

南海中部夏季碱氯比率及其密度 三次样条函数的参照方程

李 绪 录

(国家海洋局南海分局, 广州, 510300)

提要 依据 1983 年 9 月和 1984 年 7—8 月 42 个测站两个夏季航次的调查资料, 求出南海中部海区中碱氯比率 $S. A. = A_T/Cl$, 并对其分布特征进行了简要的描述和讨论。整个调查海区中 $S. A.$ 的垂直分布趋势相当一致, 很多测站大约在 90—200m 深处出现 $S. A.$ 极小值。这些结果与西北太平洋中的很相近^[5], 为南海中部的水团源于西北太平洋这一结论提供了进一步的证据。同时还应用非线性最小二乘拟合法由这些数据导出调查海区中 $S. A.$ 的密度 (σ_t) 三次样条函数的参照方程。该参照方程能够相当好地拟合分析数据。 $S. A.$ 的相对拟合方差约为 $\pm 1.3\%$, 与应用 pH 电测法测定海水总碱度的相对精密度一致^[3]。

碱氯比率是一个“混合”单位的量值, 它与温度和压力无关, 而与表层水中有机物和生物颗粒碳酸钙的形成以及它们在深水中的分解密切相关, 故它在海水化学中是一个重要的、经常用于水质比较的参数。作者依据“向阳红 05”号海洋调查船于 1983 年 9 月和 1984 年 7—8 月在南海中部海区 ($12^{\circ}00'N$ — $19^{\circ}30'N$, $111^{\circ}00'E$ — $118^{\circ}00'E$) 中 42 个测站 (图 1) 两个航次的调查资料, 求出调查海区中的碱氯比率, 简单地介绍和讨论其分布概况, 并采用数学处理方法将其归纳成比较紧凑的形式——碱氯比率的 σ_t 三次样条函数的参照方程。

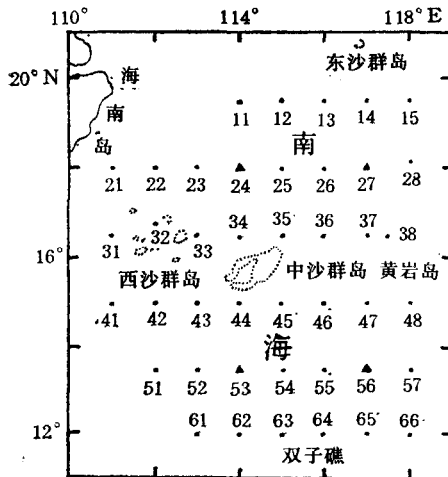


图 1 调查站位的分布

Fig. 1 Locations of the hydrographic stations
其中 24, 27, 53 和 56 站为加深测站, 最大测深达 4 000m 左右。

根据大洋海水的最终混合一般是沿着等密面进行的这一机理^[4,6], 本文试用三次样条函数把碱氯比率确定为 σ_t 的参照方程, 因为三次样条函数能连续地拟合观测数据, 且比线性线段函数或多项式函数要好得多^[4]。

收稿日期: 1988 年 8 月 5 日。

一、方 法

1. 碱氯比率的确定

根据在船上现场测定的总碱度和盐度¹⁾来确定碱氯比率。首先用在标准大气压下同一样品中测定的温、盐度所计算的密度,把体积碱度转换成重量碱度,并用下式由盐度 s 求出氯度 Cl :

$$Cl = s/1.80655$$

然后由总碱度 A_T 和 Cl 计算出碱氯比率 $S. A.$:

$$S. A. = A_T/Cl。$$

2. 碱氯比率的 σ_t 三次样条函数的参照方程的拟合

依据调查期间所得到的数据,应用非线性最小二乘拟合法导出南海中部海区中碱氯比率的 σ_t 三次样条函数的参照方程。本文主要利用李忠秀²⁾编写的子程序进行数据拟合。该子程序需要所有的数据点 (x_i, y_i) (本文中 x 代表 σ_t , y 代表 $S. A.$), $i = 1, 2, \dots, n$, 具有

$$x_1 \leq x_2 \leq x_3 \leq \dots \leq x_n$$

这样的排列形式,并引入 $m+1$ 个结节点 $k_j, j = 0, 1, \dots, m$, 将其分成 m 段,且要求

$$x_1 < k_1 < k_2 < \dots < k_{m-1} < x_n$$

和

$$k_0 < x_1, k_m \geq x_n。$$

并把 y 的 x 三次样条函数表示为

$$y_i = f(x_i) = \begin{cases} f_1(x_i), & k_0 < x_i \leq k_1 \\ f_2(x_i), & k_1 < x_i \leq k_2 \\ \vdots \\ f_m(x_i), & k_{m-1} < x_i \leq k_m \end{cases} \quad (1)$$

