

长江口溶解无机碳循环的地球化学研究

Sivaji Patra^{1,2}, 刘丛强^{1*}, 李思亮¹, 王宝利¹, 汪齐连¹

(1. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:于2005年6月对长江口23个站点的溶解性无机碳及其同位素组成进行了采样调查。结果发现长江河口区水体的 $p\text{CO}_2$ 均处于过饱和状态,但在进入河口区后发生大幅度的下降; $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 为 $-10.0\text{‰} \sim -0.9\text{‰}$,且随盐度发生梯度性变化; DIC 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值偏离河水、海水混合线,显示了长江河口碳的复杂生物地球化学过程,包括内部碳酸盐岩体系及外部生物的作用;河口区主要受水-气界面 CO_2 逸散的影响;河口区主要受光合作用的影响;海岸区则主要受碳酸盐类矿物沉淀作用的影响。

关键词:长江;河口;溶解无机碳;同位素; CO_2

中图分类号: P595 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9250(2010)04-0409-05

河口溶解无机碳(DIC)是河流碳输出通量的重要组成部分,关系着河流与海洋系统碳转换的诸多过程,也是解析全球碳循环的关键,受到研究者的普遍关注^[1-5]。长江是中国第一大河,世界第三大河,流域分布有大量的碳酸盐岩,河口附近海域水团作用剧烈,西部又紧邻工农业发达的三角洲经济区,是河口碳行为研究的理想场所。但是,关于长江口DIC的研究仍局限于含量的报道,缺少碳作用规律的同位素研究^[6,7]。因此,本文以长江下游的南京至东海海域为例,结合实测的物理化学参数,探讨入海过程中长江口DIC及其稳定同位素组成($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$)的变化以及可能的源汇机制。

1 样品采集和分析

于2005年6月在长江口及其邻近海域的水体设置了23个采样点,并采集表层水样品23个和深层水样品12个(图1)。水样的pH值、水温(T)、电导率(Cond)、溶解氧(DO)在现场测得。水样的总碱度(TALK)则是在样品采集后用稀盐酸滴定法获取,具体过程如下:取过滤了的50 mL水样,用预先标定的标准稀盐酸溶液滴定,随后记下所加入的标准稀盐酸溶液的体积及其对应的pH值,计算水样的总碱度(TALK)。利用研究中获得的pH值和碱

度数据计算 CO_2 的分压($p\text{CO}_2$),按照Weiss(1974)^[8]和Millero(1996)^[9]报道的相关热力学数据计算水体DIC各组分的摩尔浓度。

对于样品 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的分析,首先以氦气吹扫密闭空样品瓶,然后注入磷酸,再注入水样反应数小时,最后输入气相色谱-同位素比值质谱联用仪(GC-IRMS)测定,在测试过程中用NBS-18和NBS-19(IAEA)较准的 NaHCO_3 为工作标准。测得的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与国际标准PDB相对应,并用千分比单位(‰)表示出来,其分析精度好于 $\pm 0.2\text{‰}$ 。

叶绿素(叶绿素a,叶绿素b和叶绿素c)的含量则采用丙酮萃取分光光度法进行测定。样品的总悬浮物量(TSM)是用经过酸处理和称重的 $0.45 \mu\text{m}$ 的微孔滤膜(Millipore)过滤水样后,烘干称重,再减去过滤前滤膜的重量所获得。

2 结果与讨论

按照盐度的变化,我们将研究区分为3个区域(Zone-1, Zone-2和Zone-3),样品1-10位于Zone-1,样品11-16位于Zone-2,余下位于Zone-3。表1列出了三个区域的物理、化学、生物和同位素数据,包括T, DO, pH, TALK, 叶绿素含量, TSM, $p\text{CO}_2$, DIC和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 。

收稿日期:2010-05-16; 改回日期:2010-09-29

基金项目:国家自然科学基金重点项目(90610037)和国家自然科学基金创新群体项目(40721002)。

第一作者简介:Sivaji Patra(1980-),男,博士研究生,从事环境地球化学。E-mail: sivajipatra@rediffmail.com.

*通讯作者:刘丛强,研究员。E-mail: liucongqiang@vip.skleg.com.

