海洋酸化研究进展

Advances in the studies of ocean acidification

贺仕昌, 张远辉, 陈立奇, 林 奇, 李 伟

(国家海洋局 海洋大气化学与全球变化重点实验室, 国家海洋局 第三海洋研究所, 福建 厦门 361005)

中图分类号: P76 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2014)06-0085-09 doi: 10.11759/hykx20130314001

海洋是巨大的碳库,不断地从大气吸收CO₂,工 业革命以来,海洋吸收了人类向大气排放 CO₂的 30%~40%^[1]。海洋吸收的 CO₂对于缓解全球变暖起着 重要的作用,但是它破坏了海洋自身碳酸盐的化学 平衡,导致海水酸度增加。这种由于海洋吸收了大气 中人为 CO₂引起的海水酸度增加过程,被称为海洋 酸化。

目前全球海洋正处于5500万年以来海洋酸化速 度最快的时期, 工业革命以来, 全球表层海水 pH 已 经下降0.1、预计2100年前表层海水 pH 将下降 0.3~0.4, 相当于海水酸度将增加1~1.5倍^[2]。海洋吸收 CO₂导致海洋酸化,改变了海水的化学特性,使得海 洋生物赖以生存的海洋化学环境发生了变化、从而 影响到海洋生物的生理、生长、繁殖和代谢过程、破 坏海洋生物多样性和生态系统平衡。由此可见,海洋 酸化是一个全球性的、人类历史上前所未遇的挑战。 自从2003年国际上首次提出海洋酸化的科学问题以 来、海洋酸化成为当今国际海洋科学研究前沿领域 的重要内容,引起了科学界的广泛关注^[3-4]。2007年联 合国政府间气候变化专门委员会发布的第四份全球 气候评估报告指出^[5]、海洋酸化对全球海洋生态系 统的影响十分严重。海洋酸化继全球变暖和环境污 染后,将成为严重影响和威胁人类社会发展的第三 大环境问题。

地球历史上曾经发生多次的海洋酸化事件,出现了大规模的生物灭绝,说明未来海洋酸化可能会 给全球海洋生态系统带来深远的影响。由于缺乏海 洋酸化及其生态效应的系统研究,科学界尚无法确 定海洋环境和地球系统能够承受海洋酸化的极限状 态,也无法预言海洋酸化将给人类和地球的未来带 来什么后果。本文根据国内外研究成果,从海洋酸化 的发生机制、海洋酸化的历史、现状和变化趋势等 方面,对海洋酸化进行综述,并对我国当前海洋酸 化监测研究提出初步建议。

1 海洋酸化发生机制

自从工业革命以来,人为活动导致大气 CO_2 浓度从280×10⁻⁶上升至目前391×10⁻⁶,超过了过去80万年的地球大气 CO_2 最高浓度^[6]。 CO_2 在表层海水与大气间的交换相当快,随着大气 CO_2 浓度的升高,海洋表层(混合层) CO_2 也会逐渐增加,从而破坏了海水碳酸盐的化学平衡,使海水 pH 降低、同时使碳酸根浓度 (CO_2^2) 以及碳酸盐的饱和度降低。

海水碳酸盐体系存在以下反应平衡:

$$CO_2(g) \xrightarrow{CO_2(aq)} CO_2(aq)$$
(1)
$$CO_2(aq) + H_2O \xrightarrow{H^+} HCO_2^-$$
(2)

$$O_2(aq) + H_2O \rightleftharpoons H + HCO_3$$
 (2)

 $HCO_{3}^{-} \xrightarrow{} H^{+}+CO_{3}^{2-}$ (3) $CO_{3}^{2-} + CO_{3}^{2+} \xrightarrow{} CO_{3}^{2-}$ (4)

$$CO_3^{2-} + Ca^{2+} \rightleftharpoons CaCO_3(s)$$
 (4)

其中 g, aq, s 分别表示气态、水合态和固态。在海水 碳酸盐体系中,通常海水中 HCO_3^- 占溶解无机碳 (DIC)的90%以上, CO_3^{2-} 浓度占9%左右, CO_2 占 1% 以下^[7]。

在过去200万年,海洋表层海水 pH 在8.2左右上 下波动且波动幅度不大,但是工业革命以来,随着 大气 CO₂不断增加,全球表层海水 pH 已经下降了 0.1^[2]。假定人为排放 CO₂的增长速度维持在当前水 平,预计到2050年和2100年,全球表层海水 pH 将分

收稿日期: 2013-03-14; 修回日期: 2014-07-20

基金项目:海洋公益性行业科研专项项目(200905012)

作者简介: 贺仕昌(1987-), 男, 贵州黔西南人, 硕士研究生, 主要研究 方向为海洋生物地球化学, 电话: 0592-2195370, E-mail: hscedu-@126.com; 张远辉, 通信作者, 男, 研究员, 主要研究方向为海洋生 物地球化学, 电话: 0592-2195370, E-mail: zyh.xm@163.com



别下降0.2和0.4^[8-9]。目前全球海洋表层 pH 变化速率 远远超过了过去几百万年的变化速率,海水 pH 正以 每20年下降0.015个单位的速率下降^[8],并且随着人 为 CO₂的不断排放,在未来海水 pH 的变化速率将更 快。图1是美国夏威夷莫纳罗亚山大气 CO₂浓度及阿 罗哈表层海水 pH 和 *p*CO₂的变化情况。从图1可以看 出,过去几十年,随着大气 CO₂浓度增加,表层海水 *p*CO₂也成一定比例速度的增加,同时也使海水 pH 明显降低。



图1 美国夏威夷莫纳罗亚山大气 CO₂及阿罗哈表层海洋 pH 和 pCO₂的变化情况^[7]

