



南海西北部海域夏季碳酸盐系统动态变化特征及调控机制: 沿岸上升流、河流冲淡水及地下水输入的共同作用

杨威, 郭香会, 曹知勉, 苏剑钟, 郭利果, 王丽芳, 许懿, 黄韬, 李岩, 许艳苹, 王哲, 王桂芝, 戴民汉*

厦门大学海洋与地球学院, 近海海洋环境科学国家重点实验室, 厦门 361102

* 通讯作者, E-mail: mdai@xmu.edu.cn

收稿日期: 2021-04-19; 收修改稿日期: 2022-06-04; 接受日期: 2022-06-13; 网络版发表日期: 2022-10-21

国家自然科学基金项目(批准号: 42188102、41206061)和香港研究资助局项目(编号: T21-602/16-R)资助

摘要 基于2009年和2012年夏季在南海西北部海域获取的现场观测数据, 探究了水体碳酸盐系统各参数在沿岸上升流、河流冲淡水和地下水等多因素共同影响下的分布特征及生物地球化学调控。2009年, 海南岛东北部近岸海域受沿岸上升流影响显著, 表层水呈现低温、高盐特征, 而河流冲淡水则主要影响海南岛东北部的内陆架区(30m水深以内), 表层水体呈现高温、低盐特征。2012年, 海南岛东北部海域表层被低盐水覆盖, 未观测到上升流信号, 而海南岛东部近岸海域则受上升流影响显著。在河流冲淡水的影响下, 海南岛东北部海域表层水体存在两个低盐水团, 其中, 近岸河流冲淡水主要影响内陆架区, 影响位置较2009年更偏西, 而珠江冲淡水则影响距离珠江口~250km处的离岸中陆架区。基于端元混合模型的定量分析表明, 2009年夏季河流冲淡水区的溶解无机碳(DIC)和总碱度(TA)都存在添加过程。其中, 地下水输入对两者的添加量分别为 $38.9(\pm 20.5)$ 和 $42.5(\pm 22.3)\mu\text{mol kg}^{-1}$, 两者比值为0.92, 但对海表二氧化碳分压($p\text{CO}_2$)、pH和文石饱和度指数(Ω_{arag})的影响较小。此外, 较强的生物光合作用吸收了 $10.0(\pm 10.4)\mu\text{mol kg}^{-1}$ 的DIC, 但对TA影响微小, 因此该过程使海表 $p\text{CO}_2$ 显著降低, 并使pH和 Ω_{arag} 升高。在上升流区, 地下水输入和有机物矿化共同调控碳酸盐系统各参数的动态变化。其中, 地下水输入使DIC和TA浓度升高, 但对 $p\text{CO}_2$ 、pH和 Ω_{arag} 的影响较小; 有机物矿化使DIC浓度升高 $23.8(\pm 8.4)\mu\text{mol kg}^{-1}$, 导致水体呈现高 $p\text{CO}_2$ 、低pH和低 Ω_{arag} 的特征。2012年夏季, 近岸河流冲淡水区几乎不受地下水输入的影响, 但较强的光合作用吸收了大量DIC($104.2\mu\text{mol kg}^{-1}$), 使得表层水体呈现低 $p\text{CO}_2$ 、高pH和高 Ω_{arag} 特征; 在珠江冲淡水区, 从大气吸收 CO_2 导致的DIC添加量高于生物光合作用所消耗的DIC, 两者净效应使水体DIC浓度升高, $p\text{CO}_2$ 升高, 而pH和 Ω_{arag} 降低。本研究表明, 在沿岸上升流、河流冲淡水和地下水输入的共同调控下, 南海西北部海域碳酸盐系统呈现显著不同的空间格局和年际差异。综合考虑大气 CO_2 浓度持续上升和全球变暖的情景, 到本世纪末南海西北部近岸海域存在较高的海洋酸化风险, 且在河流冲淡水、地下水输入和有机物矿化等因素的协同作用下, 海洋酸化进程将会进一步加剧。

中文引用格式: 杨威, 郭香会, 曹知勉, 苏剑钟, 郭利果, 王丽芳, 许懿, 黄韬, 李岩, 许艳苹, 王哲, 王桂芝, 戴民汉. 2022. 南海西北部海域夏季碳酸盐系统动态变化特征及调控机制: 沿岸上升流、河流冲淡水及地下水输入的共同作用. 中国科学: 地球科学, 52(12): 2373–2390, doi: [10.1360/N072021-0115](https://doi.org/10.1360/N072021-0115)
英文引用格式: Yang W, Guo X, Cao Z, Su J, Guo L, Wang L, Xu Y, Huang T, Li Y, Xu Y, Wang Z, Wang G, Dai M. 2022. Carbonate dynamics in a tropical coastal system in the South China Sea featuring upwelling, river plumes and submarine groundwater discharge. Science China Earth Sciences, 65(12): 2267–2284, <https://doi.org/10.1007/s11430-021-9963-8>

关键词 碳酸盐系统, 南海西北部海域, 沿岸上升流, 河流冲淡水, 地下水输入, 海洋酸化

1 前言

沿岸上升流将大量营养盐输送至表层海洋, 促进浮游植物的光合作用(Friederich等, 2002; Torres, 2003; Cao等, 2011; Xue等, 2016), 使得上升流区域具有较高的初级生产力和渔获量(Risien等, 2004; Barth等, 2007; Jing等, 2011; Xue等, 2016). 沿岸上升流如何影响海-气二氧化碳(CO₂)通量及水体碳酸盐系统的动态变化已成为研究热点(例如, Feely等, 2008; Huang等, 2015; Xu等, 2016). 在加利福尼亚中部和智利北部等强上升流系统(Friederich等, 2002; Torres, 2003), 由次表层水体涌升所携带营养盐支持的初级生产不能完全吸收次表层水携带的溶解无机碳(DIC), 导致过剩的DIC以CO₂的形式从水体释放至大气, 从而使得这些上升流系统表现为大气CO₂的源(Torres, 2003; Santana-Casiano等, 2009; Cai, 2011; Cao等, 2011; Xue等, 2016). 而在其他一些上升流系统, 例如加利福尼亚北部上升流、西班牙西北部的加利西亚上升流、非洲西部的本格拉上升流和加拿大西部的上升流等(Borges和Frankignoulle, 2002; Hales等, 2005; Santana-Casiano等, 2009; Evans等, 2012; Cao等, 2014), 由次表层水携带的营养盐支持了较高的初级生产力, 消耗大量DIC, 使这些上升流系统表现为大气CO₂的汇. 此外, 同一上升流系统在不同演化阶段或不同空间区域的CO₂源汇也存在差异(Hales等, 2005; Cao等, 2014). 例如, 在俄勒冈近岸上升流系统, 由于富含CO₂的次表层水在近岸快速涌升, 因此上升流初始阶段表现为大气CO₂的强源; 随后, 上升流水体向南和离岸方向传输, 在强烈的生物光合作用调控下, 海表CO₂分压($p\text{CO}_2$)持续降低至~200 μatm (1atm=1.01325 $\times 10^5$ Pa), 远低于大气 $p\text{CO}_2$, 使离岸区域表现为大气CO₂的强汇(Feely等, 2008).

上升流不仅使近岸水体的 $p\text{CO}_2$ 升高, 同时也使水体的pH和文石饱和度指数(Ω_{arag})降低, 因而上升流系统的海洋酸化可能更为严重(Feely等, 2008, 2012; Lui等, 2015; Xue等, 2016). 上升流发生时, pH和 Ω_{arag} 在复杂的物理和生物地球化学过程影响下, 具有显著的时空变化特征(Cao等, 2011; Xue等, 2016). 此外, 近岸的

水动力过程和其他外源物质输入也显著影响上升流水体的理化特性. 例如, 河流冲淡水可通过改变水体的浮力结构和密度层结, 从而影响风生上升流的环流特性(Gan等, 2009; Dai等, 2014); 而地下水则可向水体输入溶解物质, 并可能引起海洋酸化(Wang等, 2014). 然而, 在复杂的上升流系统中, 如何区分和量化上升流、河流冲淡水和地下水输入对碳酸盐系统各参数的影响颇具挑战, 因此相关的研究报道仍十分有限(Gu等, 2012; Luo等, 2017; Dai等, 2021).

南海是北太平洋最大的边缘海, 其北部陆架区域存在两个典型的夏季沿岸上升流系统, 即粤东上升流和琼东上升流(Hu和Wang, 2016). 粤东上升流主要位于汕头和汕尾之间的近岸海域(Gan等, 2009, 2010; Cao等, 2011; Han等, 2012), 而琼东上升流则主要位于海南岛东部和东北部的近岸海域(Lü等, 2008; Lin等, 2016a, 2016b; Dong等, 2017). 研究表明, 琼东上升流的发生和发展主要由风场、流场、地形, 以及艾克曼抽吸等因素共同调控(Jing等, 2011, 2015; Hu和Wang, 2016; Lin等, 2016a, 2016b; Xie等, 2017).

本研究主要聚焦南海西北部的琼东上升流区, 该海域遍布珊瑚礁生态系统(Wang等, 2014; Dong等, 2017). Dong等(2017)指出, 上升流所携带的低pH和低 Ω_{arag} 特征的次表层水使该区域的近岸珊瑚礁生态系统具有面临海洋酸化的风险; 而Wang等(2014)认为地下水输入是导致海南岛南部三亚湾珊瑚礁生态系统面临海洋酸化的另一潜在因素. 然而, 迄今为止, 尚未有针对南海西北部近岸海域在沿岸上升流、河流冲淡水和地下水输入共同影响下的碳酸盐系统动态变化特征的定量研究. 对该海域碳酸盐系统调控机制认知的匮乏在一定程度上妨碍人们对珊瑚礁生态系统生存环境现状的准确评估, 以及对未来演变趋势的准确预测.

基于2009年和2012年夏季在南海西北部琼东上升流区所获得的碳酸盐系统调查数据, 本研究量化水团混合和其他生物地球化学过程对水体DIC和总碱度(TA)的影响, 并评估各因素所导致的海洋酸化效应. 在此基础上, 初步预测在大气CO₂浓度持续上升和全球变暖的情景下, 本世纪末南海西北部海域海洋酸化的风险.

2 材料和方法

2.1 研究区域

在东亚季风的影响下, 南海西北部海域夏季的水动力过程主要受珠江冲淡水、近岸河流冲淡水, 以及上升流共同调控(Zhang等, 2003; Hu和Wang, 2016; Lin等, 2016a, 2016b; Dong等, 2017; Meng等, 2017). 从径流量的角度, 珠江是中国第二大河, 年均径流量为 $3.26 \times 10^{11} \text{m}^3$, 约80%发生于4~10月的雨季(Dai等, 2014; Guo和Wong, 2015). 珠江冲淡水是夏季南海北部陆架区最主要的特征之一, 可从珠江口向外延伸数百公里(Gan等, 2009, 2010; Han等, 2012; Yang等, 2021; Zhao等, 2021). 在风应力和近岸流场的共同调控下, 珠江冲淡水的伸展路径和影响区域都呈现显著的时空变异性. 此外, 发源于大陆的鉴江和发源于海南岛的万泉河和文昌河所形成的近岸河流冲淡水也会影响南海西北部海域的水化学特征, 但由于上述河流流量小, 其影响区域仅限于近岸较小范围内(Lin等, 2016b; Dong等, 2017).

南海西北部海域的上升流通常在4月开始发育, 7月中旬至8月中旬最为强盛, 9月逐渐消失. 一般情况下, 一个上升流周期通常持续1~2周(Hu和Wang, 2016). 在南海西北部, 琼东上升流主要形成于两个近岸区域, 即文昌至万宁之间的海南岛东部上升流和湛江至海口之间的海南岛东北部上升流(Lin等, 2016b; Dong等, 2017).

地下水可向水体输入大量溶解物质(Gu等, 2012; Liu等, 2012, 2014; Luo等, 2017; Tan等, 2018). 基于锕同位素(^{226}Ra 和 ^{228}Ra)的分析表明, 夏季南海北部陆架的地下水输入量为 $2.2 \times 10^8 \sim 3.7 \times 10^8 \text{m}^3 \text{d}^{-1}$, 相当于珠江径流量的12~21%; 由地下水输入的DIC通量为 $153 \times 10^9 \sim 347 \times 10^9 \text{mol a}^{-1}$, 相当于珠江输入量的23~53%(Liu等, 2012). 随后, Dai等(2021)进一步证实, 地下水输入可显著影响南海西北部海域的DIC和TA分布特征. 以上两项研究发现, 地下水端元的DIC/TA比值为0.9~1.1, 远低于三亚湾地下水端元的DIC/TA比值(~3.3; Wang等, 2014).

