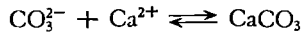
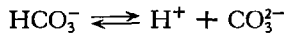
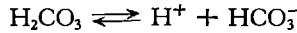
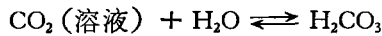
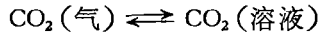


南海东北区的二氧化碳体系

吴林兴

(中国科学院南海海洋研究所)

海洋中的二氧化碳-碳酸盐体系是重要而复杂的平衡体系。它对于大气-海洋界面以及海水的化学和海洋沉积物的沉积过程起着重要的作用,计有如下一些平衡关系:



从以上平衡关系可以看出,在海水中溶解二氧化碳以四种形式存在,且呈不同的电价形态,即溶解的 CO_2 、负一价的 HCO_3^- 和负二价 CO_3^{2-} 。海水中的总二氧化碳就是以上三种形态之和:

$$\Sigma\text{CO}_2 = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{CO}_2]_T$$

式中 $[\text{CO}_2]_T = [\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$ 。

海水中的 ΣCO_2 可以用气相色谱等方法在现场进行测定。但 $[\text{HCO}_3^-]$ 及 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 很难直接测定,可以通过测定 ΣCO_2 、碱度、pH 及二氧化碳分压等方法进行间接计算。

一、碱度、pH 及其与 CO_2 体系的关系

我们在对南海的多次调查中(包括碱度和 pH 的现场测定),对碱度与 pH 均采用 HSG-1 型船用 pH 计,以玻璃电极作指示电极,甘汞电极为参比电极进行测定。

应用 pH 法测定碱度,是在一定量水样中加入过量盐酸标准溶液,测定混合溶液的 pH 值,再按下式计算总碱度 A_t ^[1]:

$$A_t = \frac{1000}{V_s} V_a N_a - \frac{1000}{V_s} \frac{a_{\text{H}^+}}{f_{\text{H}^+}} (V_s + V_a)$$

式中 V_s, V_a ——分别为水样和盐酸标准溶液体积(毫升);

N_a ——盐酸标准溶液的当量浓度;

a_{H^+} ——混合溶液中的氢离子活度;

f_{H^+} ——混合溶液中的氢离子活度系数。

由于碱度与海水中主要弱酸离子浓度有如下关系:

$$A_t = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{H}_2\text{BO}_3^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

因上式中最后两项浓度很小,故可省略。所以:

$$A_t = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{H}_2\text{BO}_3^-] \quad (1)$$

其中前两项称碳酸碱度 A_c , 即

$$A_c = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \quad (2)$$

后一项称硼酸碱度 A_b , 在本海区计算结果, 它占总碱度的 1.2—5.3%, 可由氯度、硼酸的平衡常数 K'_B 及 a_{H^+} 计算得到:

$$\begin{aligned} A_b &= [\text{H}_2\text{BO}_3^-] = \Sigma B \times K'_B / (K'_B + a_{H^+}) \\ &= 2.2 \times 10^{-5} \times Cl\% \times K'_B / (K'_B + a_{H^+}) \end{aligned} \quad (3)$$

在碳酸的平衡中, 有如下两个关系式:

$$K'_1 = a_{H^+} [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3] \quad (4)$$

$$K'_2 = a_{H^+} [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] \quad (5)$$

K'_1, K'_2 分别是碳酸的第一、第二表观解离常数, 它们与温度、盐度和压力有关。

知道海水的 pH, 亦即得到 a_{H^+} 。

$$\text{pH} = -\log a_{H^+} \quad (6)$$

由以上几个关系式, 从碱度和 pH 即可计算海水中的 $\Sigma\text{CO}_2, [\text{HCO}_3^-]$ 及 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 。

$$\Sigma\text{CO}_2 = [A_t - 2.2 \times 10^{-5} \times Cl\% \times K'_B / (K'_B + a_{H^+})] \times \frac{1 + K'_2/a_{H^+} + a_{H^+}/K'_1}{1 + 2K'_2/a_{H^+}};$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = [A_t - 2.2 \times 10^{-5} \times Cl\% \times K'_B / (K'_B + a_{H^+})] \times \frac{K'_2/a_{H^+}}{1 + 2K'_2/a_{H^+}};$$

$$[\text{HCO}_3^-] = [A_t - 2.2 \times 10^{-5} \times Cl\% \times K'_B / (K'_B + a_{H^+})] \times \frac{1}{1 + 2K'_2/a_{H^+}}。$$

