

宋金明, 王启栋, 张润, 等. 70 年来中国化学海洋学研究的主要进展[J]. 海洋学报, 2019, 41(10): 65–80, doi:10.3969/j.issn.0253-4193.2019.10.004

Song Jinming, Wang Qidong, Zhang Run, et al. Main progress on chemical oceanography in China over the past 70 years[J]. Haiyang Xuebao, 2019, 41(10): 65–80, doi:10.3969/j.issn.0253-4193.2019.10.004

70 年来中国化学海洋学研究的主要进展

宋金明^{1,4,5,6}, 王启栋^{1,4,5,6}, 张润², 陈建芳³, 陈敏², 徐忠胜³

(1. 中国科学院海洋研究所 海洋生态与环境科学重点实验室, 山东 青岛 266071; 2. 厦门大学 海洋与地球学院, 福建 厦门 361102; 3. 自然资源部第二海洋研究所, 浙江 杭州 310012; 4. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室 海洋生态与环境科学功能实验室, 山东 青岛 266237; 5. 中国科学院大学, 北京 100049; 6. 中国科学院海洋大科学研究中心, 山东 青岛 266071)

摘要: 我国的海洋化学工作者通过 70 年来, 特别是近 30 年来的化学海洋学研究, 实现了我国与世界先进水平进入同步发展的快车道, 其显著的特点是: (1) 化学海洋学研究从元素地球化学分布系统转向了以揭示深层次海洋生物地球化学过程为核心的研究; (2) 化学海洋学研究实现了多领域、多视点的综合交叉研究; (3) 更加关注了人为影响与自然变化共同作用下的海洋生态环境变化研究, 对近海和海岸带而言, 更加注重从海陆统筹一体化角度探析化学物质的分布迁移特征。本文从生源要素的海洋生物地球化学过程、微/痕量元素与同位素的海洋化学研究、生物过程作用下的化学海洋学过程等角度, 重点总结归纳和分析了 30 年来我国海洋化学研究的重要进展和发展状况, 以期对化学海洋学的进一步研究提供借鉴和启迪。

关键词: 海洋生物地球化学过程; 生源要素; 微/痕量元素与同位素; 生物作用过程

中图分类号: P734

文献标志码: A

文章编号: 0253-4193(2019)10-0065-16

1 引言

在我国, 海洋化学是海洋科学的传统二级学科。本文的化学海洋学系指海洋化学的基础研究部分, 起步于 20 世纪 50 年代初, 广泛发展于改革开放后的 20 世纪 80 年代, 立足世界于 20 世纪末。就公开发表的海洋化学论文来说, 据初步统计, 20 世纪 80 年代, 我国发表于国际期刊的论文数占我国海洋化学论文总数的不到 2%, 到 2019 年的如今, 已达到近 40%, 这也说明, 我国化学海洋学基础研究基本与世界先进水平同步。

新中国成立后, 我国的化学海洋学蓬勃发展, 20 世纪 50–70 年代对渤海、黄海、东海和南海的海水元素地球化学分布特征开展了大量的调查研究, 奠

定了我国海洋化学的学科发展和支撑海洋资源开发利用的基础。自 20 世纪 80 年代始, 我国改革开放和全球变化重大国际计划的实施, 使我国的化学海洋学研究迅速与国际接轨, 传统的化学海洋学元素地球化学分布研究转入到揭示全球变化下的海洋生物地球化学过程研究, 从化学海洋学的多领域、多视角综合交叉角度探悉海洋生态环境的变化过程。新中国成立 70 年来, 我国化学海洋学的发展, 全球海洋学界同仁有目共睹。

为了总结回顾我国化学海洋学 70 年来的研究进展, 特别是最近 30 年取得的重要成果, 本文从生源要素的海洋生物地球化学过程、微/痕量元素与同位素的海洋化学研究、生物过程作用下的化学海洋学过程等角度, 总结归纳和分析了我国化学海洋学研究的

收稿日期: 2019-07-17; 修订日期: 2019-08-07。

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(XDA23050501); 国家基金委-山东省联合基金项目(U1606404)。

作者简介: 宋金明(1964—), 男, 河北省枣强县人, 研究员, 主要从事化学海洋学研究。E-mail:jmsong@qdio.ac.cn

重要进展,以期对进一步开展海洋化学研究提供借鉴。

2 新中国成立后 40 年的化学海洋学研究

新中国成立后至 20 世纪 80 年代初,我国开展了大量的化学海洋学研究,这一阶段的化学海洋学被称为“海水化学”,从这一名词可以明确感觉到其研究的内容与范畴,即绝大部分研究海水中化学物质的分布与迁移,聚焦于研究海水元素地球化学特征,以 1959 年的全国海洋普查、系列区域海洋调查以及 20 世纪 70 年代末的中外联合调查最具代表性,这些调查研究基本查清了我国近海渤海、黄海、东海和南海海水及邻近环境中常规化学物质的分布特征,是中国化学海洋学基础性、奠基性的工作^[1],为其后 30 年中国化学海洋学位居国际先进行列打下了坚实的基础。

这一时期化学海洋学研究有以下几个显著特点,(1)基于调查的海水常规化学物质分布迁移报道最为集中;(2)海洋化学单学科研究特点明确,缺乏多学科的综合研究,所以,对过程的解析鲜有报道;(3)获得了一些具有中国特色的中国近海化学海洋学新发现。

这一时期有代表性的研究结果包括提出并发现夏季黄、东海溶解氧垂直分布最大值由冬季保持而来^[2]、南海次表层亚硝酸盐薄层及生物活性层的发现^[3],以及河口硅酸盐被水和氧化物吸附而转移机理^[1]等,这些研究为后续 30 年来的化学海洋学发展奠定了很好的基础。

3 我国近海生源要素的海洋生物地球化学过程

探明生物过程作用下生源要素 C、N、P、Si、O、S 等,在海水、颗粒物、沉积物和生物体间的分布、迁移、转化和循环规律,对解析全球变化下的海洋关键科学问题以及海洋资源环境可持续利用意义重大。这些关键过程包括真光层内的海气交换以及生源要素的循环,颗粒物的生产、分解和垂直迁移,以及沉积物-海水界面生源要素的迁移、转化和贮存等。近 30 年来,我国这方面的研究获得了巨大进步。

3.1 中国近海的碳循环的关键过程

海洋碳循环决定了全球气候的变化以及全球生态环境变化的走向,我国在近海碳源汇与控制过程、近海碳的不同存在形式与功能以及碳的沉积埋藏方面的系统研究,使中国在海洋碳循环关键过程研究上处于国际前列。

3.1.1 近海碳源汇过程

渤海、黄海、东海、南海既有受人类活动影响显著的陆架边缘海,也有开阔的深海区域,其碳收支过程复杂。渤海、黄海、东海、南海海气界面呈现为大气二氧化碳的表观弱源,其中渤海、黄海、东海是较强的汇,南海为较强的源,人类活动、表层水温、生物固碳活动以及海水的混合控制着海气界面碳源汇的性质与强度变化。

