

微量元素地球化学循环 对海洋酸化的响应

张锦峰^{1,2}, 高学鲁^{1*}, 李培苗¹, 庄文¹, 周凤霞¹

(1. 中国科学院烟台海岸带研究所, 山东烟台 264003; 2. 鲁东大学化学与材料科学学院, 山东烟台 264025)

摘要:通过深入分析海洋中碳、营养盐、微量金属元素的地球化学特性对酸化响应的研究进展,指出海洋酸化不仅会影响海洋中的碳化学,而且能影响海洋中营养盐、微量元素等的地球化学特性和过程;海洋酸化一个重要的、但被低估的结果是能大范围地改变海洋碳系统之外的无机和有机化学环境;不同海域的生物和地球化学系统对酸化产生不同的响应,同一物质循环的不同过程对酸化的响应可能截然不同;酸化给海洋带来的影响是极其复杂多变的,而且这些影响之间还存在错综复杂的相互作用;生态系统对海洋酸化的自然响应是很多生物和非生物因素独立和共同作用的结果,对很多单一物种或单一因素酸化响应的简单概括或总结,远不能描述海洋酸化对整个生态系统的影响规律。海洋酸化微量元素响应研究,应该具体到物质循环的关键环节(如碳泵、生物泵、硝化作用、固氮作用以及元素赋存形态转化等)及关键要素(如 POM, DOM 及 CDOM 等)等的响应,并探讨它们之间的相互作用,进而更全面地了解海洋酸化对海洋中物质循环的影响。

关键词:海洋酸化;地球化学;碳化学;营养盐;痕量金属;海岸带

中图分类号:X171.1;P734.4

文献标识码:A

文章编号:1671-6647(2015)03-0374-11

近 250 a 由于化石燃料燃烧和森林退化,全球大气中 CO₂ 含量从工业革命前的约 28% (体积分数) 增加到目前的接近 39.5% (体积分数),增加了将近 40% [1]。如此快的增速超过了过去上亿年的平均增速[2],而且目前地球大气中 CO₂ 含量至少高于过去 8×10⁵ a 的平均含量[3]。以此增速,到 2100 年全球大气中 CO₂ 含量将增加到约 45%。人类活动产生的 CO₂ 有将近 33.3% 被海洋吸收,这在一定程度上缓冲了地球大气中 CO₂ 含量的增速[4-5]。但是海洋吸收 CO₂ 不可避免地会给海洋自身带来变化,比如海水 pH 降低、海洋中的基本化学平衡被打破等,这种由于 CO₂ 含量增加引起的海水 pH 降低被称为海洋酸化[6-7]。全球海洋的平均 pH 值在工业革命前是 8.2,到目前已经降低了 0.1 个 pH 单位,如果化石燃料使用还保持在目前水平,到 21 世纪末还要再降低 0.25 个 pH 单位[8]。0.1 和 0.25 个 pH 单位 (pH = -lgc_{H⁺}) 的降低分别代表海水中氢离子浓度 (c_{H⁺}) 比工业革命前增加了 30% 和 125%。在过去 10 a,酸化已经成为全球海洋所面临的一个新的重要问题。虽然人们很早就认识到 CO₂ 的溶入会导致水溶液酸化,但直到 2004 年主题为“高浓度二氧化碳环境下的海洋”国际研讨会和 2005 年英国皇家协会发表的一篇相关报道[8],揭示 CO₂ 的大量排放不仅会产生温室效应,还能导致海水酸化,海水酸化问题才引起了广泛重视。海洋酸化迅速成为全球海洋研究的热点课题。2008-06 欧盟委员会启动欧洲海洋酸化研究项目 (EPOCA),来自 9 个欧洲国家的 27 个研究团队联合,定量研究海洋酸化过程对海洋生物及其生物群落可能产生的影响;2008-10 海洋研究科学委员会 (SCOR)、政府间海洋学委员会 (IOC) 和国际原子能机构 (IAEA) 海洋环境实验室把海洋酸化问题研究作为国际合作重点领域,并制定了一系列如海洋生物地球化学和生态系统综合研究 (IMBER) 等新计划,开展酸化相关研究,同时增加了海洋酸化研究在国际地圈与生物圈计划 (IGBP) 中的比重;2009-03 美国国会通过了

* 收稿日期:2014-06-11

资助项目:中国科学院战略性先导科技专项子课题——黑潮向近海生源要素的输送(XDA11020102)

作者简介:张锦峰(1979-),男,山西吕梁人,讲师,博士研究生,主要从事海洋环境地球化学方面研究。E-mail: zhjf_2005@163.com

* 通讯作者:高学鲁(1976-),男,山东招远人,研究员,博士,博士生导师,主要从事海洋环境地球化学方面研究。E-mail: xlgao@yic.ac.cn

(高峻 编辑)

“联邦海洋酸化研究与监测法案”,授权联邦政府每年为海洋酸化研究提供 $(1\sim 3.5)\times 10^7$ 美元的经费支持;2009-08 来自 26 国逾 150 位全球顶尖海洋研究人员签署《摩纳哥宣言》(Monaco Declaration),呼吁决策者将 CO_2 排放量稳定在安全范围内,以避免危险的气候变迁及海洋酸化等问题。现在人们已经深刻认识到, CO_2 排放带来的海洋酸化问题^[7,9]是过去 2 个世纪以来人类使用化石燃料产生过多 CO_2 的直接后果^[5,10-11]。

海洋酸化的一个重要的、但被低估的结果是能大范围地改变海洋中碳系统之外的无机和有机化学环境。与酸化给海水中碳酸化学形态带来的变化相似,可检测到的 CO_3^{2-} 浓度降低、 HCO_3^- 浓度和溶解态 CO_2 浓度的增加,将引发很多海水中存在酸碱平衡的其他所谓弱酸进行与 pH 值降低相关的形态转化。酸化不仅能改变海水中的主要元素(比如碳等)的化学形态,还能改变生源要素如磷、硅和氮以及痕量元素如铁、锌、砷、碲和铬等元素的化学形态。例如,海水中磷、硅、氟和氨的各形态浓度随 pH 降低变化很大^[12];酸化影响某些生物对氮、铁的吸收^[13-14]。了解这种海洋中物质形态随酸化的变化,对于理解和模拟浮游植物及海洋生态系统的其他方面对 pH 值变化的响应机制是很重要的。而且,很多痕量元素(如铝、铁、铬、铋、铀等)在海水中被强烈水化形成氧化物($\text{MO}_x-(\text{OH})_n$)、氢氧化物($\text{M}(\text{OH})_n$)或碳酸钙螯合物,这些化合物的形态也受到温度和 pH 变化的强烈影响^[15-16]。近来有研究表明海洋酸化还能增加营养盐在决定海洋生物群落结构中的权重^[17],同时营养盐的富集也能影响海水的 pH 值^[18]。总之,酸化给海洋带来的影响是极其复杂多变的,而且这些影响之间还存在错综复杂的相互作用。因此,海洋酸化研究应该充分考虑各种因素的交互作用,并从整个生物地球化学系统的角度研究海洋酸化带来的影响。然而,目前关于海洋酸化的研究,大多针对海洋中生物对酸化的响应,对作为海洋生态系统物质基础的微量元素的酸化响应研究相对较少。我们试图通过分析海洋中碳、营养盐、痕量金属元素等的地球化学特性对酸化响应研究进展,揭示目前海洋酸化物质循环响应研究中存在的不足,总结一些新的研究思路和方法,以期为人们全面认识海洋酸化问题提供必要信息,并为广大海洋环境研究人员拓展研究思路。