二、结 果

运用以上 $\Sigma\text{CO}_2, [\text{CO}_3^{2-}]$ 及 $[\text{HCO}_3^-]$ 与碱度及 pH 等的相互关系式, 并采用 Lyman

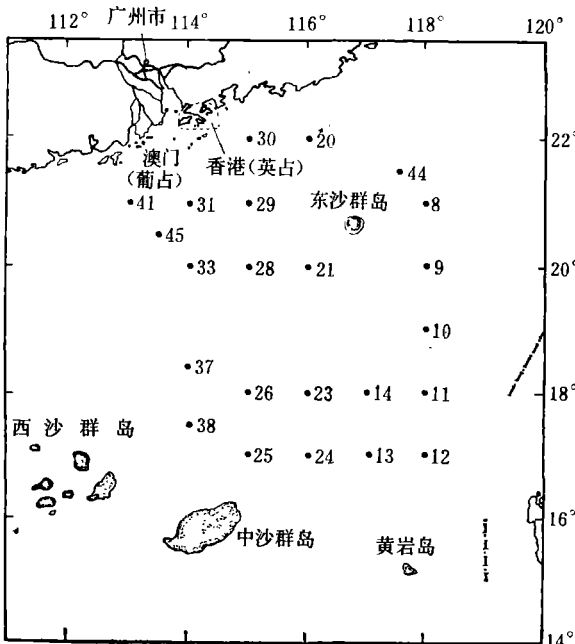


图 1 1980 年 10 月航次站位图

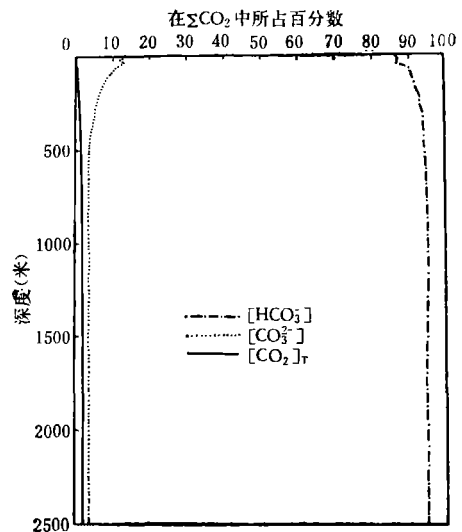


图 2 $[\text{HCO}_3^-], [\text{CO}_3^{2-}], [\text{CO}_2]_T$ 在 ΣCO_2 中所占的百分数 (1980.10 各站平均值)

(1956) 的 K'_1 , K'_2 和 K'_b 值^[7], 根据我们在南海东北区调查的资料, 计算了该区的 ΣCO_2 , $[\text{CO}_3^{2-}]$ 和 $[\text{HCO}_3^-]$; 再根据 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 计算了本海区碳酸钙的饱和度, 并列出了该航次站位图 (见图 1)。