不同季节渤海、黄海、东海和南海海气 CO₂ 通量如表 1 所示。整体来看,渤海、黄海、东海为大气 CO₂ 的汇,而南海总体上全年均为大气 CO₂ 的源。从年际通量上看,渤海和南海为大气 CO₂ 的源,黄海和东海为大气 CO₂ 的汇^[4]。影响各海区海气 CO₂ 通量的因素不同:与其他中国边缘海相比,渤海海气界面 CO₂ 通量的季节性和区域性差异更显著;对于南黄海,远岸海域温度是主要控制因素,近岸海域非温度因素如垂直混合、长江径流和生物活动等是主要控制因素;东海海气界面 CO₂ 通量受长江径流、近海富营养化、太平洋黑潮及东亚季风的影响剧烈,呈现出显著的区域和季节变化;对于长江口海区,盐度和浮游植物的光合作用是影响海气碳通量的主要因素,三峡大坝建成后东海陆架 CO₂ 汇的中心向西南移动,可能是由于三峡大坝改变了长江径流量、营养盐输入、浮游植物生产、沉积物输入等造成的;南海浅深海区均具碳源特征,海气 CO₂ 通量的区域差异显著^[5],但仅珠江口海区是大气 CO₂ 的弱汇^[4-8]。

就向大气净释放 CO₂ 的表观通量而言,渤海、黄海、东海、南海共约为 6.01~9.33 Tg/a(以 C 计),总体表现为大气 CO₂ 的弱源。但如综合考虑所有的外部输入和输出,由于渤海、黄海、东海、南海是 DIC 的巨大汇区,接收大量的 DIC, DIC 通过浮游植物固碳以溶解有机碳和颗粒有机碳的形式可输送到

表 1 渤海、黄海、东海、南海海气 CO₂ 通量

Tab. 1 Sea-air CO₂ fluxes in China coastal seas

	渤海	黄海	东海	南海
春季	-3.40	-9.20	-59.28±9.60	21.60±56.40
夏季	—	-5.80	-44.04±13.08	11.40±12.36
秋季	51.10	8.00	18.00±100.44	35.40±12.60
冬季	-16.90	-26.20	-80.16±83.16	16.80±21.36
年际通量	0.22±0.85	-1.15±1.95	-6.92~-23.30	13.86~33.60

注:以碳计,季节通量单位为 kg/(m²·d),年际通量单位为 Tg/a;“—”表示吸收 CO₂。数据根据 Jiao 等^[4]汇总整理。

外海和形成沉积物。所以,渤海、黄海、东海、南海总体来说是一个碳汇区。

3.1.2 海水碳的形式/形态及其控制因素

由于渤海、黄海、东海、南海区域差异巨大,海水中溶存的溶解无机碳(DIC)、溶解有机碳(DOC)、颗粒有机碳(POC)和颗粒无机碳(PIC)的空间分布存在着巨大差异。

渤海、黄海、东海、南海不同形式/形态碳的浓度如表2所示。总体来说,底层海水的DIC浓度高于表层。在海水表层,浮游植物的光合作用将CO₂转化为有机碳,使得CO₂的溶解平衡向气体方向移动,造成DIC浓度的降低以及DIC体系各分量的变化。海水中DIC及其组成的时空分布变化除了受到生物、化学因素的影响外,还在很大程度上取决于水文条件。不同水团和流系对水体DIC浓度的影响显著,沿岸流(如黄海沿岸流和浙闽沿岸流)影响下的近岸海域往往具有较高的DIC浓度,而黑潮等影响下的陆架外

海DIC浓度则相对较低。DOC和POC的浓度则呈现出明显的区域差异,各海区含量从大到小依次为:渤海、黄海、东海、南海,这与近岸陆源物质的输入关系密切。例如,输入渤海的16条河流DOC平均浓度为8.66 mg/L,河流输入渤海的DOC和POC通量总和高达2.14×10⁵ t/a,这是渤海有机碳高于其他海域的主要原因^[6]。黄海、东海的有机碳浓度呈现出明显的季节变化,总有机碳(TOC)各季节的浓度从大到小依次为:秋季,夏季,春季,冬季,而POC浓度则是春季,夏季,冬季,秋季。浮游植物初级生产是碳从溶解态实现向颗粒态转化的关键,黄海、东海的生物固碳从大到小依次呈现出:春季,夏季,秋季,冬季的季节变化。此外,水文条件(海水层化、混合)也是影响POC分布的重要因素,混合明显的黄海POC垂直分布较均匀,由于受再悬浮影响显著,长江口海域POC则呈现出表层低、底层高的特征。

表2 渤海、黄海、东海、南海海水中的DIC、DOC以及POC

Tab. 2 DIC, DOC and POC in China coastal seas

碳	水层	渤海	黄海	东海	南海
DIC/ $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	表层	2 100~2 250	1 859~2 092	1 832~2 023	1 740~2 050
	底层	2 168~2 784	1 979~2 185	2 000~2 100	2 330~2 370
DOC/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	表层	1.36~4.02	1.04~3.52	0.54~1.88	0.66~1.02
	底层	1.04~3.89	0.96~3.38	0.55~1.61	0.46~0.54
POC/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	表层	0.22~0.96	0.06~2.19	0.01~0.36	0.02~0.05
	底层	0.21~1.57	0.08~9.19	0.01~2.49	~0.01

注:数据根据Jiao等^[4]汇总整理。

3.1.3 碳的沉积与埋藏

沉积物既是水体碳的最终归宿,也是水体各种形式/形态碳的重要供体,渤海、黄海、东海、南海接收了大量的陆地碳,陆源物质输入、水文动力条件、海洋初级生产以及沉积物堆积速率是决定沉积物碳埋藏通量的关键因素。

渤海、黄海、东海、南海沉积物中有机碳的埋藏速率与通量如表3所示。渤海湾沉积物有机碳的含量(以干重的质量分数计)为0.03%~1.02%,其中中部泥质区明显高于周围砂质区,细颗粒沉积物对有机碳有富集作用^[7]。碳氮比值及其稳定同位素、生物标志物等参数表明渤海湾表层沉积物中以海源有机碳为主,而陆源有机质主要集中在河口近岸区。受渤海环流、潮余流和半日分潮的影响,渤海湾有机质的沉

积情况复杂,降解程度不一。黄海、东海表层沉积物中总有机碳的含量分别为0.08%~1.07%和0.10%~1.30%,其空间分布受到沉积物特性与水动力条件的共同控制,即总有机碳含量高值多出现于黄海中部、长江口、闽浙沿岸的细颗粒泥质区内,砂质区

表3 渤海、黄海、东海、南海沉积物中的有机碳埋藏

Tab. 3 Organic carbon burial in the sediments of marginal sea of China continental shelf

碳埋藏参数	渤海	黄海	东海	南海北部陆架区
埋藏速率 ($\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{a})^{-1}$)(以C计)	15.3	12.5	14.7	14.1
埋藏通量 ($\text{Tg}\cdot\text{a}^{-1}$)(以C计)	2.00	4.75	7.40	4.80
海源有机碳比例/%	64	64	74	—

