.07)	427~748 (548±83)

注: 括号内为平均值±标准差。

图 2 C1 站表层水文、生态环境和碳酸盐体系要素 2018 年 4 月 (春季, a-d) 和 2018 年 8 月 (夏季, e-h) 24 h 逐时变化
Fig. 2 Hourly variations of surface hydrographic, ecological environment factors and carbonate system parameters at Station C1 during April (springtime, a-d) and August (summertime, e-h), 2018

为 $(224.8 \pm 5.7) \mu\text{mol/L}$ 和 $(2.62 \pm 0.88) \mu\text{g/L}$ (表 1, 图 2b); 夏季, C1 站表层 DO 浓度和 Chl *a* 浓度分别为 $179.2 \sim 242.8 \mu\text{mol/L}$ 和 $4.92 \sim 9.44 \mu\text{g/L}$, 平均浓度分别为 $(201.5 \pm 15.5) \mu\text{mol/L}$ 和 $(6.99 \pm 1.60) \mu\text{g/L}$ (表 1, 图 2f)。本研究春、夏季海域表层 Chl *a* 浓度观测结果高于北部湾中心离岸海域的分布结果^[6]。

3.2 表层碳酸盐体系的 24 h 逐时变化

春季, C1 站表层 DIC 浓度和 TA 分别为 $1 875 \sim 1 927 \mu\text{mol/kg}$ 和 $2 022 \sim 2 098 \mu\text{mol/kg}$, 平均值分别为 $(1 901 \pm 17) \mu\text{mol/kg}$ 和 $(2 063 \pm 22) \mu\text{mol/kg}$ (表 1, 图 2c)。

夏季, C1 站表层 DIC 浓度和 TA 分别为 $1 569 \sim 1 729 \mu\text{mol/kg}$ 和 $1 661 \sim 1 895 \mu\text{mol/kg}$, 平均值分别为 $(1 624 \pm 41) \mu\text{mol/kg}$ 和 $(1 772 \pm 70) \mu\text{mol/kg}$ (表 1, 图 2g)。夏季的表层 DIC 浓度和 TA 对比春季整体较低, 同时变化幅度也较大 (图 2c, 图 2g)。

C1 站表层 pH 春、夏季 24 h 逐时观测结果分别为 $7.99 \sim 8.05$ 和 $7.88 \sim 8.12$, 两季 pH 平均值接近, 春季为 8.01 ± 0.02 , 夏季为 8.02 ± 0.07 (表 1)。春季 pCO₂ 变化范围为 $530 \sim 628 \mu\text{atm}$, 平均值为 $(588 \pm 27) \mu\text{atm}$ (表 1, 图 2d); 夏季 pCO₂ 变化范围为 $427 \sim 748 \mu\text{atm}$,

平均值为 $(548 \pm 83) \mu\text{atm}$ (表 1, 图 2h), 相比春季, 夏季 $p\text{CO}_2$ 日内观测的不确定性显然更大。春、夏季 pH 和 $p\text{CO}_2$ 在数值上都趋近于镜像的时间序列变化关系 (图 2d, 图 2h), 较低的 pH 对应较高的 $p\text{CO}_2$, 这与海水碳酸盐平衡体系参数本身的变化规律相吻合。

4 讨论

4.1 春、夏季 $p\text{CO}_2$ 24 h 逐时变化的影响因子分析

海水中的碳酸盐体系组分变化除受控于温度的变化外, 往往还受水文动力、生物活动等其他非温度因子的影响。需要指出的是, 在海水碳酸盐体系的缓冲作用下, 对于时间尺度较短的过程研究, CO_2 的海-气交换平衡是一个相对缓慢的过程, 因此海-气 CO_2 交换对区域 $p\text{CO}_2$ 短期日内变化的影响是可以忽略不计的^[37-38]。选取水深、SST、SSS、DO 浓度、Chl *a* 浓度 5 项环境因子, 对春、夏季 $p\text{CO}_2$ 分别进行 Pearson 相关性分析, 结果见表 2。

表 2 观测期间 C1 站 $p\text{CO}_2$ 和相关环境因子 Pearson 相关性分析

Table 2 The Pearson correlations analysis of $p\text{CO}_2$ and related environment factors at Station C1 during the observations

双因子	观测时间	
	2018年4月8-9日(春季)	2018年8月25-26日(夏季)
水深- $p\text{CO}_2$	-0.872**	-0.667**
SST- $p\text{CO}_2$	0.470*	-0.782**
SSS- $p\text{CO}_2$	-0.840**	-0.752**
DO浓度- $p\text{CO}_2$	0.298	-0.816**
Chl <i>a</i> 浓度- $p\text{CO}_2$	0.435*	-0.257

注: **代表 $p < 0.01$; *代表 $p < 0.05$ 。

4.1.1 水温对 $p\text{CO}_2$ 的影响

温度是海水碳酸盐平衡体系最主要的控制因子之一。 $p\text{CO}_2$ 会受海水 CO_2 溶解度和碳酸盐热力学平衡的影响, 水温改变进而引起海水 CO_2 溶解度改变和碳酸盐的解离平衡移动, 温度降低, CO_2 溶解度增大; 在给定 DIC 浓度和 TA 的条件下, 低温海水 pH 相对高, 对应 $p\text{CO}_2$ 相对低, 同时拥有相对低的游离 CO_2 浓度、 CO_3^{2-} 浓度和相对高的 HCO_3^- 浓度。

由图 3 可知, 春季 C1 站的 $p\text{CO}_2$ 与 SST 呈正相关 ($R=0.470$, $n=25$, $p < 0.05$), 而夏季 $p\text{CO}_2$ 与 SST 呈显著负相关 ($R=-0.782$, $n=25$, $p < 0.01$)。春季 C1 站的日平均 SST 为 23.2°C , 对应的 $p\text{CO}_2$ 日平均值为 $588 \mu\text{atm}$,

按照 Takahashi 等^[32]的经验关系式, 夏季 C1 站的日平均 SST 为 29.3°C , 相对应的 $p\text{CO}_2$ 日平均理论值应为 $761 \mu\text{atm}$, 而 $p\text{CO}_2$ 实际的日平均值相较春季低, 仅为 $548 \mu\text{atm}$, 低于 $p\text{CO}_2$ 日平均理论值 $200 \mu\text{atm}$ 以上。按照 2.3 节的评估方法计算得到, 春季 C1 站的 $\Delta np\text{CO}_{2T} / \Delta np\text{CO}_{2NT}$ 比值为 0.78 ($80 \mu\text{atm} / 103 \mu\text{atm}$), 而夏季的 $\Delta np\text{CO}_{2T} / \Delta np\text{CO}_{2NT}$ 比值仅为 0.20 ($78 \mu\text{atm} / 398 \mu\text{atm}$), 这表明在 C1 站尽管春季较夏季 $p\text{CO}_2$ 的温度效应更显著, 但无论春季或夏季, $p\text{CO}_2$ 24 h 逐时变化都是以非温度因子的调控为主。