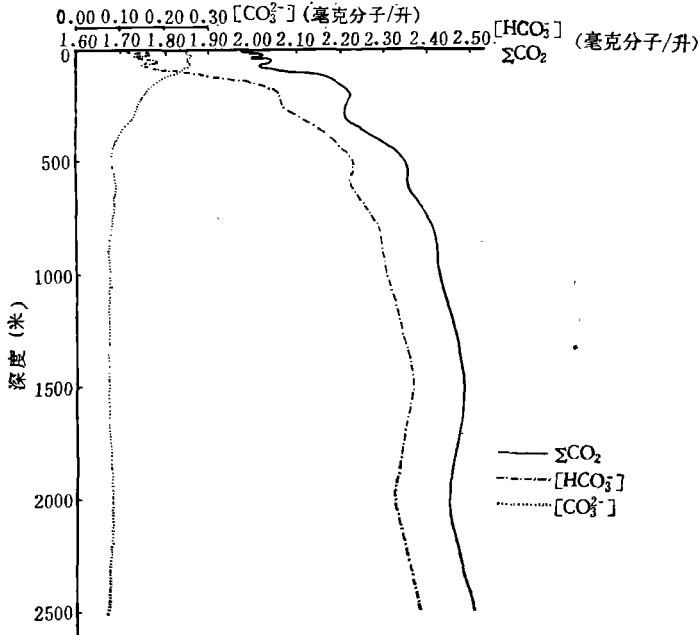


图3 9号站 $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{HCO}_3^-]$, ΣCO_2 垂直分布 (1980.10)

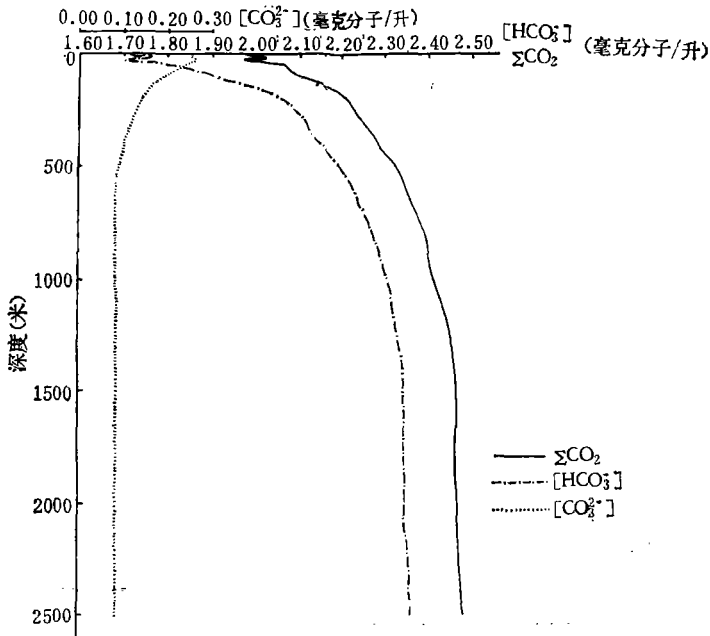


图4 24号站 $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{HCO}_3^-]$, ΣCO_2 垂直分布 (1980.10)

1. 总况

计算结果,本海区 ΣCO_2 含量为 1.86—2.49 毫克分子/升, $[\text{HCO}_3^-]$ 为 1.60—2.38 毫克分子/升, $[\text{CO}_3^{2-}]$ 为 0.07—0.28 毫克分子/升。可以看出海水中的碳酸体系主要以 $[\text{HCO}_3^-]$ 形式存在(见图 2),占 ΣCO_2 的 85.1—95.2%; 其次是 $[\text{CO}_3^{2-}]$, 占 2.8—14.3%; 而 $[\text{CO}_2]_{\text{T}}$ 仅占 0.3—2.0%。

2. 垂直分布

图 3—5 分别为本海区 9 号站、24 号站及各站平均值的 ΣCO_2 , $[\text{HCO}_3^-]$ 和 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 的垂直分布曲线。从图中可以看到 ΣCO_2 和 $[\text{HCO}_3^-]$ 在 0—1500 米基本上随深度增加而

