

黄河口无机碳输运过程对 pH 异常增高现象的响应

张向上, 张龙军*

(中国海洋大学海洋环境与生态教育部重点实验室, 青岛 266100)

摘要: 为研究黄河无机碳的输运过程及有效入海通量, 通过对 2004 年至 2006 年黄河口汛期和非汛期淡水-海水混合过程中无机碳参数、溶解氧饱和度、叶绿素和 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 的分析得出, 黄河口低盐度区 pH 出现相对于淡水端异常增高现象, 而恰在此区域 DIC 出现亏损现象, 黄河口淡-咸水混合区域 pH 异常增高现象可以表征无机碳的沉降作用. 淡咸水混合初期生物好氧呼吸作用的降低能够导致 p_{CO_2} 的迅速降低是造成低盐度区 pH 出现相对于淡水端异常增高现象的主要原因. 根据河口溶解物质的保守混合模型, 发现混合过程中 ΔDIC 与 ΔTA 是 1:1 的关系, 表明 DIC 出现亏损是由于 HCO_3^- 清除造成的, 汛期和非汛期黄河口无机碳的沉降作用能够清除输入到河口 DIC 总量的 10%, 即黄河口每年可清除 $1.21 \times 10^5 \text{ t}$ 河流输入的溶解无机碳, DIC 的有效入海通量约为 $10.86 \times 10^5 \text{ t}$, 通过评估, 黄河流域风化作用吸收的大气 CO_2 量将有 10% 左右被河口无机碳沉降作用重新释放到大气中, 而流域风化作用固定的 CO_2 在河口将有 $2.24 \times 10^5 \text{ t}$ (以 CO_2 计) 重新释放到大气中.

关键词: 黄河口; pH; 溶解无机碳; 碳酸钙沉降作用

中图分类号: X143; X16 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)06-1216-07

Phenomena of pH Instant Increasing and Its Effect on Dissolved Inorganic Carbon Flux to Sea in Yellow River Estuary

ZHANG Xiang-shang, ZHANG Long-jun

(Key Laboratory of Marine Environmental Science and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: Dissolved inorganic carbon(DIC), pH, the partial pressure of CO_2 (p_{CO_2}), total alkalinity (TA), dissolved oxygen saturation(DO), chlorophyll a(Chl-a), and NH_4^+ , PO_4^{3-} were studied in mixing zone of Yellow River estuary from September 2004 to April 2006. The results indicate that pH value is higher than that of freshwater in low salinity area where DIC is non-conservative. NH_4^+ , PO_4^{3-} sharply decreasing indicates that biogenic respiration is possibly inhibited in early mixing of freshwater and seawater, then p_{CO_2} , which is derived from biogenic respiration, swiftly decrease and lead to CaCO_3 precipitation in low salinity area, and the pH value will simultaneously increase in this area. Instant increasing pH value can be used as index of CaCO_3 precipitation in Yellow River estuary. According to dissolved matter mixing model in estuary, the observation of 1:1 removal of TA and DIC provides just evidence that DIC removal we observed in the field is a result of CaCO_3 precipitation. The process can clean 10% ($1.21 \times 10^5 \text{ tons}$) DIC which is transported by freshwater both in dry and wet weathers, and the annually effective DIC flux to sea of Yellow River is $10.86 \times 10^5 \text{ tons}$. Ten percent of CO_2 ($2.24 \times 10^5 \text{ t}$) which is absorbed by chemical weathering process in drainage basin will release to atmosphere in Yellow River estuary.

Key words: Yellow River estuary; pH; dissolved inorganic carbon; calcite precipitation

全球变暖的实质是碳的自然循环系统在人类活动压力下失调, 进而导致温室气体(主要是 CO_2) 的激增. 19 世纪工业革命以来, 随着人类对化石燃料的消耗, 大气 CO_2 增加导致全球变暖已对地球生态系统、人类生存环境和社会发展构成严重威胁. 因此, 全球 CO_2 的源、汇机制已经成为目前研究的热点. 岩石化学风化作用已被证明是大气 CO_2 消耗的一个重要途径, 每年约 0.7 Gt 的碳通过陆地岩石的风化过程从大气-生物圈转移到海洋中^[1,2]. 风化作用造成的 CO_2 净消耗对全球的气候变化产生重要的影响. 根据河水的 HCO_3^- (或碱度 TA) 含量能够评估整个河流流域对大气 CO_2 的吸收量, 但河口咸-淡水

混合过程中由于水体物理化学生物条件的改变, 无机碳的沉降作用能够促使部分风化作用固定的大气 CO_2 重新释放到大气中, 因此, 估算河口混合区域 CO_2 的释放量是评价风化作用造成的 CO_2 净消耗的关键所在. 河口的 CO_2 一部分来自于碳酸钙的沉降作用, 而很大一部分来自于生物耗氧呼吸作用^[3,4], 这使得仅仅通过测定河口水体二氧化碳分压 (p_{CO_2}) 并不能有效代表碳酸钙的沉降作用所产生的 CO_2 .

