

红海的碳化学研究

吴朝荣 陈镇东

(中山大学海洋地质研究所, 台湾高雄)

摘 要

目的是对红海的碳酸盐及其相关的化学做一初步的研究. 滴定碱度、总二氧化碳量及表观氧消耗量等的垂直剖面图皆和红海深水的流动型式相符合, 而由滴定碱度的垂直剖面图可看出红海的碳酸钙似乎有沉淀现象. 计算红海方解石和霏石饱和度的结果显示红海全水柱都是处于过饱和状态, 而且红海深水的饱和度比印度洋西北部深水的饱和度高.

近年来, 有为数众多的研究人员在红海地区从事各种不同领域的研究, 这些研究有许多新的发现, 也指出许多红海中有趣和独特的特性. 虽然他们对于红海热盐水、物理循环、与印度洋的交换及生物等的研究相当多, 也颇为完整, 但对于红海中碳化学的研究却不多. 因此本文使用文献上的碳酸盐和相关的化学资料做分析, 尝试对红海的碳酸盐系统做一概要的描述.

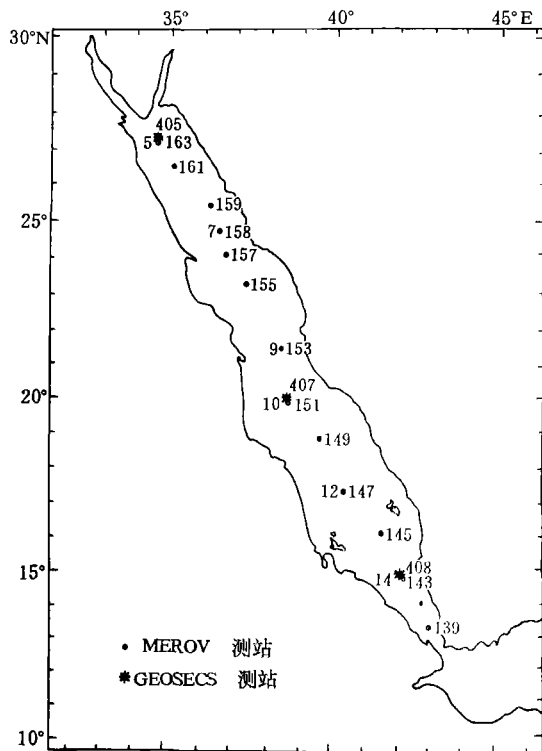
一、资料来源

本文主要是使用1982年6月及10月于红海所收集MEROU A和MEROU B航次的温度、盐度、滴定碱度、总二氧化碳、钙浓度及溶氧等碳酸盐 and 相关的化学资料^[1, 2], 图1是MEROU航次测站的分布图. 再加上GEOSECS (Geochemical Ocean Sections Study) 航次于1977年12月在红海所收集之资料^[3], 及1982年2月的TIRAN-02航次在红海北部及埃拉特湾测得的数据^[4], 尝试对红海的碳化学做初步研究.

二、结果与讨论

1. 深水循环

红海的深层水发源于北边的苏伊士湾 (Gulf of Suez)、埃拉特湾 (Gulf of Elat, 或称为阿卡巴湾, Gulf of Aqaba) 及红海的极北端^[5]. 冬天表层水由南向北流动, 因为蒸发与受冷, 故在北端下沉, 而形成深层水. Cember^[5]利用温度、盐度的剖面图, 对照