2.2 样品采集、测定及数据处理

本研究于2009年7月17日至8月16日和2012年7月29日至8月21日, 搭载东方红II科考船采集水样, 采样

站位如图1所示. 海水的温度(T)和盐度(S)数据采用SBE911或SBE917型温盐深剖面仪(CTD, 美国海鸟公司)现场获取. 不同深度的水样采用12L的Niskin或30L的GoFlo采水瓶采集.

溶解氧(DO)和DIC样品采用溢流法采集, 以减少大气中氧气(O_2)和 CO_2 对样品的干扰. DO样品采集至60mL的生化需氧瓶(BOD瓶)中, 并用温克勒(Winkler)试剂固定(Carpenter, 1965). DIC和TA样品分别采集至40mL的硼硅酸盐玻璃瓶和100mL的高密度聚乙烯瓶中, 并加饱和氯化汞溶液灭活. 活性磷酸盐(PO_4^{3-})样品经0.45 μm 的醋酸纤维膜过滤后, 储存于120mL的高密度聚乙烯瓶中, 并于24h内进行现场测定.

DIC样品用DIC测定仪(Apollo AS-C3)测定, 原理是样品酸化后产生的 CO_2 用氮气吹出, 经干燥后进入非分散红外检测器(Li-Cor[®]7000)进行测定, 测量精度优于 $\pm 0.1\%$. TA样品用总碱度分析仪(Apollo AS-ALK1+)测定, 原理是敞口Gran滴定法, 测定精度优于0.1%(Cai等, 2004). DIC和TA测定均以Scripps海洋研究所提供的认证参考海水作为标准, 将准确度控制在优于 $\pm 2.0 \mu\text{mol kg}^{-1}$.

水体的总氢离子标度 $\text{pH}(\text{pH}_T)$ 、 Ω_{arag} 和各过程对 pCO_2 的影响均采用 CO_2SYS (Pierrot等, 2006)程序, 以DIC、TA、温度和盐度作为输入参数计算得到. 其中, 碳酸的解离常数选用Dickson和Millero(1987)优化并参数化的Mehrbach等(1973)的公式, HSO_4^- 的解离常数采用Dickson(1990)所述方法, 总硼浓度与盐度的关系采用Uppstrom(1967)所述方法. 航次期间的 pCO_2 数据已发表于Li等(2020), 具体测定方法参照文献Zhai等(2005a)和Zhai等(2005b).

DO样品于采样后4h内用分光光度法测定. 测量前将样品置于恒温(25.0 ± 0.1) $^\circ\text{C}$ 水浴中至少1h, 然后在波长466nm下测定吸光值(Labasque等, 2004). 溶解氧饱和度(DO%)为样品实测DO浓度与饱和状态下DO浓度的比值, 后者根据Benson和Krause(1984)的经验公式计算得到. PO_4^{3-} 采用磷钼蓝法, 用AA3自动分析仪测定(Du等, 2013), 检测限为 $0.08 \mu\text{mol L}^{-1}$, 分析精度优于 $\pm 2\%$ (Han等, 2012).

2.3 端元混合模型

本研究选择盐度和位温(θ)作为保守参数构建三

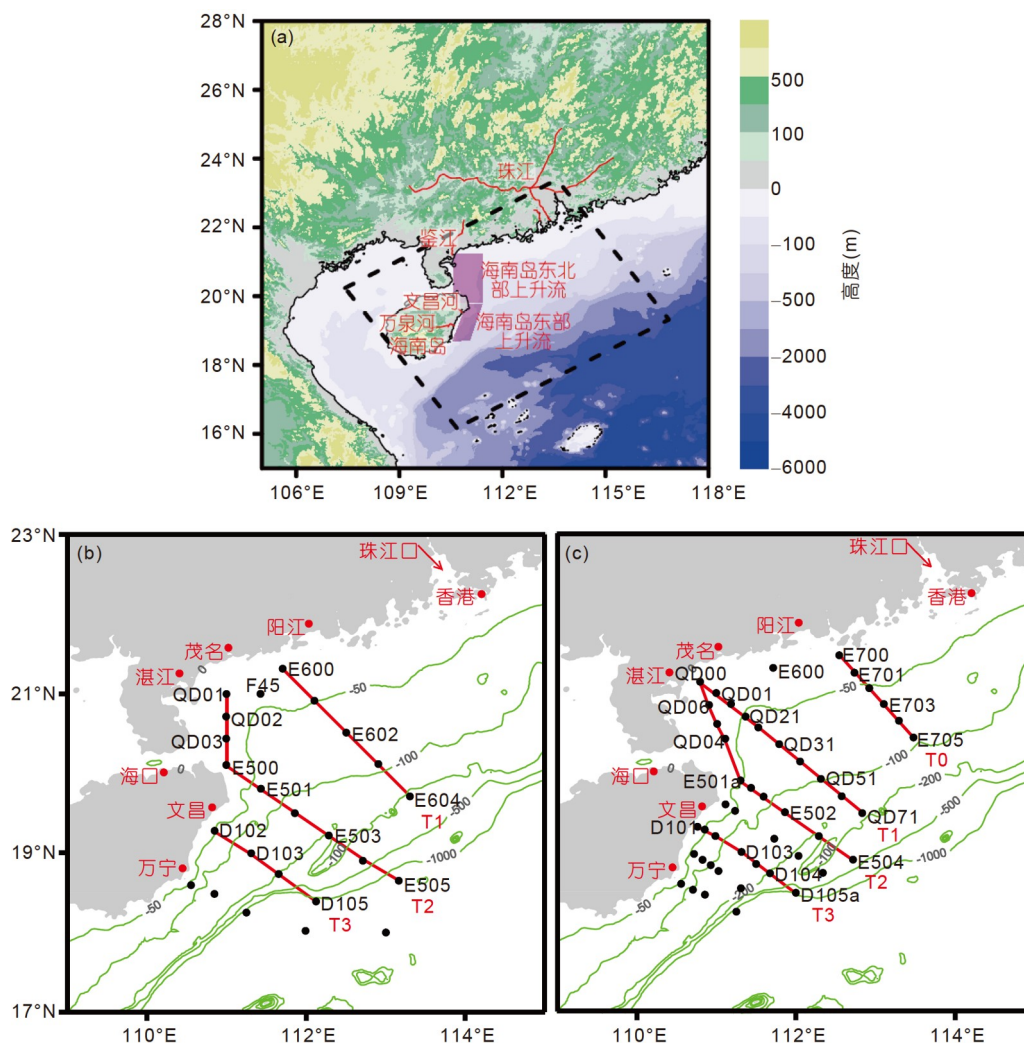


图1 南海西北部海域地形图(a)及2009年(b)和2012年(c)夏季航次的采样站位分布图
(a)中黑色菱形区域指示南海西北部海域; (b)和(c)中红色实线指示文中详细描述和讨论的典型断面

端元混合模型, 用于定量解析水团混合过程中碳酸盐系统参数和营养盐浓度的变化(Han等, 2012; Dai等, 2013; Cao等, 2014):

$$S_1 \times F_1 + S_2 \times F_2 + S_3 \times F_3 = S_x, \quad (1)$$

$$\theta_1 \times F_1 + \theta_2 \times F_2 + \theta_3 \times F_3 = \theta_x, \quad (2)$$

$$F_1 + F_2 + F_3 = 1, \quad (3)$$

式中, S_x 和 θ_x 分别为海水的盐度和位温; S_1 、 S_2 、 S_3 和 θ_1 、 θ_2 、 θ_3 分别为不同端元的特征盐度和位温; F_1 、 F_2 和 F_3 分别为不同端元所占的百分数。

水团混合过程中, 参数 X (如DIC或 PO_4^{3-})的保守浓度($X^{\text{保守混合}}$)可通过方程(4)计算得到, 而保守浓度与实

测浓度($X^{\text{实测}}$)的差值(ΔX , 方程(5))即表示保守混合过程以外的其他来源或过程对参数 X 的影响。 ΔX 为正值或负值时, 分别表示DIC或营养盐的添加或去除。

$$X^{\text{保守混合}} = X_1 \times F_1 + X_2 \times F_2 + X_3 \times F_3, \quad (4)$$

$$X = X^{\text{实测}} - X^{\text{保守混合}}. \quad (5)$$

3 结果

3.1 水文特征

在南海西北部, 温度-盐度关系图(T - S 图)以及温度、盐度的水平和垂直分布图明确揭示了沿岸上升流

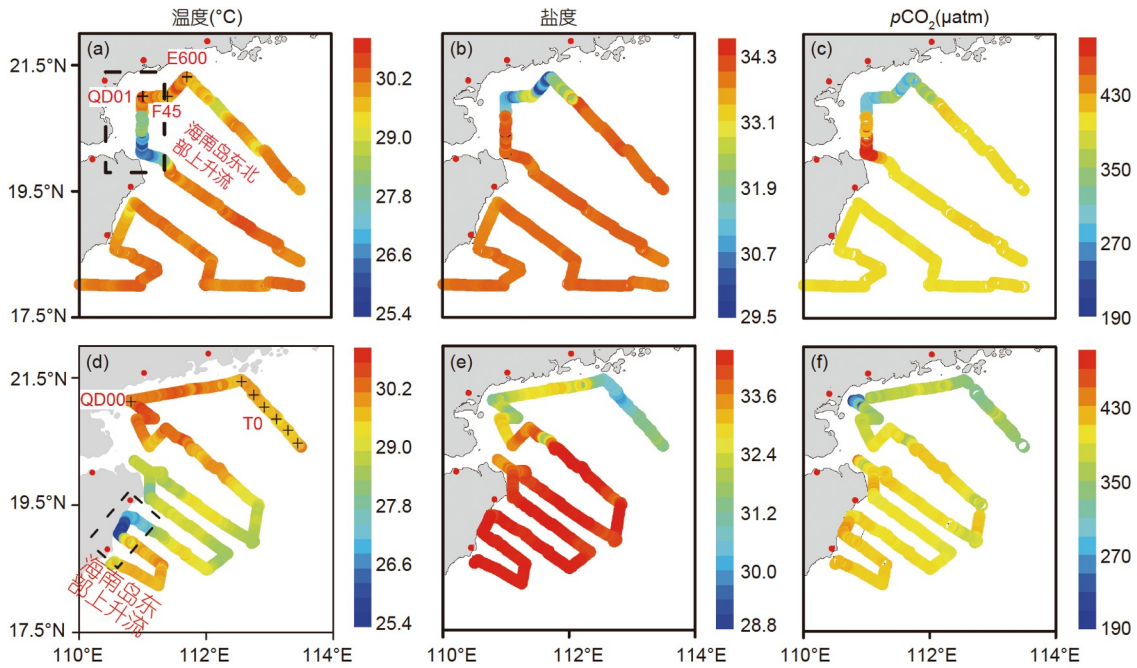


图2 2009年((a)~(c))和2012年((d)~(f))航次期间的海表温度、盐度和 $p\text{CO}_2$ 的空间分布
(a)和(d)中十字符号代表全水柱采样站位, 红色圆点为近岸主要城市