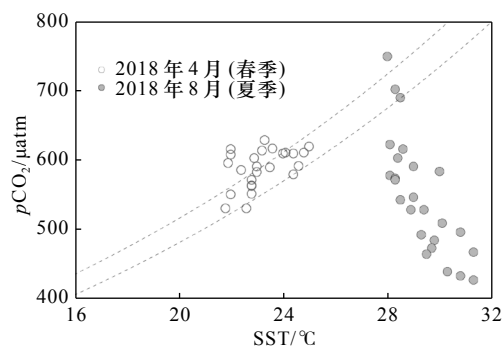


图 3 观测期间 C1 站 $p\text{CO}_2$ 与 SST 的关系
Fig. 3 Relationship between $p\text{CO}_2$ and SST at Station C1 during the observations

两条灰色虚线表征 $p\text{CO}_2$ 的温度控制曲线, 分别为 $p\text{CO}_2 = 560 \mu\text{atm} \times \exp[0.0423 \times (\text{SST} - 23.2^\circ\text{C})]$ (下部线) 和 $p\text{CO}_2 = 600 \mu\text{atm} \times \exp[0.0423 \times (\text{SST} - 23.2^\circ\text{C})]$ (上部线)
The two grey dashed lines represent the SST- $p\text{CO}_2$ functions of $p\text{CO}_2 = 560 \mu\text{atm} \times \exp[0.0423 \times (\text{SST} - 23.2^\circ\text{C})]$ (lower line) and of $p\text{CO}_2 = 600 \mu\text{atm} \times \exp[0.0423 \times (\text{SST} - 23.2^\circ\text{C})]$ (upper line), respectively

4.1.2 潮汐作用对 $p\text{CO}_2$ 的影响

除温度效应对海水 $p\text{CO}_2$ 的调控外, 水文动力过程导致的盐度变化是影响 $p\text{CO}_2$ 的又一重要因子。由于靠近陆地, 水深浅, 海域的短期水文动力过程主要是潮汐作用。英罗湾-安铺港海域的潮汐属不正规日潮为主的混合潮型, 海域总体潮差和纳潮量较大, 潮流动力强, 涨落潮流为往复流, 涨潮流向主要为 NE-E 向, 落潮流向主要为 SW-W 向^[39]。由表 2 可知, 春、夏季 C1 站 $p\text{CO}_2$ 和水深具有显著负相关 (春季, $R = -0.872$, $n = 9$, $p < 0.01$; 夏季, $R = -0.667$, $n = 25$, $p < 0.01$), 涨潮时 $p\text{CO}_2$ 较低, 落潮时 $p\text{CO}_2$ 较高, 这主要是涨潮时 $p\text{CO}_2$ 较低的湾外海水入侵, 落潮时 $p\text{CO}_2$ 较高的湾内水体向湾外扩张造成的结果, 这跟潮汐作用主导深沪湾和厦门湾 $p\text{CO}_2$ 日变化规律类似^[19]。

SSS 的 24 h 逐时变化与潮汐过程的水深变化存在明显的耦合关系 (图 4a), 参照式 (4) 将两次观测结果计算所得的 $p\text{CO}_2$ 去除温度效应, 校准至春、夏季

观测期间实测 SST 平均值 (26.2°C) 下的 $npCO_2$ 。从图 4b 可看出, 春季 SSS 逐时变化幅度较小, $npCO_2$ 变化范围在 617~735 μatm , $npCO_2$ 与 SSS 呈一定的负相关 ($R=-0.400$, $n=25$, $p<0.05$), 类似的现象也出现在夏季 21<SSS<26 时, $npCO_2$ 从 693 μatm 降至 344 μatm , 相

反地, 夏季 26<SSS<28 时, $npCO_2$ 随着 SSS 的增大而升高 ($R=-0.763$, $n=25$, $p<0.001$)。因此, 潮汐过程是影响 C1 站 pCO_2 24 h 逐时变化的重要因素之一, 相比春季, 潮汐作用对夏季 pCO_2 24 h 逐时变化的调控更显著。

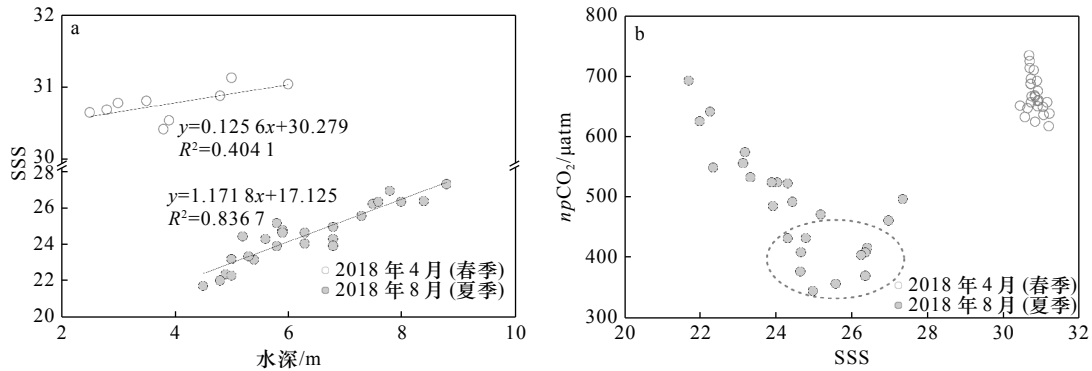


图 4 观测期间 C1 站 SSS 与水深的关系(a)和 $npCO_2$ 与 SSS 的关系(b)

Fig. 4 Relationship between SSS and water depth (a) and normalized pCO_2 and SSS (b) at Station C1 during the observations

4.1.3 生物活动对 pCO_2 的影响

生物过程对陆架边缘海特别是河口、港湾等近岸海域 pCO_2 的时空分布尤为重要, 生物的初级生产、呼吸作用和钙化作用等群落代谢过程均会改变吸收或释放 CO_2 强度, 导致 pCO_2 变化^[31, 40], Chl *a* 浓度和 DO% 都是表征生物活动强弱的常用指标。浮游植物的光合作用和生物的耗氧呼吸作用通过以下方程消耗 CO_2 和产生 CO_2 ^[41]:

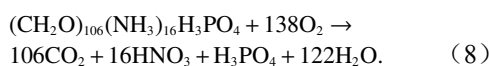
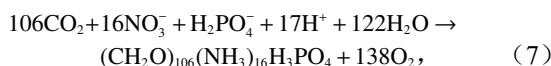


图 5a 显示, 春季 C1 站 $npCO_2$ 与 Chl *a* 浓度之间有着较好的正相关性 ($R=0.657$, $n=25$, $p<0.001$), 而 $npCO_2$ 与 DO% 之间的相关性较弱。按照 Chl *a* 浓度

