

海洋碳循环研究进展

殷建平¹, 王友绍^{1*}, 徐继荣¹, 孙 松²

(1. 中国科学院南海海洋研究所 中国科学院热带海洋环境动力学重点实验室, 广州 510301; 2. 中国科学院海洋研究所, 青岛 266071)

摘要: 海洋碳循环是全球碳循环的重要组成部分, 是影响全球变化的关键控制环节。海洋作为一个巨大的碳库, 具有吸收和贮存大气 CO₂ 的能力, 影响着大气 CO₂ 的收支平衡, 研究碳在海洋中的转移和归宿, 对于预测未来大气中 CO₂ 含量乃至全球气候变化具有重要意义。综述了海洋 CO₂ 通量, 海水中碳的迁移和海洋沉积物及河口通量的研究状况, 介绍了生物泵作用, 碳循环模型的发展以及分析方法的最新发展等, 并展望了海洋碳循环研究的未来发展趋势。

关键词: 海洋; 碳循环; 海-气通量; DOC; POC; 生物泵; 海洋模式

文章编号: 1000-0933(2006)02-0566-10 中图分类号: Q178.53; X171.1 文献标识码: A

Advances of studies on marine carbon cycle

YIN Jian-Ping¹, WANG You-Shao^{1*}, XU Ji-Rong¹, SUN Song² (1. Key Laboratory of Tropical Marine Environmental Dynamics, South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China; 2. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China). *Acta Ecologica Sinica*, 2006, 26(2): 566 ~ 575.

Abstract: Marine carbon cycle is the mostly important part of the global carbon cycle, which is the key to controlling the changes of the global climate. The oceans are a huge reservoir of carbon and have the capacity for absorbing and retaining CO₂, which plays an important role in regulating the levels of atmospheric CO₂. The study of carbon transfer and carbon end-result in the ocean would help us to forecast the concentrations of atmospheric CO₂ in the future, and also the changes of global climate. This paper presents the main advances in research on the marine carbon cycle and biogeochemical processes, which include the air-sea CO₂ exchange process, the carbon vertical and horizontal transfer in seawater, the carbon flux between seawater and sediment, the input flux of the river and the marine carbon cycle model etc. The total inorganic carbon (TIC) is the main carbon species in seawater, whose concentration is about 1.5 ~ 2.5 mmol/kg. The air-sea CO₂ flux is about 1.6 ~ 2.0 GtC/a calculated from formula and model. There is still some controversy over the exact figure and its future changes, especially if it involves considerable uncertainty such as the function of air-sea CO₂ transfer coefficient which incorporates with many physical factors. The uptake capacity for CO₂ varies significantly due to many factors: solubility of CO₂, seawater partial pressure, carbonate system of mixed layer, temperature, salinity and alkalinity. All of these are various in different seawater, which would act as carbon source or sink of atmospheric CO₂, along with the influence of seasonal and inter-annual variability. The vertical transfer of carbon in seawater is mostly various and complex processes, but mainly depends on the biological pump. The atmospheric CO₂ is translated into dissolved organic carbon (DOC) and particulate organic carbon (POC) by photosynthesis of phytoplankton and biology metabolism, which is pumped into the deep seawater by food chain processes, physical mixing, transport and gravitational

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向性资助项目(KZCX3-SW-214, KSCX2-SW-132); 广东省自然科学基金资助项目(032622); 中国科学院南海海洋研究所知识创新工程前沿领域资助项目(LYQY200303)

收稿日期: 2004-12-24; 修订日期: 2005-06-22

作者简介: 殷建平(1980-), 男, 安徽宁国人, 硕士生, 主要从事海洋环境生态研究. E-mail: yjp1980@126.com

* 通讯作者 Author for correspondence. E-mail: yswang@scsio.ac.cn

Foundation item: The project was supported by The Knowledge Innovation Project of CAS (No. KZCX3-SW-214, KSCX2-SW-132), Science Foundation of Guangdong Province (No. 032622), and The Front Field Program of Knowledge Innovation Project of SCSIO (No. LYQY200303)

Received date: 2004-12-24; Accepted date: 2005-06-22

Biography: YIN Jian-Ping, Master candidate, mainly engaged in marine ecology. E-mail: yjp1980@126.com

settling. The primary production of global marine ranges from 36.5GtC/a to 103GtC/a, but the majority of which is recycled within the euphotic zone supplying a standing stock of marine microorganisms. It is also estimated that for primary production about 4GtC/a to 20GtC/a is exported to the deep ocean. The major part of export production pumped into the deeper seawater column is also remineralized during sinking; only 0.03% to 0.8% of primary production can be delivered to the sediment. The concentrations of DOC and POC usually are very abundant in surface and subsurface of most oceans, and decrease with the depth of seawater, however, they will keep a lower constant value in deep seawater. The contents of DOC in seawater range from 60 μ mol/L C to 90 μ mol/L C in the surface, about 40 μ mol/L C in the deep. The distributions of DOC and POC show a decreasing trend from the inner shelf to the slope and to open sea because of the river inputs and higher primary productivity. The carbon benthic flux of seawater-sediment interface is one of the important aspects of marine carbon cycle. The remineralization of POC in the sediment and the diffusion of DOC across the sediment-water interface can increase the concentrations of DOC and DIC; enrich the dissolved nutrients in deep seawater. The nutrient-enriched deep seawater also is taken to the surface by the adverse/diffusive upwelling and recycles in the euphotic zone by biological activities. Carbon derived from land also enters into the ocean via river as well as to some extent via groundwater; the global natural transport flux from river to the ocean is about 0.8GtC/a. The marine carbon cycle model has been built up to stimulate all kinds of physical, chemical and biological processes in the ocean. The model forecasts the atmosphere conditions in the pre-industrial and the climate changes in the future, and also estimates the controlling functions of increasing CO₂ concentrations into the ocean. The model includes a lot of styles such as BM, GCM and B-GCM etc, and develops from one dimension to three dimensions. The three dimensional biological geochemistry model would be the important and efficient tool for studying the marine carbon cycle. The latest development of determining DOC and POC, and the future for the direction of marine carbon cycle is also summarized in the paper.

