



晚第四纪热带西太平洋海气CO₂交换影响因素

郭景腾, 熊志方, 李铁刚

Influencing factors of air-sea CO₂ exchange in the Western Tropical Pacific during the late Quaternary

GUO Jingteng, XIONG Zhifang, and LI Tiegang

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2023071601>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

亚北极鄂霍次克海晚第四纪冰海沉积作用与水团变化历史

Changing histories of glaciomarine deposition and water masses in the subarctic Okhotsk Sea of Late Quaternary

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(3): 124

珠江口内伶仃洋晚第四纪黏土矿物组成特征及对源区气候变化的指示

Late Quaternary clay minerals in the inner Lingdingyang of the Pearl River Estuary, southern China: Implications for paleoclimate changes at the provenance

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 202

西北冰洋楚科奇海台晚第四纪以来陆源沉积物搬运机制及其古环境意义

Transportation mechanism of terrigenous sediment and its paleoenvironmental implications on the Chukchi Plateau, western Arctic Ocean during the late Quaternary

海洋地质与第四纪地质. 2018, 38(2): 52

南黄海中部隆起晚新近纪—第四纪沉积序列的地层划分与沉积演化

Stratigraphic classification and sedimentary evolution of the late Neogene to Quaternary sequence on the Central Uplift of the South Yellow Sea

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 25

海南岛西南海域晚第四纪古水深反演

THE INVERSION OF LATE QUATERNARY PALEO-WATER DEPTH IN SOUTHWESTERN OFFSHORE HAINAN ISLAND

海洋地质与第四纪地质. 2017, 37(6): 128

南海南部上层水体浮游有孔虫的组成与分布特征

Assemblage and distribution of planktonic foraminifera in the upper water layer of southern South China Sea

海洋地质与第四纪地质. 2019, 39(1): 124



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

郭景腾, 熊志方, 李铁刚. 晚第四纪热带西太平洋海气 CO₂ 交换影响因素 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2023, 43(4): 48-55.

GUO Jingteng, XIONG Zhifang, LI Tiegang. Influencing factors of air-sea CO₂ exchange in the Western Tropical Pacific during the late Quaternary[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2023, 43(4): 48-55.

晚第四纪热带西太平洋海气 CO₂ 交换影响因素

郭景腾¹, 熊志方^{1,2}, 李铁刚^{1,2}

1. 自然资源部第一海洋研究所海洋地质与成矿作用重点实验室, 青岛 266061

2. 崂山实验室海洋地质过程与环境功能实验室, 青岛 266237

摘要: 探究海气 CO₂ 交换有助于解析全球碳循环和全球气候变化。由于海水和大气的直接接触, 研究表层海水碳酸盐系统变化成为探究海气碳交换的关键。基于已有热带西太平洋表层海水碳酸盐系统研究成果, 本文总结了有孔虫壳体 B/Ca 和 δ¹¹B 指标重建碳酸盐系统参数的原理、方法及优缺点。然后, 从厄尔尼诺-南方涛动 (El Niño-Southern Oscillation, ENSO)、东亚季风以及大气桥梁和海洋隧道三方面综述了晚第四纪热带西太平洋海气 CO₂ 交换影响因素的研究现状。结果显示, 类 ENSO 通过横向平流和垂向变化分别影响热带西太平洋东端和西端的海气碳交换。东亚夏季风对热带西太平洋海气碳交换具有较强的调控作用, 而东亚冬季风的调控作用较弱或不明显。冰消期南大洋深部流通状况增强, 可通过大气桥梁 (大气 CO₂) 和海洋隧道 (南极中层水) 影响热带西太平洋海气碳交换。然而, 为了更准确清晰地了解全球碳循环变化, 还需针对指标记录的可靠性、覆盖范围以及海气碳交换在更长时间尺度的变化机理等方面开展更多研究。

关键词: 浮游有孔虫; B/Ca; δ¹¹B; 厄尔尼诺-南方涛动; 东亚季风; 南大洋; 碳循环

中图分类号: P736

文献标识码: A

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2023071601

Influencing factors of air-sea CO₂ exchange in the Western Tropical Pacific during the late Quaternary

GUO Jingteng¹, XIONG Zhifang^{1,2}, LI Tiegang^{1,2}

1. Key Laboratory of Marine Geology and Metallogeny, First Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Qingdao 266061, China

2. Laboratory for Marine Geology, Laoshan Laboratory, Qingdao 266237, China

Abstract: Exploring air-sea CO₂ exchange helps to analyze the global carbon cycle and global climate change. Due to the direct contact between seawater and atmosphere, characterizing the changes in the carbonate system of surface water is the key to explore the air-sea CO₂ exchange. Available studies of the sea surface carbonate system in the Western Tropical Pacific (WTP) was reappraised, the principles, methods, advantages and disadvantages of reconstructing carbonate system parameters with foraminiferal B/Ca and δ¹¹B were summarized. Secondly, the research status of influencing factors of air-sea CO₂ exchange in the WTP during the late Quaternary was reviewed from three aspects: El Niño-Southern Oscillation (ENSO), East Asian monsoons, and atmospheric bridge and ocean tunnel. Results show that the ENSO-like processes can affect the air-sea CO₂ exchange in the eastern and western parts of the WTP via lateral advection and vertical change, respectively. The East Asian summer monsoon regulates the air-sea CO₂ exchange in WTP strongly and effectively, while the East Asian winter monsoon, weakly and insignificantly. During the deglaciation period, the increased ventilation of deep water in the Southern Ocean affects the air-sea CO₂ exchange in the WTP through the atmospheric bridge (atmospheric CO₂) and ocean tunnel (Antarctic Intermediate Water). In the future, more researches are required into the reliability and coverage of proxy records, and the mechanisms of air-sea CO₂ exchange over longer time scales, to understand changes in the global carbon cycle more accurately and clearly.