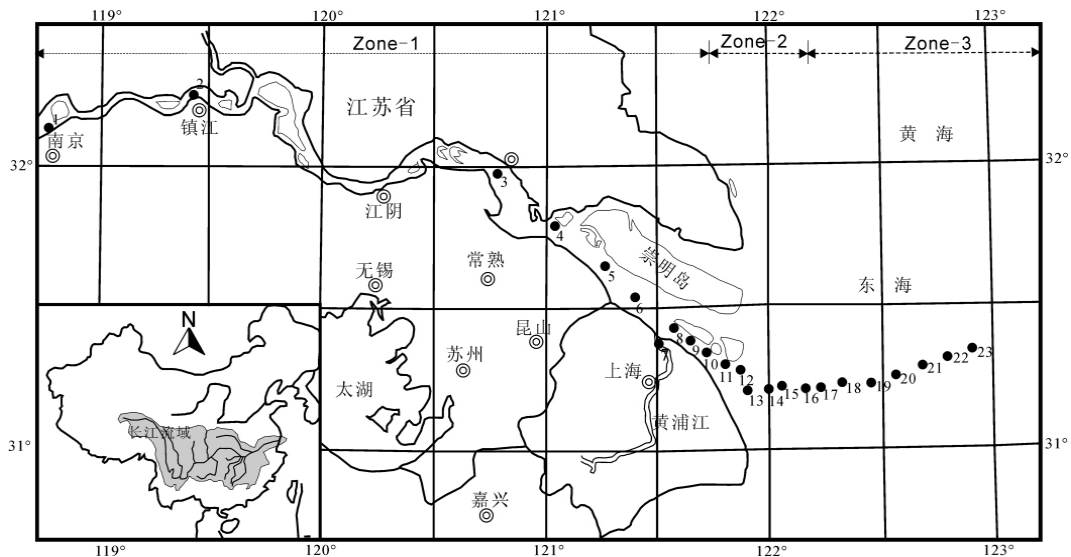


图1 长江口位置图和样品点分布

Fig. 1 Location of the Changjiang River estuary and sampling stations

表1 长江口水样的物理、化学和生物学参数数据

Table 1 Values of the physical, chemical and biological parameters for water samples collected from the Changjiang River estuary

参数	河流	河口	海岸
	Zone-1	Zone-2	Zone-3
盐度(%)	0~0.1	1.3~13.6	17.1~32.3
	0.0083	6.97	25.8
温度(°C)	25.4~28.7	23.6~26.3	20.2~26.3
	26.5	25.2	22.3
DO(mg/L)	2.87~6.70	6.60~7.95	6.6~9.62
	7.38	8.2	8.2
ALK(mM/L)	1.51~2.00	1.58~1.79	1.89~2.36
	1.57	1.68	2.17
DIC(mM/L)	1.59~2.2	1.60~1.88	1.89~2.36
	1.72	1.62	1.92
pH	7.0~7.6	7.7~8.3	8.0~8.7
	7.38	8.2	8.2
TSM(mg/L)	13.4~113.4	80.4~518.2	0.3~18.5
	89.9	212.4	10.1
$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}(\text{‰})$	-10~-9.9	-8.0~-5.1	-3.4~-0.9
$\text{pCO}_2(\mu\text{atm})^*$	2045	430	342
叶绿素 a($\mu\text{g/L}$)*	5.4	20.3	7.63
叶绿素 b($\mu\text{g/L}$)*	1	1.41	0.41
叶绿素 c($\mu\text{g/L}$)*	0.48	1.1	0.57
叶绿素 b/叶绿素 a	0.27	0.084	0.21
叶绿素 c/叶绿素 a	0.19	0.05	0.42

注:样品数为34,*表示样品数据的平均值

2.1 pCO_2

河流水体的 pCO_2 受多种因素的影响,包括其内部碳酸盐岩体系及外部生物呼吸作用、光合作用等过程。长江河流至河口的 pCO_2 存在明显的变化规律。其中,Zone-1 区的 pCO_2 高于大气 CO_2 分压,处于过饱和状态;Zone-2 的 pCO_2 接近大气 CO_2

分压,处于饱和状态;Zone-3 区的 pCO_2 与大气 CO_2 分压接近,主要受部分水下样品的高 pCO_2 影响。实际上,海岸区表层水体的 pCO_2 大都低于大气 CO_2 分压,处于未饱和状态。