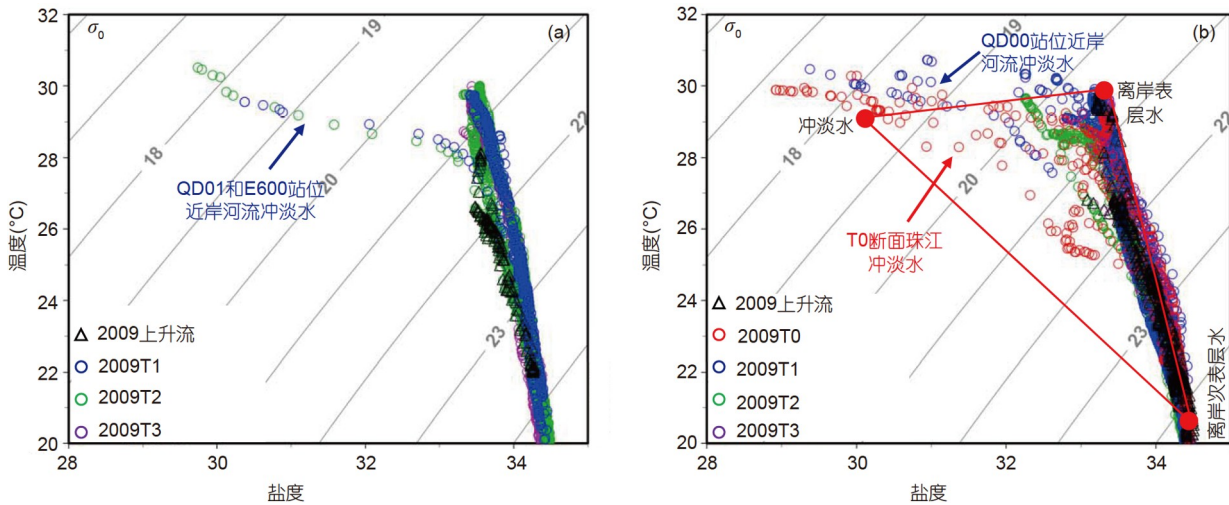


图3 2009年(a)和2012年(b)夏季航次期间位温(θ)与盐度的关系图(T-S图)
(b)中红色实心圆点代表各端元, 红色实线为各端元点之间的保守混合线

和河流冲淡水的水团特征及影响范围(图2~7)。2009年, 湛江至海口之间近岸的E500、QD02和QD03站位受沿岸上升流影响显著, 表层水呈现低温($\text{SST} < 28^\circ\text{C}$)、高盐($\text{SSS} > 33$)特征(图2a和2b; Lin等, 2016b)。在该区域, 受离岸次表层水沿地形涌升的影响, 上升流的温度和盐度特征与离岸区域一致(图3a)。2012年, 由于低盐的

河流冲淡水覆盖在表层, 海南岛西北部的沿岸上升流受到抑制(Lin等, 2016a), 表层水未观测到低温或高盐的上升流特征。与此同时, 海南岛东部文昌至万宁之间的近岸海域受上升流影响显著, 表层水体呈现低温(SST 为 $25.4\sim 27.0^\circ\text{C}$)、高盐($\text{SSS} > 33$)的特征(图2d和2e; Lin等, 2016b)。

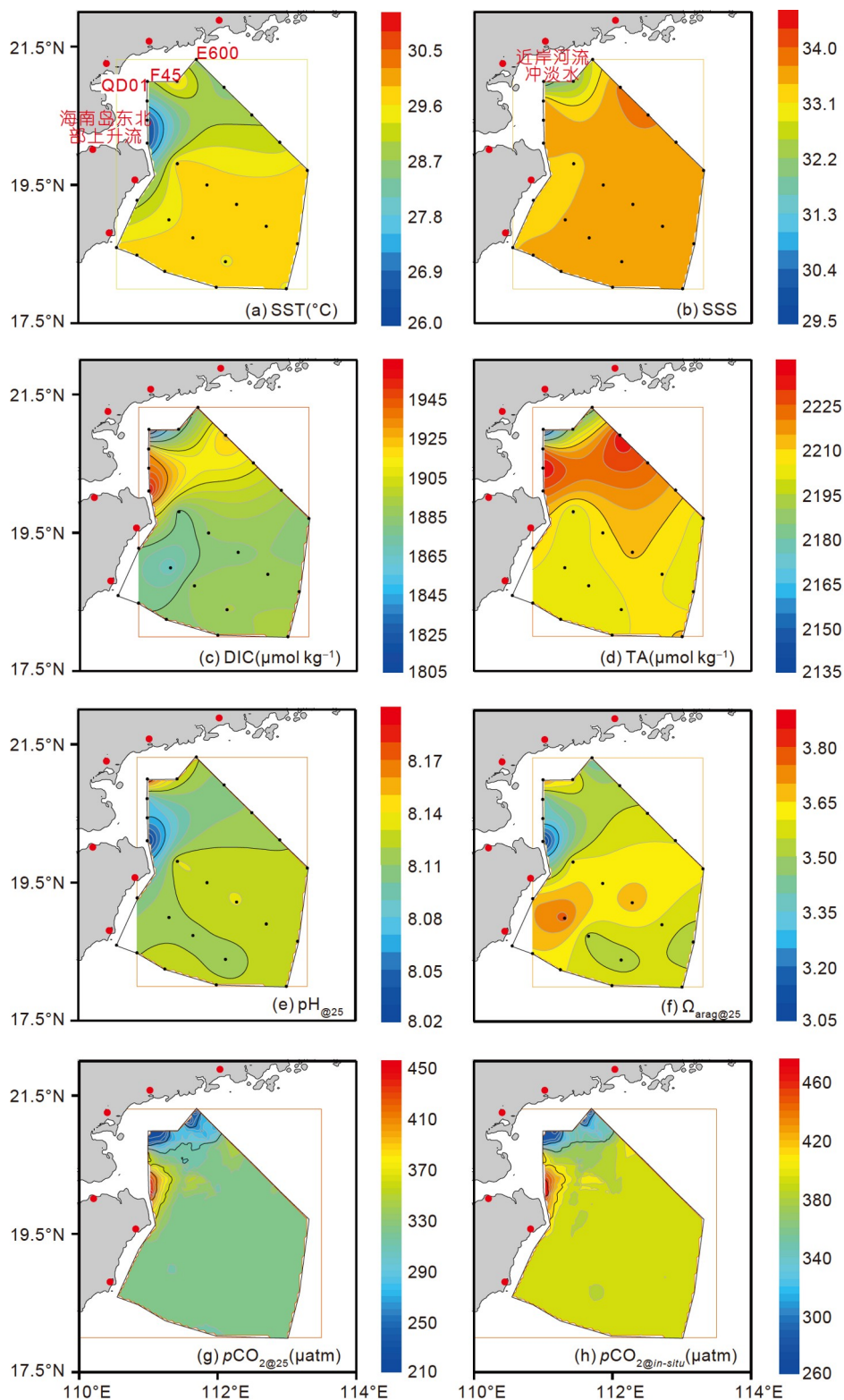


图 4 2009年夏季航次期间南海西北部海域表层水各参数的平面分布图
 (a)和(b)中文字标注的为海南岛东北部上升流和近岸河流冲淡水; 所有图中, 红色圆点为近岸主要城市