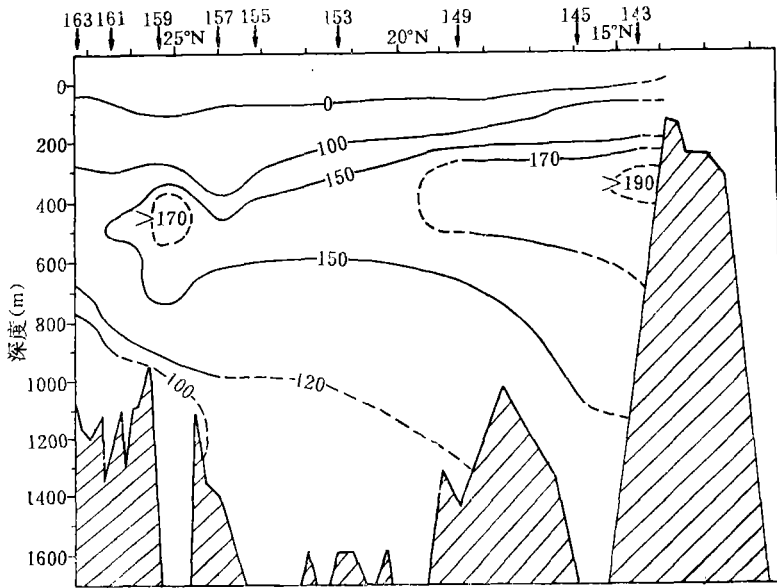
注：图中MEROV应为MEROU

图1 MEROU航次及GEOSECS航次测站的位置图（红海）

^{14}C 及 ^3He 资料的垂直分布，推测出红海的深水应分为二种型式——等密度型（isopycnal mode）和对流型（convective mode）两种深水。密度较小的水形成等密度型的深水，大约位于密度跃层以下至400m深处，向南流动。而密度较大的则形成对流型的深水，沉至底层，也是向南流动。此底层水在南边碰到海槛，返回向北流，此回流的核心约在500m深处（红海之深水循环简图可参见文献[5]）。

2. AOU分布

AOU（apparent oxygen utilization，表观耗氧量）指水团离开海水表面后，由有机质所消耗的溶氧量，可以从同一位温和盐度状态的饱和溶氧量和所测得的溶氧量相减算出^[6]。我们假设一个水团在它下沉之前，与大气接触成平衡状态，则负的AOU表示过饱和（对大气中氧而言），而正的AOU则表示未饱和。图2是冬天AOU南北向的垂直断面图。AOU的垂直分布大致依随着深水的流动形式，底层的深水向南流动，由于有机质分解而消耗了水中的溶氧，故使得AOU值越来越大，营养盐也有同样的趋势^[7]。此底层深水的AOU在极南端出现最大值（ $>170\mu\text{mol}/\text{kg}$ ），其返回向北流期间（核心约为500m深左右），因为和底层向南流的深水相互混合，结果使得这中层向北流动的水，其AOU逐渐减小。换句话说，沿着底层向南流动的深水其AOU的增加，一方面是直接分解有机质耗氧所致，另一方面则是和返回向北流动的中层水之间的相互混合所造成。位于密度跃层下（约100m深以下）的深水（等密度型深水）向南流动，也因为流动期间分解有机质耗氧而使AOU增加，



(MEROU B 水文资料)

图2 冬天AOU南北向之断面图

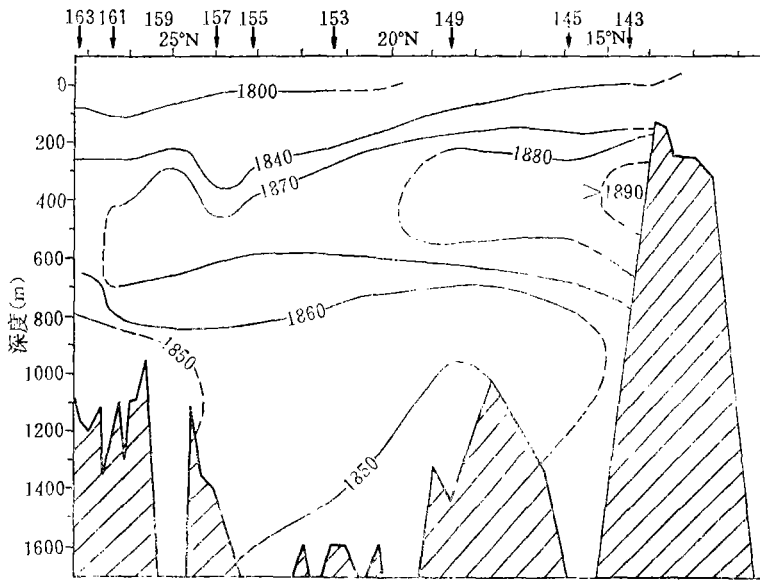
(单位: $\mu\text{mol}/\text{kg}$)

其在极南端(靠近海槛处,约北纬14度)有AOU极大值($>190\mu\text{mol}/\text{kg}$),极大值大约位于350m深处。红海冬天的表水AOU呈现负值,代表红海冬天表水的溶氧是处于过饱和状态。夏天AOU南北向的分布大致也是依随着深水循环的流动型式,即等密度型深水由北向南AOU渐增,极南端出现AOU极大值($>180\mu\text{mol}/\text{kg}$),大约位于300m深处。底层深水AOU则有向南增加的趋势,而返回向北流的中层水也和冬天情形类似,由南向北递减。夏天表水也是呈过饱和状态。