注:数据根据Jiao等^[4]、Song等^[6]和宋金明等^[7]汇总整理。

总有机碳含量相对较低^[5]。沉积速率是决定碳埋藏通量的关键因素, 黄海与东海的平均碳沉积速率相当, 分别为 $12.5 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ (以 C 计) 和 $14.7 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ (以 C 计), 高于全球平均水平 ($\sim 4 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$) (以 C 计)^[6]。受珠江冲淡水的影响, 南海北部陆架区有机碳沉积速率远高于南海海盆区, 如果考虑南海水深 $100 \sim 1000 \text{ m}$ 海区 and 海盆区深海 POC 的沉积通量, 南海的有机碳埋藏通量约为 7.49 Tg/a (以 C 计)^[4]。

黄海和东海沉积物中埋藏的海源有机碳分别可占其各自浮游植物初级生产力的 5.0% 和 5.4%, 随着人为排放增加导致的浮游植物初级生产力的提升, 海源有机碳的埋藏通量还在不断增加^[6]。

3.2 营养盐的来源、分布、迁移转化与生态学功能

氮、磷、硅等营养物质作为海洋生物食物链最基础的组成部分, 在整个生物地球化学循环中意义重大。我国近年来在近海水体及沉积物中营养盐的组成、分布、来源、季节和年际变化、不同形态的迁移转化及其对生态系统影响等研究方面取得了系统的认识。

3.2.1 渤海、黄海、东海海水中的营养盐

渤海海水中氮、磷、硅的浓度分布受河流、排污口和非点源等陆源输入的影响显著, 总体表现为近岸高、中心低的特征, 并且呈现出显著的季节变化。渤海海水中有机氮占溶解氮的 59%, 无机氮占 41%, 而溶解无机氮 (DIN) 中以硝酸盐为主 (占比 82.9%)。溶解无机磷 (DIP) 在春、冬季节浓度较高, 夏季最低, 但均表现为底层高于表层^[7]。不同季节硅酸盐浓度的分布基本类似, 主要表现为渤海湾和莱州湾向中央海盆递减的趋势, 且表层和底层分布一致, 海水中硅酸盐的浓度与河流径流量和输沙量密切相关。近 40 年来, 渤海氮、磷营养盐浓度变化较大 (图 1), 黄河径流输入在氮、磷营养盐浓度变化中起着重要作用。渤海 DIP 和 DIN 浓度的变化是导致浮游植物群落结构变化的重要因素, 渤海的浮游植物正在走向全面的潜在磷限制^[7]。

黄海营养盐高值区主要分布在南黄海西南、长江口东北海域, 这一海域的营养盐主要来自于长江冲淡水的横向输送, 并受到高营养盐黑潮水体入侵的影响。但在黄海冷水团存在期间, 上层水体营养盐几乎被浮游植物耗尽, 而密跃层以下有机质的分解使营养盐再生而逐步累积, 因此冬季南黄海中央海盆的营养盐浓度明显高于近岸海域。黄海冷水团真光层以下水体中, 硝酸盐、活性磷酸盐和活性硅酸盐之间及其与溶解氧 (DO) 之间存在良好相关性, 表明有机质分

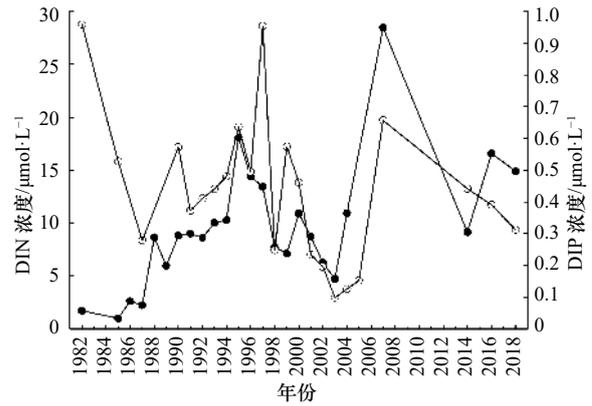


图 1 1982–2018 年渤海溶解无机氮 (DIN) 浓度 (实心圆) 和溶解无机磷 (DIP) 浓度 (空心圆) 的变化^[7]

Fig. 1 Concentrations of DIN (solid circle) and DIP (hollow circle) from 1982 to 2018 in Bohai Sea^[7]

解是黄海冷水团中营养盐的主要来源。黄海的新生产力占初级生产力的 60% 以上, 无机氮、磷酸盐和硅酸盐在黄海的停留时间分别为 0.5 a、2.5 a 和 2~4 a, 显示了黄海生源要素较快的生物地球化学循环速率^[7]。

东海海水中氮、磷、硅等营养元素的基本分布特征是从表层到底层浓度逐渐增加, 从西向东浓度逐渐降低^[7]。春、夏季 DIN、磷酸盐和硅酸盐的高值区均集中在 123°E 以西的长江口海域, 此处形成营养盐锋面, 自此向外开始迅速递减^[8]。秋、冬季高值区南迁至浙南沿岸海域, 此时黄海沿岸流的南下入侵是影响营养盐分布格局的重要因素。总的来看, 秋、冬季营养盐的浓度高于春、夏季, 且高值区 (尤其是磷酸盐和硅酸盐) 的东扩现象更明显。此外, 黑潮与东海的水交换对东海营养盐的分布特征有重要影响。

我国近海海水中不同形态营养盐的浓度、分布、结构特征、时空变化及影响因素得到了比较系统的阐释。氮循环过程与碳循环有着强烈耦合关系, 近年来成为海洋生物地球化学研究的焦点, 随着氮、氧同位素指标 ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 和 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) 的应用和发展^[9], 定量阐释氮的迁移转化过程已成当务之急。

3.2.2 渤海、黄海、东海沉积物中氮、磷、硅的形态特征

海洋沉积物既是海水中氮、磷、硅等营养元素的汇, 又是源, 对调节海水中营养物质的浓度起着重要作用, 而这其中氮、磷、硅的形态起着至关重要的作用。

渤海表层沉积物中, 总氮的高值区主要分布在渤海湾、滦河口和秦皇岛邻近海域, 低值区主要分布在东部海域。沉积物中的氮以有机氮为主, 而无机氮则以固定态氮为主 (85.7%), 各形态氮均呈现出近岸高、远岸低的特征, 这一分布特点与水体氮的分布类

似,体现了陆源输入的影响^[7]。总磷和无机磷的分布则以黄河口和莱州湾附近为高值区,无机磷是沉积物中磷的主要存在形式,平均占比81%,但是不同区域无机磷比例差异较大。渤海湾所有表层沉积物中生源硅含量低于1%,高值区位于辽东湾口及渤海中央海区,这与渤海浮游硅藻和叶绿素 a 浓度分布的规律一致。从来源上看,渤海沉积物中生源硅以海源为主,其中浮游藻类占62.9%,陆源植硅体占31.1%^[7]。