收稿日期: 2006-08-09; 修订日期: 2006-11-11

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2002CB412504); 国家自然科学基金项目(40476063)

作者简介: 张向上(1977~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为海洋及河口环境, E-mail: qdzxs@ouc.edu.cn

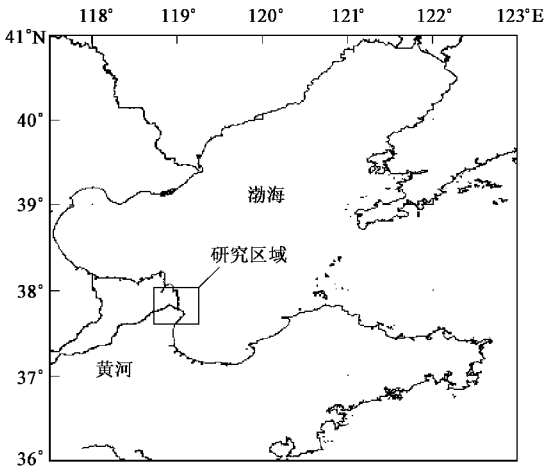
* 通讯联系人, E-mail: longjunz@ouc.edu.cn

对于河口碳酸钙能否发生沉降作用,很多人通过计算碳酸钙的饱和度来表征碳酸钙发生沉降作用的区域^[5,6],但由于溶解有机碳(DOC)和可溶性磷酸盐(SPR)对饱和碳酸钙发生沉降能够产生抑制作用^[6],因此计算碳酸钙饱和度的方法并不能有效地表征碳酸钙的沉降.

黄河流经富含碳酸盐的黄土高原,风化作用导致水体的无机碳含量较高,本文主要通过黄河口混合区域 pH 的变化来表征碳酸钙的沉降作用,在计算溶解无机碳沉降量的基础上,得出汛期与非汛期黄河口咸-淡水混合过程中通过风化作用固定的大气 CO₂ 重新释放到大气中的数量,对整个黄河流域风化作用造成的 CO₂ 净消耗的估算是有效地补充.

1 材料与方法

1.1 样品的采集



黄河的汛期是 7 ~ 10 月份,而非汛期是 11 ~ 6 月份,因此设定 2004-09 航次代表汛期,2006-04 航次代表非汛期,并通过 2005-09 份现场混合区内定点连续观测试验 pH 的变化情况.各航次研究区域均位于黄河口咸淡水混合区域(图 1),以 5 L 南森采水器采样,水样用预先 450℃ 灼烧并称重的 GF/F Whatman 0.7 μm 玻璃纤维膜现场过滤,滤液 0 ~ 4℃ 低温保存于 450℃ 灼烧过的玻璃瓶中,用于测定溶解无机碳(DIC)和碱度(TA);Chl-a 样品以 0.45 μm 醋酸纤维膜过滤,MgCO₃ 固定;滤液加入 HgCl₂ 置于内涂聚四氟乙烯的塑料瓶 - 20℃ 保存准备测定 NH₄⁺、PO₄³⁻; p_{CO₂} 样品参照溶解氧的采样方法,将海水转移至 5 L 的硬质塑料桶中,加入饱和 HgCl₂ 溶液(4 mL)固定,并将桶进行密封,避免桶内外气体发生交换.

1.2 样品的测定方法

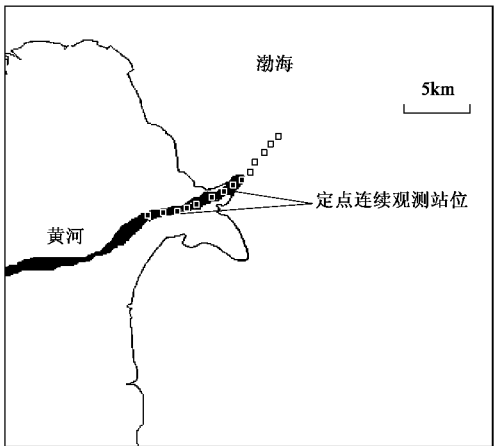


图 1 取样站位

Fig.1 Location of sampling sites in the Yellow River estuary

pH: PHS-2 型酸度计测定;
TA: 碱度(TA)采用电势滴定法,准确量取 25 mL 水样置于特定的小烧杯中,用标准盐酸滴定,整个滴定过程由 Ross 玻璃电极监控,TA 数值通过加入盐酸的体积和 EMF 数据由程序自动计算得到(由 EMF 值得到 pH 值,再由 gran 作图法得到 TA);
S(盐度): 便携式 CELLOX325 型盐度计进行现场测量;
DO: YSI 溶氧仪现场测定,温克勒法校正;
叶绿素 a: 9 + 1 丙酮溶液 10 mL 进行萃取,置于冰箱中冷藏 14 ~ 24 h 使其萃取充分后离心 10 min,将提取的上层清液在激发波长 436 nm,发射波长