升高表征光合作用增强, 导致 pCO_2 下降, 这跟实际的观测结果趋势相反, 并且 DO% 逐时变化也不明显 (96%~109%), DO 浓度基本处于与大气相平衡的状态, 因此可认为春季 pCO_2 的 24 h 逐时变化与 Chl *a* 浓度之间并不存在直接的因果联系。夏季 C1 站 $npCO_2$ 与 Chl *a* 浓度的相关性相对较弱, 而与 DO% 之间呈显著的负相关 ($R=-0.826$, $n=25$, $p<0.001$), DO% 逐时变化在 84%~120% 之间 (图 5b)。由图 2e、图 2f 和图 2h 可知, 夏季观测期间 C1 站水体日间表征的是湾外水, 而夜间表征的是湾内水, 湾内 pCO_2 高于湾外, 而湾内 DO% 低于湾外。受耗氧和产氧生物过程开展时长差异的影响, 日间湾外水进行浮游植物光合作用和生物的呼吸代谢过程, 表现为低 pCO_2 和高 DO%, 而夜间因光照限制湾内水只进行生物的耗氧呼吸作

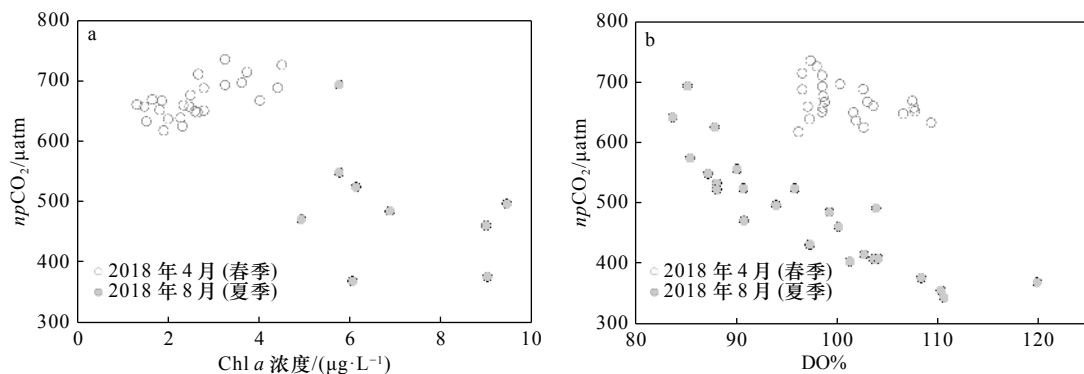


图 5 观测期间 C1 站 $npCO_2$ 与 Chl *a* 浓度的关系(a)及 $npCO_2$ 与 DO% 的关系(b)

Fig. 5 Relationship between normalized pCO_2 and Chl *a* concentration (a) and normalized pCO_2 and DO saturation (b) at Station C1 during the observations

用,表现为高 $p\text{CO}_2$ 和低 $\text{DO}\%$ 。 $p\text{CO}_2$ 和 $\text{DO}\%$ 除受生物过程昼夜变化控制以外,夏季英罗湾-安铺港湾内的降雨量和径流量较春季大幅增加,湾内水深、潮差也较春季增大,冲淡水及潮流的输沙能力又强^[42],造成悬浮物含量较高,水体透明度较低,不利于生物进行光合作用,限制了湾内浮游植物的初级生产和 CO_2 的吸收。同时,河流、地下水排放以及人类活动输出的溶解有机碳(DOC)通量高^[43],加之高水温也有助于增强有机物微生物耗氧分解速率,促进 O_2 消耗并向水体中释放 CO_2 ^[44]。图 4b 显示,夏季在 SSS 为 26 左右时出现 $np\text{CO}_2$ 极小值,表明在英罗湾外海域,河流冲淡水携带足量营养盐^[45]促使区域适宜浮游植物的生长繁殖,导致光合作用增强,吸收海水中的 CO_2 增多,导致 $p\text{CO}_2$ 低于湾内。总体而言,生物活动对研究海域夏季 $p\text{CO}_2$ 24 h 逐时变化的影响远比春季明显。

根据上述对 $p\text{CO}_2$ 24 h 逐时变化影响因子的分析,筛选出春、夏季主要影响因子,通过多元线性回归分析,分别建立春季和夏季 C1 站 $p\text{CO}_2$ 与环境因子的回归方程如下:

$$\text{春季, } p\text{CO}_2 = 4\,242.064 - 119.073 \times \text{SSS} + 0.633 \times \text{SST}, \quad n = 25, R = 0.841, \quad (9)$$

$$\text{夏季, } p\text{CO}_2 = 2\,074.953 - 18.649 \times \text{SSS} - 20.894 \times \text{SST} - 2.273 \times \text{DO}, \quad n = 25, R = 0.897. \quad (10)$$

4.2 春、夏季区域碳源汇驱动机制

4.2.1 春季升温主导高 $p\text{CO}_2$ 的形成

根据 4.1.3 节的分析,春季区域 $p\text{CO}_2$ 整体相对大气过饱和,而 DO 基本上与大气处于平衡状态,表明生物耗氧呼吸和有机物的再矿化过程对 $p\text{CO}_2$ 的调控作用较弱。由于海水碳酸盐化学平衡的缓冲作用,相比于海水和大气之间的 O_2 平衡,海水与大气之间的 CO_2 平衡时间更长,也可能是导致 $p\text{CO}_2$ 和 DO 浓度之间耦合关系(表 2)不明显的原因^[46]。针对这一问题,我们采用 Zhai 等^[47]的方法对春季(2018 年 4 月)和夏季(2018 年 8 月)C1 站 CO_2 和 O_2 的海-气平衡时间(τ)进行半定量的估算:

$$\tau(\text{CO}_2) = d_{\text{ML}}/k(\text{CO}_2)/s \times (\text{DIC}/p\text{CO}_2/\text{RF}), \quad (11)$$

$$\tau(\text{O}_2) = d_{\text{ML}}/k(\text{O}_2), \quad (12)$$

式中, d_{ML} 为混合层深度(按平均观测水深计,4 月为 3.9 m,8 月为 6.3 m),2018 年 4 月实测 10 m 风速为 0.1~9.9 m/s,月平均 10 m 风速为 (2.5 ± 1.2) m/s,8 月实测 10 m 风速为 0~8.1 m/s,月平均 10 m 风速为 (2.1 ± 1.2) m/s,水温分别设为 4 月和 8 月的平均观测 SST(23.2°C 和 29.3°C),按照式(6)分别计算得到 CO_2