黄海表层沉积物中各形态氮的含量及其在总氮中所占的比例如表4所示。总氮在南黄海中部及海州湾出现两个高值区,而在北黄海北部出现低值区,总有机氮的分布与总氮类似,而总无机氮的高值区则位于南黄海中部以及北黄海北部。无机磷是黄海表层沉积物中磷的主要形态,占总磷的81.1%~90.8%,其中碎屑磷是主要的无机磷形态,而总磷在南黄海中部及江苏近岸出现两个高值区。北黄海北部是典型的砂质沉积区,不利于磷的富集^[7]。硅藻是春季黄海浮游植物的主要组成成分,黄海沉积物中生源硅的分布与上层水体硅藻生物量及初级生产力的分布相吻合,在西部近岸及冷暖水系交汇的中部海域较高。

东海沉积物中生源硅呈现出近岸低、远岸略高的分布形式,与表层水体叶绿素 a 的浓度显著正相关。东海整体上属于生源硅的低值海区,其在柱状沉积物中的垂直分布模式反映了水体浮游植物的历史变

化。物质来源和沉积物粒度是影响东海沉积物中氮、磷、硅等生源要素含量和分布的主要因素,总磷表现出强烈的细粒控制效应,总氮只富集在黏土中。不同磷形态的研究显示,东海沉积物中可再循环磷的比例为14%~46%,其中长江口近岸水域及南部浙江外海海域沉积磷的释放风险较高^[7]。长江口及邻近海域柱状沉积物中氮、磷、硅等生源要素的形态组成和垂直分布,对相关海域百年来的沉积物环境演化有较好的记录。

总体看来,我国近海沉积物中氮、磷、硅的含量分布受陆源物质输入、表层海水初级生产力、沉积物粒度特征、早期成岩过程等多重因素的控制,表现出显著的区域差异。此外,我国陆架海域沉积物整体表现为从海水中吸附氮、磷而向海水中释放硅,但定量化的研究结果仍然较少。

3.2.3 营养盐的大气干/湿沉降及其生态效应

大气是全球物质循环的重要载体,也是海洋获取外来物质(如营养盐和微量金属)的重要途径。从全球尺度看,一些营养元素经大气输入海洋的通量通常与河流的输入量相当。在近岸海域,大气沉降是陆源物质输入海洋的重要途径,大气动力条件控制着大气沉降的长距离运输。

表5汇总了我国近岸海域大气营养盐干、湿沉降

表4 黄海表层沉积物不同形态氮含量及其在总氮中所占的比例

Tab. 4 Contents of various forms of nitrogen in surface sediments of the Yellow Sea and their proportion to the total nitrogen

氮	无机氮	有机氮	总氮
含量/mg·kg ⁻¹	155.2~340.6 (199.8±41.0)	289.3~889.5 (638.7±116.6)	582.2~1 059.5 (838.4±107.6)
比例	14.9%~50.3 % (24.4%±7.3%)	49.7%~85.1 % (75.6%±7.3%)	

注: 括号内数据为平均值±标准差; 数据源于宋金明等^[7]。

表5 我国近海大气营养盐干湿沉降通量

Tab. 5 Dry and wet deposition fluxes of atmospheric nutrients in China coastal seas

区域	年份	类型	营养元素通量/mmol·(m ⁻² ·a ⁻¹)					
			NH ₄ -N	NO ₃ -N	DIP	DON	DOP	DSi
胶州湾	2015-2016	干	29.4	29.9	0.099	15.4	0.165	8.48
		湿	92.8	54.5	0.274	47.5	0.448	1.73
胶州湾	2009-2010	干	50.6	67.9	0.60	46.6	0.16	0.60
		湿	28.3	18.8	0.07			2.65
黄海	2009-2010	干	26.6	35.0	0.24	40.5	0.49	0.32
		湿	37.5	30.6	0.79			2.15
东海	2003-2004	干	6.90	12.4	0.18			0.30
		湿	50.4	31.5	0.15	22.9	0.07	2.30

注: 数据源于宋金明等^[7]和Xing等^[10]。

通量。从中可以看出,大气营养盐以湿沉降为主,如 2015–2016 年胶州湾干、湿沉降近似成 1:3 的结构。尽管胶州湾大气营养盐干沉降通量较 2009–2010 年有所降低,但湿沉降通量显著上升,导致除 DIP 之外的其他营养盐干湿沉降总通量明显增大,这与周边经济社会的迅猛发展密切相关^[7, 10]。从整个黄海看,2009–2010 年干沉降对营养盐的贡献与湿沉降相当。大气干沉降每年向黄海输入的 NH_4^+ 、 NO_2^+ 、 NO_3^- 、 SiO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 可占大气沉降与河流总输入量的 87%、53%、3% 和 50%^[6]。就黄海大气营养盐沉降总量而言,夏季、秋季明显高于冬季、春季。大气沉降显著影响近海海洋生态系统,大气总氮的沉降可以支持黄海 0.3%~6.7% 的新生产力^[7],沙尘暴和强降雨等天气事件可以在短时间内迅速提高表层海水的初级生产力,甚至可能诱发赤潮。

受气候因素和人为活动的影响,大气沉降在不同时间尺度上(瞬时、季节和年际尺度)均呈现较强变化,开展长期系统性的多点位观测是准确评估其沉降通量的关键。在大气沉降对海洋生态系统的影响方面,浮游植物对不同形态大气沉降营养物质的利用机制以及大气沉降生源要素在海水中的生物地球化学循环过程仍有待深入研究。

3.3 黑潮与东海的生源要素交换

黑潮与邻近东海之间存在活跃的物质与能量交换,不同水团携带各种形态生源要素跨陆架输运,影响黄海、东海碳和营养盐的收支,进而影响黄、东海生态系统变化。

中国台湾东北部陆架边缘海域的冷涡(上升流)是黑潮和东海陆架溶解态和颗粒态物质交换的一个重要通道,黑潮次表层水在此处常年入侵东海陆架。黑潮次表层水从台湾东北陆架坡折处沿底部向北偏西方向入侵东海,其中近岸分支可以入侵到浙江近岸(图 2)。由于入侵东海陆架的黑潮水体,尤其是上升进入东海陆架的黑潮次表层水和中层水 DOC 浓度较低,而东海陆架水则具有较高的新生产力和 DOC 浓度,因此结果表现为东海陆架水向黑潮水体有 DOC 的净输出,净输出通量为 2.431×10^{12} mol/a(以 C 计)^[12]。而 POC 和 DIC 也同样表现为东海陆架向黑潮水体的净输出,输出通量分别为 1.051×10^{12} mol/a(以 C 计)和 2.1733×10^{13} mol/a(以 C 计)^[11]。

黑潮不同水层水体氮、磷、硅含量差异较大,且存在季节变化,黑潮对东海生源要素(氮、磷、硅)分布的影响存在季节差异。夏季时,黑潮主轴远离陆架,黑潮表层水尚未入侵东海陆架区,但富含营养盐