Key words: planktonic foraminifera; B/Ca; δ¹¹B; ENSO; East Asian monsoon; Southern Ocean; carbon cycle

南极冰芯中大气二氧化碳 (CO₂) 浓度的周期性变化及其与大气温度和冰期旋回的显著一致性^[1-3],

表明大气 CO₂ 在影响乃至调控气候变化中具有重要作用, 基于此, 有关全球碳循环的研究得到了越

资助项目: 国家自然科学基金项目“晚中新世以来印度洋-太平洋暖池水体交换过程及其气候效应”(41830539), “南极罗斯海硅藻沉积变化机理及其与中更新世气候转型 (MPT) 的潜在关联”(42006075); 泰山学者工程项目 (ts20190963)

作者简介: 郭景腾 (1989—), 男, 博士, 主要从事古海洋与古环境研究, E-mail: guojingteng@fio.org.cn

通讯作者: 李铁刚 (1965—), 男, 研究员, 主要从事海洋地质与环境研究, E-mail: tgli@fio.org.cn

收稿日期: 2023-07-16; **改回日期:** 2023-08-19. 周立君编辑

来越多的关注^[4-6]。众所周知, 海洋碳储库的规模是陆地生物圈和土壤的 20 倍左右, 是大气圈的近 60 倍, 并且海洋与大气的碳交换非常迅速, 这些特性使得海洋在控制大气 CO₂ 浓度变化方面扮演关键角色^[7-8]。海洋碳酸盐系统, 由海水 pH、[CO₃²⁻]、[HCO₃⁻]、[CO₂]、溶解无机碳(Dissolved Inorganic Carbon, DIC)和总碱度(Total Alkalinity, ALK)等六个相互影响的参数组成, 可将海洋、大气和沉积物中的碳循环过程链接起来, 并可通过生物、化学和物理过程实现无机碳和有机碳之间的相互转化^[9]。因此, 刻画海洋碳酸盐系统变化对于揭示和理解全球碳循环和全球气候变化具有重要意义。

为了重建海洋碳酸盐系统的演变, 诸如孔虫壳体硼同位素($\delta^{11}\text{B}$)^[10-12]、B/Ca^[13-16]以及壳体重量^[17-19]等替代性指标应运而生。其中, 浮游有孔虫壳体 $\delta^{11}\text{B}$ ^[10-12] 和 B/Ca^[13-15] 指标主要用于重建上层水体 pH 和 CO₂ 分压($p\text{CO}_{2-\text{sw}}$), 而底栖有孔虫壳体 B/Ca^[16, 20] 和浮游有孔虫壳体重量^[18-19] 多用于重建深部水体 [CO₃²⁻]。虽然有研究显示浮游有孔虫壳体 B/Ca 指标重建结果的可靠性可能受到生命效应和海水物理化学性质等因素的制约^[21-23], 但也有研究结果支持其作为海水 pH 代用指标的可用性^[14-15, 24], 并可进一步用其重建 $p\text{CO}_{2-\text{sw}}$ 。鉴于表层海水与大气直接接触, 表层海水的碳酸盐化学与大气 CO₂ 的浓度变化密切相关。因此, 利用浮游有孔虫壳体 $\delta^{11}\text{B}$ 和 B/Ca 指标重建表层海水 pH 和 $p\text{CO}_{2-\text{sw}}$ 可能是估算 CO₂ 在海洋与大气之间分配机制和效应的有效方法。

基于亚极地北太平洋沉积物岩芯中浮游有孔虫壳体 $\delta^{11}\text{B}$ 重建的表层海水 $p\text{CO}_{2-\text{sw}}$ 与大气 CO₂ 分压($p\text{CO}_{2-\text{atm}}$)对比发现, Bølling-Allerød 暖期北太平洋向大气释放 CO₂ 及生产力增强可能是由风驱上升流使得富含 CO₂ 和营养物质的深层水上涌引起的^[25]。结合浮游有孔虫壳体的 $\delta^{11}\text{B}$ 和 B/Ca 指标, Foster^[26] 推断上升流同样对加勒比海的碳释放起到了重要作用。冰消期南大洋通风增强, 可将储存在南大洋深部的碳通过海洋隧道传输到低纬, 并影响包括热带西太平洋在内的低纬太平洋的海气 CO₂ 交换^[15, 27-29]。关于热带西太平洋海气碳交换的机理研究, 除南大洋的影响外, 还有学者利用 $\delta^{11}\text{B}$ 和 B/Ca 指标探究了厄尔尼诺-南方涛动(El Niño-Southern Oscillation, ENSO)和东亚季风等热带过程对该区域海气 CO₂ 交换的影响^[10, 15, 30], 为更好地理解该区域海气碳交换提供了研究资料。

热带西太平洋现代海气 CO₂ 净通量显示该区域呈现海气碳交换近平衡状态^[31], 这似乎意味着该

区域表层海水对大气 CO₂ 的影响很小。然而, 如前文所述, 诸如 ENSO 和东亚季风等热带过程和诸如南极中层水等热带外水团可能会影响该区域的海气碳交换, 致使热带西太平洋的海气 CO₂ 交换呈现不平衡状态^[10, 15, 27, 32-33]。总之, 关于该区域的海气碳交换机制仍不清楚。指标记录的可用性存疑以及影响因素的多样性和复杂相互作用是主要的限制因素。本文首先归纳了浮游有孔虫壳体 B/Ca 和 $\delta^{11}\text{B}$ 指标重建表层海水 pH 和 $p\text{CO}_{2-\text{sw}}$ 的原理或方法以及指标重建表层海水碳酸盐系统的优缺点。在此基础上, 以热带西太平洋为目标海域, 从 ENSO、东亚季风以及大气桥梁和海洋隧道三方面对晚第四纪热带西太平洋海气碳交换的研究现状加以总结, 并对研究过程中存在的问题加以讨论和展望, 以便未来更好地揭示全球碳循环和预测气候变化。

1 指标原理或方法

1.1 B/Ca

海水中溶解的 B 主要以硼酸分子(B(OH)₃)和硼酸根离子(B(OH)₄⁻)两种形式存在, 其相对丰度受 pH 控制(图 1a)。由于海洋碳酸盐的 $\delta^{11}\text{B}$ 组成与海水 B(OH)₄⁻ 的 $\delta^{11}\text{B}$ 组成一致, 由此推断, 溶解的 B 主要以 B(OH)₄⁻ 形态进入到包括有孔虫在内的钙质壳体中^[34-36]:

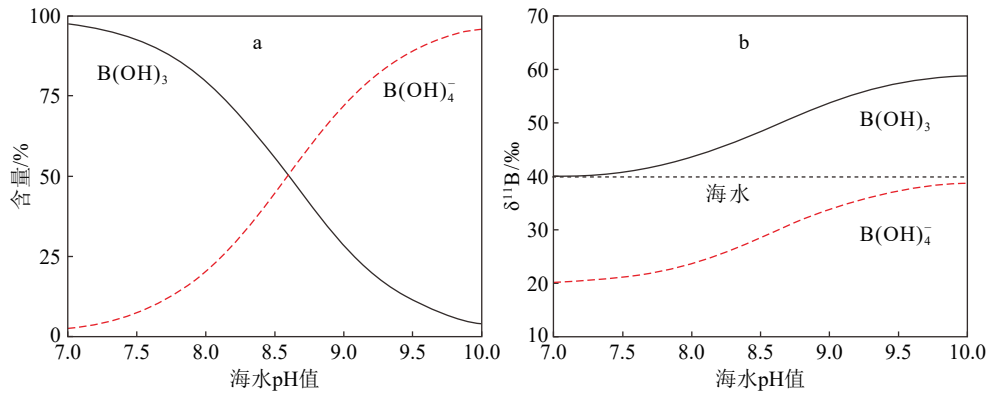


因此, 溶解的 B 进入到钙质壳体的分配系数(K_D)可定义为^[13]:

$$K_D = \frac{[\text{HBO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}]_{\text{CaCO}_3}}{[\text{B(OH)}_4^- / \text{HCO}_3^-]_{\text{sw}}} = \frac{[\text{B/Ca}]_{\text{CaCO}_3}}{[\text{B(OH)}_4^- / \text{HCO}_3^-]_{\text{sw}}} \quad (2)$$

通过公式(2)可知, 钙质壳体 B/Ca 受海水中 [B(OH)₄⁻/HCO₃⁻] 和分配系数 K_D 的影响, 而现代大洋中, 海水中 [B(OH)₄⁻/HCO₃⁻] 与 pH 呈正比。因此, 如果能够确定分配系数 K_D 的值^[13-14, 37], 结合测定的浮游有孔虫壳体 B/Ca 记录, 即可计算出海水 [B(OH)₄⁻/HCO₃⁻], 进而获得海水 pH 和 $p\text{CO}_{2-\text{sw}}$ 。利用海水 [B(OH)₄⁻/HCO₃⁻] 重建海水 pH 和 $p\text{CO}_{2-\text{sw}}$ 前, 还需通过浮游有孔虫壳体氧同位素($\delta^{18}\text{O}$)和 Mg/Ca 比值计算海水温度、盐度和 ALK, 用以辅助计算。海水 pH 和 $p\text{CO}_{2-\text{sw}}$ 的重建方法主要有算法^[37]和迭代法^[13]两种。

算法^[37]: 首先利用“实际碱度”近似替代海水 ALK^[9]:

图1 溶解的B随海水pH的演化趋势^[13]a: B(OH)₃和B(OH)₄⁻浓度比例随海水pH变化, b: B(OH)₃和B(OH)₄⁻的δ¹¹B随pH变化。Fig.1 The evolution trend of dissolved B with seawater pH^[13]a: variation in the proportion of B(OH)₃ and B(OH)₄⁻ with seawater pH, b: changes in the isotopic composition of B(OH)₃ and B(OH)₄⁻ with pH.

$$[\text{ALK}] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (3)$$

然后,将公式(4)-(7)带入至公式(3)中:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{HCO}_3^-] \times K_2 / [\text{H}^+] \quad (4)$$

$$[\text{B}(\text{OH})_4^-] = [\text{B}_{\text{tot}}] \times K_B / ([\text{H}^+] + K_B) \quad (5)$$

$$[\text{OH}^-] = K_W / [\text{H}^+] \quad (6)$$

$$[\text{HCO}_3^-] = K_B \times \text{B}_{\text{tot}} \times ([\text{H}^+] + K_B) \times ([\text{B}(\text{OH})_4^-] / [\text{HCO}_3^-]) \quad (7)$$

通过公式(3)–(7)的代数运算,即可获得关于[H⁺]的一元三次方程,对该方程求解即可获得海水pH值。最后,基于海水pH值和ALK以及温度、盐度和压力(水深),利用宏程序CO₂sys.xls即可计算出海水pCO_{2-sw}^[38]。其中,K₂来自于Lueker等^[39]修订的Mehrbach等^[40]的碳酸盐分离常数,K_B和K_W均取自Dickson和Goyet^[41],B_{tot}则来自Lee等^[42],pH使用总标度(total scale)。

迭代法^[13]:首先,使用假定的pH值,根据公式(5)计算B(OH)₄⁻;其次,给定ALK、温度、盐度和压力(深度)以及假定的pH值,通过宏程序CO₂sys.xls即可获得pCO_{2-sw}和HCO₃⁻^[38],结合第一步即可确定B(OH)₄⁻/HCO₃⁻;再次,根据公式(2)计算B/Ca比值,并与测定的B/Ca比值进行比较;最后,迭代上述计算步骤,直至B/Ca的计算值和测定值收敛,从而获得海水pH和pCO_{2-sw}的最近似估计值。

虽然浮游有孔虫壳体B/Ca比值响应于海水pH,并可利用上述计算方法重建海水pH和pCO_{2-sw}^[13,15,37],但该指标在重建过程中仍存在不确定性。具体来说,不同学者重建的分配系数K_D公式有差异^[13,26,37]。早期研究认为分配系数K_D受控于温度^[13],而冰期

旋回中海水温度与大气CO₂(因而与海水pH值)息息相关,从而增加了重建结果的不确定性。后期研究发现海水[CO₃²⁻]也可影响分配系数K_D的变化^[26]。此外,DIC^[21,23]、光强度^[43]、生长和钙化速率^[22]、盐度^[44]和[PO₄³⁻]^[44]等参数可能会影响有孔虫壳体对B的吸收。然而,培养试验显示壳体生长速率可能与B/Ca比值无关^[23]。基于以上因素,现阶段使用浮游有孔虫壳体B/Ca指标重建海水表层pH和pCO_{2-sw}过程中,需尽可能排除不利因素的影响,以便获得更可靠的重建数据。与同一研究区域内不同方法(如δ¹¹B指标)重建的结果对比可能是现阶段确定重建结果是否可靠的较好方法^[15]。未来仍需更多学者探究该指标的可用性和适用范围,从而使该指标得到更多的应用以及得出更好的重建结果。