值得强调的是,不同海域 pH 的分布是不同的, 主要受控于海洋表层温度等因素。目前全球开阔海域 表层海水 pH 在7.95~8.35之间变化,平均值为8.11^[7]。 在南大洋和北冰洋,由于高纬度海水温度较低,表层 海水吸收更多的 CO₂导致海水 pH 较低;在赤道太平 洋及阿拉伯海等上升流区,由于次表层更低 pH 的海 水被带至表层,导致表层海水 pH 出现最低值;在高 生产率及输出地区,这些地区由于浮游植物的光合作 用使溶解无机碳转变成有机碳,以及通过生物泵将溶 解无机碳传输至深层,导致表层海水 pH 升高^[10]。

大气与海洋的 CO₂交换主要发生在海洋的表面 混合层(平均水深100 m 左右),该混合层海水因混合 动力与大气发生 CO₂交换。CO₂在混合层海水的平 均停留时间为6年,混合层海水中与中深层海水 (1 000~4 000 m)的混合,相对缓慢,需数百年^[10]。 混合层海水吸收的 CO₂将停留较长时间,相应地增 大上层海洋的酸化。以 IPCC 中 IS92a 的 CO₂排放模 式为依据,利用海洋碳循环模型可以模拟出海洋酸 化从表层向深层渗透的情景(图2)。

从图2可以看出,随着时间的推移,海洋酸化将 会从表层逐渐向深层渗透,至2040年,表层海水 pH



图2 人为 CO₂排放、大气 CO₂浓度及海洋 pH 的变化情况^[3]

下降约0.2, 在300m 深的海水 pH 将降低0.1个单位, 至2300年, 表层海水 pH 将降低0.7个单位, 海洋3 000 m 深海水 pH 将受到影响。

除 pH 降低外, 大气 CO₂浓度的升高将引起海 水 CO²⁻ 的浓度减少、降低 CaCO₃各种矿物(文石、 方解石等)的饱和度,理论上,通过海水碳酸盐的热 力学计算,可以预测 CaCO₃饱和度对大气 CO₂浓度 增加的响应、并且这种计算结果具有相当高的可靠 性。由于海水 Ca²⁺浓度比较稳定(10mmol/L 左右), 海水碳酸钙的饱和度 $\Omega(\Omega = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}]/K_{sp}, 其中$ K_{sp} 为表观溶度积常数)主要由海水 CO₃²⁻ 浓度所决 定。对于全球海洋而言,表层水的各种 CaCO3矿物 通常处于过饱和状态,其中文石的饱和度(Ω a)平均 约为2.8, 方解石(Ωc)平均约为4.4^[10]。工业革命前, 大气 CO₂为280×10⁻⁶,海水 CO₃²⁻为267 µmol/kg。目 前海洋表层 CO3-已经下降超过10%。其中热带区域 下降29 μmol/kg, 南大洋下降18 μmol/kg。对于大部 分开阔海洋表层水, 当 CO_3^2 浓度低于66 μ mol/kg 时, 文石将出现不饱和, 当 CO₃²⁻ 浓度低于42 µmol/kg 时方解石将出现不饱和^[7]。高纬度地区将最 早出现不饱和、预计到2030年、高纬度地区文石将 出现不饱和、尤其在南北极、由于水温较低、以及 海冰融化, CO₂易溶于其水中, 故能吸收的更多人 源 CO₂,因此极地海洋受海洋酸化的冲击更大、更 早、生物体适应海水酸化的能力可能更低、钙质生 物及矿物最先受到影响^[11]。

海水 CaCO₃饱和度是表征海水酸化对海洋生物 危害的重要指标, 迄今的研究显示, 一些钙化海洋 生物, 如钙化浮游植物、钙化大型藻类、珊瑚类、贝 类等对 CaCO₃饱和度非常敏感。当 CaCO₃饱和度小 于2, 大多数海洋生物的钙化作用受到抑制, 难以形



成钙质骨骼和外壳;若 CaCO₃饱和度降至1,已形成 的钙质骨骼和外壳也将趋于溶解。CaCO₃饱和度降低 将引生物的钙化速率降低,改变生物种群的结构和 功能,使得某些具有钙化能力的生物在生存的竞争 中失去优势。事实上,大气 CO₂浓度增高引起的海洋 酸化已经开始影响海洋中的钙化过程。在饱和度低 于1的海水中,CaCO₃正以每年每公斤海水0.003~ 1.2 μmol的速度溶解,全球海洋由于海洋酸化导致的 CaCO₃溶解量每年已经达到约5×10⁸吨碳^[12]。海洋酸 化是一个长期而又不易逆转的环境变化,钙化生物 如何从生理、生化乃至遗传等方面适用这种变化,有 待于进一步研究。

2 典型海域海洋酸化特征

2.1 北极地区

最近研究表明,尽管北冰洋只占全球海洋表层 区域的3%并且大部分被海冰所覆盖,其吸收 CO₂总 量却占全球5%~14%^[13-14]。北冰洋被公认为地球上对 气候变化最敏感的区域,其海洋酸化比其他任何海 区较为严重^[13],据预测,整个21世纪,北冰洋表层 海水 pH 将会降低0.23~0.45,使得北冰洋表层海水 pH 从全球比较高(高于全球平均值0.06)变成比较低 的地区(低于全球平均值0.09),相当于海水 [H⁺]将 增加1.7~2.8倍^[15]。海洋酸化将引起北冰洋海水 CaCO₃饱和度的明显降低,最初在某些地区或某些 时间段出现不饱和现象,随后不饱和程度在时间和 空间上将不断扩大。模型预测,2020年北冰洋表层水 中文石至少一个月处于不饱和,2095年北冰洋大 部分地区以及白令海将出现方解石不饱和^[7]。