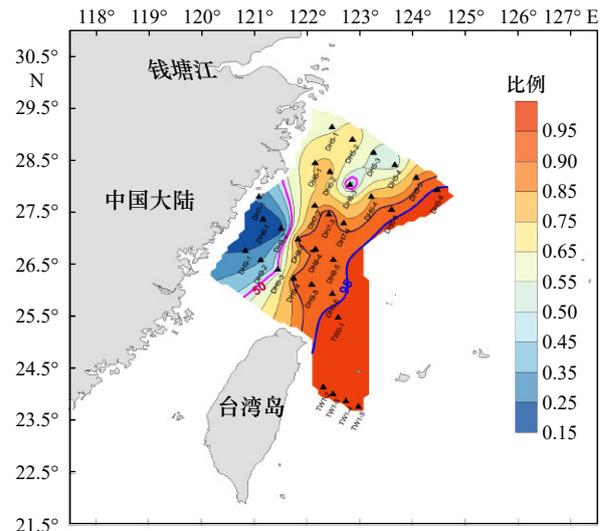


图 2 基于 Ba-盐度指标的春、夏季东海陆架底层黑潮水所占比例^[11]

Fig. 2 The proportion of Kuroshio water in the bottom shelf of the East China Sea in spring and summer based on Ba-salinity index^[11]

的黑潮次表层水和中层水却大举入侵东海陆架,最远处甚至能到达 50 m 等深线,这直接造成了东海陆架区底层水的高营养盐浓度;秋季和冬季,受势力强劲的东北季风的影响,黑潮主轴向西偏,低营养盐含量的黑潮表层水向西可入侵至 100 m 等深线甚至以西的位置;春季时,黑潮对东海陆架生源要素的影响介于夏季和秋冬季之间,表层水入侵减弱,而次表层水和中层水的入侵开始加强。黑潮输入东海的营养盐的量显著高于河流、大气及海底沉积物等的输入量。从黑潮不同水层对东海陆架生源要素(氮、磷、硅)的输入通量来看,表层水最小,次表层水次之,中层水最大。黑潮中层水输入东海陆架的营养盐占黑潮总输入量的比例分别为:硝酸盐 55.8%、磷酸盐 54.5%、硅酸盐 70.9%。此外,黑潮还通过台湾东北部向东海输送颗粒态营养盐,且秋季的输送量高于春季,其特征与溶解态营养盐的输送有巨大差异。不同季节黑潮各水层输入东海的不同形态生源要素的通量汇总结果如表 6 所示。

总体而言,东海向黑潮外海输送碳,而黑潮向东海输送营养盐。台湾东北部区域,黑潮输入东海的营养盐在春季高于夏季、秋季,这为东海春季水华提供了一定的物质基础,但输入到东海的黑潮水其氮磷比(N/P)在春、夏、秋季分别为 15.6、14.1 和 17.2,均与 Redfield 比值接近,远低于受人为影响严重的东海近岸海域特别是长江口海域。黑潮这些相对富含磷酸盐的“正常水”的输入,可使东海已失衡的营养盐结构

表6 黑潮输入东海的生源要素通量

Tab. 6 The influxes of biogenic elements from the Kuroshio to the East China Sea

季节	黑潮水层	颗粒态生源要素通量/ $\text{kmol}\cdot\text{s}^{-1}$					溶解态无机生源要素通量/ $\text{kmol}\cdot\text{s}^{-1}$			
		POC	PIN	PON	PIP	POP	DIC	NO_3^-	PO_4^{3-}	SiO_3^{2-}
春季	表层水	2.43	0.033	0.386	0.017	0.015	1527.1	1.044	0.112	1.99
	次表层水	1.29	0.032	0.122	0.010	0.010	1583.7	5.382	0.366	5.36
	中层水	0.25	0.014	0.028	0.004	0.003	587.9	8.124	0.573	18.00
	总计	3.96	0.078	0.536	0.031	0.028	3698.6	14.55	1.051	25.40
秋季	表层水	3.36	0.061	0.527	0.023	0.023	2023.0	0.20	0.029	0.60
	次表层水	0.58	0.019	0.097	0.008	0.006	796.70	1.69	0.118	1.82
	中层水	0.21	0.006	0.019	0.002	0.001	301.30	3.903	0.284	8.66
	总计	4.15	0.086	0.643	0.033	0.030	3121.0	5.793	0.431	11.10
年均		4.06	0.082	0.590	0.032	0.029	3409.8	10.17	0.971	18.25

注: 数据根据宋金明等^[12]整理。

向合理的 N/P 转变。因此, 黑潮水对东海的输入可以缓和东海陆架区营养盐结构严重不平衡状况, 在一定程度上对东海生态环境起“稳定和缓和”的作用^[10]。

3.4 沉积物/颗粒物中的生物标志物及其对生态环境演变的示踪

在海洋沉积物/颗粒物中, 一些具有特定来源且在环境中相对稳定的生物标志物, 记录了生源要素迁移转化的丰富信息, 可用于指示沉积物/颗粒物参与的生物地球化学过程。近年来, 我国学者在利用有机生物标志物指示物质输入、有机质降解、生态环境演变以及古气候反演等方面取得了重要研究进展。

3.4.1 有机质的来源与降解

有机碳在海洋沉积物中的埋藏是海洋碳循环的重要组成部分, 明确沉积物中有机质的来源, 是准确评估海洋碳汇能力的重要前提之一。生物标志物被广泛应用于我国边缘海表层沉积物中有机质来源的示踪。如菜子甾醇、甲藻甾醇和长链烯酮等常用来指示浮游植物生产力和海洋源有机质(MOM), 而长链正构烷烃、脂肪酸、木质素和支链 GDGTs 等可用来指示陆源有机质(TOM)。研究结果显示, 渤海和北黄海 MOM 的分布与浮游植物的分布一致, 黄海暖流影响区较高的生产力导致沉积物中 MOM 贡献高; 南黄海沉积物中的 MOM 含量在 50 m 等深线处的黄海中部出现高值, 向两侧均有减小趋势; 东海沉积物中 MOM 的高值出现闽浙沿岸外部上升流区, 近岸和河口处较低^[13]。TOM 的高值则出现在河口近岸区域, 如渤海黄河口、南黄海老黄河口、长江口和闽浙

沿岸。总的来看, 我国边缘海表层沉积物中海源和陆源有机质呈现明显不同的空间分布趋势, 整体上受控于海洋生产力、水动力条件和沉积环境等因素。整个中国陆架边缘海(不包括南海)的海源和陆源有机质的比例大约分别为 70% 和 30%^[13]。