与 Zone-1 区相比,Zone-2 和 Zone-3 区表层水体的 pCO_2 急剧下降。结合高 Chla,高 pH 和 DO

的特点,我们认为长江口 Zone-2 区水体的 pCO_2 主要受光合作用的影响。Zone-3 区表层水体的 pCO_2 略低于大气 CO_2 分压,处于未饱和状态。参照 Mucci(1983)^[10]的热力学常数计算的方解石饱和指数(SI)表明 Zone-3 区表层水体的 SI 值明显较高,处于方解石过饱和状态(图 2)。

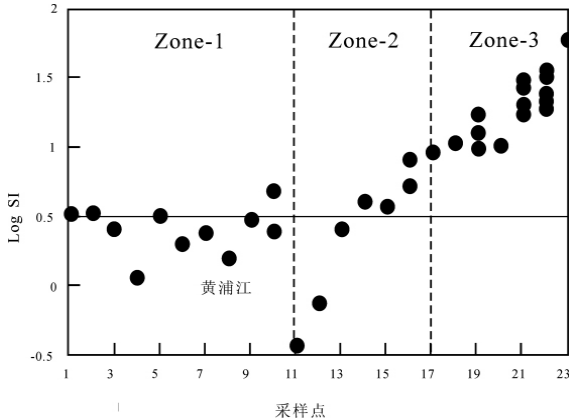


图 2 长江口水体的方解石饱和指数变化

Fig. 2 Calcite saturation index (SI) along the Changjiang River estuary

2.2 DIC

与欧洲河流的 DIC 相比(平均为 1.5 mmol/L, Kempe *et al.*, 1991)^[11],长江河水的 DIC 偏高,平均约为 1.72 mmol/L。根据 Bouillon *et al.*^[12]的河水、海水 DIC 混合方程,

$$DIC = [(DIC_M - DIC_F) / (Sal_M - Sal_F)] Sal_M + DIC_F \quad (1)$$

其中,Sal 代表盐度,下标 M 是海水,下标 F 是河水。长江河口 DIC 的变化除受到河水、海水混合作用的影响,还受到其他因素的影响(图 3),可能是:(1)光合作用或呼吸作用;(2)水-气界面的 CO_2 逸散;(3)碳酸盐类矿物的沉降等。下面将对其中的可能因素进行逐一探讨。

浮游植物可以通过光合作用吸收水体的 CO_2 释放 O_2 ,进而使 pCO_2 降低而 DO 升高;相反,生物呼吸作用则释放 CO_2 ,是水体中 CO_2 的重要来源。从表 1 中可以看出,Zone-2 和 Zone-3 区具有高叶绿素 a,低叶绿素 b/叶绿素 a 比值的特征,明显受到了光合作用的影响。实际上,Chen *et al.*^[13]的研究也认为河口和海岸环境具有丰富的营养物质,具有活跃的光合作用以及由此产生的较高生产力。但是,Zone-1 区具有极高的 pCO_2 ,更可能受呼吸作用的影响。

长江河口表层水体,尤其是 Zone-1 区, pCO_2 是大气的几倍,处于过饱和状态,不断向大气排放

CO_2 ,从而影响水体的 DIC 含量。而碳酸盐类矿物沉淀对长江口水体 DIC 的影响则主要表现在 Zone-3 区。这一点可以从前文计算的方解石饱和指数(SI)得到证实(Fig. 2)。

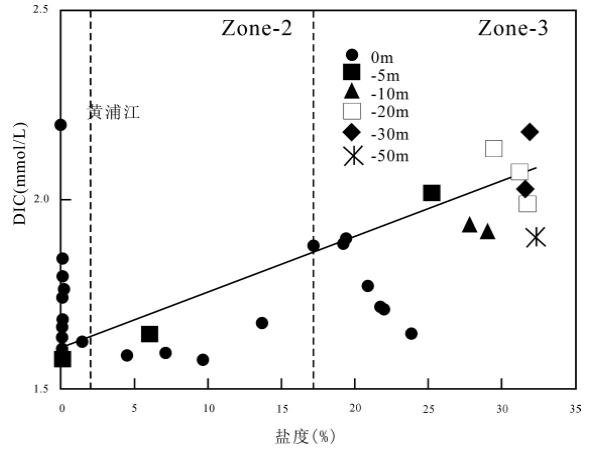


图 3 长江口水体 DIC 与盐度的关系

(直线代表河水与海水混合的 DIC 拟和线)