3. NTCO_2 分布

图3是冬天 NTCO_2 (修正盐度后的总二氧化碳量; $\text{NTCO}_2 = \text{TCO}_2 \times 35/S$)的垂直断面图。 NTCO_2 的分布也是和深水循环一致,并且和AOU的分布情形十分相似。底层深水由北向南流动,期间因为有机质分解产生二氧化碳,故其 NTCO_2 值逐渐增加。而返回向北流的中层水也是由南向北递减,等密度型深水向南流,其 NTCO_2 逐渐增加,其在极南端也有极大值出现($>1890\mu\text{mol}/\text{kg}$),位置和AOU断面图之极大值一致,大约位于350m深处。南端表水因有高二氧化碳的印度洋表水流入,故有较高的 NTCO_2 值,向北流动时, NTCO_2 值递减。夏天 NTCO_2 的分布和冬天差不多^[5],表水及底层水皆由北向南递增。回流中层水由南向北递减,等密度型深水由北向南增加,极南端约300m深处有极大值,这也和AOU的分布相当类似。

MEROU测站之AOU与 NTCO_2 的垂直分布,大约和GEOSECS红海的 $\Delta^{14}\text{C}$ 垂直分布一致^[5],但AOU及 NTCO_2 极南端的极大值深度较 $\Delta^{14}\text{C}$ 的极小值深度略高。核爆示踪剂极小值的深度,大约位于年龄最老的回流中层水之核心位置,而AOU及 NTCO_2 的极大值则出现在向南流、位于密度跃层下的等密度型深水中。Cember^[5]将GEOSECS核爆示踪剂的垂直



(MEROU B 水文资料)

图3 冬天NTCO₂南北向之断面图

(单位: $\mu\text{mol/kg}$)

分布, 与 GEOSECS 及 Wyrski^[9] 两者的溶氧垂直分布作比较, 也发现核爆示踪剂极小值的位置较溶氧极小值的位置低了 200m 左右, 他认为这核爆示踪剂和溶氧极小值位置的差异, 是因为等密度型深水正处在密度跃层下方, 比起底层深水而言, 有较多量的有机质分解. 如果假设上层深水和底层深水两者分解有机质的速率差不多, 则上层深水由于有较多量的有机物分解, 且得不到溶氧的补充, 使得南端溶氧的极小值不是出现在最老的水团中, 却是出现于年龄较轻的上层深水中. 至于 $\Delta^{14}\text{C}$ 受分解作用的影响很小, 而 ^3H 则根本不受影响, 所以我们能看到 GEOSECS 资料中, 核爆示踪剂与溶氧的极小值位置有所差距^[5].

从 MEROU 的 AOU 与 NT CO₂ 资料中, 也发现两者极大值位置的深度皆略高于 $\Delta^{14}\text{C}$ 极小值位置的深度, 同样是因为上层等密度深水中较多的有机物分解, 使得溶氧消耗得较快, 也产生较多的二氧化碳, 于是 AOU 与 NT CO₂ 值比同年龄或较老的中层回流水及底层向南流的深水高. 诚如 Wyrski^[10] 所指出的, 溶氧随深度消耗速率的变化对溶氧分布的影响相当大, 溶氧的相对多寡, 并不一定是真正地代表水团的实际年龄. 而使用具有相同起始值, 且无任何生产或消耗因子影响的守恒型示踪剂, 才可以比较出水团间的相对年龄.

4. NTA 分布

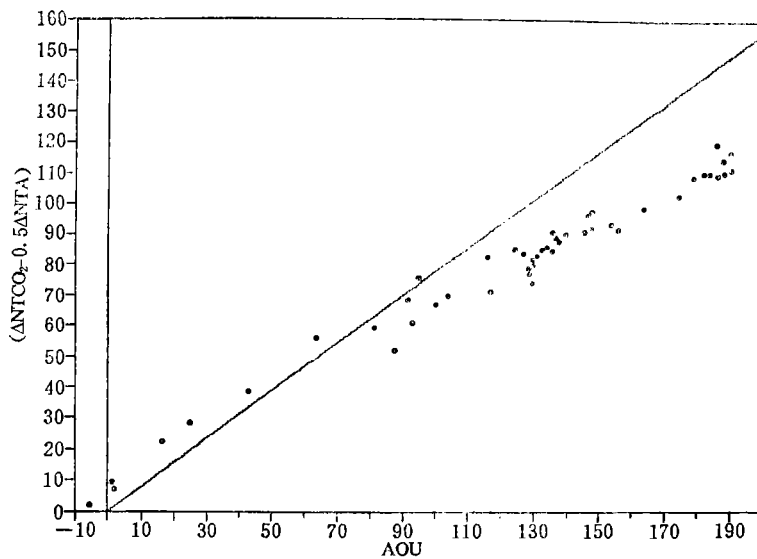
红海 NTA 的垂直分布情形并不像一般大洋中随深度增加而增加, 而是随深度的增加而减少, 并于 500m 深左右出现极小值. 这深度大约是回流中层水的核心位置, 500m 深以下则又随深度的增加而增加. 这个分布的状况显示出 NTA 是随年龄的增加而减少. 至于可能造成 NTA 减少的原因, 一是有机质分解所造成^[11], 另一则为碳酸钙沉淀所致.