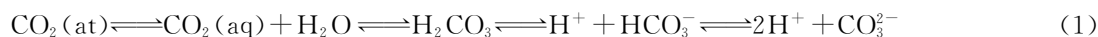
1 生源要素地球化学对海洋酸化的响应

1.1 碳的响应

1.1.1 一般碳化学

对海水中 CaCO_3 的研究早在 19 世纪初就已经开始,但直到 20 世纪中后期才受到重视^[19-21],且研究深度远不如现在。当时虽然有研究者认识到海洋表层的 CaCO_3 或多或少地与其上空大气中 CO_2 存在某种平衡,但大都忽视了 CaCO_3 变化对海洋生态环境的影响。

海洋酸化一个最直接的后果是引起海洋碳酸化学系统的变化^[22]。海水中的碳化学反应包括如下一系列的平衡过程:



海洋表层 CO_2 通过一定时段的海-气界面交换与大气中 CO_2 保持动态平衡(或达到准平衡状态), CO_2 一旦溶解到海水中,就会与水反应生成 H_2CO_3 , H_2CO_3 离解出 H^+ 并产生碳酸氢根(HCO_3^-)和碳酸根(CO_3^{2-})离子。在海水中上述反应是可逆的并接近平衡^[23]。在具有高浓度 CO_3^{2-} 或其他能参与酸碱反应的酸根离子(如硼酸根、磷酸根、硅酸根等)的海水或其他溶液中,相对简单的平衡方程(1)可以引发复杂的酸碱缓冲关系。在现代海洋中,这种平衡的最终结果是绝大部分的碳酸盐以碳酸氢盐(HCO_3^-)形式存在;海水的平均 pH 值保持在 8 左右。表层海水 pH 保持在 8.1 左右,所以大约 90%的无机碳以 HCO_3^- 形式存在,9%为 CO_3^{2-} ,只有 1%是溶解态的 CO_2 。大气 CO_2 含量的增加使得海水中溶解态 CO_2 , HCO_3^- 以及 H^+ 浓度增加;进而使海水 pH 值降低;然而 H^+ 浓度的增加,会引起海水中 CO_3^{2-} 浓度降低。在 21 世纪的海洋环境中,海水 pH 值每降低 0.3~0.4 个 pH 单位,大约相当于 H^+ 浓度增加 150%和 CO_3^{2-} 离子浓度降低 50%^[17]。当表层海水的 CaCO_3 饱和状态低于海洋生物所对应的矿物比例时,酸化开始直接影响生物生长。海洋酸化对

地球化学最主要的影响之一就是增加了海水中 CaCO_3 矿物的溶解性。也就是在一定程度上,海水中 CO_2 的增加导致更多的 CaCO_3 矿物溶解。



CaCO_3 的形成和溶解速率受饱和状态(Ω , 碳酸钙抵制自身溶解的能力)控制:

$$\Omega = c_{\text{Ca}^{2+}} \cdot c_{\text{CO}_3^{2-}} / K_{sp} \quad (3)$$

其中, K_{sp} 表示饱和溶度积, 由盐度、温度、压力等因素决定:

$$K_{sp} = (c_{\text{Ca}^{2+}})_{\text{sat}} \cdot (c_{\text{CO}_3^{2-}})_{\text{sat}} \quad (4)$$

式中, $\Omega > 1$ 表示矿物在溶液中是稳定的; $\Omega < 1$ 表示矿物易溶解。每一种特定的矿物都有不同的溶解度, 比如海水中生物 CaCO_3 矿物的 2 种主要形态方解石和文石, 其中方解石的溶解度高于文石^[24]。这意味着方解石矿物比文石矿物更易溶解, 即使在 pH 值相对高的水溶液里, 方解石矿物也会很不稳定^[25]。然而, 有些文石矿物的 Ca^{2+} 离子被 Mg^{2+} 离子取代, 形成镁文石矿物, 这种矿物比方解石更易溶解。虽然人们已经对酸化引发的海洋中一般碳化学变化进行了较深入的研究, 但关于酸化对地球碳循环中关键环节如生物泵、碳泵等的影响研究还相当匮乏。

1.1.2 生物泵

生物泵是指将碳从海洋表层转移到深层的一系列生物驱动过程^[26]。表层碳在初级生产过程中转化为有机质(OM), 一定比例的碳通过颗粒有机物(POM)的重力沉降、浮游动物(如桡足类)的垂直迁移或通过溶解性有机物(DOM)平流和混合到达深海。这些 POM 包括浮游植物、有机和无机质组成的骨料碎屑、浮游动物的粪球和尸体或是极少存在的更大动物如鲸鱼的粪便和尸体碎屑^[27-29]。由于这些有机粒子在沉降过程中的再矿化, 生物碳泵的净效果是减少海洋表层的总碳(增加 pH 值), 而使海洋深层的总碳增加(降低 pH 值)。生物泵同样作用于许多其他参与生物循环的元素(包括硅、磷、氮、金属和过度金属)。从海洋酸化的角度看, 影响生物泵的物质除 CaCO_3 之外, 最重要的就是 POM 和 DOM, 由于 POM 和 DOM 与海洋中的腐殖质密切相关, 酸化势必会影响海洋中 POM 和 DOM 的分布、含量及形态。但是关于 POM 和 DOM 对海洋酸化响应的研究还鲜有报道, 这两者是海洋中很多初级生产过程的物质基础, 研究海洋酸化对它们的影响, 对于人们认识和治理海洋酸化问题有重要意义。