其中

$$f_l(x_i) = \sum_{s=0}^3 V_{ls} T_{ls}(X), \quad l = 1, 2, \dots, m \quad (2)$$

$$\begin{aligned} X &= (2x_i - K_{l-1} - K_l)/(K_l - K_{l-1}) \\ &= 2(x_i - K_{l-1})/(K_l - K_{l-1}) - 1 \end{aligned} \quad (3)$$

式中, V_{ls} 是待定系数; T_{ls} 是切比雪夫第一类多项式:

$$T_{l0}(X) = 1,$$

$$T_{l1}(X) = X,$$

$$T_{l2}(X) = 2X^2 - 1,$$

$$T_{l3}(X) = 4X^3 - 3X。$$

为简单起见,作者改用下面的方程来输出结果:

1) 总碱度应用 pH 电测法测定(《海洋调查规范》第三分册, 25—27 页); 盐度用 HD-2 型实验室海水电导盐度计测定。

$$f_l(x_i) = \sum_{s=0}^3 C_{ls} X^s, \quad l = 1, 2, \dots, m \quad (4)$$

显然

$$\begin{aligned} C_{10} &= V_{10} - V_{12}, \\ C_{11} &= V_{11} - 3V_{13}, \\ C_{12} &= 2V_{12}, \\ C_{13} &= 4V_{13}. \end{aligned}$$

因为中间结节点的位置和个数改变时会得出不同的拟合误差,所以作者在上述这子程序的基础上增编了最小方差检索项:

$$E = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n [y_i - f(x_i)]^2}, \quad (5)$$

这里 (x_i, y_i) , $i = 1, 2, \dots, n$, 是观测数组; $f(x_i)$ 是实际碱氯比率 (y_i) 的非线性最小二乘方拟合结果的逼近值。并使新的子程序能以一定间隔自动地改变结节点位置,找出使 E 值最小并拟合方程(3)和(4)的最佳系数 C_{ls} 。该子程序还能在使 E 值最小的前提下自动消除多余的结节点。所以,最后选出的参照方程是含有最少结节点个数的、且使拟合方差最小的三次样条函数。

二、结果与讨论

1. 碱氯比率的分布

图 2 为调查海区中 42 个测站的碱氯比率 ($S. A.$) 随深度的分布,可以看到,表层水中的数点的离散相对较大,表明其 $S. A.$ 的平面分布变化较大,这主要是由于水体性质的区域变化较大之故;另外,还可以看到,大约有 2% 的数点很大程度地偏离点集,这可能是较严重的实验偶然误差所致。

从调查结果来看,整个调查海区的 $S. A.$ 的垂直分布趋势基本一致。在次表层水的高盐核心处(位于 90—200m 之间),很多测站的 $S. A.$ 出现极小值。南海中部中这一 $S. A.$ 极小值的分布特征与西北太平洋中的相似^[9],不过其出现深度比西北太平洋中稍浅;而在西北太平洋中 $S. A.$ 极小值的出现深度并不与盐度极大值的出现深度相一致,约比其深 100m。在高盐核心深度之下至 1 200m 深左右, $S. A.$ 随深度的增加而有较快的增大;而在 1 200 m 以下, $S. A.$ 随深度的变化很微小,在 2 000m 之下的 $S. A.$ 基本上稳定在 $0.126 \text{ meq} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot 10^3$ 左右。根据南海中部的水团特征^[2]统计的各个水团的 $S. A.$ 及主要水文要素 (T, s 和 σ_t) 的平均结果见表 1。

为有助于了解水团的来源对海区中 $S. A.$ 的影响,作者依据 Ikegami 发表的数据^[9],计算了“Hakuhō Maru”号船于 1979 年 6—8 月在西北太平洋调查的 KH-79-3 航次中 5 号站 ($20^\circ 59' \text{N}, 134^\circ 59' \text{E}$)、7 号站 ($29^\circ 45' \text{N}, 141^\circ 12' \text{E}$) 和 9 号站 ($29^\circ 59' \text{N}, 145^\circ 44' \text{E}$) 的 $S. A.$, 并应用非线性最小二乘拟合法求出其深度三次样条函数的最佳分布曲线;同时也根据观测数据应用同样的方法拟合出南海中部海区中 $S. A.$ 的深度三次样条函数的平均分布曲线(见图 3)。