至于红海中碳酸钙是溶解或沉淀? Krumgalz and Erez^[12] 以 TIRAN-02 所测量的钙浓度资料算出红海北部和埃拉特湾中, Ca/Cl (钙、氯之比值) 的平均值为 0.02113 ± 0.00005 , 此值和开放海域中 Ca/Cl 的平均值 0.02128 ± 0.00015 ^[13] 十分接近, 而认为此区

域没有碳酸钙的溶解或沉淀。如果他们的说法是红海中之真实状况（只有有机质的分解，而没有碳酸钙的溶解或沉淀），则红海中碳、氧及滴定碱度等的变化比例，应该是反应出有机质分解时的变化比例，但事实不然。我们利用GEOSECS测站的 ΔNTCO_2 和AOU做回归（ ΔNTCO_2 为所测得的 NTCO_2 减去 NTCO_2 的起始值， NTCO_2 的起始值使用红海北端及埃拉特湾表水的 NTCO_2 资料和位温做回归求得^[8]），可以得到很好的相关性（ $R=0.97$ ），但其斜率 0.40 ± 0.01 与Papaud and Poisson^[14]及Naqvi *et al.*^[15]研究红海有机质分解之碳、氧比值分别为0.78及0.82相比，有偏低的现象。使用MEROU B的资料也发现斜率（ 0.46 ± 0.01 ）有偏低情形，这碳、氧比值偏低情形的发生，一部分是因为没有考虑人为二氧化碳的影响所致。因为大气中的二氧化碳一直在增加，我们所使用的起始值却是由现今深水水源区的表水回归得来的，拿它来代表所测 NTCO_2 的起始值，中间差了由人为二氧化碳所增加的量。照理说，如果深水未受人为二氧化碳污染的话，那么深水和现今表水之间，相差的人为二氧化碳量应为定值，也就是使用上述的 ΔNTCO_2 对AOU作回归，其截距会有改变，但斜率不变，其斜率仍可反映出有机质分解之碳、氧比值。但整个红海水域皆已被人为二氧化碳所污染^[8]，也就是说，各处深水的人为二氧化碳信号并非定值，这个结果将使得 ΔNTCO_2 -AOU图的斜率改变。由于人为二氧化碳的影响，使得所得到斜率不能真正地反映出有机质分解之碳、氧比值。于是我们就无法很肯定地说这斜率偏低的情形，是因为有较多的 NTCO_2 被消耗所致，也就无法确定是不是在红海中只有有机质分解，而没有碳酸钙的沉淀。

但如果我们使用GEOSECS及MEROU资料的 ΔNTA 对AOU做图（ $\Delta\text{NTA}=\text{NTA}$ 之测量值- NTA 之起始值^[8]），就可以看出有碳酸钙的沉淀现象。由于滴定碱度只受到温度和盐度改变的影响^[16-18]，而不会因为大气中二氧化碳浓度的增加而改变，因此可以使用现今表面海水的碱度当作所测得 NTA 的起始值。有机质分解，其滴定碱度和AOU的比值，一般为人所接受的是一17/138，即-0.12左右^[11]，但GEOSECS及MEROU B的 ΔNTA -AOU图所显示的斜率分别为 -0.26 ± 0.01 及 -0.31 ± 0.02 ，这个偏低的现象暗示着有较多的 NTCO_2 被消耗，也就是说红海中除了有有机质分解外，应该还有碳酸钙沉淀发生。事实上，测量钙的精确度比起 NTA 及 NTCO_2 资料显然较差，某些由钙浓度分布所看不出现象，可以由滴定碱度的垂直分布看出（以整个红海来说，其 NTA 从表水到深水的差距，大约介于 $50-100\mu\text{eq}/\text{kg}$ 之间，可得到 ΔNCa （ NCa 从表水到深水的差距）约介于 $25-50\mu\text{mol}/\text{kg}$ 之间，即约 $0.25\%-0.5\%$ ，相对的 $\Delta\text{Ca}/\text{Cl}$ 比值约为 $0.00005-0.00010$ 。这个值小于Krumgalz测量钙浓度的精确度，所以由钙浓度分布便无法看出有碳酸钙沉淀或溶解的现象）。也因为碳酸钙沉淀或溶解会影响二氧化碳的量，故我们只要比较 ΔNTA -AOU图形的斜率，即可以大致地判断除了有机质分解外，是否还有碳酸钙的溶解或沉淀。