1.1.3 碳酸盐泵

另一种碳泵通过海洋生物形成骨骼或硬质保护壳来沉积海水中的 CaCO_3 , 称为碳酸盐泵。这种碳泵受表层浮游生物钙化和随后的 CaCO_3 迁移控制^[30], 但底栖生物和上层生物的 CaCO_3 生产也发挥了重要作用。碳酸盐泵能与海洋酸化对海洋碳系统产生协同作用, 每一个 CaCO_3 分子的沉积, 伴随着一个 CO_3^{2-} 和一个 Ca^{2+} 从海水中析出, 即海水中总碱度和总碳含量以 2:1 的比例减少。海水中 CaCO_3 矿物的稳定性强烈依赖于相关生物骨骼或壳的性质以及这些生物保护骨骼或壳的能力^[31]。然而从地球化学的角度, 在 $\Omega < 1$ 的情况下, 直接暴露或没有外部保护的 CaCO_3 矿物在海水中是热力学不稳定的, 将更易溶解。关于海洋酸化与碳酸盐泵相互作用的研究也很少, 开展这方面的研究能够增进人们对钙化生物和碳循环受海洋酸化影响的了解。

很多海洋生物需要从海水中获得 CaCO_3 作为原材料来构筑它们的坚硬外壳或骨骼^[32], 由于能影响(至少在某种程度上)这些生物的机体构筑过程, 海水碳化学是这些生物生长的重要环境参数, 对于那些壳外没有有机保护层的生物, 碳化学还能影响其壳的溶解速率^[33]。对大型异养多细胞海洋生物来说, 只有保证细胞外液(包括血液、血淋巴或体腔液)与海水保持一定的 CO_2 浓度梯度, 才能保证有效的呼吸作用; 这些生物体液中的 $p\text{CO}_2$ 为 101~405 Pa, 高于海水的平均 $p\text{CO}_2$ 。为了保持稳定的 CO_2 交换, 海水 $p\text{CO}_2$ 的增加必将导致这些生物体液中 $p\text{CO}_2$ 的等量增长^[34]。这种不可避免的体液 $p\text{CO}_2$ 增加, 主要通过以下 2 种机制影响生理活动: 1) 在体液中聚集大量的 HCO_3^- 以保持较高的 pH 值(如硬骨鱼、头足类动物和许多甲壳类动物); 2) 不聚集 HCO_3^- 使体液 pH 值大幅下降^[35-36]。在短期和中长期实验中发现这 2 种机制都能引发疾病^[34]。所以 pH 降低和 $p\text{CO}_2$ 增加能对大型异养多细胞生物产生实质影响, 而这些生物的生存状态也能反过来影响海

洋中的碳化学系统。但这方面的研究也显得十分不足。

1.2 氮的响应

1.2.1 氮形态

海洋酸化不会改变海水中无机氮主要存在形态,即 N_2 , NO_3^- 和 NO_2^- 。但氨(NH_3)是一种弱碱($pH \approx 9.2$),在海水中与其共轭酸铵(NH_4^+)保持平衡^[37],海洋酸化将促使这种平衡向 NH_4^+ 离子相对丰度增加的方向移动,进而导致 NH_3 的海气界面交换通量减少。这种过程会对无机氮在海水中存在形态产生一定影响,相关研究具有较难的操作性,至今还未见开展;对于酸化是否会影响海洋中有机氮的形态,至今也未见报道。在氮限制或富集海区,这方面的研究值得引起关注。关于海洋酸化对氮形态影响的研究,可以为人们认识酸化与富营养、赤潮等环境问题之间的相互作用提供理论支撑。

1.2.2 硝化作用和反硝化作用

硝化作用是氮循环的重要环节,其效率能直接影响氮的生物地球化学循环。有研究表明海水 pH 值降低能导致硝化速率降低^[38],这是由于氨氧化细菌和氨氧化古生菌都以 NH_3 作为模板进行繁殖^[39]。也有报道指出某些海区的氨氧化细菌和氨氧化古生菌的丰度及季节变化与 NH_4^+ 浓度密切相关^[40]。表层海水 pH 值降低将减缓水体的硝化作用,导致 NH_4^+ 浓度增加, NO_3^- 浓度降低,进而促使浮游植物群落向那些依赖 NH_4^+ 的微小生物转化。对于那些吸收更多 NO_3^- 的生物(比如大型硅藻),海水 pH 值的降低也是不利的,这可能导致整个食物链的改变^[38]。沉积反硝化作用主要发生在大陆边缘^[41],所以海岸带区域对全球的反硝化作用贡献巨大。沉积反硝化速率随深度增加减小,并与该区域的初级生产力和有机物通量密切相关^[42-44]。海水中的反硝化作用相对于沉积反硝化作用显得微不足道^[45-46]。海洋酸化表面上不会直接影响反硝化作用,但一些模拟研究预测,全球范围的低氧水域面积增加,能促进反硝化作用^[47],而低溶解氧含量可能与海洋酸化有直接关系。这些报道都表明海洋酸化能影响硝化和反硝化作用,但相关研究还显得极为不足。

1.2.3 固氮作用

生物对氮的捕捉和固定作用,也可能受到海洋酸化的影响。对固氮蓝藻的研究发现,在高 CO_2 浓度条件下,蓝藻的固氮速率增加^[48]。目前人们普遍认为固氮不是氮循环的重要组成部分,但在特定的区域固氮可能起着关键作用。然而关于海洋酸化对固氮速率作用影响的研究还比较少见,针对特定区域的相关研究还未开展。

1.3 磷的响应

磷酸盐在 pH 值为 7.5~8.1 的范围内主要以磷酸氢根离子(HPO_4^{2-})形式存在,海洋酸化对磷酸盐赋存形态影响很小。海洋酸化是否影响生物对无机磷的吸收至今还没有报道。然而,酸化可能通过影响磷酸盐颗粒的活性以及沉积物对磷的吸附/解吸过程进而影响生物对磷的利用及磷的地球化学循环;pH 值能对溶解性有机磷化合物(DOP)的水解产生影响^[49],也能影响很多磷酸酶的作用过程^[50],某些碱性磷酸酶的活性随 pH 值降低而降低^[51]。在全球的某些特定海区 DOP 的浓度可能极高^[52],但目前还没有报道表明海洋酸化能强烈影响浮游植物或细菌对溶解性无机磷(DIP)和 DOP 的吸收,相关方面的研究是深入开展海洋酸化磷响应的重要方向。

1.4 硅的响应

硅在海水中的主要存在形式是硅酸($Si(OH)_4$),海洋酸化对其存在形态的影响也很小。研究表明 pH 值变化不会影响硅藻对硅的吸收速率^[53]。在设定不同 pCO_2 的围隔实验中,也发现同样的现象,即在不同围隔中硅的利用率大致相同^[54]。然而在养殖实验中发现,由于 pH 降低使细胞中硅(Si)的流失增多,导致水环境中硅碳摩尔比(Si:C)升高。还有研究发现海洋酸化还能导致某些硅藻中硅的溶出速率增加^[53],这种过程可能会降低海水中颗粒物质的质量,导致更快的矿化速率和更多的营养物质转移到表层,像海洋酸化引发