如图 3 所示,南海中部表层水的 $S. A.$ 明显比西北太平洋的小(约小 $0.002 \text{ meq} \cdot$

表 1 南海中部中各水团的碱氯比率及温、盐、密度的平均值①

Tab. 1 Mean values of the specific alkalinity, temperature, salinity and density for the various water masses in the central South China Sea

	表层水	次表层水	中层水	深(和底)层水
深度范围 (m)	0—75	75—300	300—1000	>1000
测样个数	433	434	336	139
$T(^{\circ}\text{C})$	28.12 ± 2.21	16.88 ± 3.52	8.01 ± 2.20	3.20 ± 0.63
s	33.785 ± 0.411	34.533 ± 0.091	34.447 ± 0.033	34.568 ± 0.033
σ_t	21.45 ± 0.92	25.15 ± 0.88	26.83 ± 0.34	27.54 ± 0.08
$S.A. (\text{meq} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot 10^3)$	0.1184 ± 0.0017	0.1190 ± 0.0016	0.1219 ± 0.0018	0.1253 ± 0.0013

① 表中“±”号后的数据为均方差。

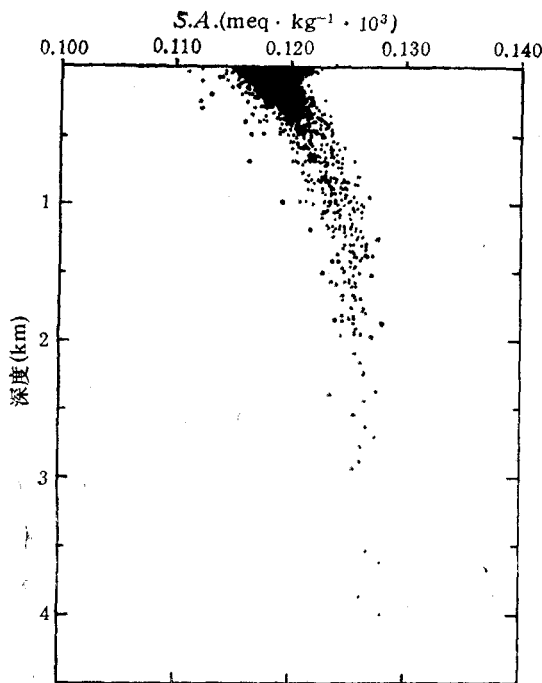
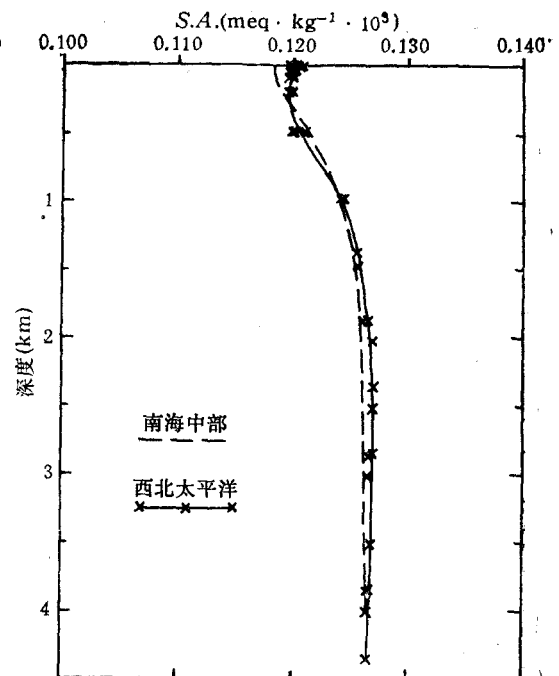
图 2 南海中部碱氯比率的垂直分布
Fig. 2 Profile of the specific alkalinity in the central South China Sea

图 3 南海中部和西北太平洋中碱氯比率的深度三次样条函数的参照分布曲线

Fig. 3 Reference curves for the specific alkalinity as a cubic-spline function of depth in the central South China Sea and the western North Pacific Ocean

$\text{kg}^{-1} \cdot 10^3$)。这表明,南海中部的表层水虽然源于西北太平洋,但由于受到南海沿岸水和苏禄海表层水的影响,已发生了很大程度的变性。在 200m 以深,南海中部和西北太平洋两者的 $S.A.$ 差别不大(差值小于 $0.001 \text{meq} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot 10^3$)。然而,我们可以看到,两条分布曲线相交于两处,其交点大约分别出现在 270m 和 920m,差不多是南海中部的中层水的上下界深度。即是说,南海中部中层水的 $S.A.$ 比西北太平洋中相应深度范围内的 $S.A.$