当然，如果深水的人为二氧化碳信号为定值的话，我们可以使用深水各测点的（ $\Delta\text{NTCO}_2-0.5\Delta\text{NTA}$ ）对AOU做回归，所得到的斜率即为RKR比值，而截距代表过量二氧化碳信号^[10-17]。不过因为整个红海已经被人为二氧化碳污染，以致于深水的人为二氧化碳信号并非定值，这个结果将会影响斜率。图4即是使用GEOSECS资料，各测点之（ $\Delta\text{NTCO}_2-0.5\Delta\text{NTA}$ ）对AOU做图。以Chen的模式来说，越年轻的水，应该越接近斜率为0.78的理论线，而且表水点应该位于原点上^[17]。由图4也可以看出年轻的水，斜率较接近理论线。对表水来说，因为海水的溶氧是过饱和状态，故表水点与原点之间有所偏差。其次我们可以发现深水的AOU值越大，越偏离理论值，显示较老的深水中，含有少量的人为二氧化碳，较



(GEOSECS测站之资料)

图4 GEOSECS红海测站之
($\Delta\text{NTCO}_2 - 0.5\Delta\text{NTA}$)-AOU关系图, 实线为通过
原点斜率为0.78之直线

年轻的深水, 含有较多量的人为二氧化碳. 因为在红海深水中所含的人为二氧化碳并非定量, 各深度所受人为二氧化碳影响的程度不一样, 结果改变了斜率的大小, 所得的斜率当然就无法代表有机质分解之碳、氧比例. 因为没有足够老的海水, 故我们使用这个方法无法在红海中求出真正的RKR比值.

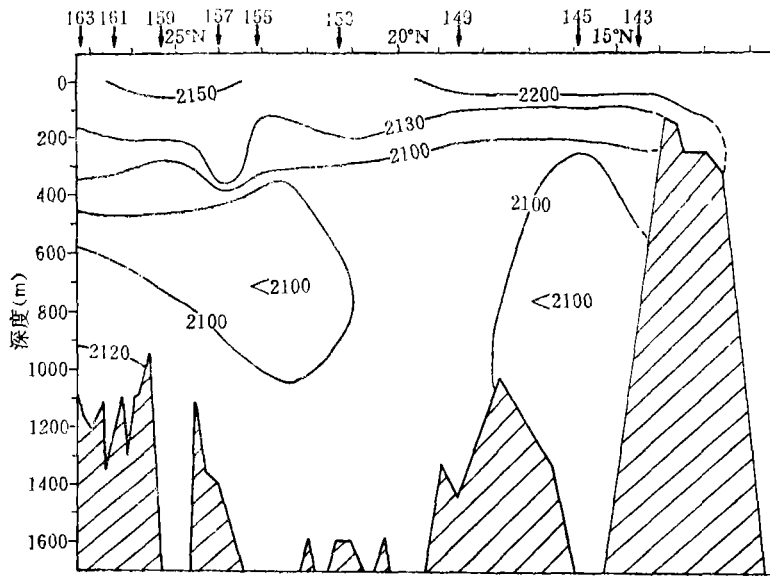
再者利用无机碳(IC)与有机碳(OC)的分解比值, 也可以看出红海碳酸钙的沉淀. 利用Chen等^[19]的公式计算海水中IC/OC值, 公式如下:

$$\text{IC/OC} = \frac{[0.16038(\Delta\text{TCO}_2 + \text{Excess CO}_2) + \Delta\text{TA}]}{\div [2(\Delta\text{TCO}_2 + \text{Excess CO}_2) - \Delta\text{TA}]} \quad (1)$$

式中, $\Delta\text{TCO}_2 = \text{TCO}_2 - \text{NTCO}_2^\circ \times S/35$
 $\Delta\text{TA} = \text{TA} - \text{NTA}^\circ \times S/35$