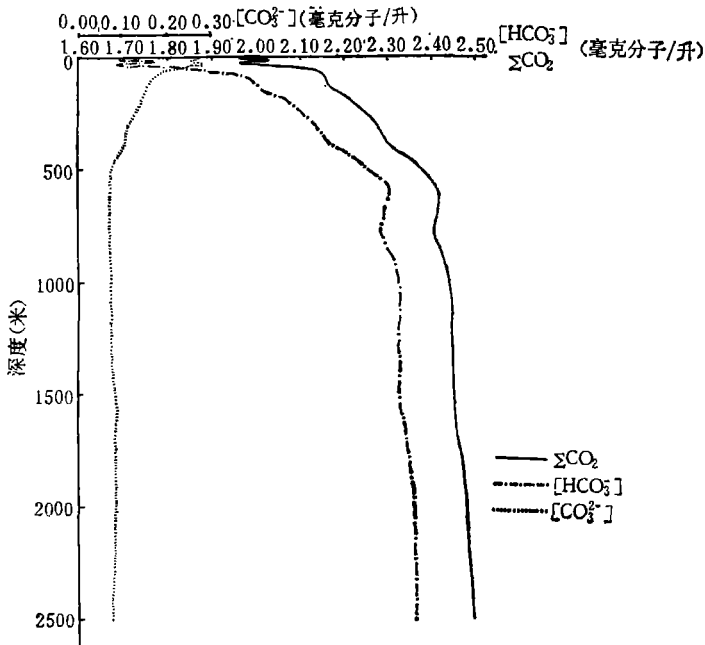


图 5 $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{HCO}_3^-]$, ΣCO_2 垂直分布 (1980.10 各站平均值)

增加, 0—200 米变化速率较大(真光层中曲线有波动), 200—1500 米变化速率减小, 而在 1500 米以下基本上没有什么变化。 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 正与前二者相反, 随深度增加含量减少, 0—200 米变化也较快, 200—1000 米变化率减少, 而在 1000 米以下含量即趋于稳定。

海水中 ΣCO_2 浓度表层较低, 主要是由于生物作用 CO_2 的净迁移。而深水有较高浓度则是由于下沉的有机碎屑经由微生物细菌氧化, CO_2 再生及沉降在海底的碳酸钙介壳的再溶解的缘故。而且, 由于生物组织氧化而释放在深层水中的 CO_2 较碳酸钙溶解而释放出的 CO_3^{2-} 多, 过量的 CO_2 与 CO_3^{2-} 结合形成 HCO_3^- : $\text{CO}_2 + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCO}_3^-$ 。所以, 深层水中, ΣCO_2 虽然增高, 但 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 却减少了。

3. 平面分布

图 6, 7 分别为表层和 200 米层 ΣCO_2 的平面分布。总的来说, 靠近我国珠江口沿岸含量较高, 这大概与珠江水系带来大量含碳物质有关。而在东沙群岛西南方, 一般皆为最小值区, 我所调查的浮游生物量也有类似分布, 在这个海区含量较低。这可能是受海底地形及水文条件的影响, 因为该区正处在大陆坡, 海底急剧变陡, 不易停留下沉积物。

此外,该区正是南海中、深层水反气旋式环流中心¹⁾,水团相对稳定,CO₂ 的消耗较少得到补充。

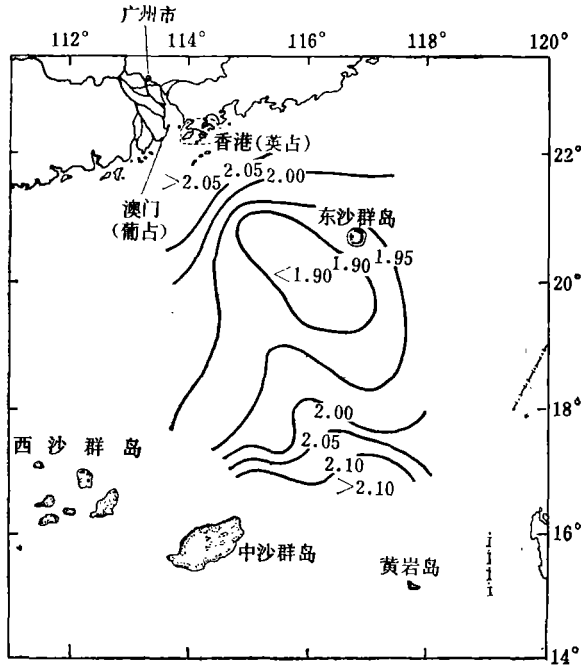


图 6 表层 ΣCO₂ 平面分布 (毫克分子/升)