670 nm 下用荧光计测定其荧光值;
DIC 的测定: TOC-V_{CPN} 总有机碳分析仪 TOC 总碳分析仪测定,3 ~ 5 个平行样之间的变动系数 < 1.5%;
NH₄⁺、PO₄³⁻: 采用 Technicon™ AA-Ⅱ 型营养盐自动分析仪(德国布朗卢比公司);
p_{CO₂} 的测定: 喷淋-鼓泡式平衡器^[7]连接非分散红外检测器(LICOR-7000)进行分析,定点连续观测.
pH、t、S、DO: 便携式 301 型 CTD IdronautLabs 现场直接测定,测定前对仪器进行校正;
p_{CO₂} 的测定采用层流式平衡器连接非分散红外

检测器(LICOR-7000)进行连续测定.

2 结果与分析

2.1 黄河口 pH 异常增高现象

黄河口咸淡水混合过程中的 pH 值并不是仅仅表现被海水稀释的现象,在低盐度混合区域 pH 出现高于淡水的现象.2004-09 这种现象出现在 $0 < S < 5$ 的区域;2006-04,这种现象可以维持到盐度约为 18 左右(图 2).

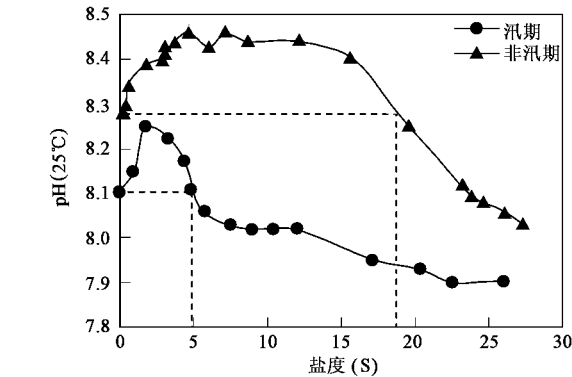


图 2 黄河口汛期与非汛期 pH 相对于盐度的变化
Fig.2 Distributions of pH as a function of salinity in dry and wet weather in Yellow River estuary

2.2 黄河口溶解无机碳(DIC)的变化特征

黄河口混合区非汛期的 DIC 在 $30.84 \sim 43.69 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间,汛期混合区 DIC 浓度为 $27.23 \sim 33.03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,非汛期的 DIC 明显高于汛期,可能是汛期 DIC 受到水量稀释的结果.非汛期在盐度大于 20 高盐度区域,DIC 随盐度升高保守降低,但在盐度小于 20 的区域降低较快.汛期 DIC 在盐度小于 5 时迅速降低,但当 $S > 5$ 时,DIC 与盐度也呈良好的保守降低关系(图 3).

2.3 黄河口 p_{CO_2} 的变化

汛期黄河口 p_{CO_2} 在 $700 \times 10^{-6} \sim 1100 \times 10^{-6}$ 之间,随着盐度的增加而降低,在盐度 $0 \sim 5$ 的区域, p_{CO_2} 由 1100×10^{-6} 迅速下降至 760×10^{-6} ;非汛期黄河口 p_{CO_2} 明显低于汛期,在 $358 \times 10^{-6} \sim 755 \times 10^{-6}$ 之间,在盐度 $0 \sim 5$ 的区域, p_{CO_2} 由 755×10^{-6} 迅速下降至 460×10^{-6} 左右,与海水端 p_{CO_2} 大体相等,但在盐度 $5 \sim 18$ 左右, p_{CO_2} 明显亏损,甚至低于大气 p_{CO_2} (375×10^{-6}),如图 4. 因此,在黄河口低盐度区存在 p_{CO_2} 的迅速清除过程.生物好氧呼吸作用是水体中

p_{CO_2} 主要来源,而 p_{CO_2} 向大气的扩散作用以及浮游植物光合作用能够降低 p_{CO_2} ^[4].水-气界面 p_{CO_2} 交换受风速、温度等物理参数的影响,这些参数在取样时间内的变动是相对稳定的.

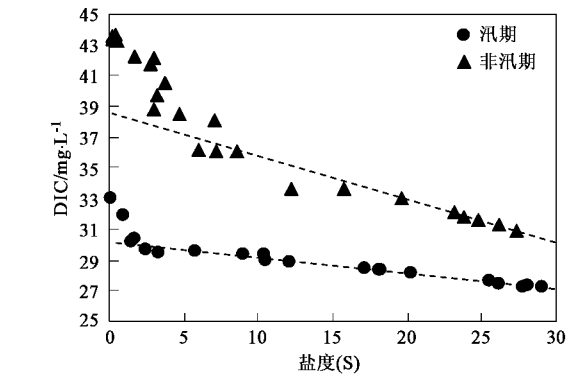


图 3 汛期与非汛期 DIC 相对于盐度的变化
Fig.3 Distributions of dissolved inorganic carbon as a function of salinity in dry and wet weather