Key words: marine; carbon cycle; air-sea exchange; DOC; POC; biological pump; ocean model

工业革命以来,人类活动对全球生态系统破坏和改变严重扰动了全球各碳库间原本维系的平衡,大气 CO₂ 浓度已从 1850 年的 (285 ± 5) ml/m³ 增加到 1998 年的 367 ml/m³,且仍保持着约 0.5% 的年增长速度^[1,2]。过去的百年里全球平均温度上升了 (0.6 ± 0.2) °C,专家更预测未来的百年全球平均气温还将上升 1 ~ 3.5 °C,这已引发了一系列气候、生态问题,直接威胁人类社会与经济的可持续发展。

碳是地球上生命有机体的关键成分,它以 CO₂、碳酸盐及有机化合物等多种形式在环境中不断循环,碳循环是生物圈健康发展的重要标志。在全球范围内正开展着以国际地圈生物圈计划 (IGBP),国际人文因素计划 (IHDP),世界气候研究计划 (WCRP) 和生物多样性计划 (DIVERSITES) 为核心的全球变化研究,其中有关碳循环的生物地球化学研究是主要方向之一^[3]。了解各碳库的碳循环过程及其动态变化,通过物理、化学和生物反馈机制来认识碳循环与气候变化、生态系统、人类活动的相互作用与影响过程,预测气候变化以及由此引起的后续响应等均是当前研究的热点。

海洋是一个非常巨大的碳库,海洋中生物群的碳贮量约 3Gt,溶解有机碳约 1000Gt,溶解无机碳为 37400Gt,海洋生态系统在全球碳循环中起着决定性作用^[2]。近十多年来,作为 IGBP 核心计划的 JGOFS, GLOBEC, SOLAS 等的实施,使海洋碳循环研究得到了深入和发展。

1 海洋 CO₂ 通量研究

1.1 海-气 CO₂ 通量估算

海水中的碳以多种形式存在,而溶解性无机碳 (TCO₂) 则是其中的主要存在形式,包括碳酸氢根 (HCO₃⁻), 碳酸根 (CO₃²⁻) 及碳酸 (H₂CO₃)。一般海水中 TCO₂ 约为 2 mmol/kg,比溶解有机碳含量高一个数量级,比颗粒有机碳也高很多^[4]。据测算海洋每年吸收 CO₂ 的量约占人为排放总量的 30% ~ 50%^[5,6]。根据人为释放 CO₂ 会使海水溶解态无机碳/比率减小的原理测算,1970 ~ 1990 年海洋的吸收值为 (2.1 ± 1.5) GtC/a,根据人为释放 CO₂ 造成 O₂/N₂ 比率变化的原理测算,1989 ~ 1994 年海洋的吸收值为 (1.9 ± 0.5) GtC/a^[7];一些代表性的模式对

海洋吸收 CO_2 的估算值约在 1.6 ~ 2.3GtC/a 的范围内(见表 1),英国 Hadley, 法国 IPSL, 德国 MPI 和美国 GFDL 4 个全球环流模式估计的 1980 ~ 1989 年间海洋吸收 CO_2 的值分别为 2.1、1.5、1.6、2.2。目前人们普遍接受的 C 量值为 2.0Gt/a^[5]。

确切的数字及其未来变化趋势至今仍有较大争议。计算 CO_2 海气交换系数的公式尚未取得一致,在相同的风速下,不同公式产生的误差可达百分之几十^[8],计算的 CO_2 分压($p(\text{CO}_2)$)会因使用不同的热力学常数表达式而产生不同的结果,相差可达 3Pa^[9]。基于模式的估计,因不同模式采用了不同的分辨率,不同的数值解法以及不同的物理过程处理方法使得在区域尺度上模式间也存在着较大的差别。

1.2 海洋吸收 CO_2 的区域差异

海洋具有贮存和吸收大气 CO_2 的能力,影响着大气 CO_2 的收支平衡。不过海洋并不像大气与海洋碳库交换规模所揭示的那样,能为大气中新增的 CO_2 即刻提供吸收汇,从千年尺度来看,海洋决定着大气中 CO_2 的浓度,但就短期变化而言,表观上只有表层海水(100m 以内)在碳循环中起着显著的作用。大气

CO_2 不断地与海洋表层进行着碳交换,C 年交换量约为 100Gt/a,但海洋缓冲大气 CO_2 浓度的能力是有限的^[2]。海洋对大气 CO_2 的吸收容量以及大气圈与海洋间碳的净交换量在很大程度上取决于混合层碳酸盐化学、水中溶解碳的平流传输、 CO_2 通过海气界面的扩散、浮游植物的生产及所产生的碎屑碳的沉降等^[5,10]。海洋吸收 CO_2 的化学能力取决于溶解的碳酸盐和硼酸盐的离子数量($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{CO}_3^{2-} = 2\text{HCO}_3^-$, $\text{CO}_2 + \text{B}(\text{OH})_4^- = \text{HCO}_3^- + \text{B}(\text{OH})_3$)^[11]。

CO_2 海气交换的一个重要控制因子是海气间 $p(\text{CO}_2)$ 差,而海水 $p(\text{CO}_2)$ 大小受到植物光合作用、洋流涌升、温度、盐度和 pH 值等众多因素影响。海水 $p(\text{CO}_2)$ 大于大气 $p(\text{CO}_2)$ 时,海水即是大气 CO_2 的源,反之,则为大气 CO_2 的汇。开阔大洋表层水 $p(\text{CO}_2)$ 的变化范围和梯度较为显著,可看出 CO_2 明显的源与汇,但到目前为止,对全球海洋表层水 $p(\text{CO}_2)$ 的观测在时间和空间尺度上都有限。据已有资料,Keeling 等完善了海洋 $p(\text{CO}_2)$ 的分布图,认为海洋碳的吸收和释放有明显的纬度特征,即赤道海域(10°N ~ 10°S)为大气 CO_2 的主要源区,仅赤道太平洋的 C 释放量就有 1.0Gt/a,占海洋释放总量的 60%;而北大西洋和南大洋则为大气的主要汇区,南大洋主要是指 53°S 以南到南极附近海域,吸收的 CO_2 约为 1.2GtC/a,占海洋吸收净通量的 35%;40°N 以北的北大西洋和挪威格陵兰海域也是 CO_2 的强汇区;北太平洋则呈季节特征,冬季为强汇,夏季为弱源,就整体而言,仍为大气 CO_2 的净汇区^[11]。不过这里仍存在分歧,Keeling 的计算认为 15°S ~ 50°S 之间的吸收值为 1.1GtC/a,而 50°S 以南海域则为吸收与释放平衡,主要汇区在 15°N 以北地区,达 2.3GtC/a。Murata 等^[12] 研究认为高纬度大陆边缘在夏季是大气 CO_2 中等甚至强的汇,Brostrom^[13] 也计算得到 30°N 以北的大西洋海域的入海通量为 0.4GtC/a。另外,Thomas 等^[14] 通过对一些典型陆架区的研究外推得到全球海岸陆架区为净汇 0.4GtC/a,但蔡卫君^[15] 等考虑到海岸区海气交换的纬度差异,对这种外推表示了怀疑。海洋对 CO_2 的吸收除了区域、季节差异外还会表现出年际差异,这一点在厄尔尼诺、拉尼娜等特殊气候条件下表现的更为明显。