在颗粒有机物的垂向迁移过程中, 有机质经历了选择性的降解过程, 氨基酸、糖、脂类物质容易被分解, 而一些惰性有机质则会在颗粒物上富集并沉降至沉积物中。作为具有典型生物地球化学特征的标志物, 氨基糖和氨基酸的含量、分布及相关指标的变化, 可以有效指示有机质的来源、降解过程及成岩状态。在东海表层沉积物中, 氨基糖的含量为 0.48~7.23 nmol/mg(干重), 分别占有机碳、氮的(3.65±1.66)% 和(4.49±1.98)%。其中, 葡萄糖胺(Glucosamine, GlcN)和半乳糖胺(Galactosamine, GalN)的含量最为丰富, 二者可占总氨基糖的 95%, 而胞壁酸仅占 2%。GlcN/GalN 在夏、秋季的所有站点均小于 2, 表明东海表层沉积物的氨基糖主要来源于细菌, 海水中含量丰富的几丁质对沉积物有机质的贡献较低^[14]。利用胞壁酸估算, 细菌有机质占东海表层沉积物有机碳约为 10%~40%, 且秋季高于夏季, 泥质区高于非泥质区^[14]。通过对胶州湾表层沉积物中氨基酸的含量、组成和分布特征的研究发现, 湾内西部海源新鲜有机质输入较多, 而湾内东部较高的陆源有机质贡献导致较高的有机质降解程度。胶州湾表层沉积物中细菌源有机碳的贡献率为(29.35±18.73)%, 其水平分布上湾内西部高于湾内东部及湾外^[15]。

3.4.2 海洋沉积的生态环境反演

生物标志物在利用沉积物反演古环境和气候变化方面发挥了重要作用。基于 C_{37} 长链不饱和烯酮不饱和度的 U_{37}^k 指标以及基于类异戊二烯 (GDGTs) 相对分布的古海水温度指标 TEX_{86}^H , 可用于反映表层海水的温度、重建长时间尺度的古海洋温度; 基于支链 GDGTs 的古环境指标 MBT/CBT, 可以反映大气温度和土壤 pH; 梯烷类化合物可以重建厌氧氨氧化记录, 评价富营养化和缺氧状况; 而甲藻甾醇、长链烯酮和藻子甾醇等生物标志物可用于反映浮游植物群落结构的变化。

在长江口附近海域的沉积物岩心中, 梯烷的含量在 $11 \sim 300 \text{ ng/g}$ (干重) 且主要来源于水体, 这为近一个世纪以来的中国大陆东部海域中存在厌氧氨氧化过程提供了证据, 并且自上世纪 60 年代以来梯烷含量的增加表明近几十年来厌氧氨氧化过程增强, 而藻子甾醇、甲藻甾醇、长链烯酮、泉古菌醇和甘油二烷基甘油四醚 (brGDGTs) 等指标的同步变化反映出富营养化和缺氧状况的加剧导致厌氧氨氧化细菌的增长^[16]。根据南海北部沉积物岩心中过去 2.8 Ma 来海表温度指标 U_{37}^k 和 TEX_{86}^H 指标的记录, 表层和次表层海水温度的历史变化均显示了与全球底栖有孔虫 $\delta^{18}\text{O}$ 记录相似的冰期-间冰期振荡, 并且在 2.8 Ma 到 0.5 Ma 之间存在显著的以 41 ka 为周期的变化; 冰期南海北部海水垂直温差较小, 反映了较强的东亚夏季风 (East Asian Summer Monsoon, EASM) 强度, 而间冰期海水垂直温差较大, 表明 EASM 较弱, 而 EASM 的变化受到 ENSO 的调节^[17]。这些研究涉及的时间尺度和所用的生物标志物指标各不相同, 但主要被用来反演物质输入和海水温度等。古环境变化的研究以全球尺度的气候因素为主导, 而近现代环境变化则着重考虑人为活动的影响。

生物标志物研究结果的准确性受相关指标对外部环境因子变化敏感度及稳定性的制约。而单体放射性碳同位素技术 (Compound-Specific Radiocarbon Analysis, CSRA) 和生物标志物稳定氢同位素技术等生物标志物同位素新技术的发展, 将为更深入的研究和揭示生源要素的生物地球化学过程及其与生态环境的关系提供新渠道。

3.5 海洋生源活性气体及其生态环境效应

在全球生源要素的地球化学循环过程中, 海洋微量生源活性气体如甲烷 (CH_4)、氧化亚氮 (N_2O)、二甲基硫 (DMS) 和挥发性卤代烃等 (VHCs) 等发挥着重要的作用, 这些痕量生源活性气体的来源、海气通

量、迁移转化机制及影响因素, 是化学海洋学领域备受关注的热点问题之一。

对近海 DMS 相关的研究最为深入, 研究发现表层海水中的 DMS 主要来源于二甲巯基丙酸内盐 (DMSP) 的酶促分解, 而微生物消耗则是近岸海域 DMS 迁移转化的主要途径^[18]。浮游植物可以通过各种途径产生 DMSP, 因此 DMSP 被发现与海水中的叶绿素 a 浓度之间具有显著相关性; 而最近的研究发现许多海洋异养细菌也可以产生 DMSP, 打破了之前 DMSP 仅由真核生物产生的观点^[19]。表层海水中的 DMS 处于高度饱和状态, 海气之间的浓度梯度使 DMS 大量排放入大气, 是大气生源硫化物的主要来源。据估算, 黄、东海每年可向大气释放 DMS $7.4 \times 10^{-2} \sim 16.6 \times 10^{-2} \text{ Tg}$ ^[18]; 南海中央海盆区表层海水中 DMS 的平均浓度为 $(1.76 \pm 1.35) \text{ nmol/L}$, 海水向大气输送的 DMS 通量为 $(4.36 \pm 3.94) \text{ nmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ^[20]。中国近海 DMS 的时空分布、海-气通量、迁移转化过程及其控制因素非常复杂, DMS 在表层水体及海-气界面 (微表层) 的迁移转化如图 3 所示^[18]。

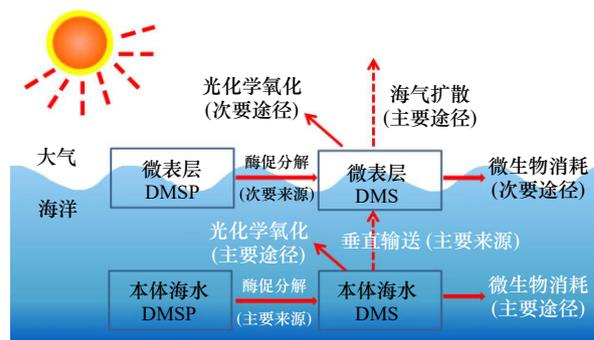


图 3 表层海水及海-气界面中 DMS 的源-汇过程^[18]

Fig. 3 Sources and sinks processes of DMS in the sea micro-layer and surface waters^[18]

此外, 中国近海其他活性气体的分布及排放通量也有一些研究, 发现中国近海是大气 CH_4 和 N_2O 的净源, 其中东海向大气释放 CH_4 和 N_2O 的通量可达 $2.29 \times 10^6 \sim 4.12 \times 10^6 \text{ kmol/a}$ 和 $1.80 \times 10^6 \sim 2.93 \times 10^6 \text{ kmol/a}$, 长江、台湾暖流、黑潮和沉积物是东海水体溶存 CH_4 和 N_2O 的重要来源, 但最主要的来源仍是水体原位产生^[18]。渤海和北黄海春季是 CHBr_2Cl 、 CHBr_3 、 C_2HCl_3 和 C_2Cl_4 等卤代烃的源, 海水向大气的排放通量分别为 $47.17 \text{ nmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 、 $56.63 \text{ nmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 、 $162.56 \text{ nmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 和 $104.37 \text{ nmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ^[21], 但这些数据仍存在较大的不确定性。