颗粒物中的 CaCO_3 成分更易溶解一样,更多的硅溶出也能导致生物泵的效率降低,减小能到达底栖生物群落的物质通量^[55]。

所有的相关研究增强了人们的一个共同认识,那就是海洋酸化能影响生源要素的循环。然而,人们关于海洋酸化引发海洋生态系统中生源要素形态和功能变化的知识还相当匮乏。因此,研究海洋酸化对生源要素分布及赋存形态等的影响及作用机制,以及它们在未来高浓度 CO_2 海洋环境中的地球化学特征是非常必要的。

2 痕量金属元素地球化学对海洋酸化的响应

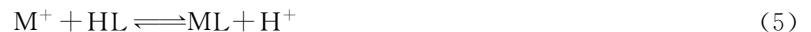
2.1 金属无机物

海洋酸化会直接影响有 H^+ 或 OH^- 参与的任何化学反应,所以 pH 值变化会改变所有参与水合反应的元素的存在形态。在简单的实验室配方盐溶液中对海水中痕量金属元素的无机形态已进行了广泛的研究,在更复杂的实际海水介质中多采用比萨方程^[56]描述痕量金属元素的无机存在形态^[15,57],近年来 Byrne^[58]和 Millero 等^[59]研究了那些无机形态主要以氢氧化物或碳酸盐形式存在的痕量金属,这些形态对 pH 降低和 CO_2 浓度升高相当敏感。但相对于海水中存在的大量元素及其存在形态来说,相关数据仍然极为不足。

颗粒态的金属无机物,如金属氧化物、氢氧化物、碳酸盐等,是海洋中金属无机物的主要组分,也是海洋生物赖以生存的重要物质基础,其理化活性及生物可利用性与海水酸度密切相关,且其对痕量金属的吸附/解吸作用也与海水酸度密切相关。但关于海洋酸化对颗粒态金属无机物理化活性、生物可利用性以及其对痕量金属的吸附/解吸作用等影响的研究还鲜有开展,这方面的研究应该成为海洋中金属元素酸化响应研究的重点方向。

2.2 金属有机物

痕量金属元素赋存形态与其生物可利用性之间关系的研究,是一个正在进行并蓬勃发展的研究领域。但海洋酸化对痕量金属有机物赋存形态和其生物可利用性的影响不可能用简单的模型直接评估。目前对这些金属有机配合物在海水中如何才能稳定存在知之甚少,但有一点可以肯定,那就是它们会受到 pH 变化的影响。可以推断,由于氢离子(H^+)与金属离子(M^+)竞争相同的配位点,所以海洋酸化可能会使海水中自由金属离子浓度增加:



上述过程由诸多因素控制,其中最主要的是配体的酸解离常数和该金属配合物的条件稳定常数(条件稳定常数考虑了海水中其他组份与配体之间的反应)。Shi 等的研究^[14]表明,在含有人工络合试剂 EDTA 的介质中,Fe 对于硅藻生长的生物可利用性随 pH 值降低而降低。但在所预测的海洋酸化 pH 值变化范围内,pH 变化对天然海水中 Fe 的生物可利用性影响很小。其他一些实验数据表明浮游植物对 Fe 的吸收受配合物的氧化还原电位控制^[60-61]。有机铁配合物的氧化还原电位不仅与其热力学稳定性有关,而且受环境 pH 值的影响^[62-63]。目前关于海水中能与铁络合的络合剂的性质等相关信息还很匮乏,所以要评估海洋酸化对有机铁络合物及其生物可利用性的影响是非常困难的。

同样,人们对其他痕量金属元素的有机络合物受 pH 变化影响的规律也知之甚少。pH 变化对近岸海水中有有机铜络合物的影响研究发现,pH 在 7~8 时 Cu 的形态变化很小^[64]。在近几年的一次海洋调查中发现在酸化的海水中 Cr 和 Zn 的生物可利用性降低^[65]。这些研究者认为他们的发现与海水中存在弱络合剂有关,较弱的络合作用能使金属在高 pH 值条件下保持较高的生物可利用性。由于很多海区的痕量金属主要来源于河流,因此高 CO_2 浓度和低 pH 值对河流系统的影响也值得引起重视。在一项对波罗的海的研究中考察了河流痕量金属的酸浸出在有害藻类爆发(HABs)中所起的作用,发现痕量金属的酸浸出能打破近海

原有浮游植物种群间的平衡^[66]。河流中腐殖质含量的变化在浮游植物群落从硅藻占优转变为甲藻占优的过程中发挥了一定作用^[67],而腐殖质含量与 pH 值有关。

海洋酸化和 $p\text{CO}_2$ 增加还可能会影响浮游植物对金属营养盐的需求。高 $p\text{CO}_2$ 能影响细胞中金属的含量,已有的研究主要针对 Fe ^[68], Cr ^[69-70] 和 Zn ^[71]。针对其他元素的相关研究还未见报道。开展关于酸化对痕量金属有机赋存形态的研究必将为人们认识痕量金属元素在海洋酸化条件下的生物可利用性提供基础数据信息。

2.3 金属的氧化-还原态

对于很多生物必需的痕量金属,不同的氧化还原形态表现出完全不同的反应活性、生物可利用性和毒性。在多数情况下, pH 是主要氧化-还原过程的关键动力学因数,比如氧气(O_2)^[72] 和过氧化氢(H_2O_2)^[73] 对亚铁(Fe(II))的氧化,再比如 O_2 ^[74] 和 H_2O_2 ^[73,75] 对一价铜(Cu(I))的氧化,这些过程都会受到 pH 变化的影响。海洋酸化对 Fe 和 Cu 氧化还原过程影响的总结果是使还原态铁(Fe(II))和还原态铜(Cu(I))的氧化过程减缓。这可能增加 Fe 和 Cu 的生物可利用性, Fe 中 Fe(II) 比氧化态的铁(Fe(III))溶解性高的多。一项围隔实验研究证实了降低 pH 值能使 Fe(II) 浓度增加^[76],而且热力学不稳定组份能在海水中保持一定浓度,其中溶解氧浓度的降低也起着重要作用。低 pH 值和低溶解氧浓度共同作用的结果导致易发生氧化还原反应的金属(如: Fe , Mn 和 Co)和营养盐(如:金属氧化物析出的磷)从沉积环境转移向水体的通量增加^[77]。然而,关于这些方面的研究也显得极为不足,针对海洋酸化对金属的氧化-还原形态影响的相关研究有待进一步展开。