2 海水中碳的迁移转化研究

海水中碳的垂直和水平输送是海洋碳循环关键环节,这不仅会影响碳在海水中分布,更会影响到海水吸收 CO_2 的能力,进而影响到海洋对气候变化的调节力和控制力。

2.1 海水中碳的垂直与水平通量

2.1.1 POC 垂直通量和分布 CO_2 进入海水体系后,其垂直转移过程是一个复杂的生物化学过程。通过真光层内浮游植物的光合作用,海水吸收的 CO_2 被转化为有生命的颗粒有机碳(POC),这些有机碳通过食物链

表 1 海洋吸收 CO_2 净通量的估算

Table 1 Estimation of net flux of oceanic uptake of CO_2		
模型 Model	净通量 Net flux(GtC/a)	参考文献 Reference
Box-diffusion model	2.32	Siegenthaler(1987)
HIDA model	2.15	Siegenthaler(1992)
The Princeton Model	≥ 1.9	Sarmientow(1992)
Ocean general cycle model	1.58	Heimann(1993)

被逐级转移至浮游动物和泳游动物。各级动物的消费、排泄和浮游动植物的死亡、分解等会产生大量的碎屑、粪团、蜕皮和聚集体以非生命的颗粒态有机碳形式发生沉降;海洋生物的垂直洄游也构成了一部分有机物的向下转移。这样由有机物生产、消费、传递、沉降、分解等系列过程实现的碳的垂直转移即称之为“生物泵”(如图 2)。外壳和骨骼中含有碳酸钙的海洋生物的死亡和造礁珊瑚沉积以及颗粒无机碳的沉降实现的碳的向下转移,被称为碳酸盐泵,实质也是一种生物泵。

目前估计的全球海洋生物固碳能力约在 $36.5 \sim 103 \text{ Gt/a}$ 范围内,这个数字比人类活动每年排放到大气中的 CO_2 (7 Gt/a) 高很多,但生物利用的碳大部分会在真光层内再循环为海洋微生物提供稳定的原料,仅有一小部分沉降到海洋深层。POC 输出通量是碳垂直迁移研究的重点,仅南大洋大磷虾粪便和蜕皮的碳通量就达 $16 \times 10^8 \text{ t/a}$,但全球海洋的 POC 通量还不十分清楚,估计 C 值在 $4 \sim 20 \text{ Gt/a}$ 之间, Schlitzer 的反转模型估计 C 值为 11 Gt/a (2000 年)。POC 输出通量存在明显的区域变化,与初级生产力非线性相关,并受季节、营养盐供应方式及海水混合程度与平流扩散等很多因素的影响,通常是从大洋区向浅海区递增的,输出比例可以从贫营养大洋区的 0.05 变化到一些富营养海域春季水华期的 0.8 以上,一般在 0.10 - 0.30 之间。真光层中输出的 POC 也不能全部转移到海底,在下降过程中有相当部分 POC 会再矿化为无机物质,从而使下层海水具有很高的营养盐浓度^[16]。从典型大洋区和沿岸区的输出效率来看,真光层输出通量(包括 DOC)分别为 10% 和 25%,而到达海床的 POC 仅为输出通量的 10% 和 26%,再加上沉积物-水界面的再分解作用, C 净沉积量只有 $0.01 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ 和 $1 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ 。另外,估计的碳酸盐泵从表层输出的 C 通量约为 $(0.6 \pm 0.15) \text{ Gt/a}$ 。海水中 POC 在近岸浅湾区含量很丰富且垂直分布比较均匀,在大洋区的表层和次表层数量丰富并随深度递减,在深洋水中则一直保持着相对恒定的低含量状态。

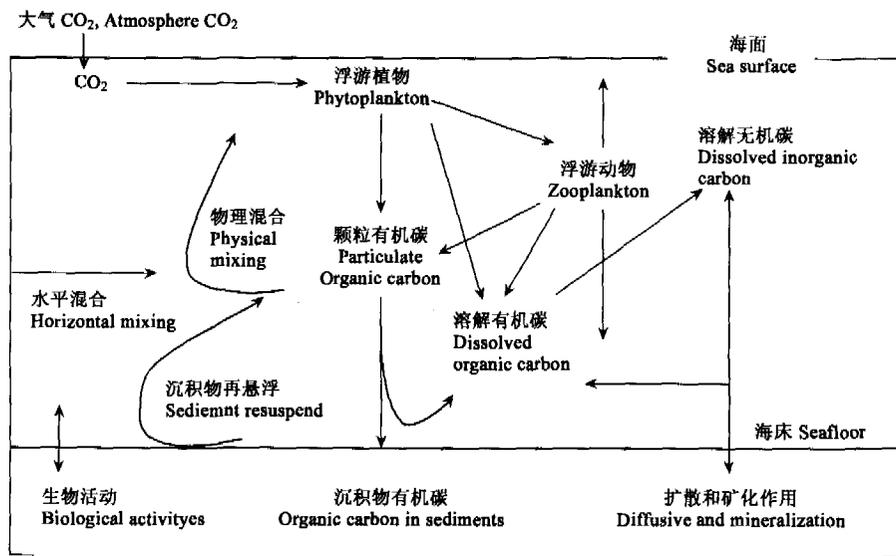


图 1 碳在海洋中的垂直迁移和转化

Fig.1 The vertical transfer and transform of carbon in marine

2.1.2 DOC 垂直通量和分布 光合作用和生物代谢活动会产生大量的溶解有机碳(DOC),约占固碳总量的 5% ~ 50%,其垂直迁移也是海洋碳迁移的重要环节。一部分 DOC 通过异养细菌的吸收转化为细菌颗粒进入微型生物食物环,然后重新进入食物链形成 POC 并发生向下迁移;还有一部分 DOC 的迁移则是通过海水的垂直混合作用实现的,估计 DOC 输出通量约为 $1.2 \sim 10 \text{ Gt/a}$ 。DOC 主要分布在海水透光层中,其浓度随深度变化并与生物化学活动及水相的化学性质相关。Sharp 等^[17] 估计赤道太平洋海域的 DOC 值,近表面水中约为 $60 \sim 70 \mu\text{mol/L C}$,深水值为 $35 \sim 40 \mu\text{mol/L C}$ 。赤道大西洋 DOC 浓度,在 400m 以下基本稳定为 $(46 \pm 7) \mu\text{mol/L C}$,暖季赤道上升流的外部浓度高,表层高达 $97 \mu\text{mol/L C}$,冷季上升流水中的值则略低,平均约为 $66 \mu\text{mol/L C}$ ^[18]。南