Fig. 3 Plot of DIC in the Changjiang River estuary versus salinity(The straight line represents DIC fitting line of mixing between riverine and marine sources)

2.3 $\delta^{13}C_{DIC}$

河口环境中无机碳的来源主要有水-气界面的 CO_2 交换、流域碳酸盐的溶解、水体有机质的氧化分解和生物的呼吸作用等过程。前两个过程趋向于富集 ^{13}C ,使得 $\delta^{13}C_{DIC}$ 变大,后两个过程倾向于富集 ^{12}C ,使得 $\delta^{13}C_{DIC}$ 变小。长江口的 $\delta^{13}C_{DIC}$ 在 -10.6‰ 和 -0.7‰ 之间变化。其中,Zone-1 区的 $\delta^{13}C_{DIC}$ 较低,为 $-10.6\text{‰} \sim -9.6\text{‰}$,表现为流域碳酸盐岩风化为主的结果。这一现象与过去的研究结果相似,如 Rhône 河和 Canadian 河^[14]。

为了深入探讨碳在河水与海水混合过程中所发生的地球化学行为,我们假设长江河口仅仅是河水与海水两个端元的简单混合,水体 DIC 应该符合下列方程:

$$\delta^{13}C_{DIC} = [Sal_M \times (DIC_F \times \delta^{13}C_F - DIC_M \times \delta^{13}C_M) + (Sal_F \times DIC_M \times \delta^{13}C_M - Sal_M \times DIC_F \times \delta^{13}C_F)] / [Sal_M \times (DIC_F - DIC_M) + Sal_F \times DIC_M - Sal_M \times DIC_F] \quad (2)$$

其中,下标 F 和 M 分别代表河水与海水; $DIC_F = 1.7$, $\delta^{13}C_F = -10.7\text{‰}$, $Sal_F = 0$; $DIC_M = 1.9$, $\delta^{13}C_M = -1.1\text{‰}$, $Sal_M = 32.2$ 。从图 4 看出,Zone-1 和 Zone-2 区的 $\delta^{13}C$ 值明显高于两端元简单混合的模拟值,说明混合过程不能简单解释所研究样品的同

位素组成变化。结合前面的分析, Zone-1 和 Zone-2 区样品具有高 $\delta^{13}\text{C}$ 值和低 DIC 值的现象应该是水-气界面的 CO_2 逸散和光合作用的结果。这两个过

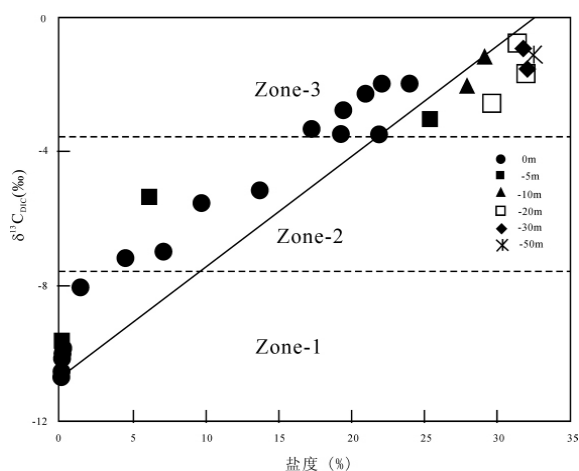


图4 长江口水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 与盐度的关系
(直线代表河水与海水混合的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 模拟线)

Fig. 4 Plot of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in the Changjiang River estuary versus salinity. The straight line represents $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ expected due to conservative mixing between riverine and marine sources

程都倾向于消耗 DIC 并优先消耗 ^{12}C , 使得水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 升高。研究显示, 在水-气界面的 CO_2 逸散所产生的同位素分馏在 1‰ 以上^[15]; 光合作用过程则会优先利用 ^{12}C , 使得水体 $\delta^{13}\text{C}$ 升高, DIC 降低。

3 结论

溶解性无机碳及其同位素组成的变化表明长江口的碳循环受多种过程影响。长江口水体的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值和 DIC 含量均偏离了河水、海水的两端元混合线, 受到了其他过程的影响, 包括 CO_2 逸散、光合作用和碳酸盐类矿物的沉降等。其中, 河流区主要受 CO_2 逸散的影响, 河口区主要受光合作用的影响, 海岸区则主要是碳酸盐类矿物的沉降。

致谢: 感谢中国极地研究所(上海)的李院生研究员, 上海大学汪福顺副教授, 贵州大学的吴攀教授, 中国科学院地球化学研究所的郑厚义和刘学炎博士在样品采集过程中提供了帮助, 在此表示衷心的感谢!