稍大,而其他水层中的 $S. A.$ 都比西北太平洋中小。导致这种分布趋势不一致的原因可能是,南海中部和西北太平洋中各个相应的水团所在的深度不同,例如,南海中部次表层水的高盐核心位于 145m 左右,而西北太平洋中大约位于 100m^[9]。总而言之,调查海区中 $S. A.$ 总的垂直分布与西北太平洋中相似,这为南海中部的的水团源于西北太平洋这一结论提供了进一步的证据。

有必要指出的是,南海中部中 $S. A.$ 的平均拟合垂直分布曲线上没有出现极小值,这主要是由于各测站极小值的出现深度不大一致,且数点的分布较离散,在拟合中产生相互抵消之故。另外,在西北太平洋的 $S. A.$ 的垂直分布上,有一个不太明显的极大值(约为 $0.127 \text{ meq} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot 10^3$),其出现深度为 2 670m 左右;而在南海中部中却未观测到这种分布特征,这主要是由于较深层的西北太平洋水无法通过海槛为 2 600 m 左右的巴士海峡而进入南海。

2. 参照方程的拟合系数及碱氯比率的拟合方差

南海中部碱氯比率的 σ_t 三次样条函数的参照方程的拟合参数见表 2。表中第一列数据表示各个结节点的位置 (K); 第二列是两个相邻结节点的间距序号 (I); 第三列表示

表 2 南海中部碱氯比率的 σ_t 三次样条函数参照方程的拟合参数

Tab. 2 Fitting parameters of the reference equation for the specific alkalinity as a cubic-spline function of sigma-t in the central South China Sea

K	I	N	C_{I_0}	C_{I_1}	C_{I_2}	C_{I_3}	$E^{\text{①}}$
19.64							
21.27	1	281	0.1181	0.00010	0.00048	-0.00023	± 0.0017
25.47	2	395	0.1186	-0.00019	0.00018	0.00050	± 0.0016
27.68	3	676	0.1208	0.00315	0.00180	0.00045	± 0.0014

① 拟合方差 E 的单位为 $\text{meq} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot 10^3$ 。

第 I 个间距中参加拟合的观测数组个数 (N); 第四至第七列是符合方程(3)和(4)的第 I 个间距的系数 (C_{I_s}); 第八列是第 I 个间距中 $S. A.$ 的实际结果与拟合结果之间的方差 (E)。下面举例说明如何应用这一表格。若要求出南海中部 $\sigma_t = 26.00$ 处的 $S. A.$, 那么可以用表中第 3 个间距的系数按方程(3)和(4)来进行计算,即:

$$x = 2(26.00 - 25.47)/(27.68 - 25.47) - 1 = -0.52$$

$$\begin{aligned} S. A. &= 0.1208 + 0.0032(-0.52) + 0.0018(-0.52)^2 \\ &\quad + 0.0004(-0.52)^3 \\ &= 0.1196(\text{meq} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot 10^3)。 \end{aligned}$$

应用表 2 中的系数并按照方程(3)和(4)计算的南海中部 $S. A.$ 的 σ_t 三次样条函数的参照分布曲线,以及用于拟合的数据点集见图 4。

这里有必要指出的是,尽管所设计的程序能在拟合过程中自动地消除多余的结节点,但它在拟合南海中部的 $S. A.$ 与 σ_t 的数组时并未能找出任何多余的结节点,即使把结节点个数增加至 15 也是如此。这很可能是拟合中用了大量的数组 (1 352 个) 之故。不过,即使把结节点个数逐渐增加至 15, 其总的拟合方差也几乎没有减小。最后选定的 4 个结节点,是通过多次的拟合和拟合分布曲线的再现进行比较而得出的。如果在此基础

上,在第 2, 3 个间距中增插任何结节点,分布曲线的形状只发生微小的变化;而在第 1 个间距中插入结节点,有时在分布曲线的上端会出现较大程度的变形,这显然是不合乎实际的。导致这种现象的原因,明显是上端(低密度)的数点没有具备等等的“正态”分布。

从表 2 中可以看到,本参照方程在拟合南海中部的 $S. A.$ 时,对于高密度值范围的中、深(和底)层水其拟合方差较小,而对于低密度值范围的表、次表层水其拟合方差则较大。总的拟合方差为 $\pm 0.0015 \text{ meq} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot 10^3$ 。

在一般情况下,应用 pH 电测法测定总碱度时,由于海水样品与用于校正电极对的标准缓冲液的离子强度和组分不同,以及每组测定期间的温度差异(最大达 $\pm 2^\circ\text{C}$)将会引起一些不规则的误差,其测量精密度约为 $\pm 1.3\%$ [3]。