大洋印度区的研究显示其混合层中 DOC 浓度在 $52 \sim 63 \mu\text{mol/L C}$ 之间,混合层下 DOC 浓度随深度轻微下降,到 2000m 处约为 $42 \mu\text{mol/L C}$ ^[19]。这些与亚热带大西洋和太平洋其它海域的研究数据相一致,很好地支持了深水 DOC 浓度同质、低浓度和恒量的观点。不过, Ogawa 等^[20] 研究发现南大洋表层 DOC 浓度 ($45 \sim 55 \mu\text{mol/L C}$) 要低于其它海域获得的值 ($60 \sim 90 \mu\text{mol/L C}$); Sardesai 等^[21] 研究印度盆地中心深海环境试验站的 DOC 浓度时则发现其次表面 (25 ~ 200m) 有较高的变化分布 ($52 \sim 191 \mu\text{mol/L C}$), 500 ~ 800m 之间显示最小值 ($41 \sim 57 \mu\text{mol/L C}$), 底层水 (3500 ~ 5300m) 中 DOC 浓度下降但变化很小 ($41 \sim 64 \mu\text{mol/L C}$)。

2.1.3 碳的水平输送 河口和近海陆架是海陆气交汇区,水浅,动力过程复杂,营养盐丰富且初级生产力高,全球 14% ~ 30% 净初级生产力发生在这一区域。通过海洋环流、沿岸边界流和上升流、水平对流、风生及地形等作用可引起碳和营养盐向斜坡区再到大洋区次表面的转移,从而提高外海的 CO_2 储存能力,被称为近海陆架生物泵^[14]。全球陆架泵向大洋的有机碳输出通量约为 $1 \sim 1.5 \text{Gt/a}$, 模型估计碳横向转移可使近海和远洋分别增加 0.08tC/a 和 0.2GtC/a 的吸收通量。我国学者观测 1994 ~ 1996 年间东海南部大陆架断面的 DOC 和 POC 分布时,发现在内陆架和斜坡水中的 DOC 浓度相当高 ($> 85 \mu\text{mol/L}$),但在 Kuroshio 上升流发生的陆架断裂处较低 (约 $65 \mu\text{mol/L}$),且这种分布随时间变化很小,陆架水中的胶体有机碳比贫营养的斜坡水中要少。POC 的分布从内陆架到斜坡呈减少趋势,但在陆架断裂处由于上升流提高了初级生产力而显示局部极大值,平均 POC 总量约为 DOC 的 1/10,估计大陆架 DOC 和 POC 的净输出分别为 414GmolC/a 和 106GmolC/a ^[22]。

2.2 生物泵的作用及加速其运转的可能

生物泵的作用主要是通过 CO_2 的转化实现碳的向下转移和营养盐的消耗升高表层水的碱度,从而降低水中的 $p(\text{CO}_2)$, 促进大气 CO_2 向海水中扩散。但生物泵对海洋吸收人为 CO_2 的直接影响很小,它的作用在于决定现在海气 CO_2 通量的分布,以及具有使海气 CO_2 平衡发生巨大变化的潜力,这一点要通过改变生物泵本身才能实现。金心等^[23] 通过溶解度泵模式与包含溶解度泵和生物泵的组合模式的对比研究表明生物过程产生的海气通量的量级非常大,在高纬度和赤道地区两种泵的量级差不多,只是高纬度地区两者的符号相反,而赤道地区两者的符号相同。徐永福等^[24] 使用一个包括浮游生物和无生命氮的食物网描述海洋上层的生物过程,并将此生物模式用于佛罗里达海峡的一个固定位置和从佛罗里达海峡流经挪威海的一个水团中,研究显示生物泵对水团吸收大气 CO_2 的贡献约为 16%。

研究者正在设想通过提高某些海区的新生产力,加速生物泵的运转以提高海气界面碳通量。经调查发现,南大洋的营养盐补充相当充足,但初级生产力只有亚热带近海区的 1/10 或更少, Martin 等分析认为可能是缺 Fe 所致,如果 Fe 元素充足,仅南极洲海域通过生物泵过程对 CO_2 的净汇就可增加 $1 \sim 2 \text{GtC/a}$ 。研究者曾将 2t 铁粉撒进位于澳大利亚霍巴特市西南 1930km 处的南大洋海域,随后 (1999 年初) 对该海域进行的 13d 监测发现浮游植物数量和碳含量有稳定的增加;在太平洋的东部和西部的碳源区也有学者进行了类似实验,希望通过增加浮游植物的光合作用率以减少 CO_2 的排出量。当然 Martin 的铁限制理论仍存在一些质疑之处,包括净第一性生产是否真如他所预测的那样高以及生物泵使有机碳转移到海洋底层的效率等^[1]。

近来,日本科学家已经筛选出了几种能在高浓度 CO_2 下生长的海藻,并计划在太平洋海岸进行繁殖,以吸收附近工业区排出的 CO_2 ; 美国一些研究人员以加州巨藻为载体,在其上繁殖一种可吸收 CO_2 的钙质海藻,以增加碳的向下转移,而且这类探索研究还在继续进行着^[2]。另外,硅作为控制海洋碳循环的关键元素之一日益受到研究者的重视, Treguer^[25] 指出海水中硅含量的增长可促使硅藻超过球藻成为优势,从而减少球藻引起的海水中 CO_2 的净释放,他在对现代南大洋“蛋白石悖论”研究分析后认为尽管南大洋是高盐低产海域,但其 CO_2 生物泵要比原来想象的活跃,这与 Schlitzer 的全球海洋反转模型中的相关计算结果相当一致,而且“硅假设”也解释了在 LGM 期大气 CO_2 浓度低于间冰期 40% 的原因。