加拿大海盆作为北冰洋第一个被观察到表层海水 CaCO₃不饱和的深海,分析认为这是由于海冰融 化导致的^[16],融冰水对表层海水起着稀释的作用, 不仅降低了表层海水的盐度,也降低了海水 TA 及 DIC。尽管河水也冲淡海水,但是河水相对于融冰水 有更高的 TA 及 DIC^[17]。氧同位素示踪结果显示,表 层海水的 CaCO₃不饱和是由于冰融水与表层海水混 合的直接结果^[18]。加拿大海盆的其他深度也发现文 石饱和度发生变化,比较1997年及2008年加拿大海 盆文石饱和度断面分布,发现10几年间上层50 m 深 文石饱和度不断减少,该深度对应于冬季混合层。加 拿大海盆100~200 m 层,海水也出现文石不饱和,这 是因为该水层海水源于冬季太平洋水,冬季太平洋 水流经白令海及楚科奇陆架高生产率区的而富含有 机物,有机物在该水层再矿化产生高浓度 CO₂而出 现海水酸化现象,此外,冬季太平洋水具有低温特 征(低于-1℃)也是导致该水层文石不饱和的重要原 因之一^[16]。在上层500 m,加拿大海盆上 CaCO₃饱和 度相对于欧亚海盆、马卡罗夫海盆及格陵兰海呈现 出较低值,这是因为加拿大海盆、欧亚海盆、马卡罗 夫海盆及格陵兰海有不同的海水交换时间,海水停 留时间越长,海水所积累的 CO₂越多,加拿大海盆海 水平均年龄大约是欧亚海盆的两倍,故其海水更具 有腐蚀性,饱和度更低^[17]。

随着全球变暖,海冰融化打破了海-气界面的海 冰限制,北冰洋将增加对大气CO₂的净吸收量,进一 步导致海水 pH 下降、CaCO₃饱和度降低;但另一方 面,夏季开阔海域增大,光照增加及水温上升将促 进浮游植物的光合作用,有利于海水 pH 和 CaCO₃饱 和度增加,但是总体而言,北冰洋海水 pH 和 CaCO₃ 饱和度是不断减少^[16]。

除海冰融化影响外, 径流、生物生产力、上升流 等对北冰洋的影响也不可忽略。Chierici 等^[18]研究了 2005年夏天北冰洋表层海水的CaCO₃饱和度及pH分 布情况,发现在麦肯齐河口海域pH和CaCO₃饱和度 均出现低值,主要是由于河流冲淡水的影响所致。受 强烈的生物生产力的影响,在弗兰格岛北部出现pH 最大值、文石及方解石饱和度呈现最大值。由于亚 表层有机物再矿化而富含 CO₂的海水上涌至表层, 在楚科奇南部发现低pH,海水文石饱和度低至1.2。

2.2 南极地区

南大洋占世界表层海洋面积的22%,在全球海 洋 CO₂吸收中扮演重要角色,是人为 CO₂的重要汇 区,南大洋50°S 以南海域 CO₂吸收量占据全球吸收 CO₂的20%以上。正是由于南大洋大量吸收 CO₂,迄 今,南大洋表层海水 pH 已经下降0.1,预计到2100年, 表层海水 pH 可能降低0.3,相当于海水[H⁺]比工业革 命前增加1.5倍^[11]。

世界海洋环流实验(WOCE)及全球海洋通量联 合研究(JGOFS)的调查结果显示^[2],南大洋表层海水 CO_3^{2-} 平均浓度为105 μ mol/kg,而热带表层海水 CO_3^{2-} 浓度为240 μ mol/kg,相比之下南大洋表层海水 CO_3^{2-} 浓度相当低,这主要由于在南大洋的海表温度 较低,同时吸收更多的人为 CO₂;除此之外,在南大 洋富含 CO₂的深层海水上升至表层也导致 CO_3^{2-} 降低。 相对于工业革命前,人为 CO₂的输入已经使全球海洋

 CO_3^{2-} 浓度下降超过10%,南大洋下降18 μ mol/kg,从而降低了 CaCO₃饱和度。

南大洋不同地区受到海洋酸化影响的程度是不 同的、最早出现 CaCO3不饱和的地区是60°~70°S 纬 度带(深海上升流区)。根据 IPCC IS92a 模型预计^[19]、 2030年大气CO₂浓度将达到450×10⁻⁶、南大洋60°S以 南7%海域的表层海水将出现文石不饱和; 2060年大 气 CO₂浓度将达到550×10⁻⁶, 60°S 以南的一半海域表 层海水文石处于不饱和: 2090年大气 CO₂浓度达到 750×10⁻⁶, 60°S 以南海域高达95%的海区表层海水文 石处于不饱和,10%海域的方解石处于不饱和;2100 年大气 CO₂浓度达778×10⁻⁶,南大洋表层海水 CO₂²⁻ 浓度将下降至约55 μ mol/kg, 比文石饱和所需 CO₂⁻⁻ 浓度临界值66 umol/kg 低18%、因此整个南大洋海水文 石将不饱和; 2130年大气 CO2浓度达到1 000×10-6, 60°S 以南整个海区将不再出现文石过饱和现象,而68%的海 区方解石不饱和。在21世纪期间、南大洋文石平均饱和深 度将从730 m 上升至表层, 而方解石饱和深度却没有明 显的变化,仍处于2 200 m 以下^[2]。Hauck 等^[20]评估了1992 年—2008年南极威德尔海对大气 CO₂吸收量及其对海水 pH、文石和方解石饱和度的影响、结果显示、几十年来上 层200米海水 pH 平均下降了0.016, 而深层水 pH 仅仅下 降0.002; 上层200 m 海水方解石饱和度平均下降0.05, 文 石饱和度平均下降0.03。据 IPCC IS92a 释放模型估计, 1997年—2020年间在与大气 CO2平衡的情况下, 罗斯海 吸收 CO₂达16 μmol/kg, 然而在不平衡情况下仅吸收 6 μmol/kg, 事实上由于海冰形成限制了海-气 CO₂交换, 罗斯海很难与大气 CO₂达到平衡, 罗斯海出现文石不饱 和将从2015年推迟至2045年[21]。