3 海岸带生源要素和金属元素对酸化的响应

海岸带可能会是最早出现海洋酸化迹象的区域。除溶解大气中 CO_2 外,海岸带的其他过程也是引发酸化的重要原因,比如:与近岸富营养化相关的微生物呼吸作用能与大气中 CO_2 产生协同作用,加剧近岸海域的酸化^[78];化石燃料燃烧和工农业生产所产生的活性氮(N)、硫(S)的沉降,也能增加近岸海域的酸度^[2];低碱度(相对于海水)河水的注入,使近岸海域的碱度降低,进而影响海水与沉积物的相互作用或物质交换^[79];对岸基有机物的氧化引发海岸带 pH 降低和碳循环的变化^[80];当潮汐处于低潮位时,呼吸作用使潮间带的 $p\text{CO}_2$ 提高。这些因素的共同作用导致海岸带更容易被酸化,同时也表现出更严重的酸化迹象。加利福尼亚环流系统中酸化与海水季节溶胀关系密切^[81-82];由于自然适应过程,北太平洋的文石饱和线相对较浅,对大气 CO_2 的吸收和海水的溶胀环流,可能使文石饱和线提高到海洋表面。这些海区的海水 $p\text{CO}_2$ 可达 111 Pa 的水平^[81]。虽然溶胀环流的多变性和中尺度涡旋的形成使不同海区表现出不同的酸化迹象,但在可预见的未来加利福尼亚环流系统表层海水中的文石将长久处于不饱和状态^[82]。北美洲西海岸的其他环流系统也可能正处在这种酸化风险中^[31,82]。这些都是海岸带酸化的现实例证。

人们对海岸带酸化的研究发现,海岸带的很多生物或者已经经历了海洋酸化的适应过程^[83-84],这可能让海岸带区域成为研究海洋酸化响应的热点区域。特别是潮间带的潮汐涨落可以为研究海洋生态系统短期 pH 和 $p\text{CO}_2$ 变化响应提供理想场所^[85]。海岸带陆架和大陆坡生态系统中海胆的生物钙化是海洋碳循环的重要碳源,海岸带酸化必将影响海胆的生物钙化速率,进而影响碳循环^[86];海岸带的营养盐循环也将受到酸化影响,比如酸化通过改变微生物的降解速率改变营养盐含量和分布^[87]。但是人们关于酸化引发海岸带生源要素和痕量金属元素生物地球化学性质变化的知识还很缺乏,这势必影响人类对海洋酸化认识的进程。

大量研究已经证实海洋正在酸化,人们也认识到海洋酸化能影响海水的化学性质,进而可能影响整个生态系统和生物地球化学循环。毫无疑问,随着大气 CO_2 浓度升高,海洋表层 pH 将降低,海水中碳酸盐的存在形态也将发生变化。由于人类活动频繁,近岸海域(海岸带)是对海洋酸化最敏感的区域,将有可能首先出现地质酸化的现象,并率先突破某些地球化学阈值。所以开展海洋酸化对近岸海域海水和沉积物中生源要

素和痕量元素赋存形态影响的研究,对完善人们对海洋酸化的认识有重要意义。

4 展 望

目前关于海洋酸化的研究,大多是考察不同生物对海洋酸化的响应或酸化对海洋生物生长发育的影响,对作为海洋生态系统物质基础的生源要素和痕量元素的酸化响应研究相对还很少。虽然人们已经对酸化引发的海洋中一般碳化学变化进行了较深入的研究,但关于酸化对碳循环中关键环节如生物泵、碳泵等的影响研究还相当匮乏。颗粒有机物(POM)和溶解性有机物(DOM)是影响生物碳泵效率的重要物质,也是海洋中很多初级生产过程的物质基础,但是关于两者对海洋酸化响应的研究还鲜有报道,研究海洋酸化对它们的影响,对人们认识和治理海洋酸化问题有重要意义。海洋酸化能对大型异养多细胞生物产生实质影响,而这些生物的生存状态也能反过来影响海洋中的碳化学系统,开展这方面的研究能够增进人们对钙化生物和碳循环受海洋酸化影响的了解。

开展关于海洋酸化对氮形态、硝化作用及固氮作用等影响的研究,可以为认识海洋酸化对氮的生物地球化学循环和生物可利用性等的影响,以及海洋酸化与富营养、赤潮等环境问题之间的相互作用提供理论支撑。开展关于酸化对痕量金属赋存形态的研究,必将为人们认识痕量金属元素在海洋酸化条件下的生物可利用性提供基础数据信息。

由于很多海区的痕量金属主要来源于河流,因此高 CO_2 浓度和低 pH 值对河流系统中生源要素和金属元素的影响也值得引起重视。海洋酸化可能首先影响海岸带区域,使该区域率先突破某些地球化学阈值,所以海岸带地球化学系统对海洋酸化的响应也非常值得关注。

海洋酸化响应实验大多是在实验室模拟条件下进行,难以反映实际环境中的真实状况,应该设计或采用更贴近实际环境的研究方法;可控围隔实验是海洋酸化研究较可行的方法;海洋酸化实验应该尽可能在原地进行,并设计更长的时间跨度;海洋酸化研究应针对每一个独特的栖息地、独特的生态系统或独特的生物群落,以确定未来海洋酸化对它们的潜在影响。

总之,关于海洋酸化引发海洋生态系统中生源要素和痕量元素形态和功能变化的知识还相当匮乏。因此研究海洋酸化对生源要素和痕量金属元素分布及赋存形态等的影响及作用机制,以及它们在未来高浓度 CO_2 海洋环境中的地球化学特征是非常必要的。研究结果可为人类认识和预知未来海洋生态及环境提供基础数据参考。

参考文献(References):

- [1] TRENBERTH K E, JONES P D, AMBENIE P, et al. Observations: surface and atmospheric climate change[C]//SOLOMON S, QIN D, MANNING M, et al. Climate change 2007: the physical science basis: Contribution of working group I to the fourth assessment report of the IPCC[R]. Langdon: Cambridge University Press, 2007: 235-336.
- [2] DONEY S C, MAHOWALD N, LIMA I, et al. Impact of anthropogenic atmospheric nitrogen and sulfur deposition on ocean acidification and the inorganic carbon system[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2007, 104(37): 14580-14585.
- [3] LUTHI 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.
- [4] SABINE C L, FEELY R A. The oceanic sink for carbon dioxide[C]//REAY D, HEWITT N, GRACE J, et al. Greenhouse Gas Sinks. Oxfordshire, UK: CABI, 2007: 31-49.
- [5] SABINE C L, FEELY R A, GRUBER N, et al. The oceanic sink for anthropogenic CO_2 [J]. Science, 2004, 305(5682): 367-371.
- [6] HENDERSON C. Ocean acidification: the other CO_2 problem [EB/OL]. (2006-08-05) [2014-02-07]. <http://environment.newscientist.com/article/mg19125631.200>.
- [7] TURLEY C, BLACKFORD J C, WIDDICOMBE S, et al. Reviewing the impact of increased atmospheric CO_2 on oceanic pH and the ma-