尽管我国对海洋生源活性气体的研究取得了较显著的进展, 然而对近海生态系统变化以及气候变化

与生源活性气体释放的关系的认识尚不深入,系统研究中国近海生源活性气体分布、来源、迁移转化过程及影响因素对揭示这些关系至关重要。

3.6 海洋酸化与低氧

近年来,海洋酸化、低氧、富营养化等环境异常现象频发,生态灾害频发,其发生原因与复杂的生源要素聚集-释放过程密切相关。从全球尺度来讲,酸化、低氧和变暖已经成为当今海洋面临三大问题,而在人为活动影响剧烈的近海海洋,海洋酸化和缺氧现象的表观特征和产生机制更加复杂。

3.6.1 海洋酸化

作为天然的二氧化碳储库,海洋吸收了人类排放二氧化碳总量的约40%,导致海洋变酸。工业革命以来,表层海水的pH从8.2下降至8.1,预计到2100年海水pH还将下降0.3~0.4。2003年,“海洋酸化”(Ocean Acidification)这一术语第一次出现在《自然》杂志中,海洋酸化问题开始引起人们的重视。近十几年来,国内研究人员从中国陆架边缘海入手,研究了海洋酸化的历史、现状和产生机制,并着重探讨了海洋酸化对海洋生物及生态系统的影响。

近年来已报道了我国近岸海域季节性的底层酸化现象。2011年8月份,在渤海西北部、北部近岸水深20~35m的带状区域内出现底层DO显著下降和酸化的现象,海水pH为7.64~7.68,比6月份低0.16~0.20,在渤海西北部近岸海域,pH降幅则高达0.29,赤潮或者周边养殖业产生的生源颗粒在底层水体矿化分解、季节性层化现象阻滞海气交换等因素是造成夏季渤海西北部和北部近岸海域出现低氧和酸化的原因^[22]。根据2012年和2015年的调查,夏、秋季节黄海冷水团底层海水大面积出现文石型碳酸钙饱和度(Ω_{arag})不足1.5的酸化海水,这主要是由于黄海表层以下的冷水团持续积累群落呼吸产生的CO₂,预计到21世纪中叶,夏、秋季黄海将有50%的海底面积会被酸化水体覆盖^[23]。海洋酸化使依赖于化学环境稳定性的多种海洋生物乃至整个生态系统面临威胁。碳酸钙饱和度的降低将会影响某些浮游藻和大藻类钙的钙化,在两倍于现今大气CO₂水平

下,海洋生物钙化总量将减少20%~40%,其中珊瑚礁生态系统受海洋酸化的影响最显著^[7]。研究表明溶解铁的生物利用度可能由于海洋酸化而下降,硅藻对铁的吸收随着pH值的降低而变慢,而海水持续酸化可能会增加海洋某些地区浮游植物种群的铁胁迫,这将会引起浮游植物群落结构的改变,进而导致生产力的下降^[24]。此外,预计本世纪末在CO₂浓度升高的情况下,海洋酸化使浮游植物中酚类化合物的产量增加了46%~212%,在酸化条件下以浮游植物细胞为食的浮游动物群落中酚类化合物的含量升高约28%~48%,有毒酚类化合物在初级和次级生产者中不断积累可能对海洋生态系统和海洋渔业产生深远的影响^[25]。

在气候变化和人为活动的双重压力下,中国近海日益凸显的酸化问题将成为影响中国近海生态系统和海洋可持续发展的重要因素,目前在中国近海观测到的酸化现象均与缺氧和富营养化耦合在一起,这是因为富营养化导致的藻类暴发产生大量有机质,微生物对有机物的消耗降低了水中的氧含量,产生了大量二氧化碳进一步增加了水体酸度。然而总体上我国各海区水体酸化状况、时空变异特征及调控机制的研究仍十分有限,海洋酸化及生态效应的研究尚处于起步阶段,仍需长期的系统观测和深入探究。

3.6.2 海洋低氧

海洋中的DO是海洋生态系统得以维持的关键因子,受自然和人类活动的影响,海洋低氧现象日益严重,威胁着海洋生态环境。过去半个世纪以来全球海洋DO的总含量下降了近2%,全球性的海洋低氧问题已不容忽视。而在人为活动影响剧烈的近岸海域,海水低氧及其带来的生态环境问题更是日益凸显。

长江口外海域是我国最典型的低氧区,低氧事件具有明显季节性,主要发生在夏季。自上世纪50年代发现以来,长江口外海域低氧发生的频率和低氧面积不断增加。长江口低氧区的历史记录如表7所示。从表中可以看出,近50多年来长江口低氧区的面积有扩大的趋势。尽管海水氧含量最低值变化较大,但

表7 长江口外海域低氧区最低氧含量和面积的变化

Tab. 7 Change of minimum oxygen content and anoxic areas off the Changjiang Estuary

调查时间	1959年8月	1988年8月	1998年8月	1999年8月	2003年9月	2006年8月	2015年9月
最低氧含量/mg·L ⁻¹	0.34	1.96	1.44	1.0	0.8	0.87	1.92
缺氧区面积/km ²	1 600	<300	600	13 700	20 000	15 400	14 800

注:数据来自于宋金明等^[7]和Chi等^[26]。

统计分析表明夏季底层 DO 的平均值从 5.9 mg/L 下降到了 2.7 mg/L^[7]。研究认为,强温、盐跃层的存在和有机质分解耗氧是形成低氧区的必要条件,而海底地形对长江口外低氧区的形成起到关键性作用。2015 年夏季,长江口外低氧区呈现出双核结构,北部低氧中心主要由长江冲淡水造成的密度跃层引起,而南部低氧中心则主要与大量有机质的分解有关^[26]。此外,黑潮表层水的 DO 含量在 6.32~7.17 mg/L,次表层水 DO 含量为 5.59~6.97 mg/L,富含溶解氧的黑潮表层水和黑潮次表层水的入侵对长江口外海域的低氧具有缓和作用,从而影响长江口外低氧区的位置、范围和强度^[27]。除长江口外,珠江口外海域也观测到低氧现象,同样发生在夏季,广州附近水域底层溶解氧的含量会低至小于 1.0 mg/L,其中硝化作用耗氧和底泥耗氧对低氧形成的贡献较大,这与人类活动排放的污染物密切相关。