1.2 δ¹¹B

B(OH)₃和B(OH)₄⁻的δ¹¹B组成同样受控于海水pH(图1b)。如前所述,海洋碳酸盐中的δ¹¹B与海水B(OH)₄⁻的δ¹¹B相关,则海水pH可通过以下公式计算^[9]:

$$\text{pH} = \text{p}K_B - \log \left(\frac{\delta^{11}\text{B} - \delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}}{\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}} - \alpha_B \times \delta^{11}\text{B} - (\alpha_B - 1) \times 1000} \right) \quad (8)$$

其中,pK_B为硼酸的解离常数^[45];δ¹¹B为海水B(OH)₄⁻的δ¹¹B,可通过钙质壳体的δ¹¹B计算;δ¹¹B_{sw}为现代海水的硼同位素组成;α_B为B(OH)₃和B(OH)₄⁻的B同位素交换平衡系数(推荐值:1.0272±0.0006)^[46]。与B/Ca指标流程一致,将δ¹¹B重建的海水pH与ALK以及温度、盐度和压力(水深)相结合,利用宏程序CO₂sys.xls即可计算出海水pCO_{2-sw}^[38]。虽然

$\delta^{11}\text{B}$ 重建海水 pH 值的方法较为成熟, 结果也被大家认可, 但 $\delta^{11}\text{B}$ 分析测试结果的精确度及结合 ALK 重建 $p\text{CO}_{2\text{-sw}}$ 过程的误差传递等, 均潜在影响着 $\delta^{11}\text{B}$ 重建海水 pH 和 $p\text{CO}_{2\text{-sw}}$ 的准确性和可靠性。此外, 该指标测试过程中耗样量大、耗时较长且花费较高, 也不利于该指标的更广泛应用。

2 晚第四纪热带西太平洋海气碳交换的影响因素

基于浮游有孔虫壳体 B/Ca 和 $\delta^{11}\text{B}$ 指标, 不同学者对热带西太平洋表层海水碳酸盐系统以及海洋与大气 $p\text{CO}_2$ 差值 ($\Delta p\text{CO}_{2(\text{sw-atm})}$) 演化进行了探究^[10, 15, 37]。结果显示, 晚第四纪热带西太平洋表层海水 pH 和 $p\text{CO}_{2\text{-sw}}$ 呈现明显的冰期间冰期变化^[15]。此外, 重建的 $\Delta p\text{CO}_{2(\text{sw-atm})}$ 演化记录在该时期呈现出不平衡状态^[10, 15]。鉴于 ENSO、东亚季风以及南大洋源头水团可能影响热带西太平洋海气碳交

换^[27, 32-33], 本文从这三方面对晚第四纪该区域海气碳交换影响因素加以总结。

2.1 ENSO 过程对海气 CO₂ 交换的影响

热带太平洋现代过程研究显示, 东风驱动的上升流将热带东太平洋低 pH 和高 $p\text{CO}_{2\text{-sw}}$ 的深层水带至表层, 使热带东太平洋相对热带中、西太平洋表层海水 pH 低 0.1~0.2、 $\Delta p\text{CO}_{2(\text{sw-atm})}$ 高 ($50\sim 100$) $\times 10^{-6}$ atm^[47-48](图 2a)。在此基础上, ENSO 过程可通过热带东太平洋表层海水的横向平流来控制热带西太平洋的碳酸盐化学, 进而调控热带西太平洋的海气 CO₂ 交换。具体来说, La Niña 条件下, 由于更强的东风, 热带东太平洋低 pH 和高 $p\text{CO}_{2\text{-sw}}$ 的表层海水向西输送增强, 导致热带中、西太平洋表层海水 pH 值降低、 $\Delta p\text{CO}_{2(\text{sw-atm})}$ 值升高^[49, 50], 使其更倾向于向大气释放 CO₂; 相反, El Niño 条件下, 热带东太平洋上升流减弱限制了该区域表层海水向西输送, 导致热带中、西太平洋表层海水 pH 值升高和

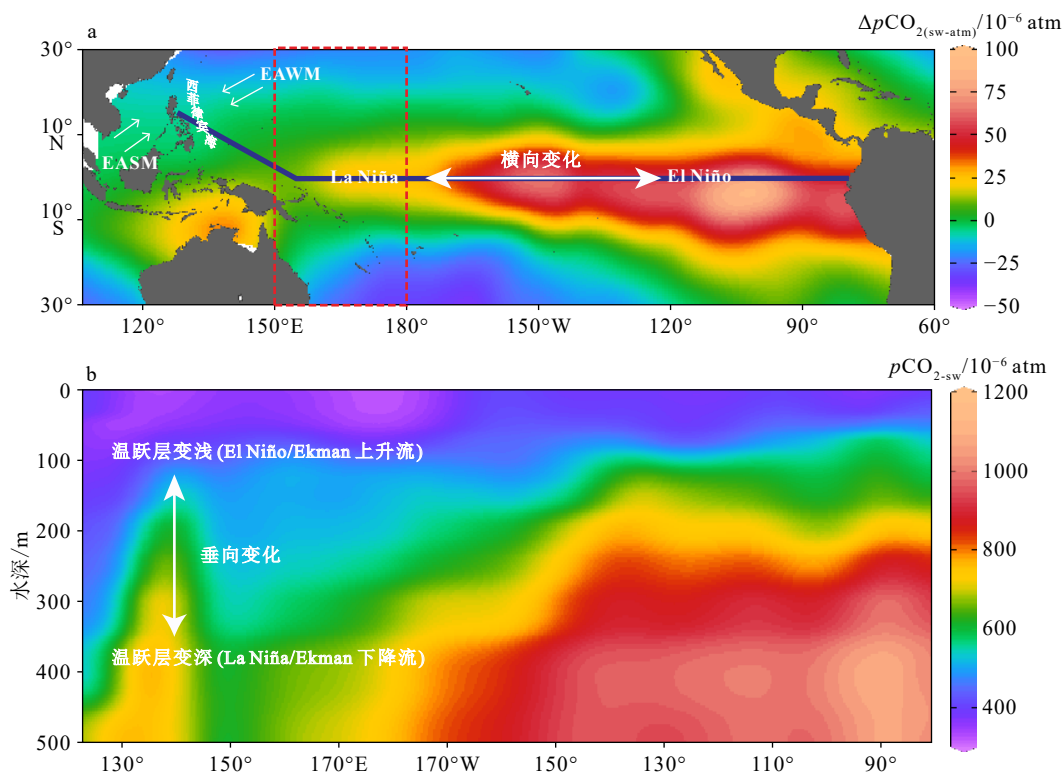


图 2 ENSO 过程和东亚季风对海气 CO₂ 交换的调控

图 a 中双线箭头和深蓝色实线分别指示季风风向和图 b 的剖面范围; 图 a 中 $\Delta p\text{CO}_{2(\text{sw-atm})}$ 数据来源于 Takahashi 等^[47], 图 b 中 $p\text{CO}_{2\text{-sw}}$ 数据基于 Global Data Analysis Project (GLODAP)^[51] 和 World Ocean Atlas 2009 (WOA 09) 计算; 底图由 Ocean Data View (ODV) 制图软件生成^[52]。