参 考 文 献

- [1] Meybeck M. Carbon, nitrogen and phosphorus transport by world rivers[J]. *Am J Sci*, 1982, 82(4): 401-450.
- [2] Degens E T, Kempe S, Richey J E. SCOPE 42: Biogeochemistry of major world rivers[M]. Wiley, UK, 1991.
- [3] Ludwig W, Probst J L, Kempe S. Predicting the oceanic input of organic carbon by continental erosion[J]. *Global Biogeochemistry Cycle*, 1996, 10 (1): 23-41.
- [4] Meybeck M. Riverine transport of atmospheric carbon[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 1993, 70: 443-463.
- [5] 高全洲, 沈承德. 河流碳通量与陆地侵蚀研究[J]. *地球科学进展*, 1998, 13(4): 369-375.
- [6] Zhai W, Dai M, Guo X. Carbonate system and CO_2 degassing fluxes in the inner estuary of Changjiang (Yangtze) River, China[J]. *Mar Chem*, 2007, 107: 342-356.
- [7] 高学鲁, 宋金明, 李学刚, 等. 长江口及杭州湾邻近海域夏季表层海水中的溶解无机碳[J]. *海洋科学*, 2008, 52 (4): 61-67.
- [8] Weiss R F. Carbon dioxide in water and sea water; the solubility of a non-ideal gas[J]. *Mar Chem*, 1974, 2: 203-215.
- [9] Millero F J. *Chemical Oceanography*, 2nd edition(M). CRC Press, Boca Raton, 1996.
- [10] Mucci A. The solubility of calcite and aragonite in sea water at various salinities, temperatures, and one atmosphere total pressure[J]. *Am J Sci*, 1983, 283: 780-799.
- [11] Kempe S, Pettine M, Cauwet G. Biogeochemistry of European rivers[A]. In: *Biogeochemistry of major world rivers* [M], Wiley, New York, 1991.
- [12] Bouillon S, Dahdouh-Guebas F, Rao A V V, et al. Sources of organic carbon in mangrove sediments: Variability and possible implications for ecosystem functioning[J]. *Hydrobiologia*, 2003, 495: 33-39.
- [13] Chen C T A, Ruo R, Pai S C, et al. Exchange of water masses between the East China Sea and the Kuroshio off north-eastern Taiwan[J]. *Cont Shelf Res*, 1995, 15: 19-39.
- [14] Aucour A M, Sheppard S M F, Guyomar O, et al. Using of ^{13}C to trace origin and cycling of inorganic carbon in the Rhone river system[J]. *Chem Geol*, 1999, 159: 87-105.
- [15] Doctor D H, Kendall C, Sebestyen S D, et al. Carbon isotope fractionation of dissolved inorganic carbon (DIC) due to outgassing of carbon dioxide from a headwater stream[J]. *Hydrol Process*, 2008, 22: 2410-2423.

A Geochemical Study on Carbon Cycling in the Changjiang Estuary

SIVAJI-Patra^{1,2}, LIU Cong-qiang¹, LI Si-liang¹, WANG Bao-li¹, WANG Qi-lian¹

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Water samples collected along the Changjiang River estuary in June 2005 were studied for their dissolved inorganic carbon (DIC) contents and their isotopic composition. We found that CO₂ super-saturation significantly occurred in the riverine zone and decreased sharply in the coastal zone. The $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values are within the range of -10.0‰ and -0.9‰ , and vary along the salinity gradient. The deviation of observed DIC concentrations and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ from the mixing equation between riverine and marine water indicates multiple processes controlling the carbon cycling in different zones. Degassing of CO₂ mainly occurred in the riverine zone, photosynthesis in the estuary zone and carbonate mineral precipitation in the coastal zone.

Key words: the Changjiang River; estuary; dissolved inorganic carbon; isotope; CO₂