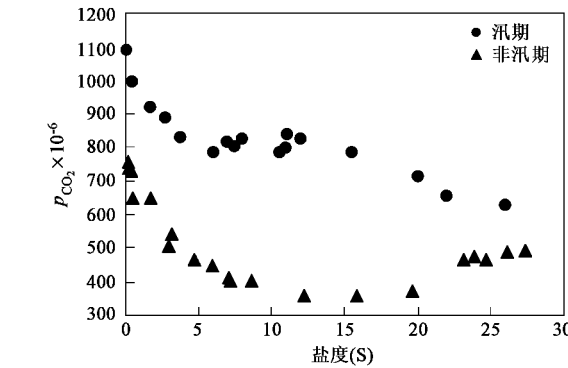


图 4 汛期与非汛期黄河口 p_{CO_2} 的分布
Fig.4 Distributions of p_{CO_2} versus salinity in dry and wet weather

3 讨论

3.1 黄河口 pH 异常升高对 DIC 沉降的指示作用

根据河口溶解物质的保守混合模型^[8,9],在混合过程中当溶解态物质(M)不受其他因素影响时,与盐度应该是保守的降低趋势,即根据淡水端、海水端溶解物质(M)的浓度可以求得 dc_M/dS ,任意盐度区域溶解物质的理论值为:

$$c_{M\text{理论值}} = c_M^* - S \times (dc_M/dS)$$

其中 $c_{M\text{理论值}}$ 是任意盐度区域的理论值,S 代表盐度, c_M^* 是淡水端 M 浓度.

$$\Delta M = c_{M\text{理论值}} - c_{M\text{测量值}}$$

从 ΔDIC 与 ΔTA 的关系来看, DIC 的亏损量与 TA 的亏损量是 1:1 的关系(图 5), 这说明黄河口 DIC 的亏损主要是由于 HCO_3^- 的清除造成的^[10].

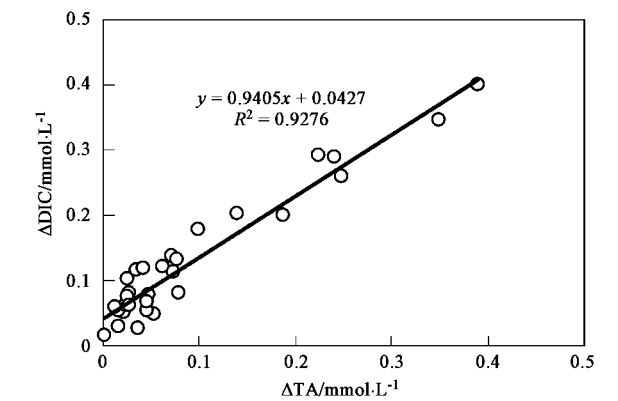


图 5 ΔDIC 与 ΔTA 的关系
Fig.5 Relationship between ΔDIC and ΔTA

水体中 HCO_3^- 主要受以下 2 个平衡过程影响:

$\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- = \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$ (1)

$\text{H}^+ + \text{HCO}_3^- = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$ (2)

式(1)几乎不会引起 $[\text{H}^+]$ 的变化, 对于高碳酸氢盐含量的黄河水, 假设 $[p_{\text{CO}_2}][\text{HCO}_3^-] \approx [p_{\text{CO}_2}][\text{TA}] = \alpha$, 根据式(2):

淡水端: $[\text{H}^+]_0 = [p_{\text{CO}_2}]_0/k[\text{TA}]_0 = k\alpha_0$ (3)

混合区内: $[\text{H}^+]_s = [p_{\text{CO}_2}]_s/k[\text{TA}]_s = k\alpha_s$ (4)

因此, 相对于进入河口前的淡水端 pH, 混合过程中 ΔpH 的变动可以下式表示:

$$\begin{aligned}\Delta\text{pH} &= -\lg[\text{H}^+]_s - (-\lg[\text{H}^+]_0) \\ &= -\lg k\alpha_s - (-\lg k\alpha_0) \\ &= \lg(\alpha_0/\alpha_s)\end{aligned}$$

由图 6 可以看出, 当 ΔpH 为正值, 即混合区内 pH 高于淡水端时, ΔpH 与 $\lg(\alpha_0/\alpha_s)$ 斜率较小, 水体中 HCO_3^- 主要受式(1)即碳酸钙的沉降作用影响; 而当 ΔpH 为负值, 即混合区内 pH 低于淡水端时, 水体中 HCO_3^- 主要受式(2)影响. 因此, 在高碳酸盐含量的河口可以根据混合过程中 pH 相对于淡水端的变化表征碳酸钙的沉降作用发生的盐度范围. 由于低盐度区 p_{CO_2} 的降低相对于 HCO_3^- 的降低更为迅速, 而低盐度区 p_{CO_2} 相对于 TA 更为剧烈的下降是导致 pH 的异常升高现象的主要原因, 同时也是无机碳发生沉降作用的驱动机制.