和 O_2 的气体交换速率 k (20°C 时 O_2 的 Schmidt 数约为 590^[55]),其中 4 月 CO_2 和 O_2 的 k 值均约为 0.44 m/d,8 月均约为 0.36 m/d。 CO_2 溶解度 s 、DIC 浓度、 $p\text{CO}_2$ 均为每一观测时段的平均值,应分别约为 0.030 mol/(kg·atm)(4 月)、1 901 $\mu\text{mol}/\text{kg}$ (4 月)和 588 μatm (4 月),0.027 mol/(kg·atm)(8 月)、1 624 $\mu\text{mol}/\text{kg}$ (8 月)和 548 μatm (8 月), CO_2 的缓冲因子(RF)平均值分别为 12.5(4 月)和 12.3(8 月)。排除 $p\text{CO}_2$ 的温度效应,C1 站春季 CO_2 和 O_2 的 τ 值分别约为 75 d 和 9 d,夏季分别约为 156 d 和 18 d,区域春、夏季 CO_2 的 τ 值分别约为 O_2 τ 值的 8.3 倍和 8.7 倍。根据 τ 值的定义^[40]可知,春、夏季区域水体中的 O_2 恢复至大气平衡状态过程中,DO 与其大气平衡值的相对变化为 $1/e$ (约 37%)时,水体的 $p\text{CO}_2$ 与大气 CO_2 平衡值的相对变化仅约为 5%,即下降 8~11 μatm 。由此可推断, CO_2 的海-气交换过程对春季高 $p\text{CO}_2$ 形成的影响也是有限的。

现有的研究表明,位于低纬度的南海北部开阔海域春季非水华期 $p\text{CO}_2$ 主要受温度效应调控, $p\text{CO}_2$ 与大气接近,处于 CO_2 源汇平衡^[47]。结合 4.1.1 节的水温对 $p\text{CO}_2$ 24 h 逐时变化的影响分析,春季观测的 $p\text{CO}_2$ 与 SST 之间正相关性较好,参考翟惟东^[48]及 Wang 和 Zhai^[49]表征 $p\text{CO}_2$ 季节性温度效应的方法,绘制了 $p\text{CO}_2$ 温度控制曲线,见图 3,春季 $p\text{CO}_2$ 观测结果基本落在 $(580 \pm 20) \mu\text{atm} \times \exp[0.042 \, 3 \times (\text{SST} - 23.2^\circ\text{C})]$ 这一范围内。根据本课题组在 C1 站秋季(2017 年 11 月)和冬季(2018 年 1 月)两次 24 h 逐时观测结果,区域秋、冬季的 SST 变化范围基本在 $16 \sim 19^\circ\text{C}$,其中秋季 SST 平均值为 18.1°C ,冬季 SST 平均值为 17.4°C 。若仅考虑温度效应对 $p\text{CO}_2$ 的影响,则通过上述的水温预测公式计算得到的冬季区域 $p\text{CO}_2$ 平均值应在 438~469 μatm 范围内,依然高于大气 CO_2 分压。因此,英罗湾-安铺港海域秋、冬季仍可能表现为大气 CO_2 的源,随着春季海水升温, $p\text{CO}_2$ 呈现继续升高的趋势。

4.2.2 夏季物理混合和生物活动对 $p\text{CO}_2$ 的影响

从 4.1.2 节的分析可以发现,潮汐作用是影响英罗湾-安铺港海域 $p\text{CO}_2$ 24 h 逐时变化的一大因素,水体的物理混合作用一定程度上可反映湾内外 $p\text{CO}_2$ 的空间分布差异,因此,尝试探究区域水团碳酸盐体系所表现出的季节性差异,以便能更好地理解 $p\text{CO}_2$ 季节性分布变化规律。北部湾东北部海域春季被认为是以陆架混合暖水占据为主,而夏季在表层海水持续

升温及沿岸入海河流、地下水的作用下,该海域可划分为盐度小于 28 的沿岸水、盐度介于 28~32 的陆架混合暖水和盐度大于 32 的低温陆架深层水 3 个典型水团^[50]。按照 SSS 为 28 来划分,结合本研究,可以推断 C1 站春季由陆架混合暖水控制,而夏季则受沿岸水的调控。

夏季英罗湾-安铺港内沿岸水由于湾内河流数量较多,单一河流的流量较小,因此未开展各河流淡水端元采样分析工作。TA 是一个相对保守的参数,生

物作用对其变化的影响较小^[40],在河口、港湾区域可作为划分水团的指标。对于夏季低盐的沿岸水,TA 和 SSS 之间呈显著的线性正相关,两者的拟合曲线见图 6a。春季 SSS 变化区间为 30.42~31.19,TA 的分布相对夏季更集中,将夏季的 TA 拟合曲线向高盐端外推至春季 SSS 平均值(30.81),得到对应的 TA 计算值为 2 057 $\mu\text{mol}/\text{kg}$,跟春季 TA 的实测平均值 2 063 $\mu\text{mol}/\text{kg}$ 接近。因此,夏季低盐沿岸水是由冲淡水和高盐陆架水混合形成的。