南大洋碳酸盐化学存在季节性变化,冬季由于 温度降低、持续季风以及深层海水上升至表层,南大 洋深层海水溶解无机碳(DIC)含量高而碳酸根(CO₃²⁻) 浓度含量低,深层海水上升至表层将降低 CO₃²⁻ 浓 度。相关分析表明^[11],与溶度积及生物过程相比,冬 季由于深层具有较低碳酸根(CO₃²⁻)浓度的上升流为 南大洋海洋酸化的主要驱动力;夏季南大洋混合层 较浅,生物过程中溶解无机碳降低及 CO₃²⁻浓度增加 对南大洋海洋酸化起着缓解的作用。南大洋由于强 烈的季节性变化,一些地区 pH 及 CO₃²⁻的年际变化 分别为0.06及35 μmol/kg。

2.3 近海地区

近海海域由于受到陆源输入、上升流和生物活动等的影响,海水 pH 呈现较大幅度的变化。近海海

洋酸化受到多种因素驱动、相对于开阔海域、近海 受更多受到过程控制、近海海洋酸化不仅受人为 CO₂的影响,还受生物活动、河流、上升流及地下水 等因素的影响、其中河流及上升流的影响尤为重要。 对于近岸上升流,其显著特征是携带富含 CO₂的深 层海水上升至表层、导致表层海水出现酸化现象, 海水 CaCO₃饱和度降低;同时,上升流也会使表层 海水营养盐增加、促进海洋生物生产力、降低海水 中 CO₂。由于两种过程的作用是相反的, 上升流对表 层海水酸化的影响相当复杂的。Feely 等^[22]对美国西 北部及南部沿岸两个上升流区进行观测、首次发现 在俄勒冈-加利福利亚之间的陆架区,具有腐蚀性的 底层海水涌升至次表层40~120 m、上升流导致整个陆 架50 m 以浅水体文石不饱和; 南部沿岸尽管也受到上 升流的影响,目前观测到的文石仍处于不饱和状态, 但是在上升流的中心地区文石饱和度低于1.3。

大多数河流具有较高酸度,河流汇集了陆源有 机物分解的副产物(高浓度 CO₂),因此在河口通常具 有较低的 CaCO₃饱和度。河水输入不仅降低了近海 的 CaCO₃饱和度,同时也降低了表层海水的 pH。在 美国缅因州海湾,肯尼贝克河作为输入该地区的最 大河流,高浓度 CO₂、低盐度的河水对缅因州海湾的 海水 pH 产生重要影响,使海水的 CaCO₃饱和度普遍 低于1.5^[23]。南美洲东北部的沿岸由于亚马逊及奥里 诺科河的河水输入,河口表层 CaCO₃饱和度出现低 于1的酸化现象^[23]。在欧洲北海,河流输入使海水 pH 变化幅度超过1,扣除河流输入影响,北海 pH 年均 变化低于0.4,因此河流的影响限制了北海 pH 的季 节性变化^[24]。

近海海洋生态系统与人类活动有密切的关系, 由于人为造成的富营养化和低氧化等的叠加效应, 近海海域将比开阔大洋的酸化速度更快。大量营养 盐输入会导致近海藻类过度繁殖,即产生富营养化 过程。富营养化水体中有机物消耗导致海水 CO₂升 高以及低氧化,会促进海水酸化。墨西哥湾北部地区 受密西西比河营养盐输入的影响,富营养化导致表 层海水 pH 下降0.27,而表层海水由于吸收大气 CO₂ 使海水 pH 下降0.13,两种因素叠加使海水 pH 下降 0.40^[25],由此可见,富营养化对海洋酸化起着促进 的作用。我国是水产养殖大国,海水养殖是导致我国 近海海域富营养化和低氧化的重要因素之一,海水 养殖在影响海水化学性质的同时,也受到海洋酸化 的影响。因此,未来随着人为 CO₂排放的不断增加的

情况下,海水养殖区的海洋酸化问题将日益突出。

近年来,许多近海海域已经观测明显的海洋酸 化现象。日本纪伊半岛的长时间观测结果显示,1983年— 2009年26年间表层海水pH以0.0017/a速率下降^[26];欧洲 北海在1997年—2004年7年间表层海水pH 以 0.0028/a速率下降^[27],东南亚时间序列站1998年— 2009年11年间表层海水pH 以0.0022/a速率下降^[28], 这与全球大气 CO₂浓度不断升高的变化趋势是一 致的。

我国渤、黄海监测的结果表明,大部分海域出现 底层海水文石饱和度低于2的海水酸化现象,其中秋 季最为严重,其中黄海中部底层海水文石饱和度的 最低值仅为1,达到生物钙质骨骼和外壳溶解的临界 点,表明黄海北部的海水酸化问题已相当突出。预计 渤、黄海大部分海域的表层水体文石饱和度将在本 世纪末接近或低于1^[29]。我国南海南部海域表层海水 文石及方解石虽然都处于过饱和状态,但是相对于 工业革命前却有极大的减小,从工业革命前至2002 年,南海南部表层海水 pH 从8.18下降到8.08, CaCO₃ 饱和度下降16%左右;预计到2100年,南海南部表层 海水 pH 将进一步下降至7.86, CaCO₃饱和度将累计 下降43%左右^[30]。