Chen等^[19]在计算北太平洋地区的IC/OC比值时, 使用 $\text{Excess CO}_2 = 40 \mu\text{mol/kg}$, 结果指出若忽略了人为二氧化碳对于计算IC/OC比值的影响时, 会使得结果偏低0.05到0.07左右. 但由于整个红海的深水皆已被人为二氧化碳侵入, 使得 Excess CO_2 不能以定值代入, 故此地计算IC/OC比值并不考虑人为二氧化碳的影响. 即使如此, 对于计算IC/OC的比值而言, 其偏低的程度将小于北太平洋等其他地区. 使用式(1)算出整个红海深水的IC/OC值均为负值^[8], 这结果和前述相符合, 可能是因为碳酸钙的沉淀而使得IC/OC呈现负值.

图5是冬天南北向NTA的垂直断面图, 一般说来, 红海在夏天的NTA值略高于冬天的值^[8]. 但两者NTA的分布大致都是随年龄的增加而减少, 底层深水由北向南递减, 而返回向北流的中层水, 其NTA比上、下两层水略低(上层指等密度型深水, 下层指对流型深



(MEROU B水文资料)

图5 冬天NTA南北向之断面图 (单位: $\mu\text{eq/kg}$)

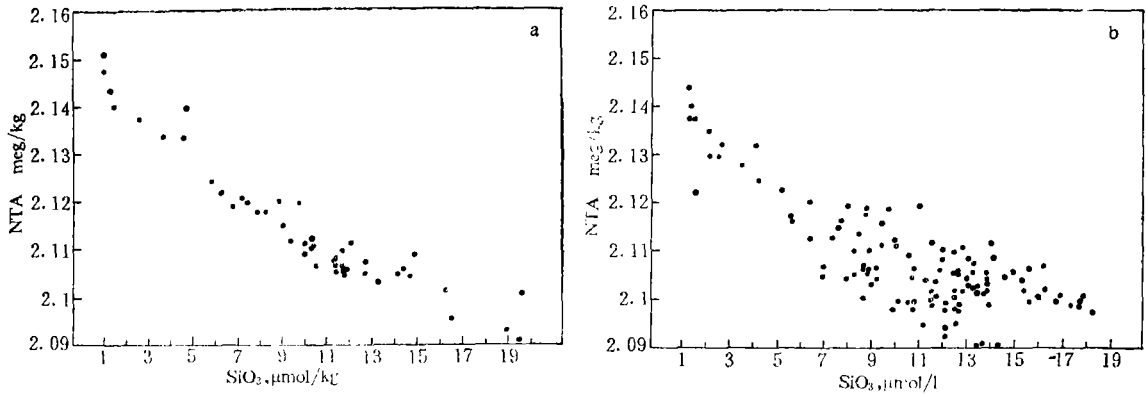


图6 GEOSECS测站之NTA-硅酸盐关系图 (a) MEROU B 测站之NTA-硅酸盐关系图 (b)

水)。表水则受亚丁湾表水高NTA值的影响，故南边有较高的NTA，越向北则NTA减小。这样的分布情形，和前述之AOU及 NTCO_2 分布情形一致，三者都和水团的流动型式有相当密切的关系。

Edmond^[20]研究世界各大洋深水之比碱度 (specific alkalinity, $=\text{TA}/\text{Cl}$) 与硅酸盐两者之间的关系，发现除了在大西洋和北太平洋某些涌升流作用较强的地区外，其余地区深水中之比碱度和硅酸盐之间都呈现正相关 (正的斜率)。但当我们使用红海GEOSECS及MEROU航次资料之NTA对硅酸盐作图 (图6a, b)，其结果却是得到负的斜率。这也是由于碳酸钙沉淀，消耗了滴定碱度所造成的结果。