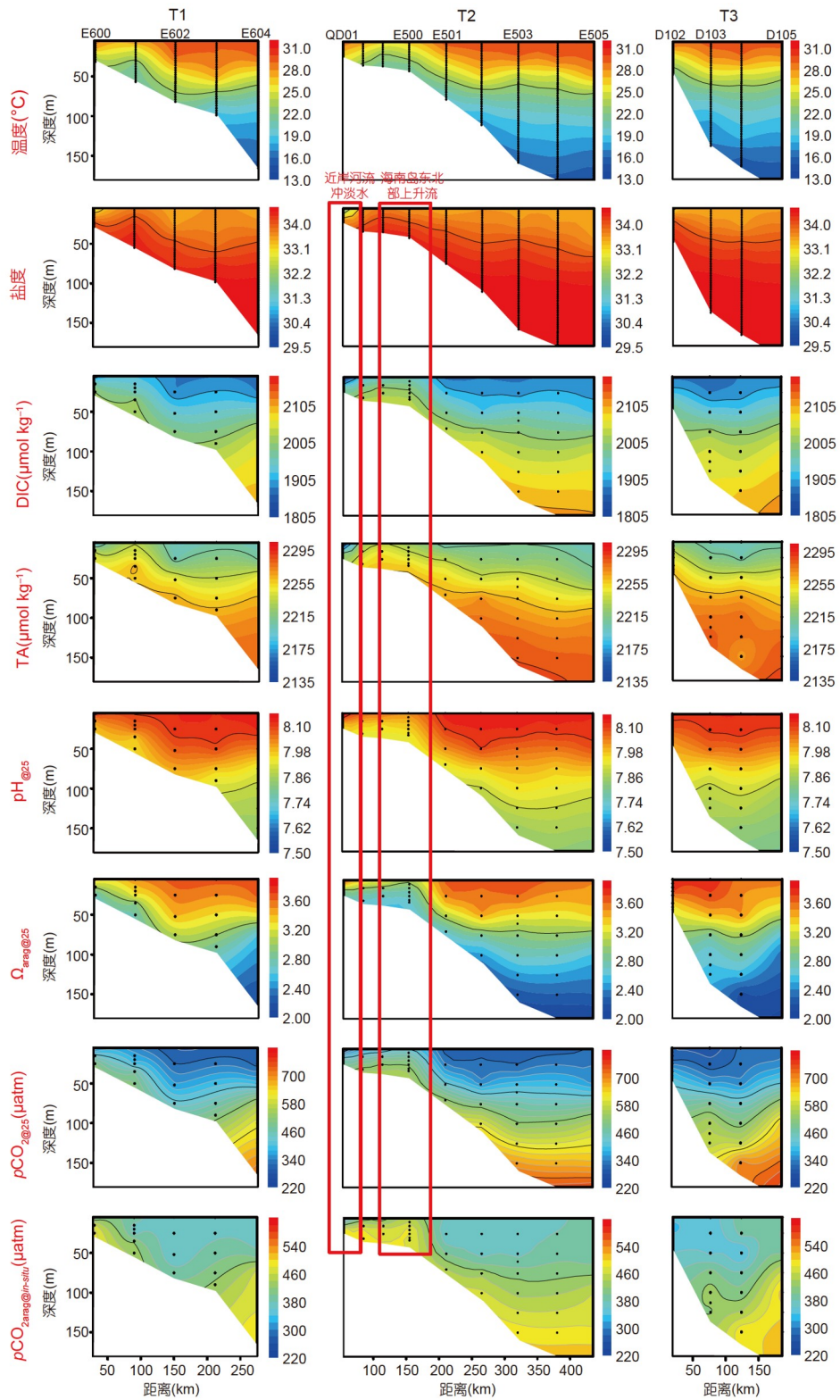


图5 2009年夏季航次期间南海西北部海域各参数的断面分布图

黑色圆点代表采样站位和深度, 红色框分别框出近岸河流冲淡水和海南岛东北部上升流

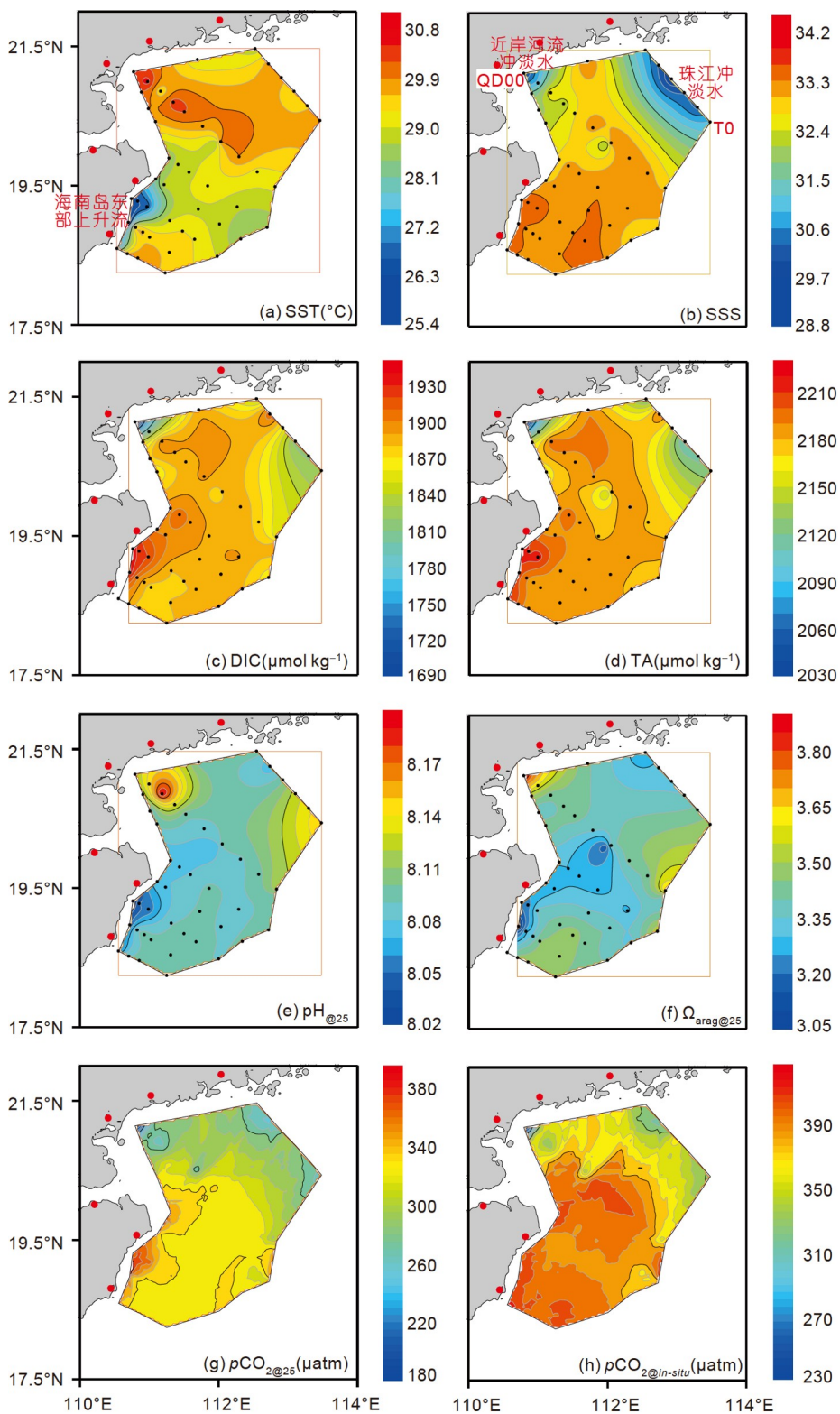


图 6 2012年夏季南海西北部海域表层水各参数的平面分布图

(a)和(b)中文字标注的为海南岛东部上升流、近岸河流冲淡水和珠江冲淡水; 所有图中红色圆点为近岸主要城市

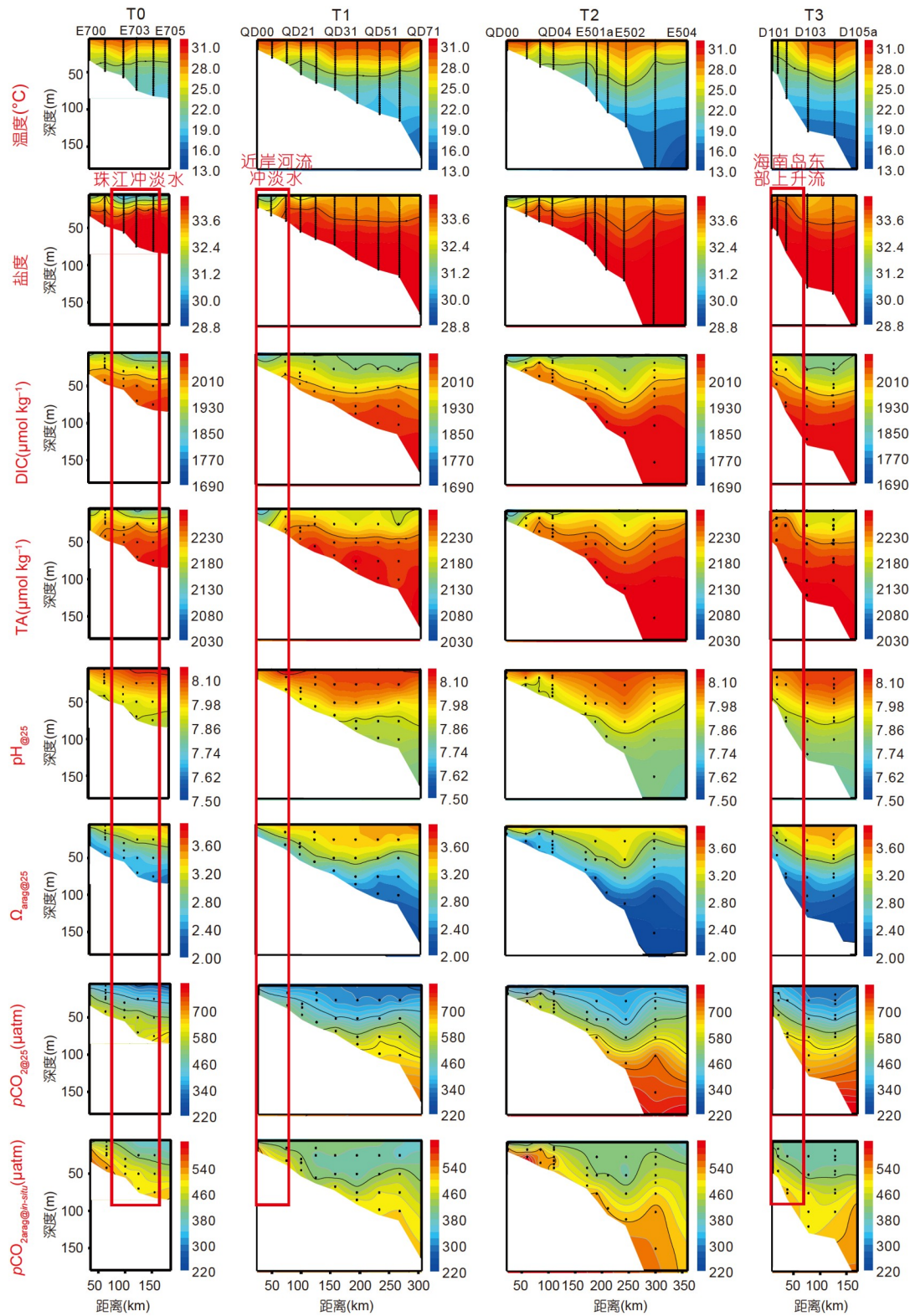


图 7 2012年夏季南海西北部海域各参数的断面分布图

黑色圆点代表采样站位和深度, 红色框分别框出海南岛东部上升流、近岸河流冲淡水和珠江冲淡水

2009年, 受河流冲淡水影响, 位于湛江至茂名之间近岸的QD01、F45和E600站位的表层水呈现高温($SST > 29^{\circ}\text{C}$)、低盐($SSS < 32$)特征(图2a和2b). 该冲淡水特征与2012年QD00站位的近岸河流冲淡水特征一致(图2e和3b). 此外, 在珠江冲淡水的影响下, 2012年T0断面的离岸表层水也呈现高温($SST > 29.3^{\circ}\text{C}$)、低盐($SSS < 32.0$)特征(图2d和2e; Dai等, 2021).

3.2 碳酸盐参数的水平和垂直分布特征

航次期间, 温度、盐度、DIC、TA、 25°C 下的 $\text{pH}_{@25}$ 、 25°C 下的 Ω_{arag} ($\Omega_{\text{arag}@25}$)、 25°C 和原位温度下的 pCO_2 ($\text{pCO}_2@25$ 和 $\text{pCO}_2@in-situ$)的水平和垂直分布如图4~7所示. 2009年, SST 和 SSS 分别在 $26.0\sim 30.6^{\circ}\text{C}$ 和 $31.3\sim 34.0$ 的较大范围内变化(图4a和4b). 由于受近岸河流冲淡水的影响, QD01、F45和E600站位的表层水呈现高温($SST > 29.0^{\circ}\text{C}$)、低盐($SSS < 33.0$)特征; 而在沿岸上升流的影响下, E500、QD02和QD03站位的表层水则呈现低温($SST < 28^{\circ}\text{C}$)特征. 调查区域的DIC和TA分别为 $1840\sim 1940$ 和 $2160\sim 2230\mu\text{mol kg}^{-1}$, 其表层分布特征与盐度基本一致, 高值位于上升流区(DIC为 $1910\sim 1940\mu\text{mol kg}^{-1}$, TA为 $2210\sim 2230\mu\text{mol kg}^{-1}$, 图4b~4d), 低值位于冲淡水区(DIC为 $1840\sim 1860\mu\text{mol kg}^{-1}$, TA为 $2160\sim 2190\mu\text{mol kg}^{-1}$, 图4c和4d). 在沿岸上升流和河流冲淡水区, 表层水体具有截然不同的 $\text{pH}_{@25}$ 和 $\Omega_{\text{arag}@25}$ 分布特征, 上升流区呈现低 $\text{pH}_{@25}$ ($8.03\sim 8.08$)、低 $\Omega_{\text{arag}@25}$ ($3.05\sim 3.35$)特征, 而冲淡水区则呈现高 $\text{pH}_{@25}$ ($8.12\sim 8.19$)、高 $\Omega_{\text{arag}@25}$ ($3.37\sim 3.74$)特征(图4e和4f). 表层 $\text{pCO}_2@25$ 和 $\text{pCO}_2@in-situ$ 的平面分布特征基本相同, 高值位于上升流中心($360\sim 420\mu\text{atm}$), 低值位于河流冲淡水中心($300\sim 360\mu\text{atm}$, 图4g和4h). 在离岸区域, 温度、盐度、DIC、TA、 $\text{pH}_{@25}$ 、 $\Omega_{\text{arag}@25}$ 、 $\text{pCO}_2@25$ 和 $\text{pCO}_2@in-situ$ 空间分布较为均匀, 分别为 $29.0\sim 30.3^{\circ}\text{C}$ 、 $32.6\sim 33.8$ 、 $1860\sim 1890\mu\text{mol kg}^{-1}$ 、 $2190\sim 2220\mu\text{mol kg}^{-1}$ 、 $8.10\sim 8.15$ 、 $3.40\sim 3.60$ 、 $280\sim 340\mu\text{atm}$ 和 $360\sim 380\mu\text{atm}$ (图4a~4h).

在垂直方向, 2009年在近岸河流冲淡水的影响下, E600和QD01站位的上混合层水体呈现低DIC和低TA特征(图5). 与其他河口区的典型河流冲淡水(如长江和珠江冲淡水)类似, 上混合层水体呈现高 $\text{pH}_{@25}$ 和 $\Omega_{\text{arag}@25}$, 低 $\text{pCO}_2@25$ 和 $\text{pCO}_2@in-situ$ 特征(Cao等, 2011; Chou等, 2013). 值得注意的是, 近岸河流冲淡水仅影

响表层水的碳酸盐系统. 而次表层水受沿岸上升流影响, 具有低温($< 21^{\circ}\text{C}$)、高盐(> 34)特征的次表层水体沿地形向近岸输运, 并在上升流中心涌升至海表(图5), 使得近岸表层水体呈现高 pCO_2 特征(Dong等, 2017).

2012年, SST 和 SSS 分别为 $25.4\sim 30.6^{\circ}\text{C}$ 和 $29.0\sim 34.0$ (图6a和6b). 在海南岛东部上升流区, 表层水呈现低温($SST < 27.0^{\circ}\text{C}$)、高盐($SSS > 33.5$)特征; 而在QD00站位和T0断面的离岸站位, 由于受河流冲淡水影响, 表层水则呈现高温($SST > 29.0^{\circ}\text{C}$)、低盐($SSS < 31.0$)特征. 受沿岸河流冲淡水影响, QD00站位的表层水具有低DIC($< 1780\mu\text{mol kg}^{-1}$)、低TA($< 2100\mu\text{mol kg}^{-1}$)、低 $\text{pCO}_2@25$ ($< 280\mu\text{atm}$)、低 $\text{pCO}_2@in-situ$ ($< 280\mu\text{atm}$)和高 $\text{pH}_{@25}$ (> 8.10)、高 $\Omega_{\text{arag}@25}$ (> 3.60)的特征(图6c~6h). 在珠江冲淡水影响的区域, 表层水体也呈现低DIC($1780\sim 1840\mu\text{mol kg}^{-1}$)和TA($2090\sim 2150\mu\text{mol kg}^{-1}$)特征(图6c和6d), 但 $\text{pH}_{@25}$ 、 $\Omega_{\text{arag}@25}$ 、 $\text{pCO}_2@25$ 和 $\text{pCO}_2@in-situ$ 则与离岸区域的特征接近(图6e~6h). 在海南岛东部上升流区, 受富含 CO_2 的次表层水涌升的影响, 表层水体呈现高DIC($1870\sim 1930\mu\text{mol kg}^{-1}$)、高TA($2180\sim 2220\mu\text{mol kg}^{-1}$)、高 $\text{pCO}_2@25$ ($360\sim 380\mu\text{atm}$)、高 $\text{pCO}_2@in-situ$ ($380\sim 420\mu\text{atm}$)和低 $\text{pH}_{@25}$ ($8.03\sim 8.06$)、低 $\Omega_{\text{arag}@25}$ ($3.10\sim 3.30$)特征(图6c~6h). 在离岸区域, 表层水的温度、盐度、DIC、TA、 $\text{pH}_{@25}$ 、 $\Omega_{\text{arag}@25}$ 、 $\text{pCO}_2@25$ 和 $\text{pCO}_2@in-situ$ 的空间分布较为均匀, 在 $27.8\sim 30.2^{\circ}\text{C}$ 、 $32.8\sim 33.8$ 、 $1850\sim 1880\mu\text{mol kg}^{-1}$ 、 $2180\sim 2215\mu\text{mol kg}^{-1}$ 、 $8.08\sim 8.12$ 、 $3.40\sim 3.55$ 、 $300\sim 350\mu\text{atm}$ 和 $380\sim 410\mu\text{atm}$ 的较小范围内变化(图6a~6h). 在垂直方向, 在河流冲淡水的影响下, QD00站位和T0断面离岸站位的上混合层水体呈现低DIC、低TA、低 $\text{pCO}_2@25$ 、低 $\text{pCO}_2@in-situ$ 和高 $\text{pH}_{@25}$ 、高 $\Omega_{\text{arag}@25}$ 特征(图7). 在T3断面, 各参数的垂直分布特征明确显示近岸站位受富含 CO_2 的次表层水涌升的影响(图7).