2.4 珊瑚礁生态系统

珊瑚礁是海洋环境生物多样性最丰富的生态系统,其主要的特征是具有很高的生产力和相当丰富的生物多样性资源。随着大气 CO₂的不断升高,珊瑚 礁生态系统将是海洋酸化的最显著的受害者,其主 要危害是:珊瑚礁中造礁生物的钙化速率降低,使得 珊瑚礁的骨架变脆、生长减缓和易受侵蚀,并且将导 致珊瑚礁生态系统的结构和功能等一系列的变化^[31]。 由于海洋酸化对珊瑚礁造成的潜在影响尚未显现, 目前人们对此还缺乏足够的认识。

2001年的 IPCC 报告指出^[32],大气 CO₂的升高将 引起海洋 CO₂系统的变化,从而影响珊瑚动植物构 建石灰石骨架的能力(即珊瑚造礁能力)。近20年来越 来越多的证据表明, CaCO₃饱和度是控制海洋珊瑚生 长的一个重要因素^[33]。现场的大尺度生物地球化学研 究证实,饱和度与生物的钙化速率呈正相关关系^[34]。 与此同时,近年来陆续开展了对某些造礁动植物(如 石珊瑚、珊瑚藻)的实验室模拟研究^[35,36],尽管采用 的实验方法有所不同,但这些研究结果表明,CaCO₃ 饱和度与其钙化速率有密切的正相关。最近开展了 一些中尺度的珊瑚礁受控生态实验,结果也证实 珊瑚礁生态系统的钙化速率与饱和度有很强的相 关性^[37,38]。

随着大气 CO₂的升高,大堡礁珊瑚礁的钙化速 率自1990年以来已经下降了14%,这是过去400年来 最大的降幅^[39]。我国南海发现了珊瑚礁急剧退化的现 象,活珊瑚覆盖度在过去几十年来已经下降80%以 上^[40]。张远辉等^[30]利用 CaCO₃饱和度与珊瑚钙化速 率的经验关系式,预测了南沙海域珊瑚礁对大气 CO₂上升可能产生的生物地球化学响应。结果显示, 工业革命前至2100年,南沙海域的 CaCO₃饱和度将 下降43%左右,从而将引起珊瑚礁的平均钙化速率 减少33%。如果未来大气 CO₂浓度继续保持目前的上 升趋势,南沙海域珊瑚礁可能会停止生长,甚至某 些造礁生物面临灭绝的危险。

3 海洋酸化的历史事件

海洋的地质历史时期曾经出现过一些暂时偏离 长期稳定状态的、以低海洋 pH 和低碳酸钙饱和度为 特征的海洋酸化"事件",了解这些过去的海洋酸化 "事件"的过程、控制因素及与之相关的生物响应 等,是认识海洋酸化的现状以及预测未来变化趋势 的重要依据。然而现代仪器对海洋 pH 数据的记录少 之又少,最长也不过十年,对于 CO₂也不过几十年, 因此重建海水 pH 或其他相关参数显得极其重要, 故 出现了通过分析生物碳酸盐中 δ^{1111} B 的方法重建古 海洋 pH 的方法、通过(如碳质量平衡、沉积物中 C 同位素分析法及植物叶子形态学研究等方法)间接知 道大气 CO₂的方法及通过有孔虫重量及有孔虫中 B/Ca 重现古海洋 CO₃²⁻ 的方法^[41]。通过这些重建古 海洋方法、我们已经能够说明在过去几百年甚至几 百万年的自然循环及其变化、为评估未来海洋酸性 加强后对生态系统的影响提供可靠的资料、进而增 进对全球碳循环的理解。

分析南极冰芯包裹的气体作为古气候重建的一 项具有代表性的工作,提供了过去80万年大气 CO₂ 变化的准确数据。这一期间地球气候的典型特征呈 现冰期(全球气温较低、冰面扩大)与间冰期的轮回, 并且气温与大气 CO₂紧密联系,间冰期大气 CO₂浓 度高,而冰期大气 CO₂浓度较低^[6]。近年来,δ¹¹B 重 建古海水 pH 方法已广泛应用于研究冰期与间冰期 海水 pH 的变化历史,研究结果表明,过去80万年来, 海水 pH 基本上与大气 CO₂一样呈现约10万年的波动 周期、显示了大气 CO_2 对海水 pH 的调控作用^[42]。冰 期因大气 CO₂浓度低而具有较高的 pH, 而间冰期因 较高的 CO₂浓度而具有较低 pH。Hönisch 等^[43]对有 孔虫进行了 δ^{11} B 分析、计算出在最近两次冰期与间 冰期(0~140 ka 及300~420 ka)海水表层 pH 变化历史, 结果表明、冰期海水表层平均 pH 比间冰期高 0.18±0.03。冰期与间冰期海水 pH 随深度不同而出现不 同情况,受冰期源于南大洋深层水的影响,在2.8~ 3.2 km 以上,冰期 pH 较间冰期高,在此深度以下出 现相反情况, 间冰期深海 pH 较冰期高^[44]。在冰期与 间冰期间,大气 CO₂含量也会影响海水 CO₃²⁻浓度, 从而影响海洋生物钙化作用。Barker 等^[45]通过测定 末次冰期与间冰期(0~50 ka)有孔虫的 δ^{11} B, 研究结 果表明, 海水 CO₂⁻ 浓度与大气 CO₂含量呈现负相关 关系、间冰期大气高浓度 CO₂影响海洋生物钙化速 率、海水呈现酸化特征。