5. 碳酸钙的饱和度

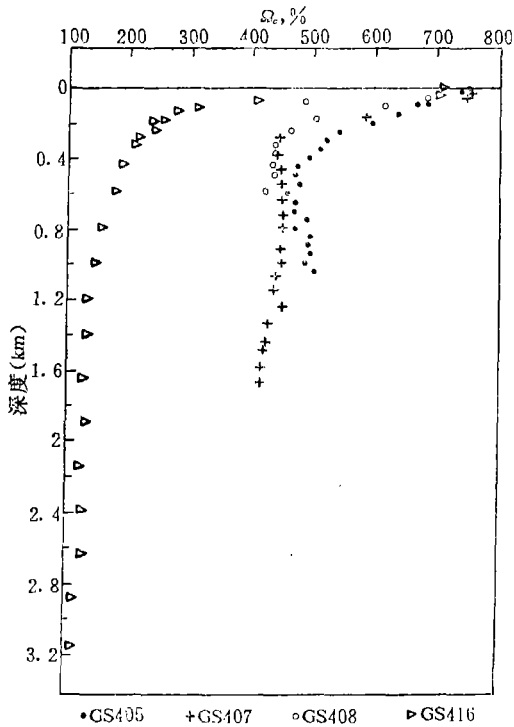
为了解方解石 (Ω_c) 和霏石 (Ω_s) 在海中的饱和度, 分别使用GEOSECS和MEROU的温度、盐度、滴定碱度和总二氧化碳量等资料计算求之。方解石和霏石饱和度的展开式为:

$$\Omega_{(i)} = I_{CP} / K'_{SP} \times 100\%$$

式中 $I_{CP} = [Ca^{2+}] \times [CO_3^{2-}]$, K'_{SP} 为方解石和霏石的表观溶度积常数。

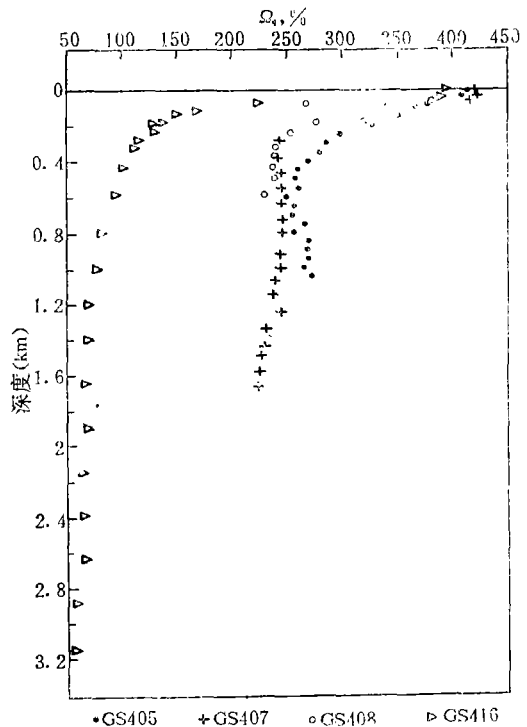
各项浓度及常数主要是参照UNESCO^[21]所建议的程序求得, CO_3^{2-} 浓度使用现场 (in situ) 的温度、压力条件, 由所测得的碳酸盐资料求得, Ca^{2+} 浓度近似守恒, 由盐度资料求得。至于方解石和霏石的溶度积常数, 使用Mucci^[22] 包括温度和盐度函数的方程式求得, 再利用Miller^[23] 的方程式, 修正压力对溶度积常数的影响。

图7及8分别为红海与西北印度洋以GEOSECS测站资料, 计算所得之 Ω_c 及 Ω_s 垂直剖面



(GEOSECS水文资料)

图7 红海(测站405、407、408)与西北印度洋(测站416) Ω_c 随深度之变化图(单位: %)



(GEOSECS水文资料)

图8 红海(测站405、407、408)与西北印度洋(测站416) Ω_s 随深度之变化图(单位: %)

图。对整个红海来说, 所有海水对方解石和霏石都呈现过饱和状态, 这结果也正是红海整个深水都能有碳酸钙沉淀的必要条件。表水的 Ω_c 大约等于750%, Ω_s 约为400%; 深水的 Ω_c 约为450%, Ω_s 约为250%, 大约较表水减少40%左右, 这减少的理由, 大部分是因为压力对碳酸钙溶解度的影响所致。另外我们对亚丁湾和阿拉伯海测站各深度计算所得的 Ω_c 也是呈过饱和状态, 至于霏石的饱和深度大约是位于500m深处左右^[8]。如果拿红海深水和相同深度的西北印度洋海水相比, 可以发现红海深水的饱和度较相同深度的西北印度洋为高(图

7、8)。这是由于印度洋深水中，有较多量的有机物氧化，使 CO_3^{2-} 减少，所以才使得饱和度比红海低。

三、结 论

1. 红海中AOU及 NTCO_2 两者的垂直分布都是表水及底层水由北向南递增，回流中层水由南向北递减。而NTA之分布为底层深水由北向南递减，而返回向北流的中层水，其NTA比上、下两层水略低。三者的分布情形大致上均与深水的流动型式相符。