3 海水-沉积物通量及河口通量研究

海洋沉积物也是全球碳循环重要的源与汇,据估计大约已有 $1.2 \times 10^{16} \text{t}$ 的 CO_2 以有机碳沉积的形式存

在,属于很难降解的有机物质,而以碳酸盐的形式存在的 CO_2 则有 5×10^{16} t。由于碳垂直迁移过程中的再矿化和海水-沉积物界面的生物呼吸、分解作用,沉积的通量仅为 0.1 GtC/a ,而且主要是在沿岸陆架区;碳酸盐沉淀量约为 0.4 GtC/a ,但它们是一个海洋碳循环中稳定和重要的汇。在海水-沉降物界面还存在着溶解、扩散和沉积物再悬浮等动态过程,在沉积物上浮水和间隙水中有着很高的 DOC、DIC 和营养盐浓度,它们是上升流丰富营养物质的源。Ogrinc 等^[26] 在使用稳定的碳同位素测定近岸海洋沉积物中有机碳再矿化的研究中显示 DIC 海底通量主要源于沉积有机物的降解,夏季当硫化物氧化为强的硫酸后,碳酸盐溶解对 DIC 海底通量的贡献也是很重要的,约占总量的 $1/4$,依据 DIC 通量和 OC 埋藏通量估计的再循环效率大于 90% 。Accornero 等^[27] 研究狮子湾(Gulf of lions)大陆边缘沉积物-水界面的有机碳预算时,认为在斜坡区沉淀的 POC 有 50% 累积在沉积物中, 50% 发生再矿化;在大陆架地区则只有 31% 的 POC 能够积累在表层沉积物中, 69% 的都在沉积物-水界面再矿化了。Otto 等^[28] 分析了欧洲大陆西北边缘(Goban Spur)沉积物的 DOC 释放及其对海底碳循环的重要性。他们通过对沿边缘的两个断面(一个是和缓无干扰斜坡,一个是邻陡峭峡谷的中心区)的研究发现,间隙水 DOC 的浓度值明显大于上覆水中的值,是底层水 DOC 的源,保守估计在 Goban Spur 沉积物中 DOC 的通量是 $0.09 \sim 0.15 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,在 canyon 断面的通量是 $0.05 \sim 0.16 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。

河流是陆地碳库与海洋碳库的联系纽带,河流携入的营养盐及含碳物质对河口、海洋的影响是海洋碳循环研究的重要方面之一。河口的流体动力学,沉积作用和生物地球化学过程控制着进入海洋的物质的暂时停留和输出。Meybeck^[29] 根据不同区域不同河流的碳输出率估算了碳通过河流向海洋的输入(表 2),随后他又进一步指出由河流输入的碳中溶解无机碳为 $244 \times 10^6 \text{ t/a}$,溶解有机碳为 $199 \times 10^6 \text{ t/a}$,颗粒有机碳为 $180 \times 10^6 \text{ t/a}$,分别占碳通量的 45% 、 37% 、 18% 。Hedges 等^[30] 估计经河流输入海洋的 DOC 约为 $0.25 \times 10^{15} \text{ gC/a}$,POC 约为 $0.15 \times 10^{15} \text{ gC/a}$ 。Schafer^[31] 在对 Gironde 河口区域进行 10a(1990 ~ 1999 年)观测后得到其平均 POC 通量是 $9.88 \times 10^9 \text{ mol/a}$ 。

4 海洋碳循环的模式研究

在海洋碳循环研究中,为探讨海洋对正在逐渐增长的大气 CO_2 量的短期响应,准确估计未来大气中 CO_2 的浓度,进一步预测未来地球气候的可能变化,同时深入研究海洋影响大气 CO_2 浓度的长期效应,了解过去海洋对大气 CO_2 浓度的影响及海洋对气候的控制作用,自 20 世纪 70 年代以来人们开始建立各种海洋碳循环模式。它的发展经历了从一维到三维的过程,包括箱式模型(BM)、海洋环流模型(GCM)、海洋生物化学环流模型(B-GCM)以及海气耦合大气环流模型等多种类型。

箱式模型是把海洋简单地处理为几个或十几个(少数几十个)均匀混合的箱,箱与箱之间的水流是通过示踪物的计算浓度与观测分布相符的方法来计算的,包括箱式扩散模型(BD)、露头模型(OD)、多箱模型(MB)和高度-纬度交换/内部扩散平流模型(HILD-A)。它们都使用 ^{14}C 进行参数化,均包括了海洋化学过程及海洋各层间进行的混合作用,但 MB 明确包含海洋生物学内容,而 BD 和 OD 等只是将其合并到扩散过程的参数化中,且所有物理现象用单一作用的涡流扩散常数,MB 和 HILD-A 则既有平流扩散也有涡流扩散,另外 MB 对碳酸盐-硼酸盐的平衡系统做了详细处理。

海洋环流模型的水流来自对真实海洋动力学模拟的结果,它将海洋分割为网格,对海洋大面积的过程进行平均化处理,并对海洋的循环和混合通过各箱间的扩散和转移进行参数化。由于它是建立在地球物理流体力学基本原理的循环及温度和盐度基础上的,所以更逼真,结构也更复杂,调节和校准相对困难和费时。目前估测海洋对大气 CO_2 吸收的 GCM 主要有 3 种:汉堡模型、普林斯顿模型和巴黎模型。

海洋生物化学环流模式是包含简单生物化学过程的海洋环流模式,主要由海洋环流模式、海洋碳化学和

表 2 碳的地球转移(10^6 t/a)

系统 System		年代 Year		
		1850	1993	2050
河流向海洋输入	CO_2	549 ~ 600	550 ~ 610	550 ~ 610
The river input	TN	35.6	44.5	51.0
	DOP 和 POP	9.4	11.0	12.5
人为向海洋输入	DIC	~ 0	~ 0	~ 0
The anthropogenic input	TOC	< 20	40	> 80
	TN	< 3	3	> 6
	TP	< 0.3	0.3	> 0.6

海洋生物过程组成。既能研究海洋流场、温度和盐度,又能研究海洋中的各种生物化学物质,如营养盐和溶解氧等,其优点如下:(1)以实际的海洋环流及生物化学过程为基础,减少了不确定性;(2)三维模式能更好地模拟海洋自然碳循环;(3)可以有效地研究与 CO_2 有关的气候变化及反馈过程,特别是对海洋环流与海洋生物过程的相互作用;(4)可以得到 CO_2 空间与时间的分布,并同观测资料进行对比,使研究者能更好地分析研究所得到的结果。

海气耦合大气环流模式是鉴于海洋在全球碳循环中的重要作用,考虑海洋与大气间存在的能量、水分、动量交换等相互作用而建立的一种新模式。三维海气耦合大气环流模式结合生物过程模式能给出更精确、更细致的模拟结果,将成为未来最主要的研究工具。