Fig. 2 The regulation of ENSO processes and East Asian monsoon on air-sea CO₂ exchange

The double-line arrow and dark blue solid line in (a) indicate the wind direction of the monsoon and the section position in (b), respectively. The data of $\Delta p\text{CO}_{2(\text{sw-atm})}$ are from Takahashi et al^[47]. The values for $p\text{CO}_{2\text{-sw}}$ in (b) were calculated using data from Global Data Analysis Project (GLODAP)^[51] and World Ocean Atlas 2009 (WOA 09). Maps are generated using Ocean Data View^[52].

$\Delta p\text{CO}_{2\text{-sw}}$ 值降低^[49,50],使其倾向于吸收大气 CO_2 (图 2a)。珊瑚 $\delta^{11}\text{B}$ 指标重建的热带中太平洋表层海水 pH 和 $p\text{CO}_{2\text{-sw}}$ 古记录表明,类 ENSO 过程的横向平流同样影响了该区域过去海气 CO_2 交换^[30];冰消期类 La Niña 条件下,研究区表层海水 pH 明显降低、 $p\text{CO}_{2\text{-sw}}$ 明显增高,并向大气释放 CO_2 ;类 El Niño 条件下则与之相反^[30]。

然而,ENSO 驱动的横向平流向西扩张过程中,仅能影响到热带西太平洋东端的表层海水碳酸盐系统(150°~180°E,图 2a 红框区域),包括西菲律宾海在内的热带西太平洋西部区域不受其影响^[10]。因此,现代大洋 ENSO 过程主要通过调控温跃层深度(Depth of Thermocline, DOT)变化来影响热带西太平洋西部区域的海气 CO_2 交换^[32,49,53](图 2b)。具体来说,El Niño 事件时,温跃层变浅,将富含 CO_2 和营养物质的次表层水带至表层,导致表层海水 $p\text{CO}_{2\text{-sw}}$ 、生产力和 $\Delta p\text{CO}_{2(\text{sw-atm})}$ 升高;相比之下,La Niña 事件时,温跃层变深,限制了 CO_2 和营养物质在温跃层和表层水之间的迁移,导致该区域表层海水的 $p\text{CO}_{2\text{-sw}}$ 、生产力和 $\Delta p\text{CO}_{2(\text{sw-atm})}$ 降低^[10,32,49](图 2b)。

晚第四纪,诸如西菲律宾海等热带西太平洋西部海域表层海水 pH 和 $p\text{CO}_{2\text{-sw}}$ 的古记录与类 ENSO 过程对比发现,不同时间尺度下,类 ENSO 过程对研究区海气 CO_2 交换的影响有差异^[10,15]。千年尺度下,浮游有孔虫壳体 $\delta^{11}\text{B}$ 重建的古记录显示, $\Delta p\text{CO}_{2(\text{sw-atm})}$ 快速变化与类 ENSO 有关, $\Delta p\text{CO}_{2(\text{sw-atm})}$ 的低值对应于海因里希事件 1、Allerød 以及新仙女木事件期间的类 La Niña 态; $\Delta p\text{CO}_{2(\text{sw-atm})}$ 的高值对应于 Bølling 和 Pre-Boreal 事件期间的类 El Niño 态^[10]。轨道尺度下,浮游有孔虫壳体 B/Ca 重建的古记录表明,岁差周期上的类 ENSO 过程变化与该区域海气碳交换联系尚不明确^[15]。以上结论差异,可能跟时间尺度和分辨率有关。更长时间尺度下类 ENSO 过程对海气碳交换的影响如何,我们不得而知。未来还需更多学者对该方面展开研究,以获得 ENSO 过程对海气碳交换更清晰的理解。

2.2 东亚季风对海气 CO_2 交换的调控

现代季节尺度上,东亚夏季风(East Asian Summer Monsoon, EASM)引发的上升流可将富含 DIC 和营养物质的深层水带至表层,促进沿岸海水生物生产力增强和 CO_2 释放^[33]。西北太平洋浮游有孔虫壳体 $\delta^{11}\text{B}$ 重建的古记录研究显示, Bølling-Allerød 暖期风驱上升流同样引发了研究区表层海水 pH 降低、 $p\text{CO}_{2\text{-sw}}$ 升高以及生产力增加,并使西北太平洋

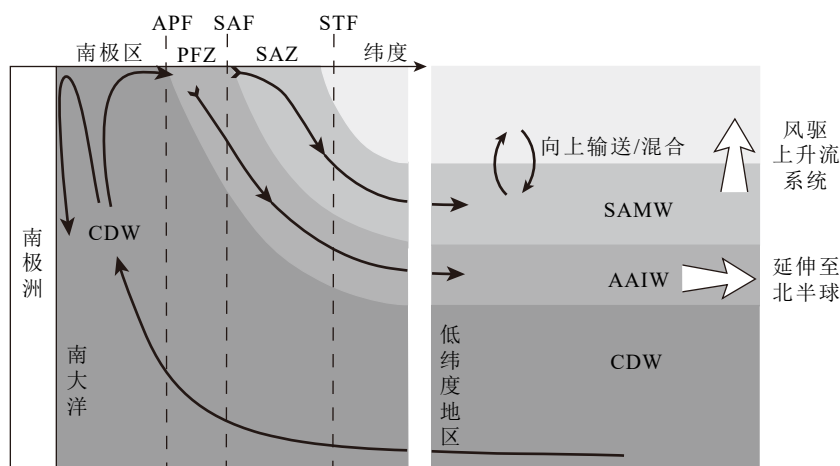
在该时期向大气释放 CO_2 ,对冰消期大气 CO_2 的升高起到了贡献作用^[25]。基于浮游有孔虫壳体 B/Ca 和 $\delta^{11}\text{B}$ 指标重建的古记录研究显示,热带西太平洋西菲律宾海海气碳交换受到东亚季风的影响较为明显^[10,15]。