3.2 黄河口低盐度区内 pH 异常升高现象的验证
从 2005-09(汛期)对黄河口低盐度区和淡水端

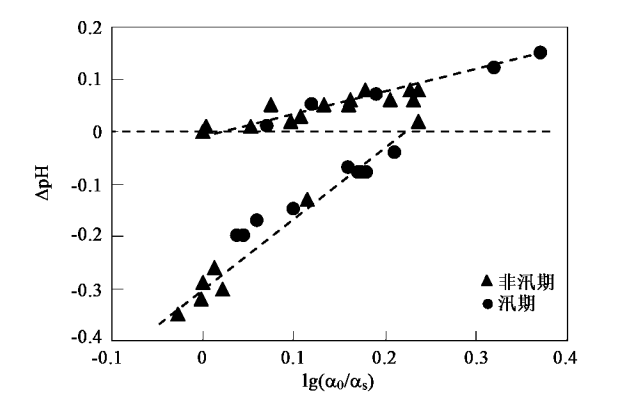


图 6 ΔpH 与 $\lg(\alpha_0/\alpha_s)$ 的关系
Fig.6 Relationship between ΔpH and $\lg\alpha_0/\alpha_s$

pH 、 p_{CO_2} 定点同步间隔 10 s 连续观测的结果来看, 淡水端 pH 非常稳定, 为 8.20 左右, 几乎不发生变化, 但在 $S < 5$ 的混合区域, pH 出现明显增高现象, 最高可达 8.60 左右, 直到 $S > 5$ 时, pH 与淡水端相同并随盐度的增加而降低; 从 p_{CO_2} 定点连续观测的结果显示淡水端在 $1\,000 \times 10^{-6} \sim 1\,020 \times 10^{-6}$ 之间, 在 $S < 5$ 的混合区域, p_{CO_2} 迅速降低至 800×10^{-6} , $S > 5$ 时 p_{CO_2} 随盐度的增加缓慢降低(图 7). 这说明黄河口低盐度区 pH 的异常升高现象与 p_{CO_2} 的变化是同步的.

3.3 浮游植物光合作用对黄河口 p_{CO_2} 的影响

浮游植物消耗 CO_2 是通过以下方式进行的:

$136\text{CO}_2 + 16\text{NO}_3^- + \text{HPO}_4^{2-} + 0.5\text{SO}_4^{2-} + 85\text{H}_2\text{O} + 19\text{H}^+ + \text{energy} = \text{C}_{136}\text{H}_{190}\text{O}_{37}\text{N}_{16}\text{P}_1\text{S}_{0.5} + 188\text{O}_2$

通过叶绿素(Chl-a)含量可以定量表征浮游植物, 黄河口水体 Chl-a 含量在 $0.95 \sim 11.5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 平均值为 $4.20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 汛期、非汛期浓度变化不明显, Chl-a 与盐度无明显关系(图 8), 2006-04, 在盐度 5 ~ 20 的区域观测到了 Chl-a 的最高值 $11.5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 因此浮游植物光合作用影响可能是导致非汛期在盐度 5 ~ 20 水体成为 CO_2 汇的主要原因, 但在盐度 0 ~ 5 的区域, Chl-a 含量较低, 基本低于平均值 $4.20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 这是因为该区域悬浮物含量较高, 能够抑制光的透射率^[11], 而此处恰恰是 p_{CO_2} 降低最剧烈的区域, 因此浮游植物的光合作用不可能是造成 $0 < S < 5$ 区域 p_{CO_2} 降低的主要原因.

3.4 生物好氧呼吸作用对黄河口 p_{CO_2} 的影响

生物利用易降解有机碳的好氧呼吸作用是水体中 CO_2 的重要来源, 虽然河口来自于土壤的陆源颗粒有机碳被证明具有难以降解的特性^[12,13], 但是

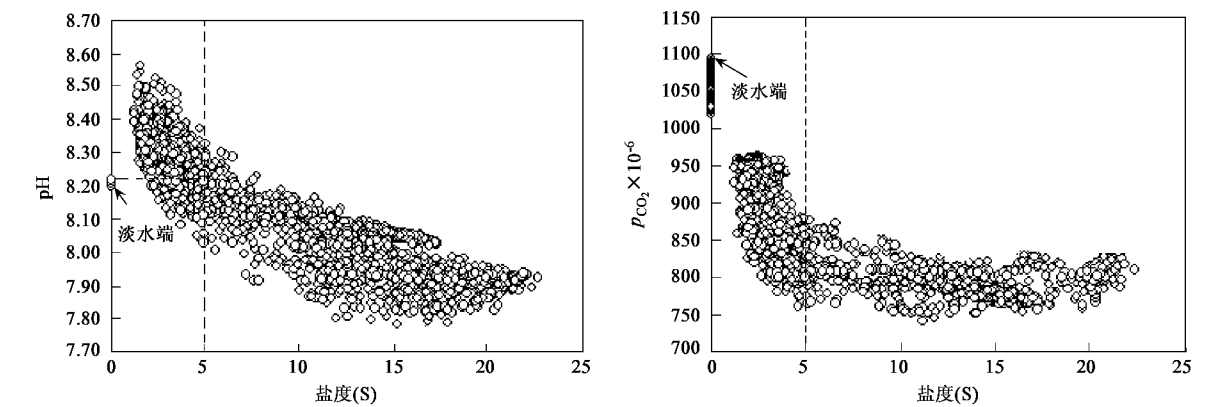


图 7 低盐度区定点连续观测 pH 与 p_{CO_2} 随盐度的变化

Fig.7 Consecutive variations of pH and p_{CO_2} versus salinity in Yellow River estuary