各种模式的应用在当前研究中是很普遍的,Louanchi 等^[32]在研究印度洋大尺度海洋表面的 CO_2 逸度(每月域值)时,使用一维模型模拟控制 f_{CO_2} 变化的主要物理和生物地球化学过程,并由此得到印度洋($20^\circ\text{N} \sim 50^\circ\text{S}$)一个 0.5GtC/a 的净汇,而 Metzl^[33]等研究亚热带印度洋表层 CO_2 的季节与年际变化(1986~1994年)时也使用了一个包含影响海洋 CO_2 循环主要过程的一维模型,该模型显示印度洋亚热带汇从 1986~1987 年的 $0.1 \sim 0.2\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ 逐渐增长到 1993~1994 年的 $0.5\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ 。Kantha^[34]建立了一个结合灵巧的以秒瞬间停止的湍流为基础的上层海洋混合层模型即通用一维多因素生态系统模型(GEM),并把它并入耦合三维物理-生物地球化学海洋模型中以应用于全球海洋初级生产力和碳循环的模拟与研究。Sasai 等^[35]在研究北太平洋上层碳循环时运用了一个包含大体积混合层模型的三维海洋模型模拟混合层 TCO_2 和营养盐的季节变化,同时还测定上层海洋的平均生物地球化学范围。浦一芬等^[36,37]以全球海洋动力学环流模式模拟的海洋环流场为基础建立了一个全面的二维海洋碳循环模型,并综合考虑了海气碳交换、光合作用和氧化分解、碳酸钙的产生与溶解、悬浮颗粒物下沉等过程及海洋生物过程的影响;在对印度洋的模拟中较好地再现了其营养盐浓度、总碳浓度、总碱度和溶解氧的二维分布。邢如楠^[38]在研究气候变化引起的海洋碳化学变化时采用了一个带生物泵的三维全球海洋碳循环模式,假设海水与海气界面上一个 CO_2 充分混合的大气箱进行 CO_2 交换,模式积分 1200 年达到准稳定状态的海水 TCO_2 、TA 及溶解氧的浓度、表层新生产力、海气分压差等的分布与实测值接近,考虑生物泵与否的海洋吸收 CO_2 差距显著。

5 海洋与“碳失汇”

“未知汇”是指矿物燃烧与毁林等释放的 CO_2 超过同期地球大气 CO_2 的增量及海洋吸收量的现象。根据模型估计,20 世纪 80 年代以来人类每年向大气排放的 CO_2 约 7GtC ,其中约 3.2GtC 留存在大气中, 2GtC 由海洋吸收,剩余 1.8GtC 到目前仍不能确定其汇^[39],但对这一数值的计算仍存在较大争议,无论是利用样点测定并外推计算或模型估算都存在较大的误差。Tans 等研究认为海洋对未知碳汇的贡献十分有限,但许多资料表明碳库正在由陆地生物圈向海洋迁移,如 Free man 等^[40]观测到在过去 12a 中英美的斜坡水中的 DOC 增加了 65%,且这一速率与温度的升高呈正相关关系,加之随河流注入海洋的 DOC 的贡献以及海洋碳汇高达 40% 的估算误差,因此有观点认为有近 1/3 的“碳失汇”可能存在于海洋中或是与海洋有关。但准确揭示“碳失汇”还有待其存在机理研究的深入和定量化研究的开展。

6 各种形式碳的分析技术发展

准确、快速、方便地测定出海水及沉积物中各种碳的含量与存在形式,对于了解海洋对 CO_2 的吸收、转化和迁移过程,为海洋碳循环模式及机理研究提供基础数据并对其验证和修正都具有十分重要的意义。

目前,应用于海水中 CO_2 研究的常用方法有气相色谱法,红外吸收法,库仑滴定法等多种。红外分光光度法的精确度高、稳定性好,振动干扰的克服和自动分析的发展使得该法可以达到与库仑滴定相比的结果;库仑滴定法灵敏度高,取样少,易于自动分析和在线分析,既能测定常量物质也能测量微量物质,应用很广。它们是海水 CO_2 分析的主要发展方向。

在 DOC 的测定方面,Abdullah 等^[41]针对 UV 方法曝光时间长、分析率低、DOM 不完全氧化的缺点,使用一

种不溶、无毒和便宜的 TiO_2 半导体催化剂,在短的曝光时间达到了最大的氧化效果,提高了半导体催化光解的氧化率和分析效率。Raimbault^[42]对传统 WCO 法进行了微小的完善,在低碱度条件下用过硫酸钾将 DOC 氧化为无机产物,然后使用 3 通道的 Technicon 自动分析系统通过比色法自动测定溶解在样品中的无机物浓度,显示了较好的准确度和精确度,能同时测定 DOC, DON 和 DOP,很适合常规分析和船载工作。Fry 等^[43]采用一种高温硫酸盐分解的新颖燃烧技术($2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{SO}_2$)在 580°C 的温度条件下氧化在对流炉中干化的样品,取得了较好的氧化效果和准确度。Salgado 等^[44]则将氮专用 Antek 705D 化学荧光检测器和 CO_2 用 LiCor Li6252 固态红外气体检测器(IRGA)与岛津 TOC-5000 有机碳分析仪联用实现了同时准确、快速和精密地测量海水中的 DOC 和总溶解氮(TDN),精密密度为 $\pm 1\mu\text{molC/L}$ 和 $\pm 0.3\mu\text{molN/L}$ 。

POC 浓度的测定最初方式是通过瓶装水样过滤或用泵现场过滤后,对滤膜进行分析,但膜对 DOC 的吸收会造成一定的误差。目前有学者已采用高温燃烧法测定总有机碳与溶解有机碳的含量,通过它们的差值求得水样中 POC 的量,该法提高数据的准确性。

海洋沉积物中总碳含量可以通过 CHN 元素分析仪直接测得,但有机碳的测定却相对困难。Joanne 等^[45]在研究过程中使用 CHN 分析仪测定 TC 含量,漫反射红外傅立叶转换光谱(DRIFTS)测定无机碳含量,首次实现了海洋沉积物中有机碳的完全设备测量。在与用 CHN 分析仪结合酸抽提(ICP-AES 和 DOC 溶液分析仪)分析的比较中,没有发现较大的差别,且该法更便宜、快速和无破坏性。另外,李学刚等^[46]根据沉积物中无机碳在不同溶剂中的溶解能力差异,采用顺序浸提法实现了对不同结合态无机碳的测定,也获得了较好的精密密度。