除间冰期酸化外,地质历史时期一些时段出现 海洋生物种群丰度减少、钙质骨骼壳体体型质量减 小等现象,大体可以看作海洋钙质生物对地质时期 海洋酸化"事件"的响应,发生的时间主要集中在末 次冰消期、古新世—渐新世极热期、白垩纪—侏罗 纪、三叠纪—侏罗纪、二叠纪—三叠纪等。其中二 叠纪末期(251Ma BP)生物大灭绝为地质历史时期最 为严重的一次,90%的海洋生物及70%陆地脊椎动物 灭绝,Shen 等^[46]通过地质剖面碳同位素测量,研究 结果表明,由于大规模地下岩浆活动造成地表甲烷 释放以及火山喷发等的共同作用,使得当时大气 CO₂浓度快速增加,温室效应加剧,海水缺氧,从而 导致海洋生物大量灭绝。

古新世-渐新世极热期(~55 Ma BP)是海洋酸化 显著的地质历史时期,在其开始几千年内热带海表 温度上升5℃而高纬度地区上升高达9℃,底层海水 温度上升4~5℃^[47]。而且在相同时期发现大量碳进入 海洋及大气中,其中大量甲烷释放至大气中被氧化 而产生大量 CO₂,据有关数据表明,这一时期大气 CO₂浓度上升值可高达800×10⁻⁶,相对于事件前上升 了约70%^[48]。相关模拟研究表明^[49],在此期间表层海 水 pH 可能降低了0.1~0.28个单位,除此之外,海水 吸收的 CO₂由表层向深层渗透,大西洋深层海水 pH 下降可达0.38个单位。深海 CaCO₃饱和深度有明显的 上升,海水 CaCO₃饱和深度可能上升至2 000 m以上, 然而这些变化将部分被碳酸钙矿物溶解而中和,据大西 洋钻探结果显示海底碳酸钙沉积物大幅度减少^[50],除此 之外深海钙化生物多样性明显减少,其中与最显著 的深海有孔虫灭绝事件在时间尺度上一致,因此深 海 CaCO₃的不饱和可能阻碍了海洋生物钙化,可能 为此时期大量深海孔虫灭绝的潜在原因^[50]。

三叠纪—侏罗纪边界期(~205 Ma BP))的海洋酸 化"事件"导致1/3的石珊瑚种群灭绝,海洋双壳类 及腹足类生物受到灾难性影响。这时期大西洋中部 频繁的火山活动向大气释放大量的 CO₂,大气 CO₂ 从 600×10^{-6} 上升至 2100×10^{-6} ~2400×10⁻⁶,全球温度 上升3~4°C^[51]。大气 CO₂的增加引起了海水 pH 大幅 降低,文石及高镁方解石构成的钙质生物受到严重 影响,而且据碳同位素方法知二氧化碳释放与碳酸 盐沉积的干扰时间一致^[52]。

在上述地质历史"事件"中,大气 CO₂为导致海 水 pH 变化的控制因素,然而在一些区域性的海水 pH 变化并不能用大气 CO₂的增加来解释,如 Palmer 等^[53]利用有孔虫 δ^{11} B 资料重建西赤道太平洋23 Ka (BP)以来表层海水 pH 的变化,发现在13.8 Ka (BP)~ 15.6 Ka (BP)之间的表层海水 pH 出现值异常,这一 异常与拉尼娜事件相关。刘羿等^[54]利用南海珊瑚 B 同位素数据计算出全新世以来海水 pH 的变化过程, 得出6 ka (BP)~1.2ka (BP)间海水 pH 逐渐增加,大气 CO₂也呈现上升趋势,而且 pH 变化与 δ^{18} O 变化趋势 一致,因此认为是夏季风驱动南海上升流所致。其他 类似的研究也表明,气候因素也可能驱动海水 pH 的 自然变化。

目前对地质历史上的海洋酸化事件的了解还十 分有限,需要进一步扩大研究区域及其酸化机制的 研究,不同的区域可能有不同的酸化机制,在海洋 酸化过程中,并不是单一由于CO₂增加所致,而是一 系列如地质、环境及生态等过程协同影响,如全球变 暖、火山活动、风化作用等密切相关。因此从地球 系统的角度研究海洋酸化过程及其对海洋生态系统 的影响是地质记录的优势,无论是对现在及将来都 是一项极具挑战的研究。

4 中国海洋酸化监测研究展望

近年来,海洋酸化问题已引起国际社会广泛关 注,美国和欧洲等国家纷纷启动了大型的海洋酸化 研究计划。由于全球海洋酸化本身的差异性和不确 定性,如何正确评估、预测海洋酸化及其对海洋生态 环境的影响是国际海洋科学界面临巨大挑战。在国 内,2012年召开的"海洋酸化:越来越酸的海洋、灾



害与效应预测 "香山科学会议,讨论了海洋酸化的国 内外研究动态及存在问题。2013年国家海洋局把" 我 国近海海洋酸化监测体系建设 "列为我国海洋工作 的重点任务,体现了我国政府和科学界对海洋酸化 监测研究的高度重视。但是我国开展海洋酸化工作 起步较晚,尚未建立系统的海洋酸化监测体系与系 统的技术研究。目前尚不能定量评估我国海域海洋 酸化的状况,也未能弄清海洋酸化的主要控制机制、 关键过程,更难以预测未来海洋酸化对我国海洋生 态系统的影响。未来几十年是我国经济发展关键时 期,也是海洋酸化快速变化时期。为此,本文提出了 我国当前海洋酸化监测研究以下初步建议:

(1) 在研究海域上:以我国近海海域为主体,利用大洋、极地考察航线和极地考察站,形成覆盖近海、大洋和两极海域的海洋酸化的监测能力。

(2)在研究策略上:着眼于海洋酸化的关键要素和关键过程及其变化的长期和系统监测,综合考虑我国岛基平台(包括极地站)、船基平台(走航式断面监测)、海上定点平台(浮标/海上平台)等监测平台协同发展,采取典型海区的强化研究同大范围上的一般观测相结合的方式,以实现由点到面的外推预测。

(3) 在研究方法上: 在我国现有海洋 CO₂监测体 系基础上,建立一系列科学规范的海洋酸化监测方 法。开展海洋酸化主要参数(pH、TCO₂、TA、PCO₂ 等),以及其他海水化学、生物和物理的综合监测。 海洋酸化研究特别注重新监测方法,应积极引进锚 系浮标、漂流浮标、滑翔器等国际海洋酸化先进观 测平台,形成海洋酸化的立体观测体系。

(4)在研究内容上,大致可分为两类:一类重点 海域或代表性海域海洋酸化过程研究,目的在于了 解海洋酸化关键过程和受控机制。另一类研究是大 尺度观测和数值模拟,目的在于建立不同时空尺度 的海洋酸化模型,模拟和预测海洋酸化的趋势和变 化特征。

参考文献:

- Sabine C L, Feely R A, Gruber N, et al. The oceanic sink for anthropogenic CO₂[J]. Science, 2004, 305: 367-371.
- [2] Orr J C, Fabry V J, Aumont O, et al. Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms[J]. Nature, 2005, 437: 681-686.
- [3] Caldeira K, Wickett M E. Anthropogenic carbon and ocean pH[J]. Nature, 2003, 425: 365.

- [4] Doney S C, Fabry V J, Feely R A. Ocean acidification: the other CO₂ problem[J]. Annu Rev Mar Sci, 2009, 1: 169-192.
- [5] Solomon S, Qin D, Manning M, et al. Climate Change 2007: The Physical Science Basis: Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change[M]. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2007.
- [6] Lüthi D, Floch M L, Bereiter B, et al. High-resolution carbon dioxide concentration record 650 000–800 000 years before present[J]. Nature, 2008, 453: 379-382.
- [7] Feeley R A, Doney S C, Cooley S R. Ocean acidification: Present conditions and future changes in a high-CO₂ world[J]. Oceanography, 2009, 22(4): 36-47.
- [8] Haugan P M, Drange H. Effects of CO₂ on the ocean environment[J]. Energy Conversion and Management, 1996, 37: 1019-1022.
- [9] Brewer P G. Ocean chemistry of the fossil fuel CO₂ signal: the haline signal of "business as usual"[J]. Geophys. Res. Lett. 1997, 24: 1367-1369.
- [10] Raven J, Caldeira K, Hoegh-Guldberg O, et al. Acidification due to increasing carbon dioxide[M]. London: The Royal Society, 2005.
- [11] McNeil B I, Matear R J. Southern Ocean acidification: a tipping point at 450-ppm atmospheric CO₂[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States, 2008, 105: 18860-18864.
- [12] Feely R A, Sabine C L, Lee K, et al. Impact of anthropogenic CO₂ on the CaCO₃ system in the oceans[J]. Science, 2004, 305: 362-366.
- [13] Bates N, Mathis J. The Arctic Ocean marine carbon cycle: evaluation of air-sea CO₂ exchanges, ocean acidification impacts and potential feedbacks[J]. Biogeosciences, 2009, 6: 2433-2459.
- [14] Wei-Jun Cai, Liqi Chen, Baoshan Chen. Decrease in the CO₂ Uptake Capacity in an Ice-Free Arctic Ocean Basin[J]. Science, 2010, 329: 556-559.
- [15] Steinacher M, Joos F, Frolicher T L, et al. Imminent ocean acidification in the Arctic projected with the NC-AR global coupled carbon cycle-climate model[J]. Biogeosciences, 2009, 6: 515-533.



- [16] Yamamoto-Kawai M, McLaughlin F A, Carmack E C, et al. Aragonite Undersaturation in the Arctic Ocean: Effect of ocean Acidification and Sea Ice Melt[J]. Science, 2009, 326: 1098-1100.
- [17] Yamamoto-Kawai M, McLaughlin F A, Carmack E C, et al. Surface freshening of the Canada Basin, 2003
 2007: River runoff versus sea ice meltwater[J]. Journal of Geophysical Research, 2009, 114: C00A05.
- [18] Chierici M, Fransson A.Calcium carbonate saturation in the surface water of the Arctic Ocean: undersaturation in freshwater influenced shelves[J]. Biogeosciences, 2009, 6:2421-2432.
- [19] Cao L, and Caldeira K. Atmospheric CO₂ stabilization and ocean acidification[J]. Geophys. Res. Lett, 2008, 35: L19609.
- [20] Hauck J, Hoppema M, Bellerby R, et al. Data-based estimation of anthropogenic carbon and acidification in the Weddell Sea on a decadal timescale[J]. Journal of Geophysical Research, 2010, 115: C03004.
- [21] McNeil B I, Tagliabue A, Sweeney C. A multi-decadal delay in the onset of corrosive "acidified" waters in the Ross Sea of Antarctica due to strong air-sea CO₂ disequilibrium[J]. Geophysical Research Letters, 2010, 37: L19607.
- [22] Feely R A, Sabine C L, Hernandez-Ayon J M, et al. Evidence for upwelling of corrosive "acidified" water onto the continental shelf[J]. Science, 2008, 320: 1490-1492.
- [23] Salisbury J E, Green M, Hunt C, et al. Coastal acidification by rivers: A threat to shellfish? [J]. EOS, Transactions, 2008, 89(50): 513-528.
- [24] Thomas H, Bozec Y, Elkalay K, et al. Enhanced open ocean storage of CO₂ from shelf sea pumping[J]. Science, 2004, 304: 1005-1008.
- [25] Keul N, Morse J W, Wanninkhof R, et al. Carbonate chemistry dynamics of surface waters in the northern Gulf of Mexico[J]. Aquat. Geochem, 2010, 16: 337-351.
- [26] Kawano T. Trends in Ocean Acidification Research[J]. Science & Technology Trends, 2010, 36: 68-78.
- [27] Blackford J, Gilbert F. pH variability and CO₂ induced acidification in the North Sea[J]. Journal of Marine Systems, 2007, 64: 229-241.