- rine ecosystem[J]. *Avoiding Dangerous Climate Change*, 2006, 8: 65-70.
- [8] TURLEY C, LISS P, RIEBESELL U, et al. Ocean acidification due to increasing atmospheric carbon dioxide[M]. The Royal Society. UK: The Clyvedon Press Ltd., 2005.
- [9] DONEY S C, FABRY V J, FEELY R A, et al. Ocean acidification: The other CO₂ problem[J]. *Marine Science*, 2009, 1: 169-192.
- [10] FORSTER P, RAMASWAMY V, ARTAXO P, et al. Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing[C]//SOLOMON S, QIN D, MANNING M, et al. *Climate Change 2007—The Physical Science Basis: Contribution of working group I to the fourth assessment report of the IPCC*. Langdon: Cambridge University Press, 2007.
- [11] RANDAL L R, WOOD S, BONY R, et al. Climate models and their evaluation[C]//SOLOMON S, QIN D, MANNING M, et al. *Climate Change 2007—The physical science basis. Contribution of working group I to the fourth assessment report of the IPCC*. Langdon: Cambridge University Press, 2007: 996-998.
- [12] ZEEBE R E, WOLF D. CO₂ in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes[M]. Amsterdam: Elsevier, 2001: 360-362.
- [13] SHI D L, XU Y, HOPKINSON B M, et al. Effect of ocean acidification on iron availability to marine phytoplankton[J]. *Science*, 2010, 327(5966): 676-679.
- [14] SHI D L, SVEN A, KIMB K, et al. Ocean acidification slows nitrogen fixation and growth in the dominant diazotroph *Trichodesmium* under low iron conditions[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012, 109(45): 3094-3100.
- [15] BYRNE R H, KUMP L R, CANTRELL K J. The influence of temperature and pH on trace metal speciation in seawater[J]. *Marine Chemistry*, 1988, 25(2): 163-181.
- [16] BYRNE R H. Inorganic speciation of dissolved elements in seawater: the influence of pH on concentration ratios[J]. *Geochemical Transactions*, 2003, 3(2): 11-12.
- [17] CAMPBELL J E, FOURQUREAN J W. Ocean acidification outweighs nutrient effects in structuring seagrass epiphyte communities[J]. *Journal of Ecology*, 2014, 102(3): 730-737.
- [18] NIXON S W, PILSON M E Q, FIELDS L, et al. On the response of pH to inorganic nutrient enrichment in well-mixed coastal marine waters[J]. *Estuaries and Coasts*, 2014, 3. DOI: 10.1007/s12237-014-9805-6.
- [19] TAKAHASHI T. Carbon dioxide in the atmosphere and in Atlantic Ocean water[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1961, 66(2): 477-494.
- [20] CRAIG H, TUREKIAN K K. GEOSECS Program 1976—1979[J]. *Earth Planet Science Letter*, 1980, 49(2): 263-265.
- [21] BREWER P G, SARMIENTO J L, SMETHIE W M. The transient tracers in the ocean (TTO) program—the North Atlantic study, 1981—the Tropical Atlantic study, 1983[J]. *Journal of Geophysics Research Oceans*, 1985, 90(C4): 6903-6905.
- [22] ZEEBE R E. History of seawater carbonate chemistry, atmospheric CO₂, and ocean acidification[J]. *Earth and Planet Science*, 2012, 40: 141-165.
- [23] MILLERO F J, PIERROT D, LEE K, et al. Dissociation constants for carbonic acid determined from field measurements[J]. *Deep Sea Research I: Oceanography Research*, 2002, 49(10): 1705-1723.
- [24] MUCCI A. The solubility of calcite and aragonite in seawater at various salinities, temperatures, and one atmosphere total pressure[J]. *American Journal of Science*, 1983, 283(7): 780-799.
- [25] RIEBESELL U, FABRY V J, HANSSON L, et al. Guide to best practices for ocean acidification research and data reporting[R]. Langdon: Publications Office of the European Union, 2010: 260-263.
- [26] DE LA ROCHA C L. The biological pump [C]//HOLLAND H D, TUREKIAN K K. *The Oceans and Marine Geochemistry*. New York: Elsevier-Pergamon, 2006: 83-111.
- [27] STOCKTON W L, DELACA T E. Food falls in the deepsea—occurrence, quality, and significance[J]. *Deep-Sea Research A*, 1982, 29: 157-169.
- [28] TURNER J T. Zooplankton fecal pellets, marine snow and sinking phytoplankton blooms[J]. *Aquatic Microbial Ecology*, 2002, 27: 57-102.
- [29] HONJO S, MANGANINI S J, KRISHFIELD R, et al. Particulate organic carbon fluxes to the ocean interior and factors controlling the biological pump: A synthesis of global sediment trap programs since 1983[J]. *Progress in Oceanography*, 2008, 76: 217-285.
- [30] VOLK T, HOFFERT M I. Ocean carbon pumps: Analysis of relative strengths and efficiencies in ocean-driven atmospheric CO₂ changes [J]. *Geophysical Monograph Series*, 1985, 32: 99-110.
- [31] WOOTTON J T, PFISTER C A, FORESTER J D. Dynamic patterns and ecological impacts of declining ocean pH in a high-resolution multi-year dataset[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2008, 105(48): 18848-18853.
- [32] ROLEDA M Y, BOYD P W, HURD C L. Before ocean acidification: calcifier chemistry lessons[J]. *Journal of Phycology*, 2012, 48(4): 840-843.