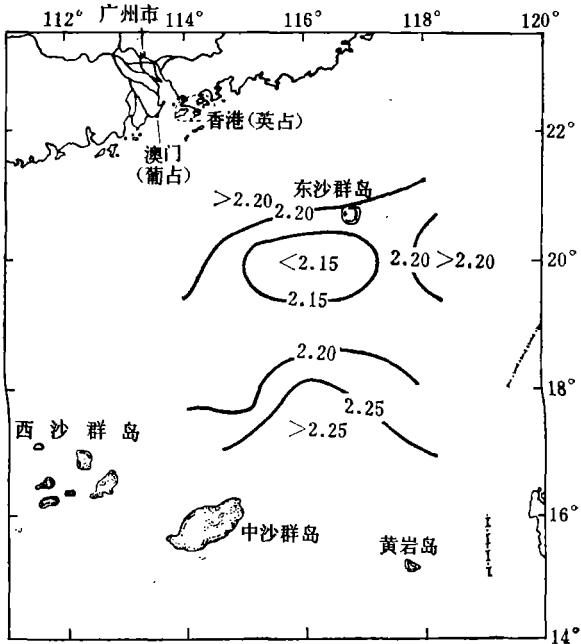


图 7 200 米层 ΣCO₂ 平面分布 (毫克分子/升)

1) 吴林兴, 1980. 用 AOU 指示南海中层和深层环流的探讨. 南海海洋科学集刊 5. (即将刊出)

4. 碳酸钙饱和度

海水中碳酸钙饱和度 D 为现场的钙离子浓度与碳酸根离子浓度乘积同碳酸钙在该处饱和时钙离子浓度与碳酸根离子浓度乘积之比。即

$$D = \frac{[Ca^{2+}] \times [CO_3^{2-}]_{\text{现场}}}{[Ca^{2+}] \times [CO_3^{2-}]_{\text{饱和}}} \\ = \frac{[Ca^{2+}] \times [CO_3^{2-}]_{\text{现场}}}{K'_{sp}}$$

表层海水由于钙离子与碳酸根离子大量存在,因而对于碳酸钙是过饱和的,即 $D > 1$ 。在这里生物生成碳酸钙硬组织。但是,当含有碳酸钙的生物介壳或尸骸下沉至一定深度,即当 $D < 1$ 时,它们便开始溶解。

海水中钙的含量变化较小,但碳酸根浓度变化很大,在此海区,表层与底层相差 3 倍。根据“Wattenberg 关系”^[3],从总碱度 A_t 和氯度可以计算钙的含量:

$$[Ca^{2+}] = 0.000477 \times Cl\%_{\infty} + A_t/2$$

K'_{sp} 为海水温度、盐度和压力的函数。

压力对 K'_{sp} 的影响,可通过表观偏克分子体积的改变量进行校正。

$$\Delta \bar{V}^* K'_{sp} = \bar{V}_{Ca^{2+}}^* + \bar{V}_{CO_3^{2-}}^* - \bar{V}_{CaCO_3}$$

式中*表示海水中偏克分子体积,是指游离的及络合的总离子而言。

K'_{sp} 与压力有如下关系:

$$\log(K'_{sp})_P / (K'_{sp})_1 = \Delta \bar{V} \times (P - 1) / 2.303 \times R \times T$$

式中: R (气体常数) = 83.143 巴·厘米³/克分子/度;

T (绝对温度) = °K;

$(K'_{sp})_P$: 压力为 P 巴时的平衡常数;