7 研究展望

海洋碳循环研究作为全球碳循环的关键组成部分,其研究的成果将直接影响到全球碳循环的研究进程。近年来,全球气候变暖已引起了海平面升高、两极冰山融化、海洋气象灾害等一系列海洋环境问题,海洋碳循环也因此得到了重视与发展。目前,海洋碳循环研究在空间尺度上,实现了从微观向宏观的发展,从河口,海湾,近岸,重点海域到大洋及全球的研究形成了完整的系统;在时间尺度上,已从当今一直回溯到太古代、冰川期,以期实现对海洋系统从形成、发展、稳定到变化全过程的碳循环研究;在研究手段上,也实现了参数调查与模型处理的结合,但是海洋碳循环的研究仍然存在很多需要解决的问题,还需要更深入和系统的工作。未来海洋碳循环研究的重点包括:(1)对一些河口、近岸陆架海域在高初级生产力条件下的碳的垂直和水平输出通量研究,尤其是比较难确定和薄弱的水平转移机理与通量的研究,以及增加其转移提高陆架区碳汇的可能性研究;(2)对改善高盐低产海域(南大洋低汇区和两极等)的生物泵,提高其初级生产力和碳汇的持续研究;(3)加强大洋的海洋生物固碳机理与能力,碳的生物地球化学过程以及海洋沉积物在碳循环中作用的研究;(4)加强对未研究海域和研究结果分歧较大的海域的研究,积极探讨海洋对“未知汇”可能的贡献;(5)通过加强基础参数的测量采集及测量方法和技术的完善与革新,实现多种方法的测量与相互校准,准确确定海气交换系数与通量以及碳的垂直转移效率与通量的研究;(6)完善海洋碳循环的模拟研究,尤其是多维耦合模式的研究,提高模拟的真实性;另外,还要重视对特殊气候(厄尔尼诺发生期等)条件下碳循环变化的区域研究等。

References:

- [1] YAN G A, LIU Y D. Aquatic ecosystems: carbon cycle and as atmosphere CO_2 sink. *Acta Ecologica Sinica*, 2001, 21(5):827 ~ 833.
- [2] QING D H, *et al.* The global carbon cycle. Beijing: China Meteorological Press, 2003.
- [3] Zhang Z Q, Sun C Q. Advances of the global change studies in the past 10 years. *Chinese Science Bulletin*, 1999, 44(5):464 ~ 477.
- [4] Zhang Y H, Wang W Q, Chen L Q. Advances in studies of oceanic carbon dioxide. *Advance in Earth Science*, 2000, 5(5):559 ~ 564.
- [5] Siegenthaler U, Sarmiento J I. Atmospheric carbon dioxide and the ocean. *Nature*, 1993, 365: 119 ~ 125.
- [6] IPCC. Climate Change 2001: the Scientific Basis. Cambridge, Newyork: Cambridge University Press, 2001.
- [7] Sundquist E T. Budgets of global carbon dioxide. *Science*, 1993, 259: 934 ~ 940.
- [8] Xu Y F, Zhao L, Pu Y F, *et al.* Uncertainties in the estimate of the air-sea exchange flux of carbon dioxide. *Earth Science Frontiers*, 2004, 11(2):565 ~ 571.