4 讨论

4.1 南海西北部海域河流冲淡水的时空变异性

夏季, 南海西北部海域的近岸站位受河流冲淡水影响显著(Lin等, 2016b; Dong等, 2017; Yang等, 2021). 2009年, 近岸河流冲淡水的TA-S线性回归方程为 $\text{TA} = 36.7 \times S + 1088$ ($R^2 = 0.81$). 观测数据表明, 发源于大陆的鉴江和发源于海南岛的文昌河和万泉河的TA

为 $460\sim 737\mu\text{mol kg}^{-1}$ (戴民汉等, 未发表的数据; Dong等, 2017). 本研究发现的TA-S关系截距明显高于当地河流的TA, 表明该研究区域有高于当地河流TA的其他淡水来源. 在近岸河流冲淡水中, 镭同位素(^{226}Ra 和 ^{228}Ra)活度(单位: dpm (100 L)^{-1})分别为 $8.5\sim 12.5$ 和 $20.0\sim 30.0\text{dpm (100 L)}^{-1}$, 均高于离岸表层水(王桂芝等, 未发表的数据); $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比值为 $2.93\sim 3.53$, 也高于近岸河流淡水端元的比值(2.52 ± 0.02), 但低于地下水端元的比值(7.68 ± 2.24)(Dai等, 2021). 因此, 该近岸河流冲淡水很可能也受地下水输入的影响. 在该区域(以QD01站位为例), 全水柱均呈现较高的 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比值特征(王桂芝等, 未发表的数据), 由此进一步证实该近岸区域受地下水输入的影响显著.

2012年QD00站位和T0断面的离岸站位均受低盐冲淡水的影响, 但冲淡水的来源具有显著差异. 在QD00站位, 冲淡水TA-S线性回归方程为 $\text{TA}=44.4\times\text{S}+700$, $R^2=0.94$, 截距与近岸河流端元一致(戴民汉等, 未发表的数据; Dong等, 2017), 表明主要受近岸河流冲淡水的影响(Lin等, 2016b). 而在T0断面的离岸站位, 上层低盐冲水的TA-S线性回归方程为 $\text{TA}=33.5\times\text{S}+1232$, $R^2=0.90$, 截距与珠江端元一致($1190\sim 2114\mu\text{mol kg}^{-1}$)(Guo等, 2008), 表明该区域主要受珠江冲淡水的影响(Dai等, 2021).

为进一步验证南海西北部海域近岸河流冲淡水的分布特征, Lin等(2016b)模拟了2009年和2012年夏季该区域的降雨量和冲淡水的影响范围. 研究发现, 2009年雷州半岛的强降雨使大量淡水进入海南岛东北部的近岸区域, 使海表被低盐冲淡水覆盖. 2012年近岸区域降雨量和河水径流量均小于2009年, 因而冲淡水影响面积也小于2009年.

珠江冲淡水的时空变化却与南海西北部近岸河流冲淡水不同. 我们根据南海北部陆架区表层水温度和盐度的分布特征, 探究珠江冲淡水在2009年和2012年航次期间的迁移路径及影响范围(网络版附图S1, <http://earthn.scichina.com>). 结果表明, 2009年珠江冲淡水位于珠江口外东北部陆架区, 而2012年则位于珠江口外西北部陆架区. 在南海北部, 珠江冲淡水的伸展路径和影响范围主要受风场和流场的影响(Dong等, 2004; Ou等, 2009; Xu等, 2019). 在东南风或东风盛行期间, 珠江冲淡水在西向风生流和向岸的艾克曼运输的影响下沿海岸线向西扩展, 因而冲淡水中心位于珠

江口外西北部陆架区. 与之相反, 在南风和西南风盛行时节, 珠江冲淡水向东扩展, 因而冲淡水中心位于珠江口外东北部陆架区(Dong等, 2004; Gan等, 2009; Ou等, 2009; Xu等, 2019). 2009年航次前, 珠江洪峰引起的大范围冲淡水于7月20日出现, 7月20~25日在南风驱动下, 冲淡水向东扩展, 因而冲淡水中心7月25日位于珠江口外东北部陆架区(附图S2b和附图S2c), 其扩展径与流场方向基本吻合(附图S2b和附图S2c). 而在2012年航次前, 具有高温特征的大范围珠江冲淡水信号于8月3日出现(附图S2f), 随后在西北风的驱动下, 表层低盐水向南扩展, 因而冲淡水中心在8月8日位于珠江口外西北部陆架区(附图S2g).

2012年采样前和采样期间(7月10日至8月10), 西江(珠江水系最大的支流)的水流量仅相当于2009年(6月28日至7月28日)的~69%左右, 但是珠江冲淡水的影响面积却大于2009年(附图S1). 这是因为在南海西北部海域, 珠江冲淡水的影响面积不仅受河水径流量影响, 还受风场调控(Fong和Geyer, 2001; Chen等, 2017). Zu等(2014)指出, 即使在珠江径流量较低的状态下, 南海北部陆架区也可能存在较大面积的冲淡水. 因此, 2012年夏季航次期间, 风场驱动的冲淡水扩张趋势明显大于由于径流量减小所导致的冲淡水收缩趋势.

4.2 南海西北部海域海表 $p\text{CO}_2$ 调控机制定性解析

如图2所示, 南海西北部的海表 $p\text{CO}_2$ 具有显著的空间差异, 高值($>400\mu\text{atm}$)位于上升流中心, 低值($<350\mu\text{atm}$)位于河流冲淡水中心. 在离岸区域, 海表 $p\text{CO}_2$ 空间分布较为均匀, 仅在 $360\sim 410\mu\text{atm}$ 的小范围内变化(图2c和2f). 为探究温度效应和水体混合对海表 $p\text{CO}_2$ 的影响, 采用海表 $p\text{CO}_2$ 的自然对数与SST的关系图($\ln p\text{CO}_2\text{-SST}$)和归一化到平均温度的 $p\text{CO}_2$ ($np\text{CO}_2$)与SSS的关系图($np\text{CO}_2\text{-SSS}$)予以定性判断(图8). 采用Takahashi等(1993)的温度归一化方法, 将实测 $p\text{CO}_2$ 归一化到全年平均温度 26°C 得到 $np\text{CO}_2$ (Zhai等, 2005a, 2013).

在图8a和8c中, 虚线表示南海北部海域海表 $p\text{CO}_2$ 随温度变化的上限($390\mu\text{atm}$)和下限($350\mu\text{atm}$)(Zhai等, 2005a, 2013). 若实测 $p\text{CO}_2$ 位于两虚线之间, 表明 $p\text{CO}_2$ 主要受温度效应调控; 若实测 $p\text{CO}_2$ 高于或低于两虚线的上限或下限, 则非温度过程主控海表 $p\text{CO}_2$ 的空间变化. 结果表明, 仅有上升流区和离岸区域的少数 $p\text{CO}_2$ 数据位于两虚线之间, 而多数 $p\text{CO}_2$ 数据高于或低于上

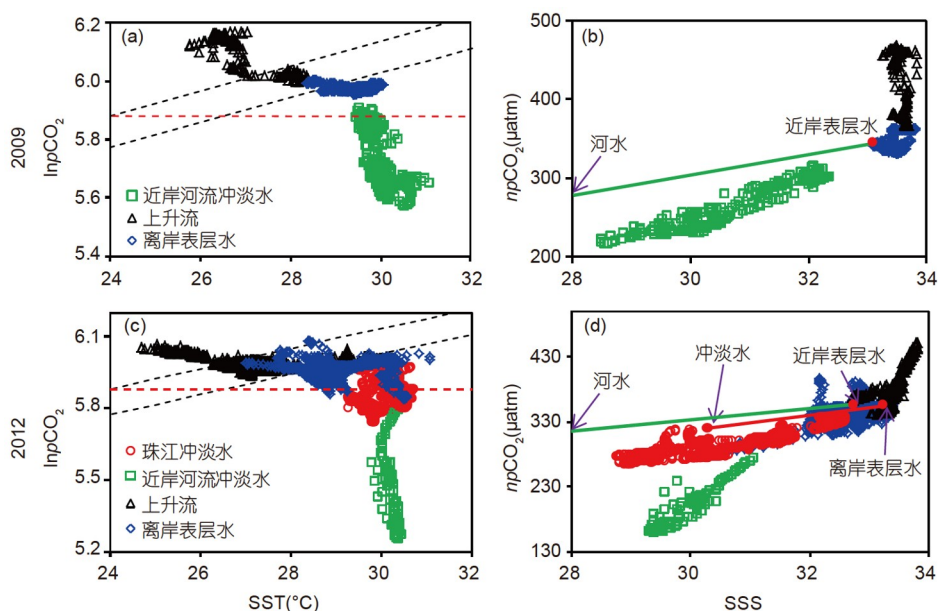


图 8 2009年((a)、(b))和2012年((c)、(d))航次期间海表 $p\text{CO}_2$ 的自然对数与SST的关系图((a)、(c)), 归一化到全年平均温度的 $p\text{CO}_2$ ($np\text{CO}_2$)与SSS的关系图((b)、(d))

(a)和(c)中黑色虚线代表南海北部海域海表 $p\text{CO}_2$ 随温度变化的上线和下限, 红色虚线代表大气 $p\text{CO}_2$ 的自然对数; (b)和(d)中红色圆点代表各端元, 绿色实线和红色实线分别代表各端元之间的保守混合线

限或下限, 表明非温度效应主控该区域海表 $p\text{CO}_2$ 的空间分布。

在图8b和8d中, 在富含 CO_2 的次表层水影响下, 上升流区的 $np\text{CO}_2$ 显著高于非上升流区(Cao等, 2011; Xue等, 2016; Xue等, 2017)。在珠江冲淡水和近岸河流冲淡水中, $np\text{CO}_2$ 随SSS的增大而升高, 表明低 $np\text{CO}_2$ 的河流冲淡水与相对高 $np\text{CO}_2$ 的离岸水的混合是其空间分布的主要调控因子。相反, 在离岸区域, $np\text{CO}_2$ 仅在较小范围内变化, 表明水团混合过程对 $p\text{CO}_2$ 的空间变化影响较小。

生物的光合作用也会对海表 $p\text{CO}_2$ 的空间分布产生显著影响。在近岸河流冲淡水区和珠江冲淡水区, 溶解氧都过饱和($\text{DO}\% > 110\%$)(图9e和9f), 净光合作用较强, 因而 $p\text{CO}_2$ 较低。本研究通过不同水团的 $np\text{CO}_2$ -SSS保守混合线(图8b和8d)评估生物光合作用对海表 $p\text{CO}_2$ 的影响。各水团的端元值见表1。结果显示, 在近岸河流冲淡水和珠江冲淡水中, 生物光合作用使海表 $p\text{CO}_2$ 明显降低, $np\text{CO}_2$ 的实测值明显低于保守混合值(通过保守混合的DIC和TA的计算得到), 且近岸河流冲淡水中净光合作用的影响强于珠江冲淡水。