$(K'_{sp})_1$: 压力为 1 巴时的平衡常数。

根据 Edmond 和 Gieskes (1970)^[3] 方解石和文石这两种碳酸钙的 K'_{sp} (1 巴时) 和 $\Delta \bar{V}$ 与温度及盐度有如下关系:

$$(K'_{sp})_{方} = (0.1614 + 0.02892 \times Cl\%_{\infty} - 0.0063 \times t) \times 10^{-6};$$

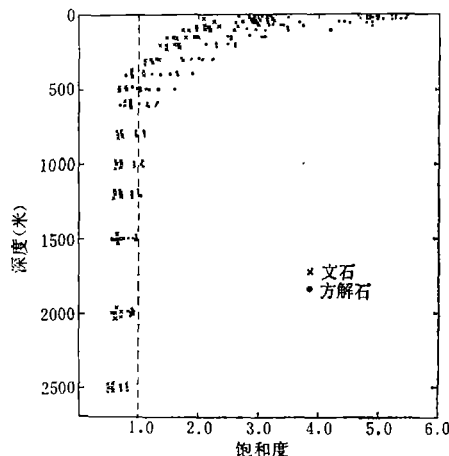


图 8 南海东北区的碳酸钙饱和度

$$(K'_{sp})_x = (0.5115 + 0.02892 \times Cl\% - 0.0063 \times t) \times 10^{-6};$$

$$\Delta \bar{V}_f = -(35.4 - 0.23 \times t) \text{ 厘米}^3/\text{克分子};$$

$$\Delta \bar{V}_x = -(32.8 - 0.23 \times t) \text{ 厘米}^3/\text{克分子}.$$

表 1 为 24 站各层温度、盐度、pH、总碱度及所计算的结果。图 8 为本航次 6 个深水站(9, 11—14, 24 号站)各层次的饱和度。

表 1 24 站各层温度、盐度、pH、总碱度及其碳酸钙饱和度计算

H (米)	T (°C)	S (‰)	pH	A _t (毫克当量/升)	(K'_{sp}) _f (毫克分子 ² /升 ²)	(K'_{sp}) _x (毫克分子 ² /升 ²)	D _f	D _x
0	29.21	33.58	8.25	2.36	0.5150	0.8651	5.46	3.25
10	29.23	33.57	8.23	2.33	0.5175	0.8679	5.25	3.13
20	29.21	33.57	8.19	2.38	0.5182	0.8689	4.87	2.90
30	29.01	33.62	8.25	2.34	0.5186	0.8696	5.43	3.24
50	25.25	34.12	8.19	2.40	0.5519	0.9036	4.25	2.60
75	22.32	34.42	8.11	2.40	0.5773	0.9299	3.12	1.99
100	20.00	34.50	8.08	2.38	0.5953	0.9488	2.77	1.74
150	17.27	34.64	8.09	2.38	0.6156	0.9747	2.52	1.59
200	15.04	34.61	8.04	2.40	0.6376	0.9948	2.27	1.46
300	12.29	34.54	7.96	2.40	0.6637	1.0251	1.71	1.11
400	10.20	34.49	7.92	2.40	0.6867	1.0523	1.50	0.98
500	8.96	34.48	7.81	2.43	0.7054	1.0753	1.02	0.67
600	7.85	34.49	7.77	2.46	0.7238	1.0981	1.00	0.66
800	6.15	34.49	7.84	2.46	0.7585	1.1419	0.96	0.63
1000	4.87	34.56	7.84	2.49	0.7934	1.1861	0.91	0.61
1200	3.97	34.59	7.84	2.50	0.8261	1.2283	0.88	0.59
1500	3.10	34.64	7.88	2.51	0.8738	1.2908	0.95	0.64
2000	2.59	34.65	7.88	2.54	0.9481	1.3906	0.88	0.60
2500	2.43	34.66	7.84	2.53	1.0255	1.4946	0.71	0.49