- [9] Lee K, Millero F J, Byrne R H, *et al.* The recommended dissociation constants for carbonic acid in seawater. *Geophys Res Letters*, 2000, 27: 229 ~ 232.
- [10] Sarmiento J L. Oceanic uptake of CO₂: The major uncertainties. *Global Biogeochem Cycles*, 1991, 5: 309 ~ 314.
- [11] Qu J S, Sun C Q, Zhang Z Q, *et al.* Trends and advances of the global change studies on carbon cycle. *Advance in Earth Sciences*, 2003, 18(6):980 ~ 987.
- [12] Murata A, Takizawa T. Summertime CO₂ sinks in shelf and slope waters of the western Arctic Ocean. *Continental Shelf Research*, 2003, 23: 753 ~ 776.
- [13] Brostrom G. The role of the annual cycles for the air-sea exchange of CO₂. *Marine Chemistry*, 2000, 72: 151 ~ 169.
- [14] Thomas H. Response to Comment on "Enhanced Open Ocean Storage of CO₂ from Shelf Sea Pumping". *Science*, 2004, 306: 1477d.
- [15] Cai W J, Dai M H. Comment on "Enhanced Open Ocean Storage of CO₂ from Shelf Sea Pumping". *Science*, 2004, 306: 1477c.
- [16] Handson R B, Ducklow H W, Field J G, *et al.* *The Changing Ocean Carbon Cycle: A midterm of the JGOFS*. London: Cambridge University Press, 2000.
- [17] Sharp J H, Benner R, Bennett L, *et al.* Analyses of dissolved organic carbon in seawater: the JGOFS EqPac methods comparison. *Marine Chemistry*, 1995, 48: 91 ~ 108.
- [18] Thomas C, Cauwet G, Minster J F. Dissolved organic carbon in the equatorial Atlantic Ocean. *Marine Chemistry*, 1995, 48: 155 ~ 169.
- [19] Wiebinga C J, de Baar H J W. Determination of the distribution of dissolved organic carbon in the Indian sector of the Southern Ocean. *Marine Chemistry*, 1998, 61: 185 ~ 201.
- [20] Ogawa H, Fukuda R, Koike I. Vertical distributions of dissolved organic carbon and nitrogen in the Southern Ocean. *Deep-Sea Research I*, 1999, 46: 1809 ~ 1826.
- [21] Sardessai S, de Sousa S N. Dissolved organic carbon in the INDEX area of the Central Indian Basin. *Deep-Sea Research II*, 2001, 48: 3353 ~ 3361.
- [22] Hung J J, Lin P L, Liu K K. Dissolved and particulate organic carbon in the southern East China Sea. *Continental Shelf Research*, 2000, 20: 545 ~ 569.
- [23] Jin X, Shi G Y. The role of biological pump in ocean carbon cycle. *Chinese Journal of Atmosphere Sciences*, 2001, 25(5):683 ~ 688.
- [24] Xu Y F, Wang M X. The role of marine biological processes in the oceanic uptake of atmospheric carbon dioxide. *Acta Meteorological Sinica*, 1998, 56(4):436 ~ 446.
- [25] Treguer P. Silica and the cycle of carbon in the ocean. *C. R. Geoscience*, 2003, 334: 3 ~ 11.
- [26] Ogrinc N, Faganeli J, Pezdic J. Determination of organic carbon remineralization in near-shore marine sediments(Gulf of Trieste, Northern Adriatic)using stable carbon isotopes. *Organic Geochemistry*, 2003, 34: 681 ~ 692.
- [27] Accornero A, Picon P, de Boeve F. *et al.* Organic carbon budget at the sediment-water interface on the Gulf of Lions continental margin. *Continental Shelf Research*, 2003, 23: 79 ~ 92.
- [28] Otto S, Balzer W. Release of dissolved organic carbon (DOC) from sediments of the N. W. European Continental Margin (Goban Spur) and its significance for benthic carbon cycling. *Progress in Oceanography*, 1998, 42: 127 ~ 144.
- [29] Meybeck M. Riverine transport of atmospheric carbon: Sources, global typology and budget. *Water Air and Soil Pollut*, 1993, 70: 443 ~ 462.
- [30] Hedges J I, Keil R G, Benner R. What happens to terrestrial organic matter in the ocean. *Org. Geochem.*, 1997, 27(5/6): 195 ~ 212.
- [31] Schafer J, Blanc G, Lapaquellerie Y, *et al.* Ten-year observation of the Gironde tributary fluvial system: fluxes of suspended matter, particulate organic carbon and cadmium. *Marine Chemistry*, 2002, 79: 229 ~ 242.
- [32] Louanchi F, Metz N, Poisson A. Modelling the monthly sea surface f_{CO₂} fields in the Indian Ocean. *Marine Chemistry*, 1996, 55: 265-279.
- [33] Metz N, Louanchi F, Poisson A. Seasonal and interannual variations of sea surface carbon dioxide in the subtropical Indian Ocean. *Marine Chemistry*, 1998, 60: 131 ~ 146.
- [34] Kantha L H. A general ecosystem model for applications to primary productivity and carbon cycle studies in the global oceans. *Ocean Modelling*, 2004, 6(3,4): 285,334.
- [35] Sasai Y, Ikeda M. A model study for the carbon cycle in the upper layer of the North Pacific. *Marine Chemistry*, 2003, 81: 71 ~ 88.
- [36] Pu Y F, Wang M X. An Ocean Carbon Cycle Model Part I: Establishing of Carbon Model Including an Oceanic Dynamic General Circulation Field, Chemical, Physical and Biological Processes Occurred in the Ocean. *Climatic and Environmental Research*, 2000, 5(2):129 ~ 140.
- [37] Pu Y F, Wang M X. An Ocean Carbon Cycle Model Part II. Simulation Analysis on the Indian Ocean. *Climatic and Environmental Research*, 2001, 6(1):67 ~ 76.
- [38] Xing R N. A Three-Dimensional World Ocean Carbon Cycle Model with Ocean Biota. *Chinese Journal of Atmospheric Sciences*, 2000, 24(3):334 ~ 340.
- [39] Houghton J T, Meira F L G, Callander B A, *et al.* *Climate Change 1995: The IPCC Scientific Assessment*. New York: Cambridge University, 1996.
- [40] Free man C, Evans C D, Monteith D T, *et al.* Export of organic carbon from peat soils. *Nature*, 2001, 412: 785 ~ 787.
- [41] Abdullah M I, Eek E. Automatic photocatalytic method for the determination of dissolved organic carbon in natural waters. *Wat. Res.*, 1995, 30(8): 1813-1822.

- [42] Raimbault P, Pouvesle W, Diaz F, *et al.* Wet-oxidation and automated colorimetry for simultaneous determination of organic carbon, nitrogen and phosphorus dissolved in seawater. *Marine Chemistry*, 1999, 66: 161 ~ 169.
- [43] Fry B, Peltzer E T, Hopkinson Jr C S, *et al.* Analysis of marine DOC using a dry combustion method. *Marine Chemistry*, 1996, 54: 191 ~ 201.
- [44] Alvarez-Salgado X A, Miller A E J. Simultaneous determination of dissolved organic carbon and total dissolved nitrogen in seawater by high temperature catalytic oxidation: conditions for precise shipboard measurements. *Marine Chemistry*, 1998, 62: 325 ~ 333.
- [45] Joanne Wai Ting Tung, Tanner P A. Instrumental determination of organic carbon in marine sediments. *Marine Chemistry*, 2003, 80: 161 ~ 170.
- [46] Li X G, Li N, Song J M. Determination for the different combined form inorganic carbon in marine sediments. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2004, 32(4): 425 ~ 429.

参考文献:

- [1] 严国安, 刘永定. 水生生态系统的碳循环及大气 CO₂ 的汇. *生态学报*, 2001, 21(5): 827 ~ 833.
- [2] 秦大河. 全球碳循环. 北京: 气象出版社, 2003.
- [3] 张志强, 孙成权. 全球变化研究十年新进展. *科学通报*, 1999, 44(5): 464 ~ 477.
- [4] 张远辉, 王伟强, 陈立强. 海洋二氧化碳的研究进展. *地球科学进展*, 2000, 15(5): 559 ~ 564.
- [8] 徐永福, 赵亮, 浦一芬, 等. 二氧化碳海气交换通量的不确定性. *地学前缘*, 2004, 11(2): 565-571.
- [11] 曲建升, 孙成权, 张志强, 等. 全球变化科学中的碳循环研究进展与趋向. *地球科学进展*, 2003, 18(6): 980 ~ 987.
- [23] 金心, 石广玉. 生物泵在海洋碳循环中的作用. *大气科学*, 2001, 25(5): 683 ~ 688.
- [24] 徐永福, 王明星. 海洋生物过程在海洋吸收大气二氧化碳中的作用. *气象学报*, 1998, 56(4): 436 ~ 446.
- [36] 浦一芬, 王明星. 海洋碳循环模式 I. 一个包括海洋动力学环流、化学过程和生物过程的二维碳循环模式. *气候与环境研究*, 2000, 5(2): 129 ~ 140.
- [37] 浦一芬, 王明星. 海洋碳循环模式 II. 对印度洋的模拟结果分析. *气候与环境研究*, 2001, 6(1): 67 ~ 76.
- [38] 邢如楠. 带生物泵三维全球海洋碳循环模式. *大气科学*, 2000, 24(3): 334 ~ 340.
- [46] 李学刚, 李宁, 宋金明. 海洋沉积物中不同结合态无机碳的测定. *分析化学研究报告*, 2004, 4: 425 ~ 429.