如图8a和8c所示, 若实测海表 $p\text{CO}_2$ 高于大气, 则

海水向大气释放 CO_2 , 水体的DIC和 $p\text{CO}_2$ 降低; 反之亦然。因此, 在上升流区和离岸区域, 海水向大气释放 CO_2 使海表 $p\text{CO}_2$ 降低, 而在珠江冲淡水和近岸河流冲淡水中, 水体从大气吸收 CO_2 使海表 $p\text{CO}_2$ 升高。

4.3 南海西北部海域碳酸盐系统空间变异性的定量解析

4.3.1 河流冲淡水中碳酸盐系统空间空变异性的定量解析

2009年, 近岸河流冲淡水受地下水输入影响显著。同时, 在较强的生物光合作用影响下, 水体呈现高 $\text{DO}\%$ 、高 $\text{pH}_{@25}$ 、高 $\Omega_{\text{arag}@25}$ 和低 $p\text{CO}_{2@25}$ 的特征(图9)。在该区域, 表层冲淡水呈现河水、近岸表层水和地下水的三端元混合特征。因此, 以盐度和TA作为保守参数构建三端元混合模型(图9a中混合模型1, MM1)。各端元的参数值见表1。结果表明, 在近岸河流冲淡水中, 地下水所占比例为0.5~1.5%, 均值为0.9(± 0.5)%。王桂芝等(未发表的数据)基于长周期镭同位素(^{226}Ra 和 ^{228}Ra)的定量分析表明, 在近岸河流冲淡水中, 地下水所占份额为0.1~1.4%, 均值为0.8(± 0.4)%, 与本研究的结果一致。根据表1所列的地下水DIC和TA端元值计

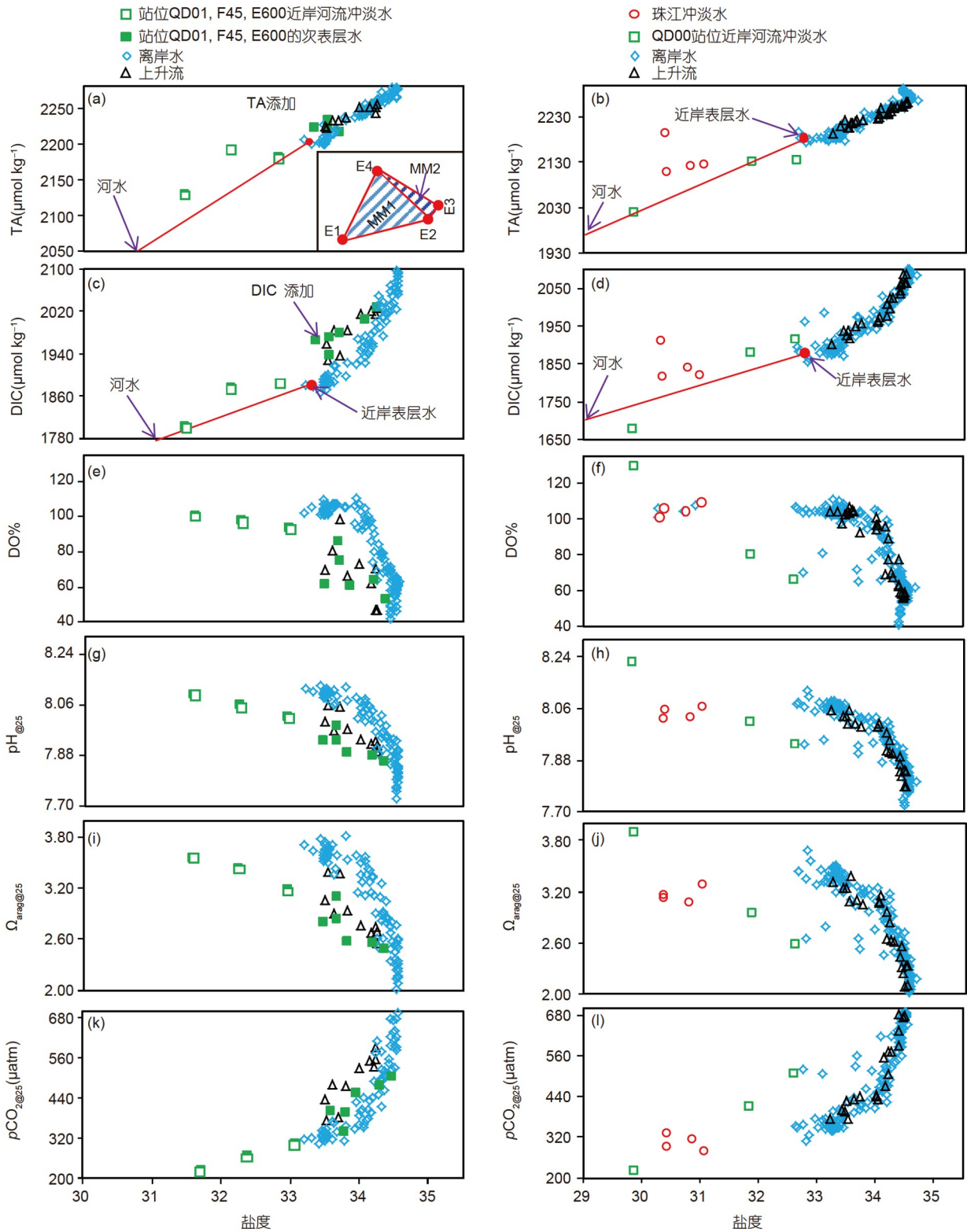


图9 2009年(左侧列)和2012年(右侧列)航次期间各参数的关系图

红色圆点为河水(E1)、近岸表层水(E2)、近岸次表层水(E3)和地下水(E4)端元; 红色实线表示不同端元之间的保守混合线

表 1 2009年和2012年不同水团的端元值^{a)}

航次	端元	$\theta(^{\circ}\text{C})$	S	DIC($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	TA($\mu\text{mol kg}^{-1}$)
2009	河水		0	522.5	500.7
	近岸次表层水	21.8	34.3	2008.9	2262.7
	近岸表层水	28.8	33.2	1879.7	2207.0
	地下水	22.5	24.3	4054.9	4420.4
2012	河水		0	522.5	500.7
	冲淡水	29.3	30.3	1815.0	2105.5
	离岸表层水	29.9	33.3	1888.1	2191.4
	离岸次表层水	20.6	34.4	2031.0	2252.0
	近岸表层水	29.3	32.6	1896.0	2196.0

a) 近岸河水的端元取自戴民汉等(未发表的数据)和Dong等(2017); 冲淡水端元为表层低盐水的平均值; 离岸表层水和离岸次表层水端元分别为离岸区域表层和次表层水(50~70m)的平均值; 近岸表层水的端元为D102站位(2009)和QD21a站位(2012)表层水的平均值; 近岸次表层水的端元值为E601站位~35m深处水体的平均值; 地下水的端元取自王桂芝等(未发表的数据)

算可知, 由地下水输入造成的DIC和TA升高量分别为 $38.9(\pm 20.5)\mu\text{mol kg}^{-1}$ (范围为 $18.5\sim 59.4\mu\text{mol kg}^{-1}$)和 $42.5(\pm 22.3)\mu\text{mol kg}^{-1}$ (范围为 $20.1\sim 64.8\mu\text{mol kg}^{-1}$), DIC/TA比值为0.92, 接近1:1. 此外, 根据DIC的质量平衡, 冲淡水中的净光合作用吸收了 $10.0(\pm 10.4)\mu\text{mol kg}^{-1}$ 的DIC.

下面进一步量化地下水输入和净光合作用对水体pH、 Ω_{arag} 和 $p\text{CO}_2$ 的影响. 首先, 根据2.3节所述的方法计算保守混合的DIC浓度, 并以此作为输入参数, 用CO2SYS程序计算保守混合的pH、 Ω_{arag} 和 $p\text{CO}_2$. 然后, 分别从保守混合的DIC和TA中扣除由地下水输入造成的DIC和TA浓度变化, 并计算相应的pH、 Ω_{arag} 和 $p\text{CO}_2$; 该数值与保守混合值之差即为地下水输入的影响. 最后, 该保守混合值与实测值之差即为净光合作用的影响. 结果表明, 地下水输入对水体pH、 Ω_{arag} 和 $p\text{CO}_2$ 的影响较小(pH变化 < 0.01 , Ω_{arag} 变化 < 0.1 , $p\text{CO}_2$ 变化 $< 10\mu\text{atm}$), 而净光合作用使 $p\text{CO}_2$ 降低 $14.3(\pm 14.2)\mu\text{atm}$ (范围为 $1.3\sim 29.0\mu\text{atm}$), pH升高 $0.02(\pm 0.02)$ (范围为 $0\sim 0.04$), Ω_{arag} 升高 $0.11(\pm 0.11)$ (范围 $0.01\sim 0.22$).

2012年采用河水和近岸表层水的两端元混合模型定量计算QD00站位表层近岸河流冲淡水中各过程对碳酸盐系统各参数的影响(图9b和9d). 近岸表层水的端元为QD21a站位表层水的平均值. 表层水中实测TA与保守混合线基本一致, 而实测DIC则明显低于保守混合线, 表明有DIC去除. 净光合作用吸收DIC, 使 $p\text{CO}_2@25$ 降低, 而DO%、pH $@25$ 和 $\Omega_{\text{arag}}@25$ 升高(图9). 计算结果表明, 在近岸河流冲淡水中, 生物活动使DIC降

低 $104.2\mu\text{mol kg}^{-1}$, $p\text{CO}_2$ 降低 $111.1\mu\text{atm}$, 而pH和 Ω_{arag} 分别升高0.13和0.73.

珠江冲淡水中碳酸盐系统各参数的空间分布特征主要由水团混合和生物光合作用共同调控, 呈现高DO%、高pH $@25$ 、高 $\Omega_{\text{arag}}@25$ 和低 $p\text{CO}_2@25$ 的特征(图9). 以温度和盐度为保守参数, 构建冲淡水、离岸表层水和离岸次表层水的三端元混合模型(图3b). 各端元的参数值见表1. 由于 CO_2 的海-气交换不影响水体的TA, 因而将TA作为保守参数对模型结果进行验证. 结果表明, 通过模型计算的保守混合TA与实测TA相吻合, 偏离量仅 $3.2(\pm 5.3)\mu\text{mol kg}^{-1}$, 进一步证实了结果的可靠性. 在水团混合过程中, 由海-气界面 CO_2 交换和生物净光合作用导致的非保守DIC总量为 $18.7(\pm 20.2)\mu\text{mol kg}^{-1}$. 根据 PO_4^- 的消耗量及Redfield比值(Redfield等, 1963)计算净光合作用消耗的DIC为 $7.9(\pm 6.0)\mu\text{mol kg}^{-1}$, 则海-气 CO_2 交换导致的水体DIC添加量为 $26.5(\pm 19.5)\mu\text{mol kg}^{-1}$. 在表层水中, 根据保守混合的DIC和TA计算的保守混合的 $p\text{CO}_2$ 、pH和 Ω_{arag} 分别为 $379.5(\pm 14.2)\mu\text{atm}$ 、 $8.05(\pm 0.01)$ 和 $3.43(\pm 0.05)$; 生物作用使 $p\text{CO}_2$ 降低 $4.3(\pm 4.2)\mu\text{atm}$, 并使pH和 Ω_{arag} 分别升高 $0.01(\pm 0.01)$ 和 $0.02(\pm 0.02)$; 而珠江冲淡水从大气吸收 CO_2 使水体 $p\text{CO}_2$ 升高 $10.4(\pm 15.3)\mu\text{atm}$, 并使pH和 Ω_{arag} 分别降低 $0.01(\pm 0.01)$ 和 $0.06(\pm 0.09)$.

值得注意的是, 在本研究所涉及的两个航次中, 仅2009年在近岸河流冲淡水中观测到地下水输入, 这可能与地下水的时空分布差异有关(Liu等, 2012; Wang等, 2014; Tan等, 2018).