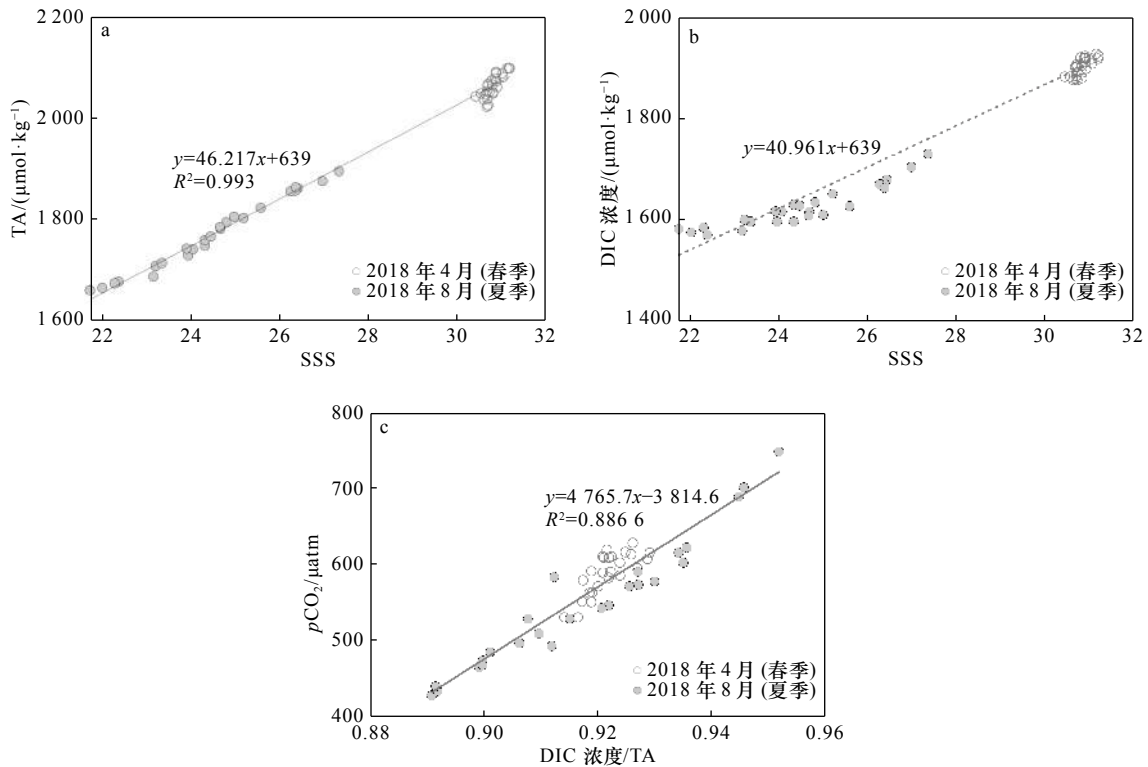


图 6 观测期间 C1 站 TA 与 SSS 的关系(a)、DIC 浓度与 SSS 的关系(b)和 $p\text{CO}_2$ 与 DIC 浓度/TA 比值的关

Fig. 6 Relationship between TA and SSS (a), DIC concentration and SSS (b), and $p\text{CO}_2$ and DIC concentration/TA ratio (c) at Station C1 during the observations

相比 TA, DIC 浓度则直接受生物活动等过程的影响,生物的初级生产可消耗 DIC、呼吸作用可累积 DIC。为探讨夏季 DIC 在咸淡水混合过程中发生的生物地球化学添加或去除行为,假定 DIC 理论的二端元保守混合曲线见图 6b,选取跟淡水端的 TA 值相等的 639 $\mu\text{mol}/\text{kg}$ 和春季 SSS 平均值(30.81)对应的 DIC 浓度平均值(1 901 $\mu\text{mol}/\text{kg}$)分别作为淡水端和陆架混合水的 DIC 端元值,则 DIC 的添加或去除可用 ΔDIC 表示为

$$\Delta\text{DIC} = \text{DIC} - \text{DIC}_{\text{mix}}, \quad (13)$$

式中, DIC 为实测值; DIC_{mix} 为保守混合理论值。若 $\Delta\text{DIC} > 0$, 表示 DIC 发生添加; $\Delta\text{DIC} < 0$, 表示 DIC 发生去除。图 6b 显示,夏季盐度在 24~28 范围内, ΔDIC

平均值约为 $(-35 \pm 16) \mu\text{mol}/\text{kg}$, 以净群落生产过程导致的 DIC 去除为主,与 $p\text{CO}_2$ 的变化趋势基本一致;相反地,盐度在 21~24 范围内, ΔDIC 平均值约为 $(16 \pm 20) \mu\text{mol}/\text{kg}$, 表明有 DIC 产生或额外的输入。Wang 和 Cai^[51] 对美国 Duplin 河口 CO_2 释放强度和 DIC 输出的季节性变化进行研究,提出“ CO_2 盐沼泵(Marsh CO_2 Pump)”的概念,春季和初夏盐沼初级生产增强,从大气中“泵入”大量 CO_2 , 随着夏、秋季盐沼初级生产减弱,呼吸作用增强,将 DIC 和 DOC 从盐沼系统“泵出”至河口及沿岸水中。英罗湾内的红树林、盐沼生态系统固碳后通过河流或地下水向周边水域排放携带大量 DOC 和 DIC 的水体,其中 DOC 经微生物进一步分解为 CO_2 , 并向大气持续释放 CO_2 ^[2,44], 这可能也是

夏季湾内低盐沿岸水保持高 $p\text{CO}_2$ 的原因之一。

考虑到春、夏季表层 TA 表现出良好的保守性, C1 站表层海水 DIC 浓度/TA 比值的变化也可反映区域 $p\text{CO}_2$ 的变化规律。春季, C1 站表层 DIC 浓度/TA 比值变化范围在 0.914~0.929 之间, 平均值为 0.922 ± 0.004 , 夏季 DIC 浓度/TA 比值变化范围相比春季更广, 在 0.891~0.952 之间, 平均值为 0.918 ± 0.018 。由图 6c 可知, 春、夏季 C1 站 $p\text{CO}_2$ 与 DIC 浓度/TA 比值总体呈显著的正相关。从 DIC 浓度/TA 的变化来看, 夏季英罗湾沿岸水低盐端 DIC 浓度/TA 相对高, 而高盐端 DIC 浓度/TA 相对低, 表明低盐端 HCO_3^- 所占比例相比高盐端高, 前者 CO_3^{2-} 所占比例相比后者低。这一方面取决于夏季湾内、外沿岸水自身的无机碳化学组分特征, 另一方面也跟不同区域主导的生物地球化学过程差异直接相关, 呼吸代谢过程会提高湾内水体的 DIC 浓度/TA 比值, 而浮游植物的光合作用会降低湾外沿岸水的 DIC 浓度/TA 比值, 最终导致英罗湾-安铺港海域 $p\text{CO}_2$ 内高外低的分布格局。

4.3 海-气 CO_2 通量估算

根据 2016-2018 年本课题组在广西北海市近岸海域实测的大气 CO_2 分压, 取 2018 年北海市近岸海域大气 CO_2 分压的平均值(春、夏季分别约为 $390 \mu\text{atm}$ 和 $385 \mu\text{atm}$)。C1 站海-气 CO_2 通量估算统计结果见表 3, 春季和夏季观测期间 F_{CO_2} 变化范围分别为 $0.2\sim 4.0 \text{ mmol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 和 $0\sim 2.8 \text{ mmol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$, 日平均 F_{CO_2} 分别为 $(1.7\pm 0.8) \text{ mmol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 和 $(1.2\pm 0.8) \text{ mmol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ (表 3), 表明英罗湾-安铺港海域春、夏季均是大气 CO_2 的弱源。

表 3 观测期间 C1 站海-气 $\Delta p\text{CO}_2$ 、风速和海-气 CO_2 通量估算值统计结果

观测时间	$\Delta p\text{CO}_2/$ μatm	风速 $U_{10}/$ $(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	海-气 CO_2 通量 $F_{\text{CO}_2}/$ $(\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1})$
2018年4月 8-9日 (春季)	140~238 (198±27)	0.6~2.9 (1.9±0.5)	0.2~4.0 (1.7±0.8)
2018年8月 25-26日 (夏季)	42~363 (163±83)	0.2~3.4 (1.8±0.7)	0~2.8 (1.2±0.8)

注: 括号中为平均值±标准差。

春季英罗湾-安铺港海域的 F_{CO_2} 低于胶州湾^[15] 的 $17.34 \text{ mmol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$, 高于大亚湾^[18] 的 $(-28.3\pm 1.5) \text{ mmol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$, 夏季 F_{CO_2} 低于胶州湾^[13] 的 $(17.7\pm 2.6) \text{ mmol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$