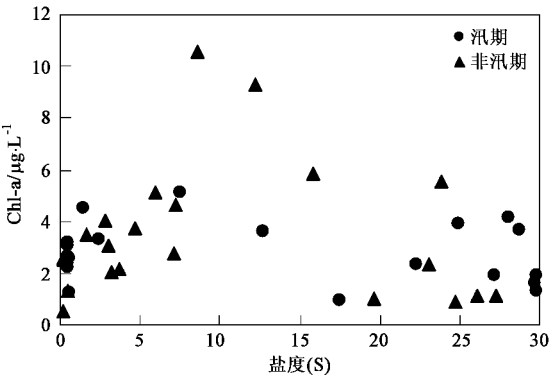
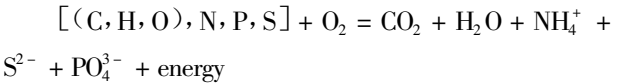


图 8 汛期与非汛期不同盐度区域 Chl-a 的分布

Fig.8 Distributions of Chl-a versus salinity in dry and wet weather

在河流携带的陆源有机碳中占重要部分的纤维植物碎屑,生活、工业排污以及河流中自生的生物量会由于河口水体的滞留时间、盐度和混浊度的增加而被消耗^[14,15],黄河口易降解的糖类和氨基酸在非汛期和汛期对溶解有机碳的贡献分别约为 1.1%~6.2%和 1.6%~9.4%^[16],这为好氧细菌提供了较好的食物来源.生物好氧呼吸作用可以用下式表示:



当生物好氧呼吸作用受到抑制时,水体的溶解氧饱和度会上升,而作为好氧呼吸作用产物的 CO_2 、 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 会降低.黄河口汛期溶解氧的饱和度明显低于非汛期,这是因为汛期黄河口易降解的糖类和氨基酸含量高于非汛期,同时也造成了汛期 p_{CO_2} 高于非汛期.在黄河口盐度 0~5 的区域,汛期和非汛期溶解氧的饱和度都出现明显上升趋势,分别从

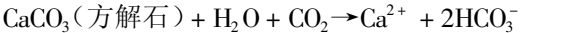
92%和 84%上升至 96%和 88%左右[图 9(a)],当 $S > 5$ 时,DO 饱和度随盐度的增加基本保持不变;汛期和非汛期 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 在 $S < 5$ 的区域含量也迅速下降[图 9(b)和(c)],这说明了黄河口的生物好氧呼吸作用在 $S < 5$ 的低盐度区域被抑制,其产生的 CO_2 、 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 也迅速降低.黄河口低盐度区生物好氧呼吸作用迅速降低可能是由于在此区域好氧细菌的种类发生变化,淡水性好氧细菌大量死亡而海水性好氧细菌不能迅速补充的结果^[17].

3.5 黄河口碳酸钙的沉降作用对 DIC 入海通量的影响

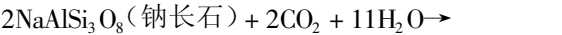
黄河口枯、汛期高盐度区 DIC 与盐度的关系是保守降低的,根据 DIC 与 S 的保守直线向低盐度区延伸至 $S = 0$ 处,此时的 DIC 浓度可以被认为淡水端 DIC 入海的有效浓度 $c_{\text{有效值}}$,则碳酸钙的沉降作用对 DIC 的清除量 $\Delta \text{DIC} = c_{\text{实测值}} - c_{\text{有效值}}$.

非汛期 $\Delta \text{DIC} = 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,汛期 $\Delta \text{DIC} = 3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.枯、汛期碳酸钙的沉降作用对 DIC 的清除量分别占淡水端 DIC 浓度的 11%和 9%,无明显差别,即黄河口碳酸钙的沉降作用对 DIC 的清除量约占进入河口前淡水 DIC 浓度的 10%,根据式(1), ΔDIC 中的 50%挥发到大气中,另外 50%以 CaCO_3 的形式沉降下来.根据李晶莹等^[18]估测:黄河水中约 90%的 HCO_3^- 来自碳酸盐风化过程,10%来自硅酸盐化学风化.