- [33] LISCHKA S, BUEDENBENDER J, BOXHAMMER T, et al. Impact of ocean acidification and elevated temperatures on early juveniles of the polar shelled pteropod *Limacina helicina*: mortality, shell degradation, and shell growth[J]. *Biogeosciences*, 2011, 8: 919-932.
- [34] MELZNER F, THOMSEN J, KOEVE W, et al. Future ocean acidification will be amplified by hypoxia in coastal habitats[J]. *Marine Biology*, 2013, 160(8): 1875-1888.
- [35] SEIBEL B A, WALSH P J. Biological impacts of deep-sea carbon dioxide injection inferred from indices of physiological performance[J]. *Journal of Experimental Biology*, 2003, 206(3): 641-650.
- [36] MELZNER F, GUTOWSKA M A, LANGENBUCH M, et al. Physiological basis for high CO₂ tolerance in marine ectothermic animals: pre-adaptation through lifestyle and ontogeny[J]. *Biogeosciences*, 2009a, 6: 2313-2331.
- [37] CLEGG S L, WHITFIELD M. A chemical model of seawater including dissolved ammonia and the stoichiometric dissociation constant of ammonia in estuarine water and seawater from -2° to 40 °C[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(12): 2403-2421.
- [38] BEMAN J M, CHOW C E, KING A L, et al. Global declines in oceanic nitrification rates as a consequence of ocean acidification[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2011, 108(13): 208-213.
- [39] MARTENS-HABBENA W, BERUBE P M, URAKAWA H, et al. Ammonia oxidation kinetics determine niche separation of nitrifying Archaea and Bacteria[J]. *Nature*, 2009, 461(7266): 976-979.
- [40] CHRISTMAN G D, COTTRELL M T, POPP B N, et al. Abundance, diversity, and activity of ammonia-oxidizing prokaryotes in the coastal Arctic Ocean in summer and winter[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2011, 77(6): 2026-2034.
- [41] CHRISTENSEN J, MURRAY J, DEVOL A, et al. Denitrification in continental shelf sediments has major impact on the oceanic nitrogen budget[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1987, 1(2): 97-116.
- [42] KOIKE I, HATTORI A. Estimates of denitrification in sediments of the Bering Sea shelf[J]. *Deep Sea Research A*, 1979, 26: 409-415.
- [43] DEVOL A H, CODISPOTI L A, CHRISTENSEN J P. Summer and winter denitrification rates in western Arctic shelf sediments[J]. *Continental Shelf Research*, 1997, 17(9): 1029-1033.
- [44] CHANG B X, DEVOL A H. Seasonal and spatial patterns of sedimentary denitrification rates in the Chukchi sea[J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2009, 56(17): 1339-1350.
- [45] KALTIN S, ANDERSON L G. Uptake of atmospheric carbon dioxide in Arctic shelf seas: evaluation of the relative importance of processes that influence pCO₂ in water transported over the Bering Chukchi Sea shelf[J]. *Marine Chemistry*, 2005, 94: 67-79.
- [46] LEHMANN M F, SIGMAN D M, MCCORKLE D C, et al. Origin of the deep Bering Sea nitrate deficit: Constraints from the nitrogen and oxygen isotopic composition of water column nitrate and benthic nitrate fluxes[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2005, 19(4): 5-10.
- [47] SCHMITTNER A, OSCHLIES A, MATTHEWS H D, et al. Future changes in climate, ocean circulation, ecosystems, and biogeochemical cycling simulated for a business-as-usual CO₂ emission scenario until year 4000 AD[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2008, 22(1): 13-18.
- [48] HUTCHINS D A, FU F, ZHANG Y, et al. CO₂ control of *Trichodesmium* N₂ fixation, photosynthesis, growth rates, and elemental ratios: Implications for past, present, and future ocean[J]. *Limnology and Oceanography*, 2007, 61: 36-42.
- [49] PRICE N M, MOREL F M. Role of extracellular enzymatic reactions in natural waters [C]//STUMM W. *Aquatic Chemical Kinetics: Reaction Rates of Processes in Natural Waters, USA*; Wiley, 1990: 235-257.
- [50] YAMADA N, SUZUMURA M. Effects of seawater acidification on hydrolytic enzyme activities[J]. *Journal of Oceanography*, 2010, 66(2): 233-241.
- [51] KUENZLER E J, PERRAS J P. Phosphatases of marine algae[J]. *Biological Bulletin*, 1965, 128: 271-284.
- [52] SIMPSON K G, TREMBLAY J E, GRATTON Y, et al. An annual study of inorganic and organic nitrogen and phosphorus and silicic acid in the southeastern Beaufort Sea[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2008, 113(7): 16-19.
- [53] MILLIGAN A J, VARELA D E, BRZEZINSKI M A, et al. Dynamics of silicon metabolism and silicon isotopic discrimination in a marine diatom as a function of pCO₂[J]. *Limnology and Oceanography*, 2004, 49(2): 322-329.
- [54] FINDLAY H S, TYRRELL T, BELLERBY R G J, et al. Carbon and nutrient mixed layer dynamics in the Norwegian Sea[J]. *Biogeosciences*, 2008, 5(5): 1395-1410.
- [55] DE JESUS MENDES P A, THOMSEN L. Effects of ocean acidification on the ballast of surface aggregates sinking through the twilight zone[J]. *Plos One*, 2012, 7: e50865, DOI: 10.1371/journal.pone.0050865.
- [56] PITZER K S. Thermodynamics of electrolytes—I. Theoretical basis and general equations[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1973, 77(2): 268-277.
- [57] TURNER D R, WHITFIELD M, DICKSON A G. The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25 °C and 1 atm pressure[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1981, 45: 855-881.