4.3.2 上升流中碳酸盐系统空间空变异性的定量解析

2009年和2012年南海西北部海域均观测到上升流, 但碳酸盐系统各参数的调控机制各异. 2012年, 海南岛东部上升流主要受控于受离岸次表层水在近岸海区涌升, 而其他因素影响很小. 与之不同, 2009年海南岛东北部上升流水体明显受另一具有高DIC、该TA、高 $p\text{CO}_2@25$ 和低DO%、低 $\text{pH}@25$ 、低 $\Omega_{\text{arag}@25}$ 特征水团的影响(图9). 在上升流影响的E500、QD02和QD03站位, 表层水中 ^{226}Ra 和 ^{228}Ra 活度均高于离岸表层水(王桂芝等, 未发表的数据), 且 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比值为~2.85, 也高于近岸河水端元的比值(2.52 ± 0.02), 表明该上升流区表层水受地下水的影响(Dai等, 2021). 在垂直方向, 上升流中心站位(以E500站位为例)表层水和次表层水的 ^{228}Ra 活度和 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比值均高于底层水(王桂芝等, 未发表的数据), 表明地下水从近岸区域海底渗出并向离岸区域输送, 影响离岸区域表层和次表层水体的碳酸盐系统. 为评估地下水输入对水体DIC和TA的影响, 本研究采用盐度和TA构建三端元混合模型予以定量评估(图9a中混合模型2, MM2). 各端元的数值见表1. 结果表明, 地下水所占比例为0.1~0.9%, 均值为 $0.5(\pm 0.3)\%$, 与基于 ^{226}Ra 和 ^{228}Ra 的计算结果一致(地下水占比0.3~1.1%, 平均 $0.6(\pm 0.3)\%$; 王桂芝等, 未发表的数据). 因此, 地下水输入导致的DIC和TA浓度变化量分别为 $22.3(\pm 12.6)\mu\text{mol kg}^{-1}$ (范围为 $4.7\sim 37.9\mu\text{mol kg}^{-1}$)和 $24.3(\pm 13.8)\mu\text{mol kg}^{-1}$ (范围为 $5.1\sim 41.3\mu\text{mol kg}^{-1}$). 最后, 根据DIC的质量平衡, 其他因素/过程导致的DIC添加量为 $23.8(\pm 8.4)\mu\text{mol kg}^{-1}$ (范围为 $11.8\sim 33.6\mu\text{mol kg}^{-1}$), 可能来源于底层水体或沉积物中的有机物矿化过程(Sunda和Cai, 2012; Su等, 2017).

我们也定量计算了地下水输入和有机物矿化导致的酸化效应. 结果表明, 地下水输入对水体 pH 、 Ω_{arag} 和 $p\text{CO}_2$ 的影响较小(pH 变化 < 0.01 , Ω_{arag} 变化 < 0.10 , $p\text{CO}_2$ 变化 $< 10\mu\text{atm}$). 这个结果与2009年近岸河流冲淡水地下水的影响程度一致. 因此, 上升流水体的低 pH 、低 Ω_{arag} 和高 $p\text{CO}_2$ 特征主要是受有机物矿化过程影响, 这个过程使 pH 和 Ω_{arag} 分别降低 $0.04(\pm 0.04)$ (范围为 $0.02\sim 0.06$)和 $0.24(\pm 0.09)$ (范围为 $0.12\sim 0.35$), $p\text{CO}_2$ 升高 $63.4(\pm 32.2)\mu\text{atm}$ (范围为 $22.5\sim 103.3\mu\text{atm}$).

4.4 未来情景下的海洋酸化预测

在南海西北部海域, 碳酸盐系统主要受河流冲淡水、地下水和有机物矿化作用调控. 此外, 大气 CO_2 浓度升高会促使更多 CO_2 通过海气交换进入海洋(Chou等, 2013; Wang等, 2014). 然而, 海水温度升高使海表 $p\text{CO}_2$ 升高, 促进 CO_2 从海表逸出, 从而部分抵消碳汇量(McNeil和Matear, 2007; Chou等, 2013). 因此, 我们根据2009年和2012年的现场观测数据和解析结果, 在综合考虑大气 CO_2 浓度和海水温度升高的大背景下, 初步预测了本世纪末河流冲淡水、地下水输入和有机物矿化共同调控的海水酸化效应.

首先, 由于2009年和2012年河流冲淡水和地下水影响区域以外的近岸站位(深度小于100m)的碳酸盐系统参数分布特征基本一致, 我们选用2009年近岸站位的碳酸盐系统作为初始条件. 然后, 假设海水与大气处于 CO_2 处于平衡状态, 且2100年大气 CO_2 浓度为800ppm($1\text{ppm}=1\times 10^{-6}$)(Chou等, 2013; Wang等, 2014); 而21世纪末海水增温达到 2°C (McNeil和Matear, 2007; Chou等, 2013). 假设地下水输入导致的DIC和TA添加量保持不变, 为 $\sim 40\mu\text{mol kg}^{-1}$; 底层水呼吸作用导致的DIC增量不变, 为 $\sim 24\mu\text{mol kg}^{-1}$. 此外, 河流冲淡水较强的初级生产过程产生大量生源有机颗粒, 随后有机物分解释放出DIC(Sunda和Cai, 2012; Chou等, 2013; Su等, 2017). Wu等(2017)的研究表明, 在南海北部陆架区, 沉降到次表层和底层水的有机颗粒物约有60%被矿化降解, 该过程使底层水DIC浓度升高约 $60\mu\text{mol kg}^{-1}$.

基于上述假设, 我们的初步预测显示, 到2100年, 在大气 CO_2 升高和海水升温共同调控下的水体DIC浓度将升高 $122.1(\pm 20.0)\mu\text{mol kg}^{-1}$, pH 和 Ω_{arag} 分别降低 $0.27(\pm 0.03)$ 和 $1.17(\pm 0.23)$, 达到 $7.78(\pm 0.01)$ 和 $2.12(\pm 0.22)$. 综合考虑地下水输入和有机物矿化的影响, 海水 pH 将降低至 $7.56(\pm 0.01)$ (范围为 $7.54\sim 7.58$), Ω_{arag} 降低至 $1.39(\pm 0.18)$ (范围为 $1.00\sim 1.65$). 部分区域的底层水中 Ω_{arag} 预测值接近1.00, 表明该近岸海域到本世纪末具有很高的海洋酸化风险. 此外, 河流冲淡水具有低DIC和低TA特征, CO_3^{2-} 浓度和 Ω_{arag} 较低, 因而冲淡水的稀释作用将进一步降低近岸水体的 Ω_{arag} (Zhai等, 2015). 此外, 近岸区域的富营养化(营养盐和有机碳输入的增长)也会进一步加剧水体酸化(Wang等, 2014). 总之, 在全球变化的大背景下, 上述过程将使近岸区域的海洋

酸化现象变得更加复杂, 总体上可能存在加剧趋势, 而对其调控机制的定量解析需更深入的综合研究。

5 结论

本研究首次报道了南海西北部海域在沿岸上升流、河流冲淡水和地下水输入共同调控下碳酸盐系统各参数的分布特征及变化机制。2009和2012年, 近岸海域均受近岸河流冲淡水的影响, 呈现低 $p\text{CO}_2$ 、高pH和高 Ω_{arag} 特征; 在珠江径流量和近岸流场的调控下, 珠江冲淡水的扩展方向和影响范围具有显著的空间变化。航次期间均观测到沿岸上升流对碳酸盐系统参数的影响, 但在风场、近岸流场和表层河流冲淡水的影响下, 上升流的影响区域具有明显的空间分布差异。此外, 地下水输入对南海西北部海域碳酸盐系统的影响也呈现年际差异。综合考虑大气 CO_2 浓度持续升高和海水变暖的影响, 本世纪末南海西北部海域存在较高的海洋酸化风险; 且在河流冲淡水、地下水输入和有机物矿化等因素的协同作用下, 海洋酸化的程度可能会进一步加剧。

致谢 感谢翟惟东和蔡平河教授作为联合首席科学家组织航次, 感谢郑楠、杨艳、张钧绮、李骞、董旭、祁第、杨波等协助样品采集和测定, 感谢朱佳和孙振宇处理CTD数据, 感谢东方红II船的船长、船员和实验室工作人员提供的无私帮助。

参考文献

- Barth J A, Menge B A, Lubchenco J, Chan F, Bane J M, Kirincich A R, McManus M A, Nielsen K J, Pierce S D, Washburn L. 2007. Delayed upwelling alters nearshore coastal ocean ecosystems in the northern California current. *Proc Natl Acad Sci USA*, 104: 3719–3724
- Benson B B, Krause D J. 1984. The concentration and isotopic fractionation of oxygen dissolved in freshwater and seawater in equilibrium with the atmosphere I. *Limnol Oceanogr*, 29: 620–632
- Borges A V, Frankignoulle M. 2002. Distribution of surface carbon dioxide and air-sea exchange in the upwelling system off the Galician coast. *Glob Biogeochem Cycle*, 16: 13–1–13–13
- Cai W J, Dai M, Wang Y, Zhai W, Huang T, Chen S, Zhang F, Chen Z, Wang Z. 2004. The biogeochemistry of inorganic carbon and nutrients in the Pearl River estuary and the adjacent Northern South China Sea. *Cont Shelf Res*, 24: 1301–1319
- Cai W J. 2011. Estuarine and coastal ocean carbon paradox: CO_2 sinks

- or sites of terrestrial carbon incineration? *Annu Rev Mar Sci*, 3: 123–145
- Cao Z, Dai M, Zheng N, Wang D, Li Q, Zhai W, Meng F, Gan J. 2011. Dynamics of the carbonate system in a large continental shelf system under the influence of both a river plume and coastal upwelling. *J Geophys Res*, 116: G02010
- Cao Z, Dai M, Evans W, Gan J, Feely R. 2014. Diagnosing CO_2 fluxes in the upwelling system off the Oregon-California coast. *Biogeosciences*, 11: 6341–6354
- Carpenter J H. 1965. The Chesapeake Bay Institute technique for the Winkler dissolved oxygen method. *Limnol Oceanogr*, 10: 141–143
- Chen Z, Gong W, Cai H, Chen Y, Zhang H. 2017. Dispersal of the Pearl River plume over continental shelf in summer. *Estuar Coast Shelf Sci*, 194: 252–262
- Chou W C, Gong G C, Hung C C, Wu Y H. 2013. Carbonate mineral saturation states in the East China Sea: Present conditions and future scenarios. *Biogeosciences*, 10: 6453–6467
- Dai G Y, Wang G Z, Li Q, Tan E H, Dai M H. 2021. Submarine groundwater discharge on the western shelf of the northern South China Sea influenced by the Pearl River plume and upwelling. *J Geophys Res-Oceans*, 126: e16859
- Dai M H, Cao Z M, Guo X H, Zhai W D, Liu Z Q, Yin Z Q, Du C J. 2013. Why are some marginal seas sources of atmospheric CO_2 ? *Geophys Res Lett*, 40: 2154–2158
- Dai M H, Gan J P, Han A Q, Kung H S, Yin Z. 2014. Physical dynamics and biogeochemistry of the Pearl River plume. In: Bianchi T, Allison M, Cai W J, eds. *Biogeochemical Dynamics at Major River Coastal Interfaces*. Cambridge: Cambridge University Press. 325–335
- Dickson A G, Millero F J. 1987. A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media. *Deep Sea Res Part A Oceanographic Res Papers*, 34: 1733–1743
- Dickson A G. 1990. 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 Chem Thermodyn*, 22: 113–127
- Dong L, Su J, Ah Wong L, Cao Z, Chen J C. 2004. Seasonal variation and dynamics of the Pearl River plume. *Cont Shelf Res*, 24: 1761–1777
- Dong X, Huang H, Zheng N, Pan A, Wang S, Huo C, Zhou K, Lin H, Ji W. 2017. Acidification mediated by a river plume and coastal upwelling on a fringing reef at the east coast of Hainan Island, Northern South China Sea. *J Geophys Res-Oceans*, 122: 7521–7536
- Du C, Liu Z, Dai M, Kao S J, Cao Z, Zhang Y, Huang T, Wang L, Li Y. 2013. Impact of the Kuroshio intrusion on the nutrient inventory in the upper northern South China Sea: Insights from an isopycnal mixing model. *Biogeosciences*, 10: 6419–6432