三、讨 论

1. 碳酸和硼酸的表现解离常数, 不同人测得结果各异。这样, 在运用 K'_1 , K'_2 和 K'_B 进行 CO_2 体系计算时也必将带来差异。表 2 为本海区 9 号站表层、200 米层和 1500 米层对比采用 Lyman (1956), Hansson (1973)^[4] 和 Mehrbach 等^[6] (1973) 的 K'_1 , K'_2 和 K'_B 的计算。可以看出表层结果相差较大, 而越往深处, 结果越接近。根据 Lyman 的值所得结果介于二者之间。据 Takahash (1975)^[8] 介绍, Simpson 和 Broecker (1973) 测定了大西洋水样的二氧化碳分压, 利用这些资料计算的 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 与利用 Lyman 的常数值计算结果一致, 所以他们在讨论中采用 Lyman 的 K'_1 , K'_2 和 K'_B 。本海区的计算也采用 Lyman 的值。

2. 表 3 和表 4 分别为 Broecker (1974)^[2] 的各种水类型与本海区表层和底层的碳酸盐的化学形态。

这里, Broecker 是以假设大洋不含硼为条件, 所以其碱度项实际上是包括硼酸在内的总碱度。对比可见, 南海深层水性质与太平洋深层水性质极其相似, 进一步提供了南海深层水来源于太平洋深层水^[9] 的依据。

表 2 9 号站三层水由不同的 K'_1 , K'_2 和 K'_B 计算的 ΣCO_2 , CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的比较

K'_1 K'_2 K'_B	Hansson (1973) Hansson (1973)	Mehrbach et al (1973) Lyman (1956)	Lyman (1956) Lyman (1956)
表 层	$t = 28.25^\circ\text{C}$ $s = 33.85\%$ $\text{pH} = 8.22$ $A_t = 2.35$		
$K'_1 (\times 10^{-6})$	1.48	1.02	1.02
$K'_2 (\times 10^{-10})$	12.30	8.32	8.71
$K'_B (\times 10^{-9})$	2.63	2.04	2.04
ΣCO_2 (毫克分子/升)	1.91	2.01	2.00
CO_3^{2-} (毫克分子/升)	0.32	0.24	0.25
HCO_3^- (毫克分子/升)	1.58	1.76	1.74
200 米层	$t = 16.27^\circ\text{C}$ $s = 34.59\%$ $\text{pH} = 8.11$ $A_t = 2.45$		
$K'_1 (\times 10^{-6})$	1.15	0.89	0.91
$K'_2 (\times 10^{-10})$	8.13	5.75	6.03
$K'_B (\times 10^{-9})$	1.91	1.62	1.62
ΣCO_2 (毫克分子/升)	2.18	2.24	2.24
CO_3^{2-} (毫克分子/升)	0.21	0.15	0.16
HCO_3^- (毫克分子/升)	1.96	2.07	2.06
1500 米层	$t = 2.81^\circ\text{C}$ $s = 34.58\%$ $\text{pH} = 7.84$ $A_t = 2.53$		
$K'_1 (\times 10^{-6})$	0.81	0.68	0.76
$K'_2 (\times 10^{-10})$	4.79	3.80	4.37
$K'_B (\times 10^{-9})$	1.29	1.20	1.20
ΣCO_2 (毫克分子/升)	2.46	2.49	2.47
CO_3^{2-} (毫克分子/升)	0.08	0.06	0.07
HCO_3^- (毫克分子/升)	2.34	2.38	2.36

表 3 各种水类型的碳酸盐化学形态

水 类 型	气 态 CO_2 克分子/米 ³	碳酸氢根离子 HCO_3^- 克分子/米 ³	碳酸根离子 CO_3^{2-} 克分子/米 ³	总溶解碳 $\text{CO}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ 克分子/米 ³	碱 度 $\text{HCO}_3^- + 2\text{CO}_3^{2-}$ 克分子/米 ³
暖表层水	0.01	1.65	0.35	2.01	2.35
冷表层水	0.01	1.95	0.20	2.16	2.35
大西洋深层水	0.015	2.10	0.15	2.26	2.40
太平洋深层水	0.02	2.35	0.10	2.47	2.55