和杭州湾^[6] 的 $(14.0\pm 20.8) \text{ mmol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$, 高于大亚湾^[18] 的 $(-8.4\pm 7.1) \text{ mmol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 。胶州湾、大亚湾冬季 $p\text{CO}_2$ 均低于大气, 是大气 CO_2 的强汇^[14, 18], 其中胶州湾春季升温并伴随生物耗氧呼吸的增强, 春、夏季逐渐转变为 CO_2 的强源^[13, 15-16], 而大亚湾春季水温升高不明显, 仍为大气 CO_2 的强汇, 夏季 $p\text{CO}_2$ 随 SST 的升高和生物耗氧呼吸的增强而升高, 其吸收大气 CO_2 的强度也显著降低^[18]。夏季杭州湾 $p\text{CO}_2$ 主要是以咸淡水的物理混合为主, 生物过程影响很小^[6]。综合 4.1 节和 4.2 节的讨论结果, 英罗湾-安铺港海域冬季 $p\text{CO}_2$ “年度初始值”和水温、生物活动的季节性变化差异共同造成了春、夏季海-气 CO_2 通量有别于胶州湾、大亚湾, $p\text{CO}_2$ 均高于大气 CO_2 分压, 向大气释放 CO_2 , 较高的 $p\text{CO}_2$ 对应较低的 CO_2 释放强度主要是受所在海域风速整体偏低的限制。

我国大型河流如长江、珠江等的流域上游 $p\text{CO}_2$ 一般受控于强烈的流域岩石化学风化、土壤侵蚀、土壤呼吸、河水生源有机物的耗氧呼吸等地球化学过程, 并且高流速下水体浑浊度也高, 低透光率限制了生物生产对水体中 CO_2 的吸收。另外, 盐沼、红树林、地下水排放等的高 $p\text{CO}_2$ 输出可以维持上游高 $p\text{CO}_2$, 因而大型河流上游区域通常表现为大气 CO_2 的强源^[52]。与此相对应的是, 在大型河流下游入海的咸淡水混合区域, 以长江口为例, 高 $p\text{CO}_2$ 的冲淡水和低 $p\text{CO}_2$ 的外海水的混合过程中表层受河流冲淡水的影响较为显著, 春、夏季高 $p\text{CO}_2$ 的冲淡水也携带高输出通量的颗粒态悬浮物、溶解态有机物和营养盐^[3], 大颗粒的悬浮物在中下游沉降, 悬浮物含量降低, 水体透明度增加, 浮游植物旺发, 增大了藻华发生的几率, 强烈的生物生产消耗海水中的 CO_2 , 起到显著降低 $p\text{CO}_2$ 的作用^[4, 7, 47], 其羽状锋区往往是大气 CO_2 的汇^[52]。需要指出的是这一现象主要出现在长江口南支外海域, 而对于枯水期常发生咸水倒灌入南支的长江口北支, 受生源有机物耗氧分解、碳酸盐的溶解和氨氧化作用等过程影响, 枯水期间咸淡水混合区域主要位于河口口门以内, 表现为高 $p\text{CO}_2$ 和 DIC 的额外添加, 是大气 CO_2 的强源^[8]。

本研究夏季丰水期间的调查结果显然与大型河流河口的冲淡水区域经常表现为碳汇区的情况不同, 作为低纬度亚热带小型海湾, 即使是夏季丰水期间河流冲淡水和地下水的总流量也远比不上大型河流, 高温、高盐的英罗湾外水体 $p\text{CO}_2$ 也高于大气, 加之水体海-气 CO_2 交换平衡时间较长, 一定程度加强的生物生产并不足以将水体过饱和的 $p\text{CO}_2$ 降低至大气

pCO₂ 以下。另外,英罗湾-安铺港内红树林、盐沼生态系统的固碳行为,特别是对低盐端 pCO₂ 的贡献也有待进一步深入研究。尽管春、夏季英罗湾-安铺港水域均表现为大气 CO₂ 的弱源,但若叠加具有较强固碳能力的红树林、盐沼等海岸生态系统,该海湾系统总体上很可能是一个碳汇区。

5 结论

(1)春、夏季观测期间 pCO₂ 24 h 逐时变化范围分别为 530~628 μatm 和 427~748 μatm,平均值分别为 (588±27) μatm 和 (548±83) μatm,夏季 pCO₂ 日内观测的不确定性更大。

(2)英罗湾-安铺港海域春季 pCO₂ 24 h 逐时变化的环境影响因子主要以潮汐作用和温度为主,生物活动影响较弱,而夏季 pCO₂ 对潮汐作用以及湾内沿岸河流、地下水等淡水汇入引起的生物生产和呼吸代谢过程增强的响应更显著。

(3)英罗湾-安铺港海域 pCO₂ 存在明显的季节性变化,其中春季主要由海水升温驱动形成表层高 pCO₂ 的状态,夏季咸淡水的物理混合过程中增强的生物生产对 DIC 起到去除作用,而湾内的红树林、盐沼等生态系统对淡水端的 DIC 添加有一定的贡献。此外,春、夏季水团 DIC 浓度/TA 比值的变化可反映 pCO₂ 湾内高、湾外低的总体分布格局。

(4)春、夏季观测期间海-气 CO₂ 通量 F_{CO₂} 的变化范围分别为 0.2~4.0 mmol/(m²·d) 和 0~2.8 mmol/(m²·d),平均 F_{CO₂} 分别为 (1.7±0.8) mmol/(m²·d) 和 (1.2±0.8) mmol/(m²·d),表明英罗湾-安铺港海域春、夏季均是大气 CO₂ 的弱源。

致谢: 部分样品的采集工作得到周志宁、张浩、潘永强等同志的支持和协助,两位匿名审稿专家提出的宝贵修改意见,使本文质量得到很大的提升,在此一并感谢!