- Evans W, Hales B, Stratton P G, Ianson D. 2012. Sea-air CO₂ fluxes in the western Canadian coastal ocean. *Prog Oceanogr*, 101: 78–91
- Feely R A, Sabine C L, Hernandez-Ayon J M, Ianson D, Hales B. 2008. Evidence for upwelling of corrosive “acidified” water onto the continental shelf. *Science*, 320: 1490–1492
- Feely R A, Sabine C L, Byrne R H, Millero F J, Dickson A G, Wanninkhof R, Murata A, Miller L A, Greeley D. 2012. Decadal changes in the aragonite and calcite saturation state of the Pacific Ocean. *Glob Biogeochem Cycle*, 26: GB3001
- Fong D A, Geyer W R. 2001. Response of a river plume during an upwelling favorable wind event. *J Geophys Res*, 106: 1067–1084
- Friederich G E, Walz P M, Burczynski M G, Chavez F P. 2002. Inorganic carbon in the central California upwelling system during the 1997–1999 El Niño-La Niña event. *Prog Oceanogr*, 54: 185–203
- Gan J P, Li L, Wang D X, Guo X G. 2009. Interaction of a river plume with coastal upwelling in the northeastern South China Sea. *Cont Shelf Res*, 29: 728–740
- Gan J P, Lu Z M, Dai M H, Cheung A Y Y, Liu H B, Harrison P. 2010. Biological response to intensified upwelling and to a river plume in the northeastern South China Sea: A modeling study. *J Geophys Res*, 115: C09001
- Gu H, Moore W S, Zhang L, Du J, Zhang J. 2012. Using radium isotopes to estimate the residence time and the contribution of submarine groundwater discharge (SGD) in the Changjiang effluent plume, East China Sea. *Cont Shelf Res*, 35: 95–107
- Guo X, Cai W J, Zhai W, Dai M, Wang Y, Chen B. 2008. Seasonal variations in the inorganic carbon system in the Pearl River (Zhujiang) estuary. *Cont Shelf Res*, 28: 1424–1434
- Guo X H, Wong G T F. 2015. Carbonate chemistry in the Northern South China Sea Shelf-sea in June 2010. *Deep Sea Res Part II*, 117: 193–130
- Hales B, Takahashi T, Bandstra L. 2005. Atmospheric CO₂ uptake by a coastal upwelling system. *Glob Biogeochem Cycle*, 19: GB1009
- Han A Q, Dai M H, Kao S J, Gan J P, Li Q, Wang L F, Zhai W D, Wang L. 2012. Nutrient dynamics and biological consumption in a large continental shelf system under the influence of both a river plume and coastal upwelling. *Limnol Oceanogr*, 57: 486–502
- Hu J, Wang X H. 2016. Progress on upwelling studies in the China seas. *Rev Geophys*, 54: 653–673
- Huang W J, Cai W J, Wang Y, Hu X, Chen B, Lohrenz S E, Chakraborty S, He R, Brandes J, Hopkinson C S. 2015. The response of inorganic carbon distributions and dynamics to upwelling-favorable winds on the northern Gulf of Mexico during summer. *Cont Shelf Res*, 111: 211–222
- Jing Z, Qi Y, Du Y. 2011. Upwelling in the continental shelf of northern South China Sea associated with 1997–1998 El Niño. *J Geophys Res*, 116: C02033
- Jing Z, Qi Y, Du Y, Zhang S, Xie L. 2015. Summer upwelling and thermal fronts in the northwestern South China Sea: Observational analysis of two mesoscale mapping surveys. *J Geophys Res-Oceans*, 120: 1993–2006
- Labasque T, Chaumery C, Aminot A, Kergoat G. 2004. Spectrophotometric Winkler determination of dissolved oxygen: Re-examination of critical factors and reliability. *Mar Chem*, 88: 53–60
- Li Q, Guo X, Zhai W, Xu Y, Dai M. 2020. Partial pressure of CO₂ and air-sea CO₂ fluxes in the South China Sea: Synthesis of an 18-year dataset. *Prog Oceanogr*, 182: 102272
- Lin P, Cheng P, Gan J, Hu J. 2016a. Dynamics of wind-driven upwelling off the northeastern coast of Hainan Island. *J Geophys Res-Oceans*, 121: 1160–1173
- Lin P, Hu J, Zheng Q, Sun Z, Zhu J. 2016b. Observation of summertime upwelling off the eastern and northeastern coasts of Hainan Island, China. *Ocean Dyn*, 66: 387–399
- Liu Q, Dai M H, Chen W F, Huh C A, Wang G, Li Q, Charette M A. 2012. How significant is submarine groundwater discharge and its associated dissolved inorganic carbon in a river-dominated shelf system? *Biogeosciences*, 9: 1777–1795
- Liu Q, Charette M A, Henderson P B, McCorkle D C, Martin W, Dai M. 2014. Effect of submarine groundwater discharge on the coastal ocean inorganic carbon cycle. *Limnol Oceanogr*, 59: 1529–1554
- Lui H K, Chen C T A, Lee J, Wang S L, Gong G C, Bai Y, He X. 2015. Acidifying intermediate water accelerates the acidification of seawater on shelves: An example of the East China Sea. *Cont Shelf Res*, 111: 223–233
- Luo X, Jiao J J, Liu Y, Zhang X, Liang W, Tang D. 2017. Evaluation of water residence time, submarine groundwater discharge, and maximum new production supported by groundwater borne nutrients in a coastal upwelling shelf system. *J Geophys Res-Oceans*, 123: 631–655
- Lü X G, Qiao F L, Wang G S, Xia C S, Yuan Y L. 2008. Upwelling off the west coast of Hainan Island in summer: Its detection and mechanisms. *Geophys Res Lett*, 35: L02604
- McNeil B I, Matear R J. 2007. Climate change feedbacks on future oceanic acidification. *Tellus B*, 59: 191–198
- Meng F F, Dai M H, Cao Z M, Wu K, Zhao X Z, Li X L, Chen J H, Gan J P. 2017. Seasonal dynamics of dissolved organic carbon under complex circulation schemes on a large continental shelf: The northern South China Sea. *J Geophys Res-Oceans*, 122: 9415–9428
- Mehrbach C, Culbertson C H, Hawley J E, Pytkowicz R M. 1973. Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure. *Limnol Oceanogr*, 18: 897–907
- Ou S, Zhang H, Wang D. 2009. Dynamics of the buoyant plume off the Pearl River Estuary in summer. *Environ Fluid Mech*, 9: 471–492
- Pierrot D, Lewis E, Wallace D W R. 2006. MS Excel program

- developed for CO₂ system calculations. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory. Oak Ridge: U.S. Department of Energy
- Redfield A C, Ketchum B H, Richards F A. 1963. The influence of organisms on the composition of seawater. In: Hill M N, ed. *The Sea*. New York: Wiley. 26–77
- Risien C M, Reason C J C, Shillington F A, Chelton D B. 2004. Variability in satellite winds over the Benguela upwelling system during 1999–2000. *J Geophys Res*, 109: C03010
- Santana-Casiano J M, González-Dávila M, Ucha I R. 2009. Carbon dioxide fluxes in the Benguela upwelling system during winter and spring: A comparison between 2005 and 2006. *Deep-Sea Res Part II-Top Stud Oceanogr*, 56: 533–541
- Su J, Dai M, He B, Wang L, Gan J, Guo X, Zhao H, Yu F. 2017. Tracing the origin of the oxygen-consuming organic matter in the hypoxic zone in a large eutrophic estuary: The lower reach of the Pearl River Estuary, China. *Biogeosciences*, 14: 4085–4099
- Sunda W G, Cai W J. 2012. Eutrophication induced CO₂-acidification of subsurface coastal waters: Interactive effects of temperature, salinity, and atmospheric PCO₂. *Environ Sci Technol*, 46: 10651–10659
- Takahashi T, Olafsson J, Goddard J G, Chipman D W, Sutherland S C. 1993. Seasonal variation of CO₂ and nutrients in the high-latitude surface oceans: A comparative study. *Glob Biogeochem Cycle*, 7: 843–878
- Tan E, Wang G, Moore W S, Li Q, Dai M. 2018. Shelf-scale submarine groundwater discharge in the northern South China Sea and East China Sea and its geochemical impacts. *J Geophys Res-Oceans*, 123: 2997–3013
- Torres R. 2003. Continued CO₂ outgassing in an upwelling area off northern Chile during the development phase of El Niño 1997–1998 (July 1997). *J Geophys Res*, 108: 3336
- Uppstrom L. 1967. Analysis of boron in seawater by a modified curcumin method. In: Martin D F, ed. *Marine Chemistry*, Vol. 1 (Analytical Methods), 2nd ed. New York: Marcei. Dekker. Inc. 1972, 389
- Wang G, Jing W, Wang S, Xu Y, Wang Z, Zhang Z, Li Q, Dai M. 2014. Coastal acidification induced by tidal-driven submarine groundwater discharge in a coastal coral reef system. *Environ Sci Technol*, 48: 13069–13075
- Wu K, Dai M, Li X, Meng F, Chen J, Lin J. 2017. Dynamics and production of dissolved organic carbon in a large continental shelf system under the influence of both river plume and coastal upwelling. *Limnol Oceanogr*, 62: 973–988
- Xie L, Pallàs-Sanz E, Zheng Q, Zhang S, Zong X, Yi X, Li M. 2017. Diagnosis of 3D Vertical circulation in the upwelling and frontal zones east of Hainan Island, China. *J Phys Oceanogr*, 47: 755–774
- Xu C, Xu Y, Hu J, Li S, Wang B. 2019. A numerical analysis of the summertime Pearl River plume from 1999 to 2010: Dispersal patterns and intraseasonal variability. *J Mar Syst*, 192: 15–27
- Xu X M, Zang K P, Zhao H D, Zheng N, Hu C, Wang J Y. 2016. Monthly CO₂ at A4HDYD station in a productive shallow marginal sea (Yellow Sea) with a seasonal thermocline: Controlling processes. *J Mar Syst*, 159: 89–99
- Xue L, Cai W J, Sutton A J, Sabine C. 2017. Sea surface aragonite saturation state variations and control mechanisms at the Gray's Reef time-series site off Georgia, USA (2006–2007). *Mar Chem*, 195: 27–40
- Xue L, Wang H, Jiang L Q, Cai W J, Wei Q, Song H, Kuswardani R T D, Pranowo W S, Beck B, Liu L, Yu W. 2016. Aragonite saturation state in a monsoonal upwelling system off Java, Indonesia. *J Mar Syst*, 153: 10–17
- Yang W, Guo X, Cao Z, Xu Y, Wang L, Guo L, Huang T, Li Y, Xu Y, Gan J, Dai M. 2021. Seasonal dynamics of the carbonate system under complex circulation schemes on a large continental shelf: The northern South China Sea. *Prog Oceanogr*, 197: 102630
- Zhai W, Dai M, Cai W J, Wang Y, Wang Z. 2005a. High partial pressure of CO₂ and its maintaining mechanism in a subtropical estuary: The Pearl River estuary, China. *Mar Chem*, 93: 21–32
- Zhai W, Dai M, Cai W J, Wang Y, Hong H. 2005b. Erratum to “The partial pressure of carbon dioxide and air-sea fluxes in the northern South China Sea in spring, summer and autumn” [Marine Chemistry 96 (2005) 87–97]. *Mar Chem*, 103: 209–207
- Zhai W D, Dai M H, Chen B S, Guo X H, Li Q, Shang S L, Zhang C Y, Cai W J, Wang D X. 2013. Seasonal variations of sea-air CO₂ fluxes in the largest tropical marginal sea (South China Sea) based on multiple-year underway measurements. *Biogeosciences*, 10: 7775–7791
- Zhai W D, Zang K P, Huo C, Zheng N, Xu X M. 2015. Occurrence of aragonite corrosive water in the North Yellow Sea, near the Yalu River estuary, during a summer flood. *Estuar Coast Shelf Sci*, 166: 199–208
- Zhang F Y, Zhang W Y, Yang Q H. 2003. Characteristics of grain size distributions of surface sediments in the eastern South China Sea (in Chinese). *Acta Sedimentol Sin*, 21: 452–460
- Zhao Y, Uthaiapan K, Lu Z, Li Y, Liu J, Liu H, Gan J, Meng F, Dai M. 2021. Destruction and reinstatement of coastal hypoxia in the South China Sea off the Pearl River estuary. *Biogeosciences*, 18: 2755–2775
- Zu T, Wang D, Gan J, Guan W. 2014. On the role of wind and tide in generating variability of Pearl River plume during summer in a coupled wide estuary and shelf system. *J Mar Syst*, 136: 65–79

(责任编辑: 翦知潜)