- [28] Chen C T A, Wang S L, Chou W C, et al. Carbonate chemistry and projected future changes in pH and CaCO₃ saturation state of the South China Sea[J]. Marine chemistry, 2006, 101: 277-305.
- [29] 国家海洋局. 2012年中国海洋环境状况公报. 北京. 2013.
- [30] 张远辉, 陈立奇. 南沙珊瑚礁对大气 CO₂含量上升 的响应[J]. 台湾海峡, 2006, 25(1): 68-76.
- [31] Kleypas J A, Buddemeier R W, Archer D, et al. Geochemical consequences of increased atmospheric CO₂ on coral reefs[J]. Science, 1999, 284: 118-120.
- [32] Houghton J T, Ding Y, Griggs D J, et al. IPCC, Climate change 2001: The scientific basis[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2001. 1-881.
- [33] Suzuki A, Nakamori T, Kayanne H. The mechanism of production enhancement in coral reef carbonate systems: model and empirical results[J]. Sedimentary Geology, 1995, 9: 259-280.
- [34] Broecker W, Langdon C, Takahashi T, et al. Factors controlling the rate of CaCO₃ precipitation on Grand Bahama Bank[J]. Global Biogeochemical Cycles, 2001, 15(3): 589-596.
- [35] Broecker W S, Takahashi T. Calcium carbonate precipitation on the Bahama Banks[J]. J Geophys Res, 1966, 71(6): 1575-1602.
- [36] Agegian C R. The biogeochemical ecology of *Poroli*thon gardineri (Foslie)[M]. Hawaii: Hawaii University Press, 1985, 1-178.
- [37] Borowitzka M A. Photosynthesis and calcification in the articulated coralline alga *Amphiroa anceps* and *A. foliaceae*[J]. Marine Biology, 1981, 62: 17-23.
- [38] Langdon C, Takahashi T, Sweeney C, et al. Effect of calcium carbonate saturation state on the calcification rate of an experimental coral reef[J]. Global Biogeochemical Cycles, 2000, 14: 639-654.
- [39] Leclercq N, Gattuso J P, Jaubert J. CO₂ partial pressure controls the calcification rate of a coral community[J]. Global Change Biology, 2000, 6(3): 329-334.
- [40] Yu K F. Coral reefs in the South China Sea: Their response to and records on past environmental changes[J]. Science China Earth Sciences, 2012, 55: 1217-1229.



- [41] Royer D L,Berner R A, Beerling D J. Phanerozoic atmospheric CO₂ change:evaluating geochemical and paleobiological approaches[J]. Earth Sci.Rev, 2001, 54: 349-392.
- [42] Tripati A K, Roberts C D, Eagle R A. Coupling of CO₂ and ice sheet stability over major climate transitions of the last 20 million years[J]. Science, 2009, 326: 1394-1397.
- [43] Hönisch B, Hemming N G . Surface ocean pH response to variations in pCO₂ through two full glacial cycles[J]. Earth Planet Sci Lett, 2005, 236: 305-314.
- [44] Pelejero C, Calvo E, Hoegh-Guldberg O. Paleo- perspectives on ocean acidification[J]. Trends in Ecology & Evolution, 2010, 25: 332-344.
- [45] Barker S, Elderfield H. Foraminiferal calcification response to glacial-interglacial changes in atmospheric CO₂[J]. Science, 2002, 297: 833-836.
- [46] Shen S Z, Crowley J L, Wang Y, et al. Calibrating the end-Permian mass extinction[J]. Science, 2011, 334: 1367-1372.
- [47] Zachos J C, Wara M W, Bohaty S, et al. A transient rise in tropical sea surface temperature during the paleocene-eocene thermal maximum[J]. Science, 2003, 302: 1551-1554.

- [48] Zeebe R E, Zachos J C, Dickens G R. Carbon dioxide forcing alone insufficient to explain palaeocene–eocene thermal maximum warming[J]. Nature Geoscience, 2009, 2: 576-580.
- [49] Uchikawa J, Zeebe R E. Examining possible effects of seawater pH decline on foraminiferal stable isotopes during the paleocene-eocene thermal maximum[J]. Paleoceanography, 2010, 25: 2216-2232.
- [50] Zachos J C, Röhl U, Schellenberg S A, et al. Rapid acidification of the ocean during the paleocene-eocene thermal maximum[J]. Science, 2005, 308: 1611-1615.
- [51] Hautmann M. Effect of end-Triassic CO₂ maximum on carbonate sedimentation and marine mass extinction[J]. Facies, 2004, 50: 257-261.
- [52] Ward P D, Haggart J W, Carter E S, et al. Sudden productivity collapse associated with the triassicjurassic boundary mass extinction[J]. Science, 2001, 292: 1148-1151.
- [53] Palmer M R, Pearson P N. A 23000-year record of surface water pH and pCO₂ in the western equatorial pacific ocean[J]. Science, 2003, 480: 480-482.
- [54] 刘羿,刘卫国,彭子成,等.南海全新世大暖期海表 水的高酸性证据[J],第四纪研究,2009,29(1):73-79.

(本文编辑:康亦兼)