表 4 南海东北区的碳酸盐化学形态

水 类 型	溶解二氧化碳与碳酸 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$ 毫克分子/升	碳酸氢根离子 HCO_3^- 毫克分子/升	碳酸根离子 CO_3^{2-} 毫克分子/升	总二氧化碳 ΣCO_2 毫克分子/升	总 碱 度 A_t 毫克当量/升
表 层 水	0.01	1.72	0.26	1.99	2.34
深 层 水	0.04	2.34	0.08	2.46	2.53

1) 见第 186 页脚注 1)。

3. 本海区碳酸钙的饱和度随深度增加逐渐减小, 但表层水对于方解石和文石都是高度过饱和的, 且大都从 100 米到 600 米饱和度急剧下降。文石一般在 400 米左右开始溶解, 饱和层的位置为 330—430 米, 即在此深度以下, 文石不饱和。这与本海区文石和翼足类动物大量存在于表层, 而在四、五百米以下含量很少是一致的。方解石开始溶解的起点变化幅度较大, 平均深度在 1000 米附近(饱和层的位置为 600—1300 米)。李远辉等^[5](1969)计算确定太平洋和大西洋碳酸钙饱和度表明, 文石饱和层位置的深度在太平洋和大西洋分别为 200—400 米和 2000 米, 方解石饱和层位置的深度分别为 400—3500 米和 4500 米, 即大西洋的碳酸钙饱和面比太平洋要深。可以看出, 本海区与太平洋的情形是一致的。

参 考 文 献

- [1] 陈国珍, 1965. 海水分析化学. 科学出版社, 101—118页。
- [2] Broecker, W. S., 1974. *Chemical Oceanography*. Harcourt Brace Jovanovich, Inc. pp. 31—57.
- [3] Edmond, J. M. and L. M. T. M. Gieskes, 1970. On the calculation of the degree of saturation of sea water with respect to calcium carbonate under in situ conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 34: 1261—1289.
- [4] Hansson, I., 1973. A new set of acidity constants for carbonic acid and boric acid in sea water. *Deep-Sea Research* 20: 461—478.
- [5] Li, Y. H., T. Takahashi and W. S. Broecker. 1969. Degree of Saturation of CaCO_3 in the Oceans. *J. Geophys. Res.* 74: 5507—5525.
- [6] Mehrbach, C., C. H. Culberson, J. E. Howley and R. M. Pytkowicz, 1973. Measurements of the apparent dissociation constants of carbonic acid in sea water at atmosphere pressure. *Limnol. Oceanogr.* 18: 897—907.
- [7] Skirrow, G., 1974. The dissolved gases-carbon dioxide, In “*Chemical Oceanography*” (J. P. Riley and G. Skirrow, eds.) Academic Press, London, 2nd Edition, Vol. 2, pp. 1—180.
- [8] Takahashi, T., 1975. Carbonate chemistry of sea water and the calcite compensation depths in the ocean. In: *Dissolution of deep-sea carbonates*, W. V. Sliter, A. W. Be and W. H. Berger, editors. Cushman Foundation Foraminiferal Research, Special Publication 13: 11—26.

THE CARBON DIOXIDE SYSTEM IN THE NORTHEAST REGION OF THE SOUTH CHINA SEA

Wu Linxing

(The South China Sea Institute of Oceanology, Academia Sinica)

ABSTRACT

The system of CO_2 and degree of saturation of CaCO_3 have been calculated from measurements of pH and alkalinity in the northeast region of the South China Sea. Concentration of total CO_2 , HCO_3^- and CO_3^{2-} are 1.86—2.49 mM/l, 1.60—2.38 mM/l and 0.07—0.28 mM/l respectively. According to concentration of CO_3^{2-} and Edmond and Gieskes' (1970) K'_{sp} and $\Delta\bar{V}$ of calcite and aragonite in sea water, the degrees of saturation of calcite and aragonite have been calculated. Location of the saturation horizon for calcite and aragonite are found to occur in the range of 600—1300 meters and 330—430 meters respectively.