参考文献:

- [1] Chen C T A, Borges A V. Reconciling opposing views on carbon cycling in the coastal ocean: continental shelves as sinks and near-shore ecosystems as sources of atmospheric CO₂[J]. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2009, 56(8/10): 578-590.
- [2] Cai Weijun. Estuarine and coastal ocean carbon paradox: CO₂ sinks or sites of terrestrial carbon incineration?[J]. *Annual Review of Marine Science*, 2011, 3: 123-145.
- [3] Chen C T A, Zhai Weidong, Dai Minhan. Riverine input and air-sea CO₂ 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.
- [4] Zhai Weidong, Dai Minhan. On the seasonal variation of air-sea CO₂ fluxes in the outer Changjiang (Yangtze River) Estuary, East China Sea[J]. *Marine Chemistry*, 2009, 117(1/4): 2-10.
- [5] Wang Bin, Chen Jianfang, Jin Haiyan, et al. Inorganic carbon parameters responding to summer hypoxia outside the Changjiang Estuary and the related implications[J]. *Journal of Ocean University of China*, 2013, 12(4): 568-576.
- [6] 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.
- [7] Wang Bin, Chen Jianfang, Jin Haiyan, et al. Diatom bloom-derived bottom water hypoxia off the Changjiang Estuary, with and without typhoon influence[J]. *Limnology and Oceanography*, 2017, 62(4): 1552-1569.
- [8] Zhai Weidong, Yan Xiuli, Qi Di. Biogeochemical generation of dissolved inorganic carbon and nitrogen in the North Branch of inner Changjiang Estuary in a dry season[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2017, 197: 136-149.
- [9] Dai Minhan, Zhai Weidong, Cai Weijun, et al. Effects of an estuarine plume-associated bloom on the carbonate system in the lower reaches of the Pearl River Estuary and the coastal zone of the northern South China Sea[J]. *Continental Shelf Research*, 2008, 28(12): 1416-1423.
- [10] 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.
- [11] Guo Xianghui, Dai Minhan, Zhai Weidong, et al. CO₂ flux and seasonal variability in a large subtropical estuarine system, the Pearl River Estuary, China[J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2009, 114(G3): G03013.
- [12] 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.
- [13] Li Xuegang, Song Jinming, Niu Lifeng, et al. Role of the Jiaozhou Bay as a source/sink of CO₂ over a seasonal cycle[J]. *Scientia Marina*, 2007, 71(3): 441-450.
- [14] Zhang Longjun, Xue Ming, Liu Qizhen. Distribution and seasonal variation in the partial pressure of CO₂ during autumn and winter in Jiaozhou Bay, a region of high urbanization[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2012, 64(1): 56-65.
- [15] 龚信宝, 韩萍, 张龙军, 等. 胶州湾春季4月份表层海水 pCO₂ 分布及控制因素分析[J]. *中国海洋大学学报(自然科学版)*, 2015, 45(4): 95-102.

- Gong Xinbao, Han Ping, Zhang Longjun, et al. Distribution and controlling factors of sea surface partial pressure of CO₂ in Jiaozhou Bay during April[J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2015, 45(4): 95–102.
- [16] Li Yunxiao, Yang Xufeng, Han Ping, et al. Controlling mechanisms of surface partial pressure of CO₂ in Jiaozhou Bay during summer and the influence of heavy rain[J]. *Journal of Marine Systems*, 2017, 173: 49–59.
- [17] 黄道建, 于锡军, 郭振仁, 等. 大亚湾表层水中溶解无机碳的时空分布[J]. *生态科学*, 2013, 32(3): 331–337.
Huang Daojian, Yu Xijun, Guo Zhenren, et al. Spatial-temporal distribution of dissolved inorganic carbon in surface waters of Daya Bay, China[J]. *Ecological Science*, 2013, 32(3): 331–337.
- [18] 韩婷婷, 齐占会, 吴风霞, 等. 大亚湾不同海洋功能区表层海水无机碳体系的比较研究[J]. *热带海洋学报*, 2016, 35(2): 57–65.
Han Tingting, Qi Zhanhui, Wu Fengxia, et al. Comparative study of dissolved inorganic carbon systems of surface waters in various oceanic functional areas of Daya Bay[J]. *Journal of Tropical Oceanography*, 2016, 35(2): 57–65.
- [19] Dai Minhan, Lu Zhongming, Zhai Weidong, et al. Diurnal variations of surface seawater pCO₂ in contrasting coastal environments[J]. *Limnology and Oceanography*, 2009, 54(3): 735–745.
- [20] Ko Y H, Seok M W, Jeong J Y, et al. Monthly and seasonal variations in the surface carbonate system and air-sea CO₂ flux of the Yellow Sea[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2022, 181: 113822.
- [21] Shaw P T, Chao S Y. Surface circulation in the South China Sea[J]. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 1994, 41(11/12): 1663–1683.
- [22] Sun Hongliang, Huang Weimin. Three-dimensional numerical simulation for tide and tidal current in the Beibu Gulf[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2001, 20(1): 29–38.
- [23] Hu Yuekai, Tian Bo, Yuan Lin, et al. Mapping coastal salt marshes in China using time series of Sentinel-1 SAR[J]. *ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing*, 2021, 173: 122–134.
- [24] Benson B B, Krause D Jr. The concentration and isotopic fractionation of oxygen dissolved in freshwater and seawater in equilibrium with the atmosphere I[J]. *Limnology and Oceanography*, 1984, 29(3): 620–632.
- [25] Dickson A G, Millero F J. A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media[J]. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 1987, 34(10): 1733–1743.
- [26] Mehrbach C, Culbertson C H, Hawley J E, et al. Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure[J]. *Limnology and Oceanography*, 1973, 18(6): 897–907.
- [27] Dickson A G. Standard potential of the reaction: AgCl(s) + 12H₂(g) = Ag(s) + HCl(aq), and the standard acidity constant of the ion HSO₄⁻ in synthetic seawater from 273.15 to 318.15 K[J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 1990, 22(2): 113–127.
- [28] Perez F F, Fraga F. Association constant of fluoride and hydrogen ions in seawater[J]. *Marine Chemistry*, 1987, 21(2): 161–168.
- [29] Lee K, Kim T W, Byrne R H, et al. The universal ratio of boron to chlorinity for the North Pacific and North Atlantic oceans[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(6): 1801–1811.
- [30] Ko Y H, Lee K, Eom K H, et al. Organic alkalinity produced by phytoplankton and its effect on the computation of ocean carbon parameters[J]. *Limnology and Oceanography*, 2016, 61(4): 1462–1471.
- [31] Takahashi T, Sutherland S C, Sweeney C, et al. Global sea-air CO₂ flux based on climatological surface ocean pCO₂, and seasonal biological and temperature effects[J]. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2002, 49(9/10): 1601–1622.
- [32] Takahashi T, Olafsson J, Goddard J G, et al. Seasonal variation of CO₂ and nutrients in the high-latitude surface oceans: a comparative study[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1993, 7(4): 843–878.
- [33] Weiss R F. Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas[J]. *Marine Chemistry*, 1974, 2(3): 203–215.
- [34] Sweeney C, Gloor E, Jacobson A R, et al. Constraining global air-sea gas exchange for CO₂ with recent bomb ¹⁴C measurements[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2007, 21(2): GB2015.
- [35] Wanninkhof R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 1992, 97(C5): 7373–7382.
- [36] Liu Zilin, Cai Yuming, Ning Xiuren. Distribution characteristics of size-fractionated chlorophyll *a* and primary productivity in Beibu Gulf[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 1998, 17(1): 71–83.
- [37] Lu Zhongming, Gan Jianping, Dai Minhan. Modeling seasonal and diurnal pCO₂ variations in the northern South China Sea[J]. *Journal of Marine Systems*, 2012, 92(1): 30–41.
- [38] Jones D C, Ito T, Takano Y, et al. Spatial and seasonal variability of the air-sea equilibration timescale of carbon dioxide[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2014, 28(11): 1163–1178.
- [39] 黄广灵, 黄本胜, 邱静, 等. 英罗湾潮汐水道演变及其稳定性分析[J]. *中国农村水利水电*, 2018(10): 27–31.
Huang Guangling, Huang Bensheng, Qiu Jing, et al. The evolution and stability of the tidal channel of Yingluo Bay[J]. *China Rural Water and Hydropower*, 2018(10): 27–31.
- [40] Zeebe R E, Wolf-Gladrow D. CO₂ in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes[M]. Amsterdam: Elsevier, 2001: 346.
- [41] Redfield A C, Ketchum B H, Richards F A. The influence of organisms on the composition of the sea water[M]//Hill M N. *The Seas, Vol 2, The Composition of Sea-water: Comparative and Descriptive Oceanography*. New York: Interscience Publishers, 1963: 26–77.
- [42] 黄广灵, 邱静, 陈晖. 英罗湾-安铺港沉积物地貌特征及成因研究[J]. *广东水利水电*, 2020(11): 52–57.