$S. A.$ 的误差主要来自总碱度的误差,因为氯度的误差对其影响一般很小,可忽略不计。由此看来,本参照方程的拟合方差约为 $\pm 0.0015 \text{ meq} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot 10^3$, 其相应的相对方差为 $\pm 1.3\%$, 这与总碱度的测量精密度一致。所以,在未能直接观测碱度的情况下,应用本方程来估算南海中部的 $S. A.$ 是可行的,而且由于该方程是用 1 300 多组数据导出的,也可以认为这种估算值是比较可靠的。

夏季南海中部的海水具有最宽的密度范围,并且用于拟合的数据系取自两个年度的夏季调查资料,所以,作者认为本参照方程可以推广到其他季节中应用。

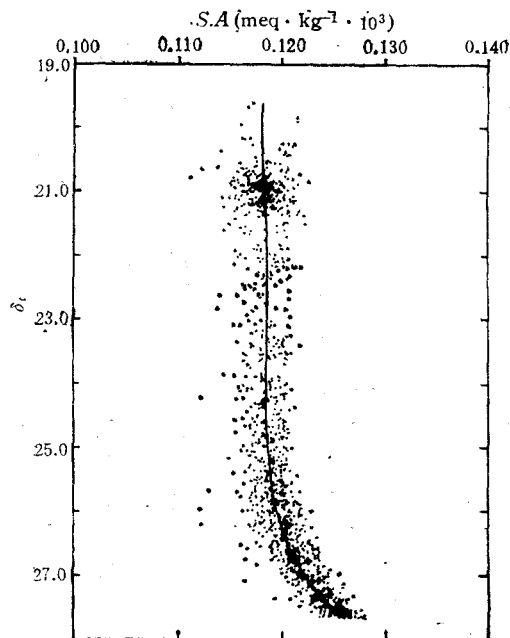


图 4 南海中部碱氯比率的 σ_t 三次样条函数的参照分布曲线和用于拟合的数据点集

Fig. 4 Reference curve for the specific alkalinity as a cubic-spline function of σ_t and fitting data points in the central South China Sea

参 考 文 献

- [1] 李忠秀, 1983. 曲线的分段拟合。FORTRAN 算法汇编, 第二分册, 第八章。国防工业出版社, 116—129 页。
- [2] 徐锡祯, 1982. 南海中部的温、盐、密度分布及水团特征。南海海区综合调查研究报告(一), 科学出版社, 119—127 页。
- [3] Ben-Yaakov, S. and Y. Lorch, 1983. Alkalinity determination in hypersaline solutions: a method for overcoming glass electrode errors. *Marine Chemistry* 13(4): 293—304.
- [4] Elrod, J. A. and D. R. Kester, 1985. Sargasso Sea reference curves for salinity, potential temperature, oxygen, nitrate, phosphate, and silicate as functions of σ_t . *Deep-Sea Research* 32(4): 391—405.
- [5] Ikegami, H. and S. Kanamori, 1983. Calcium-alkalinity-nitrate relationship in the North Pacific and the Japan Sea. *Journal of the Oceanographical Society of Japan* 39(1): 9—14.
- [6] Richards, F. A. and A. C. Redfield, 1955. Oxygen-density relationships in the western North Atlantic. *Deep-Sea Research* 2: 182—199.

THE SPECIFIC ALKALINITY AND ITS REFERENCE EQUATION AS A CUBIC-SPLINE FUNCTION OF SIGMA-T IN THE CENTRAL SOUTH CHINA SEA IN SUMMER

Li Xulu

(*South China Sea Sub-administration, SOA, Guangzhou, 510300*)

ABSTRACT

The specific alkalinity ($S.A. = A_T/Cl$) in the central South China Sea was determined on the basis of the investigation data obtained from 42 hydrographic stations during two summer cruises, and its distribution characteristics in the studied area were described and discussed. The vertical distributions of the $S. A.$ are very similar in all parts of the studied area, there are minimum specific alkalinites at depth ranging from 90 to 200 m at many stations. These results agree well with those in the western North Pacific Ocean, thus confirming further the conclusion that the water masses of the central South China Sea originate from the western North Pacific Ocean.

A reference equation for the specific alkalinity in the central South China Sea as a cubic-spline function of sigma-t was also derived from the data by using a non-linear least-square fit. The reference equation fits the observed data quite well with only a relative fitting mean square error of about 1.3% for the $S. A.$, which is nearly equal to the relative precision for the determination of total alkalinity in seawater by using the pH method.