2. 红海有碳酸钙沉淀的现象，全水柱海水对方解石和霏石的饱和度都呈过饱和状态，而且红海深水的饱和度比印度洋西北部相同深度海水的饱和度高。

参 考 文 献

- [1] Beauverger, C., C. Brunet and A. Poisson, Les rapports des campagnes a la mer, MD33/MEROU, *Les Publ. Mission Rech.*, 82 (1984a), 04, Terres Australes et Antarctiques Fr., Paris, 181.
- [2] Beauverger, C., C. Brunet and A. Poisson. Les rapports des campagnes a la mer, MD33/MEROU, *Les Publ. Mission Rech.*, 82 (1984b), 05, Terres Australes et Antarctiques Fr., Paris, 163.
- [3] Weiss R. F., W. S. Broecker, H. Craig and D. Spencer, *GEOSECS Indian Ocean Expedition*, 5 (1983), Hydrographic Data, 1977--1978, National Science Foundation, Washington, D.C..
- [4] Krumgalz, B. S., J. Erez and C. T. Chen, Anthropogenic CO_2 penetration in the northern Red Sea and in the Gulf of Elat (Aqaba), *Oceanol. Acta*, 13 (1990), 283--290.
- [5] Cember, R. On the sources, formation and circulation of Red Sea deep water, *J. Geophys. Res.*, 93 (1988), 8175--8191.
- [6] Chen, C.T., Oxygen solubility in seawater, In: *Solubility Data Series*, Vol. 7, *Oxygen and Ozone*, R. Battino, ed., Pergamon Press, 1981, 41--55.
- [7] Souvermezoglou, E., Le cycle biogeochimique du gaz carbonique en Mer Rouge Premiere approche, These, Universite Paris VI, 1985, 176.
- [8] 吴朝荣, 红海及邻近水域的碳化学研究, 中山大学海洋地质研究所硕士论文, 1990, 128.
- [9] Wyrski, K. *Oceanographic Atlas of the International Indian Ocean Expedition*, National Science Foundation, Washington, D. C., 1971, 531.
- [10] Wyrski, K. The oxygen minima in relation to ocean circulation, *Deep-Sea Res.*, 9 (1962), 11--23.
- [11] Chen, C.T., R. M. Pytkowicz and E. J. Olson, Evaluation of the calcium problem in the South Pacific, *Geochemical Journal*, 16 (1982), 1--10.
- [12] Krumgalz B. and J. Erez. *Some chemical observations in the northern Red Sea and Gulf of Elat.* in press.
- [13] Krumgalz, B. S., Calcium distribution in the world ocean waters, *Oceanol. Acta*, 5 (1982), 1:121--128.
- [14] Papaud, A. and A. Poisson, Distribution of dissolved CO_2 in the Red Sea and correlations with other geochemical tracers, *J. Mar. Res.*, 44 (1986), 385--402.
- [15] Naqvi, S. W. A., H. P. Hansen and T. W. Kureishy, Nutrient uptake and regeneration

- ratios in the Red Sea with reference to the nutrient budgets. *Oceanol. Acta*, 9 (1986), 271—275.
- [16] Chen, C. T. and F. J. Millero, Gradual increase of oceanic CO₂, *Nature*, 277 (1979), 205—206.
- [17] Chen, C. T. and R. M. Pytkowicz, On the total CO₂-titration alkalinity-oxygen system in the Pacific Ocean, *Nature*, 281 (1979), 362—365.
- [18] Fiadeiro, M., The alkalinity of the deep Pacific, Earth Planet, *Sci Lett.*, 49 (1980), 499—505.
- [19] Chen, C. T., M. R. Rodman, C. L. Wei, E. J. Olson, R. A. Feely and J. F. Gendron, Carbonate chemistry of the North Pacific Ocean, DOE technical report DOE/NBB-0079, 1986, 176.
- [20] Edmond J. M., On the dissolution of carbonate and silicate in the deep ocean, *Deep-Sea Res.*, 21 (1974), 455—480.
- [21] UNESCO, Thermodynamics of the carbon dioxide system in seawater, *UNESCO Tech. Paper in Mar. Sci*, 51 (1987), 55.
- [22] Mucci, A., The solubility of calcite and aragonite in seawater at various salinities, temperatures, and one atmosphere total pressure, *Am. J. Sci.*, 283 (1983), 789—799.
- [23] Millero, F. J., The thermodynamics of the carbonate system in sea water, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43 (1979), 1651—1661.