- Huang Guangling, Qiu Jing, Chen Hui. Submarine dynamic geomorphological characteristics and their formation cause in the Yingluo Bay-Anpu Harbor Area[J]. *Guangdong Water Resources and Hydropower*, 2020(11): 52–57.
- [43] Kaiser D, Unger D, Qiu Guanglong. Particulate organic matter dynamics in coastal systems of the northern Beibu Gulf[J]. *Continental Shelf Research*, 2014, 34(1): 99–118.
- [44] Mcleod E, Chmura G L, Bouillon S, et al. A blueprint for blue carbon: toward an improved understanding of the role of vegetated coastal habitats in sequestering CO₂[J]. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 2011, 9(10): 552–560.
- [45] 劳齐斌, 刘国强, 申友利, 等. 北部湾入海河流营养盐的分布特征及入海通量研究[J]. *海洋学报*, 2020, 42(12): 93–100.
- Lao Qibin, Liu Guoqiang, Shen Youli, et al. Distribution characteristics and fluxes of nutrients in the rivers of the Beibu Gulf[J]. *Haiyang Xuebao*, 2020, 42(12): 93–100.
- [46] DeGrandpre M D, Hammar T R, Wallace D W R, et al. Simultaneous mooring-based measurements of seawater CO₂ and O₂ off Cape Hatteras, North Carolina[J]. *Limnology and Oceanography*, 1997, 42(1): 21–28.
- [47] 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.
- [48] 翟惟东. 南海北部春季非水华期的CO₂分压及其调控[J]. *海洋学报*, 2015, 37(6): 31–40.
- Zhai Weidong. Sea surface partial pressure of CO₂ and its controls in the northern South China Sea in the non-bloom period in spring[J]. *Haiyang Xuebao*, 2015, 37(6): 31–40.
- [49] Wang Songyin, Zhai Weidong. Regional differences in seasonal variation of air-sea CO₂ exchange in the Yellow Sea[J]. *Continental Shelf Research*, 2021, 41: 104393.
- [50] 曹振轶, 鲍敏, 管卫兵, 等. 北部湾东北部水团分布及季节变化分析[J]. *海洋与湖沼*, 2019, 50(3): 532–542.
- Cao Zhenyi, Bao Min, Guan Weibing, et al. Water-mass evolution and the seasonal change in northeast of the Beibu Gulf, China[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2019, 50(3): 532–542.
- [51] Wang Z A, Cai Weijun. Carbon dioxide degassing and inorganic carbon export from a marsh-dominated estuary (the Duplin River): a marsh CO₂ pump[J]. *Limnology and Oceanography*, 2004, 49(2): 341–354.
- [52] Chen C T A, Huang T H, Fu Yuhan, et al. Strong sources of CO₂ in upper estuaries become sinks of CO₂ in large river plumes[J]. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, 2012, 4(4): 179–185.

Hourly variations of partial pressure of CO₂ in surface sea water and its controlling mechanisms in the northeastern Beibu Gulf in spring and summer

Xu Xin^{1,2}, Wang Xiang^{1,2}, Hu Huina^{2,3,4}, Xiang Rong^{1,2}, Cai Yucan^{1,2}, Liu Changjian^{1,2}, Zhang Weijie^{1,2}, Chen Jiyu^{1,2}, Ma Yu^{1,2,4}

(1. South China Sea Marine Survey Center, Ministry of Natural Resources, Guangzhou 510300, China; 2. Key Laboratory of Marine Environmental Survey Technology and Application, Ministry of Natural Resources, Guangzhou 510300, China; 3. South China Sea Environmental Monitoring Center, Ministry of Natural Resources, Guangzhou 510300, China; 4. Nansha Islands Coral Reef Ecosystem National Observation and Research Station, Hainan, Guangzhou 510300, China)

Abstract: Diurnal observation is necessary for grasping the variability of carbonate system in coastal waters and sea-air CO₂ exchange process and is helpful to reduce the uncertainty of assessments for carbon source/sink. Surface carbonate system and related parameters were obtained during twice 24 hours fixed sampling and observation conducted in April and August 2018 in the Yingluo Bay-Anpu Harbor, located in the northeastern Beibu Gulf. In this paper, we analyzed the hourly variations of partial pressure of CO₂ in surface sea water ($p\text{CO}_2$) and discussed the corresponding environment factors controlling $p\text{CO}_2$ in both seasons. The $p\text{CO}_2$ values ranged from 530–628 μatm in spring to 427–748 μatm in summer, with the average sea-air CO₂ flux in spring and summer for (1.7 ± 0.8) $\text{mmol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ and (1.2 ± 0.8) $\text{mmol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$, respectively. The study area acted as a weak CO₂ source during both seasons. The hourly changes of $p\text{CO}_2$ in spring were more significantly affected by temperature effects than in summer. During summertime, $p\text{CO}_2$ had more sensibly response to tidal action, enhanced biological production and respira-

tion with inflow of coastal freshwater such as rivers and submarine groundwater discharge. Water warming dominated the formation of high $p\text{CO}_2$ in spring. The enhanced biological production during the physical mixing of saline and fresh water played a role in the drawdown of surface dissolved inorganic carbon (DIC) and the mangroves and salt marshes ecosystems along the bay had a certain contribution to the addition of DIC on the freshwater end-member in summer. The variations of the ratio of DIC concentration and total alkalinity (TA) in the water masses could imply the overall distribution pattern adjacent to the Yingluo Bay-Anpu Harbor that high values exists in the bay and lower values exists in offshore water.

Key words: Beibu Gulf; Yingluo Bay-Anpu Harbor; partial pressure of CO_2 ; sea-air CO_2 flux