- [58] BYRNE R H. Comparative carbonate and hydroxide complexation of cations in seawater[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(15): 4312-4321.
- [59] MILLERO F J, WOOSLEY R, DITROLIO B, et al. Effect of ocean acidification on the speciation of metals in seawater[J]. *Oceanography*, 2009, 22(4): 72-85.
- [60] MALDONADO M T, PRICE N M. Reduction and transport of organically bound iron by *Thalassiosira oceanica* (Bacillariophyceae)[J]. *Journal of Phycology*, 2001, 37(2): 298-309.
- [61] MOREL F M, KUSTKA A B. The role of unchelated Fe in the iron nutrition of phytoplankton[J]. *Limnology and Oceanography*, 2008, 53(1): 400-411.
- [62] SPASOJEVIC I, ARMSTRONG S K, BRICKMAN T J, et al. Electrochemical behavior of the Fe(III) complexes of the cyclic hydroxamate siderophores alcaligin and desferrioxamine E[J]. *Inorganic Chemistry*, 1999, 38: 449-454.
- [63] HARRINGTON J, CRUMBLISS A. The redox hypothesis in siderophore mediated iron uptake[J]. *BioMetals*, 2009, 22(4): 679-689.
- [64] LOUIS Y, GARNIER C, LENOBLE V, et al. Characterisation and modelling of marine dissolved organic matter interactions with major and trace cations[J]. *Marine Environmental Research*, 2009, 67(3): 100-107.
- [65] XU Y, SHI D L, ARISTILDE L, et al. The effect of pH on the uptake of zinc and cadmium in marine phytoplankton: Possible role of weak complexes[J]. *Limnology and Oceanography*, 2012, 57(1): 293-304.
- [66] GRAN LI E, HARALDSSON C. Can increased leaching of trace metals from acidified areas influence phytoplankton growth in coastal waters[J]? *Ambio*, 1993, 22(5): 308-311.
- [67] GRAN LI E, MOREIRA M O. Effects of river water of different origin on the growth of marine *dinoflagellates* and diatoms in laboratory culture[J]. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 1990, 136(2): 89-106.
- [68] MILLIGAN A J, MIONI C E, MOREL F M. Response of cell surface pH to $p\text{CO}_2$ and iron limitation in the marine diatom *Thalassiosira weissflogii*[J]. *Marine Chemistry*, 2009, 114(1-2): 31-36.
- [69] CULLEN J T, LANE T W, MOREL F M, et al. Modulation of cadmium uptake in phytoplankton by seawater CO_2 concentration[J]. *Nature*, 1999, 402(6758): 165-167.
- [70] CULLEN J T, SHERRELL R M. Effects of dissolved carbon dioxide, zinc, and manganese on the cadmium to phosphorus ratio in natural phytoplankton assemblages[J]. *Limnology and Oceanography*, 2005, 50: 1193-1204.
- [71] SUNDA W G, HUNTSMAN S A. Effect of CO_2 supply and demand on zinc uptake and growth limitation in a coastal diatom[J]. *Limnology and Oceanography*, 2005, 50: 1181-1192.
- [72] SANTANA-CASIANO J M, GONZALEZ-DAVILA M. Oxidation of nanomolar levels of Fe(II) with oxygen in natural waters[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(7): 2073-2079.
- [73] GONZALEZ-DAVILA M, SANTANA CASIANO J M, MILLERO F J. Oxidation of iron (II) nanomolar with H_2O_2 in seawater[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(1): 83-93.
- [74] MILLERO F J. Effect of ionic interactions on the oxidation of Fe(II) and Cu(I) in natural waters[J]. *Marine Chemistry*, 1989, 28(1-3): 1-18.
- [75] SHARMA V K, MILLERO F J. The oxidation of Cu(I) with H_2O_2 in natural waters[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53(9): 2269-2276.
- [76] BREITBARTH E, BELLERBY R J, NEILL C C, et al. Ocean acidification affects iron speciation during a coastal seawater mesocosm experiment[J]. *Biogeosciences*, 2010, 7(3): 1065-1073.
- [77] ARDELAN M V, STEINNES E. Changes in mobility and solubility of the redox sensitive metals Fe, Mn and Co at the seawater-sediment interface following CO_2 seepage[J]. *Biogeosciences*, 2010, 7(2): 569-583.
- [78] CAI W J, HU X P, HUANG W J, et al. Acidification of subsurface coastal waters enhanced by eutrophication[J]. *Nature Geoscience*, 2011, 4: 766-770.
- [79] SALISBURY J, GREEN M, HUNT C, et al. Coastal acidification by rivers: a threat to shellfish[J]. *Eos, Transactions, American Geophysical Union*, 2008, 89(50): 513-528.
- [80] GATTUSO J P, FRANKIGNOULE M, WOLLAST R. Carbon and carbonate metabolism in coastal aquatic ecosystems[J]. *Annual Review of Ecology and Systematics*, 1998, 29: 405-434.
- [81] FEELY R A, SABINE C L, HERNANDEZ-AYON J M, et al. Evidence for upwelling of corrosive "acidified" water onto the continental shelf[J]. *Science*, 2008, 320(5882): 1490-1492.
- [82] HAURI C, GRUBER N, MCDONNELL A M, et al. The intensity, duration, and severity of low aragonite saturation state events on the California continental shelf[J]. *Climate Research*, 2013, 37: 215-225.
- [83] SEDERCOR M, PIERO C, SIMON R, et al. Effects of ocean acidification and elevated temperature on shell plasticity and its energetic

- basis in an intertidal gastropod[J]. *Marine Ecology Progress Series*, 2013, 472: 155-168.
- [84] ABERLE N, SCHULZ KG, STUHR A, et al. High tolerance of micro zooplankton to ocean acidification in an Arctic coastal plankton community[J]. *Biogeosciences*, 2013, 10(3):1471-1481.
- [85] HOFMANN G E, TODGHAM A E. Living in the now: physiological mechanisms to tolerate a rapidly changing environment[J]. *Annual Review of Physiology*, 2010, 72: 127-145.
- [86] LEBRATO M, IGLESIAS-RODRIGUEZ D, FEELY R, et al. Global contribution of *echinoderms* to the marine carbon cycle: a reassessment of the oceanic CaCO₃ budget and the benthic compartments[J]. *Ecology Monography*, 2010, 80(3): 441-467.
- [87] SWANSON A K, FOX C H. Altered kelp (*Laminariales*) phlorotannins and growth under elevated carbon dioxide and ultraviolet-B treatments can influence associated intertidal food webs[J]. *Global Change Biology*, 2007, 13(8): 1696-1709.

Responses of Trace Element Geochemical Cycle to Ocean Acidification

ZHANG Jin-feng^{1,2}, GAO Xue-lu¹, LI Pei-miao¹, ZHUANG Wen¹, ZHOU Feng-xia¹

(1. *Yantai Institute of Coastal Zone Research, CAS, Yantai 264003, China;*

2. *School of Chemistry and Materials Science, Ludong University, Yantai 264025, China)*

Abstract: Through in-depth analysis of the research progress in responses of carbon, nutrients and trace metals to ocean acidification(OA), it has pointed out that the OA will affect not only ocean carbon chemistry, but also nutrients, trace elements and other geochemical characteristics and processes in the ocean. An important but undervalued impact of OA is the potentially of extensive change of inorganic and organic marine chemical environment in addition to the carbon system. Biological and geochemical systems in different ocean regions have different responses to OA. The same element circulation may present very different responses at different stages of the circulation. The impacts of acidification on ocean are extremely complex and changeable, and there are very complicated interactions between these impacts. The natural response of marine ecosystems to OA is the result of many biotic and abiotic factors responses independently and synergistically. The brief summary of many responses of single species or single factors cannot fully describe the influences that OA brings to the entire ecosystem. The research of trace elements response to OA should be specific to responses of key stages of the elements cycle (such as carbon pump, biological pump, nitrification, nitrogen fixation and speciation transformation of the elements, etc.) and key carriers of the cycle (such as POM, DOM and CDOM, etc.) etc. and to investigate the interactions between these responses, in this way to get a more comprehensive understanding of the impacts of OA on marine trace elements circulation.

Key words: ocean acidification; geochemistry; carbon chemistry; nutrients; trace metals; coastal zone

Received: June 11, 2014