现代 EASM 的风向在西菲律宾海可形成正风应力旋度^[54](图 2a),导致该区域出现 Ekman 上升流^[10,55](图 2b)。Ekman 上升流伴随着温跃层变浅,将富含 CO_2 和营养物质的次表层水带至表层,导致表层海水 $p\text{CO}_{2\text{-sw}}$ 和生物生产力升高^[31,55-56](图 2b)。表层海水 $p\text{CO}_{2\text{-sw}}$ 升高有助于海洋向大气释放 CO_2 ,而生物生产力增强则有助于海洋吸收大气的 CO_2 ,因此,物理脱气和生物固碳相互抵消后的综合效应,最终决定了海洋是大气的碳源或碳汇。在类 ENSO 过程对海气碳交换的调控作用中,物理过程造成的 CO_2 脱气效应强于生物过程的固碳作用,导致表层海水 $p\text{CO}_{2\text{-sw}}$ 与 $\Delta p\text{CO}_{2(\text{sw-atm})}$ 的变化一致。而与类 ENSO 过程对海气 CO_2 交换影响不同的是, EASM 对海气 CO_2 交换的影响在不同时间尺度下表现不同。具体来说,千年尺度下, EASM 诱发的生物固碳过程强于物理脱气作用,表现为海洋是大气的碳汇^[10];轨道尺度下, EASM 诱发的物理脱气作用强于生物固碳过程,表现为海洋是大气的碳源^[15]。虽然不同时间尺度下 EASM 产生的效应不同,但 EASM 的强度与研究区 $\Delta p\text{CO}_{2(\text{sw-atm})}$ 均表现为强相关,即 EASM 的强度变化对西菲律宾海海气 CO_2 交换具有较强的调控作用^[10,15]。

现代东亚冬季风(East Asian Winter Monsoon, EAWM)的风向在西菲律宾海可产生负风应力旋度^[54](图 2a),导致该区域呈现 Ekman 下降流^[10,55](图 2b)。Ekman 下降流伴随着温跃层变深,这限制了温跃层 CO_2 和营养物质向表层输送,导致表层海水 $p\text{CO}_{2\text{-sw}}$ 和生物生产力降低^[10]。然而,关于该区域 EAWM 对海气 CO_2 交换影响的古记录研究显示,千年尺度下, $\Delta p\text{CO}_{2(\text{sw-atm})}$ 的快速变化仅在较小程度上与 EAWM 有关;而在轨道尺度下, EAWM 在岁差周期上对海气 CO_2 交换几乎没有影响。总的来看, EASM 对西菲律宾海海气碳交换的调控作用较强,而 EAWM 的调控作用较弱或不明显,但这仅限于晚第四纪西菲律宾海的研究成果。更长时间尺度以及热带西太平洋其他海域,东亚季风对海气 CO_2 交换的调控如何? 还需要更多学者的探索和补充。

2.3 冰消期南大洋对海气 CO_2 交换的控制

南大洋晚第四纪的研究结果显示,冰消期风驱

图 3 流进和流出南大洋的水团^[27]

SAMW: 亚南极模态水, AAIW: 南极中层水, CDW: 绕极深层水, APF: 南极锋, SAF: 亚南极峰, STF: 亚热带锋, PFZ: 极锋区, SAZ: 亚南极区。

Fig.3 Water masses entering and leaving the Southern Ocean^[27]

SAMW: Subantarctic Mode Water; AAIW: Antarctic Intermediate Water; CDW: Circumpolar Deep Water; APF: Antarctic Polar Front; SAF: Subantarctic Front; STF: Subtropical Front; PFZ: Polar Front Zone; SAZ: Subantarctic Zone.

上升流增强, 绕极深层水(CDW)上涌增强, 将富含 DIC 和 $\delta^{13}\text{C}$ 低值信号的深层水带至表层, 不仅可通过海气碳交换向大气释放 CO₂ 促进冰消期大气 CO₂ 浓度的升高, 还可通过增强的亚南极模态水(SAMW)/南极中层水(AAIW)将南大洋上涌深层水的化学信号带至低纬^[27](图 3)。热带西太平洋上层水 $\delta^{13}\text{C}$ 演化研究证实, 冰消期南大洋深层水 $\delta^{13}\text{C}$ 低值信号可通过大气 CO₂ 和增强的 AAIW 传输至热带西太平洋^[29]。热带东太平洋古记录研究同样得出有孔虫壳体 $\delta^{13}\text{C}$ 低值信号受两者影响的结论^[28]。此外, 通过将热带西太平洋 $\delta^{13}\text{C}$ 记录和重建的 $\Delta p\text{CO}_2(\text{sw-atm})$ 记录与表征南大洋上升流强度的蛋白石记录对比发现, 冰消期南大洋深层水流通增强时, 富含 DIC 和 $\delta^{13}\text{C}$ 低值信号的 AAIW 可扩散至热带西太平洋的温跃层, 进而影响研究区上层水体碳酸盐系统和海气 CO₂ 交换(图 3)^[15]。由此推断, 冰消期南大洋可通过大气桥梁(大气 CO₂)和海洋隧道(AAIW)这两个路径来调控热带西太平洋海气 CO₂ 交换。然而, 如何判别冰消期南大洋通过这两条传播路径分别对低纬海气碳交换的贡献, 现阶段仍是一个难以解决的科学问题。

3 结论及展望

海洋碳酸盐系统作为海气碳循环的链接者, 刻画其变化有助于揭示和理解过去全球碳循环和全球气候变化。目前, 浮游有孔虫壳体 B/Ca 和 $\delta^{11}\text{B}$ 指标是表层海水 pH 和 $p\text{CO}_2\text{-sw}$ 重建的主要方法。