碳酸盐风化:



硅酸盐风化:



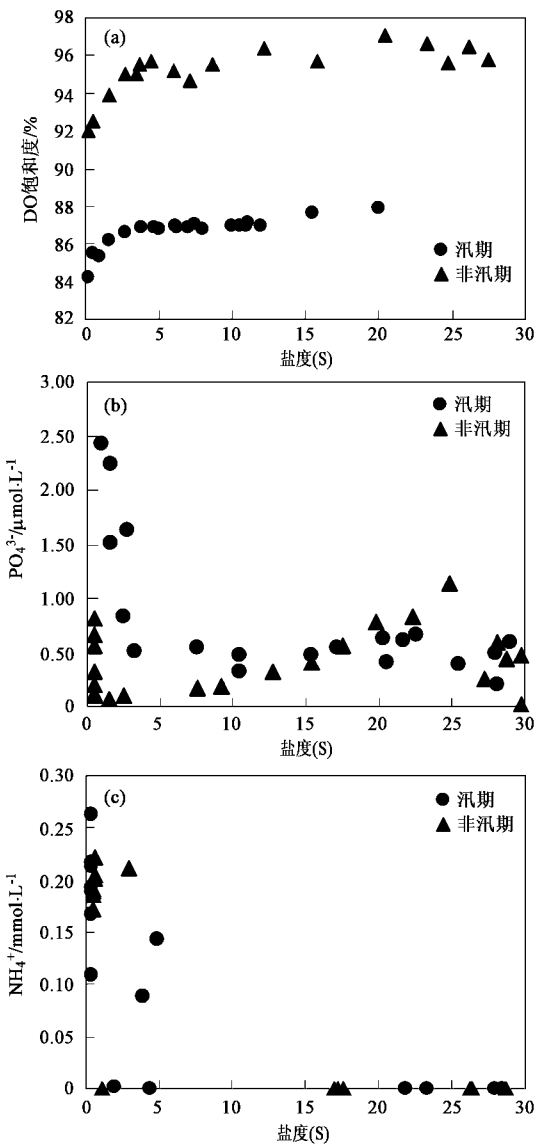


图9 汛期与非汛期黄河口不同盐度区域溶解氧 (DO)饱和度、 PO_4^{3-} 和 NH_4^+ 的分布

Fig.9 Distributions of dissolved oxygen saturation, PO_4^{3-} , NH_4^+ versus salinity in dry and wet weather

$$4\text{H}_4\text{SiO}_4 + 2\text{HCO}_3^- + 4\text{Na}^+ + \text{Al}_2\text{Si}_2(\text{OH})_4$$

碳酸盐风化过程中消耗大气的 CO_2 与生成 HCO_3^- 的比率是 1:2;硅酸盐化学风化比率为 1:1, 则黄河水中来自于风化过程吸收大气 CO_2 的量为:

$$0.9 \times [\text{HCO}_3^-]/2 + 0.1 \times [\text{HCO}_3^-] = 0.55 [\text{HCO}_3^-],$$

而通过碳酸钙的沉降作用黄河口向大气释放的 CO_2 为: $0.1 \times [\text{HCO}_3^-]/2 = 0.05 [\text{HCO}_3^-]$.

因此,黄河口碳酸钙的沉降作用能够将流域内风化作用吸收的 CO_2 消除 $0.05 [\text{HCO}_3^-]/0.55 [\text{HCO}_3^-] \approx 10\%$,也就是说黄河流域风化作用吸收的 90%的 CO_2 将会被输送到海水中.

根据黄河利津水文站 1950~2003 年的水、沙实测资料^[19],结合黄河口 DIC 的输运过程(见表 1),黄河口每年可清除 1.21×10^5 t 河流输入的无机碳,在此期间黄河 DIC 的有效通量约为 10.86×10^5 t,而流域风化作用固定的 CO_2 在河口约有 2.24×10^5 t(以 CO_2 计)重新释放到大气中.

4 结论

- (1)黄河口低盐度区存在 pH 相对于淡水端升高的现象,这种现象是由于生物好氧呼吸作用的降低导致 p_{CO_2} 迅速下降的结果,在黄河口 pH 相对于淡水升高的盐度区域将会发生无机碳的沉降作用,可以通过黄河口混合区相对于淡水进入河口前 pH 的升高的区域来表征碳酸钙的沉降作用发生的盐度范围.
- (2)黄河口汛期 DIC 明显低于非汛期,而 p_{CO_2} 高于非汛期.
- (3)黄河口低盐度区 DIC 的清除是通过碳酸钙的沉降作用清除 HCO_3^- 方式进行的,这种作用能够

表 1 黄河口汛期与非汛期各种 DIC 通量

Table 1 Each DIC flux in dry and wet weather in Yellow River estuary

季节(月份)	1950~2003 年多年平均水量/ m^3	河口淡水端 DIC 浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	淡水输入河口 DIC 量/t	河口 DIC 清除量/t	DIC 有效入海通量/t	无机碳的沉降作用释放 CO_2 /t
汛期(7~10月)	1.97×10^{10}	33.03	6.51×10^5	0.65×10^5	5.86×10^5	1.21×10^5
非汛期(11~6月)	1.28×10^{10}	43.69	5.60×10^5	0.56×10^5	5.03×10^5	1.03×10^5

消除淡水输入 DIC 的 10%,即输入黄河口的 DIC 只有 90%能够被有效地输送到海水中,同时黄河口碳酸钙的沉降作用能够清除流域内风化作用吸收的 CO_2 的 10%左右.