但是, 未来还需在指标的实验分析方法和重建原理上进行改进, 以便使指标的分析更加精确、指标的重建结果更加可靠、指标的使用更加广泛。

本文以热带西太平洋为目标海域, 总结了晚第四纪该区域海气 CO₂ 交换的影响因素。类 ENSO 过程除可通过热带东太平洋表层海水的横向平流来调控热带西太平洋东端的海气 CO₂ 交换外, 还可通过调控温跃层深度从垂向上影响热带西太平洋西端的海气 CO₂ 交换, 但不同时间尺度下, 类 ENSO 过程对该区域海气碳交换的影响不同。EASM 的强度变化在不同时间尺度下均与热带西太平洋的海气 CO₂ 交换具有较强的相关性。然而, EAWM 则表现为对该区域海气碳交换的调控作用影响较小或无影响。冰消期南大洋深部流通状况增强时, 可通过大气桥梁和海洋隧道这两个路径来调控热带西太平洋海气 CO₂ 交换。总体来看, 现有的研究成果多集中在晚第四纪, 更长时间尺度下不同因素对热带西太平洋海气碳交换的调控如何? 各个因素对调控所作的贡献有多少? 还需更多探索。

参考文献 (References)

- [1] Lüthi D, Le Floch M, Bereiter B, et al. High-resolution carbon dioxide concentration record 650, 000–800, 000 years before present[J]. *Nature*, 2008, 453(7193): 379–382.
- [2] Jouzel J, Masson-Delmotte V, Cattani O, et al. Orbital and millennial Antarctic climate variability over the past 800, 000 years[J]. *Science*, 2007, 317(5839): 793–796.
- [3] Bereiter B, Eggleston S, Schmitt J, et al. Revision of the EPICA Dome

- C CO₂ record from 800 to 600 kyr before present[J]. *Geophysical Research Letters*, 2015, 42(2): 542-549.
- [4] Yu J M, Oppo D W, Jin Z D, et al. Millennial and centennial CO₂ release from the Southern Ocean during the last deglaciation[J]. *Nature Geoscience*, 2022, 15(4): 293-299.
- [5] Yamamoto M, Clemens S C, Seki O, et al. Increased interglacial atmospheric CO₂ levels followed the mid-Pleistocene Transition[J]. *Nature Geoscience*, 2022, 15(4): 307-313.
- [6] Nehrass-Ahles C, Shin J, Schmitt J, et al. Abrupt CO₂ release to the atmosphere under glacial and early interglacial climate conditions[J]. *Science*, 2020, 369(6506): 1000-1005.
- [7] Sigman D M, Boyle E A. Glacial/interglacial variations in atmospheric carbon dioxide[J]. *Nature*, 2000, 407(6806): 859-869.
- [8] Siegenthaler U, Stocker T F, Monnin E, et al. Stable carbon cycle-climate relationship during the late pleistocene[J]. *Science*, 2005, 310(5752): 1313-1317.
- [9] Zeebe R E, Wolf-Gladrow D. CO₂ in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes[M]. Amsterdam: Elsevier, 2001.
- [10] Xiong Z F, Li T G, Hönisch B, et al. Monsoon- and ENSO-driven surface-water pCO₂ variation in the tropical West Pacific since the Last Glacial Maximum[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2022, 289: 107621.
- [11] Guillermic M, Misra S, Eagle R, et al. Seawater pH reconstruction using boron isotopes in multiple planktonic foraminifera species with different depth habitats and their potential to constrain pH and pCO₂ gradients[J]. *Biogeosciences*, 2020, 17(13): 3487-3510.
- [12] Hönisch B, Hemming N G. Surface ocean pH response to variations in pCO₂ through two full glacial cycles[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 236(1-2): 305-314.
- [13] Yu J M, Elderfield H, Hönisch B. B/Ca in planktonic foraminifera as a proxy for surface seawater pH[J]. *Paleoceanography*, 2007, 22(2): PA2202.
- [14] Guo J T, Li T G, Xiong Z F, et al. Revisiting the dependence of thermocline-dwelling foraminiferal B/Ca on temperature and [CO₃²⁻], and its application in reconstruction of the subsurface carbonate system in the tropical western Pacific since 24 ka[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2019, 38(9): 71-86.
- [15] Guo J T, Qiu X H, Algeo T J, et al. Precession-driven changes in air-sea CO₂ exchange by East Asian summer monsoon in the Western Tropical Pacific since MIS 6[J]. *Palaogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2022, 607: 111267.
- [16] Yu J, Menviel L, Jin Z D, et al. Last glacial atmospheric CO₂ decline due to widespread Pacific deep-water expansion[J]. *Nature Geoscience*, 2020, 13(9): 628-633.
- [17] Barker S, Elderfield H. Foraminiferal calcification response to glacial-interglacial changes in atmospheric CO₂[J]. *Science*, 2002, 297(5582): 833-836.
- [18] Qin B B, Li T G, Xiong Z F, et al. Influences of Atlantic Ocean thermohaline circulation and Antarctic ice-sheet expansion on Pliocene deep Pacific carbonate chemistry[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2022, 599: 117868.
- [19] Qin B B, Jia Q, Xiong Z F, et al. Sustained deep Pacific carbon storage after the mid-pleistocene transition linked to enhanced southern ocean stratification[J]. *Geophysical Research Letters*, 2022, 49(4): e2021GL097121.
- [20] Wan S, Jian Z M, Gong X, et al. Deep water [CO₃²⁻] and circulation in the south China sea over the last glacial cycle[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2020, 243: 106499.
- [21] Allen K A, Hönisch B. The planktic foraminiferal B/Ca proxy for seawater carbonate chemistry: a critical evaluation[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, 345-348: 203-211.
- [22] Salmon K H, Anand P, Sexton P F, et al. Calcification and growth processes in planktonic foraminifera complicate the use of B/Ca and U/Ca as carbonate chemistry proxies[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2016, 449: 372-381.
- [23] Haynes L L, Hönisch B, Dyez K A, et al. Calibration of the B/Ca proxy in the planktic foraminifer *Orbulina universa* to Paleocene seawater conditions[J]. *Paleoceanography*, 2017, 32(6): 580-599.
- [24] Dang H W, Wang T T, Qiao P J, et al. The B/Ca and Cd/Ca of a subsurface-dwelling foraminifera *Pulleniatina obliquiloculata* in the tropical Indo-Pacific Ocean: implications for the subsurface carbonate chemistry estimation[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2019, 38(3): 138-150.
- [25] Gray W R, Rae J W B, Wills R C J, et al. Deglacial upwelling, productivity and CO₂ outgassing in the North Pacific Ocean[J]. *Nature Geoscience*, 2018, 11(5): 340-344.
- [26] Foster G L. Seawater pH, pCO₂ and [CO₃²⁻] variations in the Caribbean Sea over the last 130 kyr: A boron isotope and B/Ca study of planktic foraminifera[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 271(1-4): 254-266.
- [27] Anderson R F, Ali S, Bradtmiller L I, et al. Wind-driven upwelling in the Southern Ocean and the deglacial rise in atmospheric CO₂[J]. *Science*, 2009, 323(5920): 1443-1448.
- [28] Spero H J, Lea D W. The cause of carbon isotope minimum events on glacial terminations[J]. *Science*, 2002, 296(5567): 522-525.
- [29] Chen S X, Li T G, Tang Z, et al. Response of the northwestern Pacific upper water δ¹³C to the last deglacial ventilation of the deep Southern Ocean[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2011, 56(24): 2628-2634.
- [30] Douville E, Paternò M, Cabioch G, et al. Abrupt sea surface pH change at the end of the Younger Dryas in the central sub-equatorial Pacific inferred from boron isotope abundance in corals (*Porites*)[J]. *Biogeosciences*, 2010, 7(8): 2445-2459.
- [31] Takahashi T, Sutherland S C, Wanninkhof R, et al. Climatological mean and decadal change in surface ocean pCO₂, and net sea-air CO₂ flux over the global oceans[J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2009, 56(8-9): 554-577.
- [32] Feely R A, Boutin J, Cosca C E, et al. Seasonal and interannual variability of CO₂ in the equatorial Pacific[J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2002, 49(13-14): 2443-2469.
- [33] Yuan X C, Yin K, Cai W J, et al. Influence of seasonal monsoons on net community production and CO₂ in subtropical Hong Kong coastal waters[J]. *Biogeosciences*, 2011, 8(2): 289-300.
- [34] Hemming N G, Hanson G N. Boron isotopic composition and concentration in modern marine carbonates[J]. *Geochimica et Cosmochimica*