- (4)黄河口每年汛期 DIC 的有效入海通量为 5.86×10^5 t,河口无机碳沉降作用向大气释放 1.21×10^5 t CO_2 ;非汛期 DIC 的有效入海通量为 5.03×10^5 t,河口无机碳沉降作用向大气释放 1.03×10^5 t CO_2 .

参考文献:

- [1] Suchet P S, Probst J L. A global model for present-day atmospheric/soil CO₂ consumption by chemical erosion of continental rocks[J]. *Tellus*, 1995, **47B**: 273 ~ 280.
- [2] Suchet P S, Probst J L. Modelling of atmospheric CO₂ consumption by chemical weathering of rocks: Application to the Garonne, Congo and Amazon basins[J]. *Chemical Geology*, 1993, **107**: 205 ~ 210.
- [3] Zhai W D, Dai M H, Cai W J, *et al.* High partial pressure of CO₂ and its maintaining mechanism in a subtropical estuary: the Pearl River estuary, China[J]. *Marine Chemistry*, 2005, **93**: 21 ~ 32.
- [4] Cai W J, Wang Y C. The chemistry, fluxes and sources of carbon dioxide in the estuarine waters of the Satilla and Altamaha Rivers, Georgia[J]. *Limnol Oceanogr*, 1998, **43**: 657 ~ 668.
- [5] Neal C. Calcite saturation in eastern UK rivers[J]. *Science of Total Environment*, 2002, **282**: 311 ~ 326.
- [6] Hartley A M, House W A, Callow M E, *et al.* Co-precipitation of phosphate with calcite in the presence of photosynthesizing green algae[J]. *Water Research*, 1997, **31**(9): 2261 ~ 2268.
- [7] 王峰, 张龙军, 王彬宇, 等. 改进的喷淋-鼓泡式平衡器 GC 法测定海水中的 p_{CO_2} [J]. *分析科学学报*, 2002, **18**(1): 66 ~ 69.
- [8] Boyle E R, Collier A, Dengler T, *et al.* On the chemical mass-balance in estuaries[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1974, **38**: 1719 ~ 1728.
- [9] Alvarez-Salgad X A, Miller A E J. Dissolved organic carbon in a large macrotidal estuary (the Humber, UK): Behaviour during estuarine mixing[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1998, **37**: 216 ~ 224.
- [10] Abril G, Etcheber H, Delille B, *et al.* Carbonate dissolution in the turbid and eutrophic Loire estuary[J]. *Marine Ecology Progress Series*, 2003, **259**: 129 ~ 138.
- [11] Kromkamp J, Peene J, van Rijswijk P, *et al.* Nutrients, light and primary production in the eutrophic, turbid Westernscheldt estuary[J]. *Hydrobiologia*, 1995, **311**: 9 ~ 19.
- [12] Kempe S, Pettine M, Cauwet G. Biogeochemistry of European rivers [A]. In: Degens E T, Kempe S, Richey J E, *et al.* *Biogeochemistry of Major World Rivers* [C]. New York: Wiley and Sons, 1991. 169 ~ 211.
- [13] Veyssy E, Etcheber H, Lin R G, *et al.* Seasonal variations and origins of particulate organic carbon in the lower Garonne River at La Re'ole (SW France) [J]. *Hydrobiologia*, 1999, **391**: 113 ~ 126.
- [14] Abril G, Nogueira M, Etcheber H, *et al.* Brogueira. Behaviour of Organic Carbon in Nine Contrasting European Estuaries [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2002, **54**: 241 ~ 262.
- [15] Heip C H R, Goosen N K, Herman P M J, *et al.* Production and consumption of biological particles in temperate tidal estuaries[J]. *Oceanography and Marine Biology Annual Review*, 1995, **33**: 1 ~ 149.
- [16] Zhang S, Gan W B, Ittekkot V. Organic matter in large turbid rivers: the Huanghe and its estuary[J]. *Marine Chemistry*, 1992, **38**: 53 ~ 68.
- [17] Hyuna J H, Choi J K, Chung K H, *et al.* Tidally Induced Changes in Bacterial Growth and Viability in the Macrotidal Han River Estuary, Yellow Sea[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1999, **48**: 143 ~ 153.
- [18] 李晶莹, 张经. 黄河流域化学风化作用与大气 CO₂ 的消耗[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2003, **23**(2): 43 ~ 49.
- [19] 刘勇胜, 陈沈良, 李九发. 黄河入海水沙通量变化规律[J]. *海洋通报*, 2005, **24**(6): 1 ~ 8.