- Acta*, 1992, 56(1): 537-543.
- [35] Rae J W B, Foster G L, Schmidt D N, et al. Boron isotopes and B/Ca in benthic foraminifera: proxies for the deep ocean carbonate system[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2011, 302(3-4): 403-413.
- [36] Branson O, Kaczmarek K, Redfern S A T, et al. The coordination and distribution of B in foraminiferal calcite[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2015, 416: 67-72.
- [37] Tripathi A K, Roberts C D, Eagle R A. Coupling of CO₂ and ice sheet stability over major climate transitions of the last 20 million years[J]. *Science*, 2009, 326(5958): 1394-1397.
- [38] Pelletier G, Lewis E, Wallace D. CO₂SYS. XLS: a calculator for the CO₂ system in seawater for Microsoft Excel/VBA[Z]. Washington State Department of Ecology/Brookhaven National Laboratory, Olympia, WA/Upton, NY, USA, 2007.
- [39] Lueker T J, Dickson A G, Keeling C D. Ocean pCO₂ calculated from dissolved inorganic carbon, alkalinity, and equations for K₁ and K₂: validation based on laboratory measurements of CO₂ in gas and seawater at equilibrium[J]. *Marine Chemistry*, 2000, 70(1-3): 105-119.
- [40] Mehrbach C, Culbertson C H, Hawley J E, et al. Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure[J]. *Limnology and Oceanography*, 1973, 18(6): 897-907.
- [41] Dickson A G, Goyet C. Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water. Version 2[R]. Oak Ridge: Oak Ridge National Lab., 1994.
- [42] Lee K, Kim T W, Byrne R H, et al. The universal ratio of boron to chlorinity for the North Pacific and North Atlantic oceans[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(6): 1801-1811.
- [43] Babila T L, Rosenthal Y, Conte M H. Evaluation of the biogeochemical controls on B/Ca of *Globigerinoides ruber* white from the Oceanic Flux Program, Bermuda[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 404: 67-76.
- [44] Henehan M J, Foster G L, Rae J W B, et al. Evaluating the utility of B/Ca ratios in planktic foraminifera as a proxy for the carbonate system: a case study of *Globigerinoides ruber*[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2015, 16(4): 1052-1069.
- [45] Dickson A G. Thermodynamics of the dissociation of boric acid in synthetic seawater from 273.15 to 318.15 K[J]. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 1990, 37(5): 755-766.
- [46] Klochko K, Kaufman A J, Yao W S, et al. Experimental measurement of boron isotope fractionation in seawater[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 248(1-2): 276-285.
- [47] Takahashi T, Sutherland S C, Kozyr A. Global ocean surface water partial pressure of CO₂ database (LDEO Database Version 2019): measurements performed during 1957-2019 (NCEI Accession 0160492)[Z]. NOAA National Centers for Environmental Information, 2019.
- [48] Pelejero C, Calvo E, McCulloch M T, et al. Preindustrial to modern interdecadal variability in coral reef pH[J]. *Science*, 2005, 309(5744): 2204-2207.
- [49] Inoue H Y, Sugimura Y. Variations and distributions of CO₂ in and over the equatorial Pacific during the period from the 1986/88 El Niño event to the 1988/89 La Niña event[J]. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 1992, 44(1): 1-22.
- [50] Ishii M, Feely R A, Rodgers K B, et al. Air-sea CO₂ flux in the Pacific Ocean for the period 1990-2009[J]. *Biogeosciences*, 2014, 11(3): 709-734.
- [51] Key R M, Kozyr A, Sabine C L, et al. A global ocean carbon climatology: results from Global Data Analysis Project (GLODAP)[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2004, 18(4): GB4031.
- [52] Schlitzer R. Ocean Data View, v.5.5.1-64 bit (Windows)[EB/OL]. 2021.<https://odv.awi.de>.
- [53] Chiodi A M, Harrison D E. Global seasonal precipitation anomalies robustly associated with El Niño and La Niña Events—an OLR perspective[J]. *Journal of Climate*, 2015, 28(15): 6133-6159.
- [54] Xiong Z F, Li T G, Chang F M, et al. Rapid precipitation changes in the tropical West Pacific linked to North Atlantic climate forcing during the last deglaciation[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2018, 197: 288-306.
- [55] Tozuka T, Kagimoto T, Masumoto Y, et al. Simulated multiscale variations in the western tropical Pacific: the Mindanao dome revisited[J]. *Journal of Physical Oceanography*, 2002, 32(5): 1338-1359.
- [56] Raven J, Caldeira K, Elderfield H, et al. Ocean Acidification Due to Increasing Atmospheric Carbon Dioxide[M]. London, UK: The Royal Society, 2005.