低氧的形成是复杂的物理、生物、化学过程共同作用的结果,受温度、盐度、水体层化、浮游植物生产力及有机质等多种因素的影响。我国海洋低氧的研究仍处在初级阶段,目前还缺乏连续系统的现场观测,低氧形成的机制以及对海洋生态系统的影响尚不清晰,解析低氧发生的海洋学机制,揭示导致低氧的关键物理、地质、生物与化学过程,探明全球气候变暖影响下海洋低氧的变化趋势及其对海洋生态系统的影响是未来我国海洋化学研究的一个重要主题。

4 微/痕量元素及同位素的化学海洋学过程

微/痕量元素及同位素在海洋生态系统中起着重要的作用,近 30 年来,我国在微/痕量元素生物地球化学循环、同位素海洋化学研究、海洋生态环境演变进程的重建等领域开展了大量研究,取得许多重要的进展。

4.1 微/痕量元素生物地球化学循环

海洋环境中的微/痕量元素在生机勃勃的水下世界扮演着“四两拨千斤”的角色,微/痕量元素的平衡维持着海洋生态系统生物群落的繁衍,失衡则导致生态系统的异常变动、生物群落的反常更替甚至某些生物群落的灭绝或“暴发”,揭示海洋环境中的微/痕量元素的生态学作用与功能成为了全球变化研究的重要课题。人为活动的加剧导致大量微/痕量元素注入近海,近海环境微/痕量元素的污染已成为海洋科学技术必须要面对和解决的重要环境难题。

对渤海、长江口、东海、珠江口、南海等我国周

边海域海水中溶解态 Fe、溶解态 Pb、溶解态 Mn、溶解态 Se 等的时空分布及地球化学行为的研究发现,这些元素的含量变化大,地球化学行为复杂,主要受到物理混合、生物活动等因素的影响^[28]。总体上,微/痕量元素在大型河流影响下的陆架边缘海呈非保守行为,表现出源汇空间格局快速切换、周转时间较短等特点。痕量金属元素参与到海洋生命过程,其生物可利用性很大程度上调控着海洋中主要生源要素的循环。海水中的溶解态 Fe 大多与有机配体结合,溶解有机质(DOM)对于海水中 Fe 的存在形态、浓度、生物可利用性等有着重要的影响。Fe 溶解度从河口→近岸水→大洋水逐渐降低,海水中铁的相态分布及溶解度在很大程度上受 DOM 所调控,其中胶体、腐殖质等均起着不可忽视的作用。

4.2 同位素海洋化学研究

4.2.1 海洋同位素分析测定

基于 α 能谱、 γ 能谱、 α/β 计数、液体闪烁、气体同位素比值质谱、加速器质谱等仪器设备,摸索、建立了一系列海洋同位素的分析方法,包括:U、Th 分离测定的新方法——离子交换单柱法,HCl 体系离子交换分离 ^{210}Pb ,海洋沉积物中 ^{226}Ra 、 ^{210}Pb 和 U、Th 同位素联合分离与测定, ^{231}Pa 和 U、Th 同位素的联合分离测定,天然海水中镭同位素的联合富集与测定,海水中 ^{234}Th 、 ^{238}U 的分离测定和单体分子同位素组成的分析等。同位素分析测定方法体系的构建是推动我国同位素海洋研究快速发展的基础。

4.2.2 海水运动及水团的同位素示踪

构成水分子的氢、氧同位素是研究海水运动及水团组成的理想示踪剂。海洋水体氢、氧同位素组成(δD 、 $\delta^{18}\text{O}$)提供了黑潮水入侵南海的证据,而黄河口和长江口 $\delta^{18}\text{O}$ 的明显差异则体现了海洋水汽在运移过程受“大陆/纬度效应”对同位素分馏的影响。极地海洋 $\delta^{18}\text{O}$ 的分布可深刻揭示极地海洋淡水来源的变化及其对气候变化的响应。在北冰洋的研究中,利用 $\delta^{18}\text{O}$ -S 示踪体系定量出西北冰洋海水中大西洋水、太平洋水、海冰融化水和河水的份额,揭示了太平洋入流的路径,证实加拿大海盆是北冰洋河水的主要储存区,西北冰洋跃层水的形成源自太平洋水的输入,北冰洋河流流量的变化与北大西洋上层水体淡化存在约 9 a 的时间间隔^[29]。

镭同位素(^{223}Ra 、 ^{224}Ra 、 ^{226}Ra 和 ^{228}Ra)在氧化性海水中主要以溶解态存在,成为海洋水体运移、水体混合的理想示踪剂。将镭同位素(^{228}Ra 、 ^{226}Ra)与 ^{18}O 结合,计算出淡水组分从白令陆架经楚科奇陆架到加拿

大海盆的运移时间, 彰显了亚北极-北极区域交换的重要性^[30]。在近岸和陆架海区的研究中, 锕同位素可用于海底地下水排泄(submarine groundwater discharge, SGD)、沉积物-水界面物质交换等方面的研究。近十几年的研究表明, SGD是近岸、珊瑚礁生态系统中不可忽视的营养物质及污染物输送途径, 对近岸海水酸化也有一定的影响。²²⁴Ra/²²⁸Th体系也被用于近岸沉积物-水界面物质交换的研究, 证明沉积物-水界面物质交换输入通量可媲美SGD。

4.2.3 海洋碳循环的同位素指示

颗粒有机物碳同位素组成($\delta^{13}\text{C}$)携带了有机物质产生、迁移、转化等过程的信息, 是揭示海洋颗粒有机物来源及循环过程的有用手段之一。在河口和海湾等近岸海域, 悬浮颗粒有机物的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 值往往具有较大的变化, 显示了陆源和海源贡献的共同影响。在极地海域, 颗粒有机物 $\delta^{13}\text{C}$ 是评估极地海域生物泵效率的可靠指标, 这一点被 $\delta^{13}\text{C}$ 与溶解二氧化碳浓度、叶绿素浓度等之间存在显著相关关系所证实。此外, 单体分子的同位素组成也为解释有机质的来源、迁移和转化等提供了新的工具。

海洋中的部分颗粒活性放射性核素(如²³⁴Th、²¹⁰Po、²¹⁰Pb等)由于具有强的颗粒活性及母子体间的不平衡, 在颗粒有机物输出和降解等方面得到了广泛应用。²³⁴Th/²³⁸U不平衡已成为真光层颗粒动力学研究的重要方法之一, 用于定量南海、东海、白令海、厦门湾等众多海域颗粒物清除、迁出速率以及POC输出通量。基于²³⁴Th/²³⁸U不平衡的结果证实了夏季北极楚科奇陆架具有活跃的生物泵, 加拿大海盆也存在一定的颗粒清除迁出作用, 冰筏输运是影响海盆颗粒动力学的重要过程。近年来, ²¹⁰Po/²¹⁰Pb不平衡的应用得到了更加广泛的重视。在西北冰洋, 陆架区具有²¹⁰Po/²¹⁰Pb不平衡程度高、²¹⁰Pb停留时间短等特征, 表明陆架区具有活跃的生物过程和强烈的颗粒清除迁出作用, 陆架区的²¹⁰Pb多达63%~94%来自水平输送的贡献, 证明边界清除在调控西北冰洋颗粒活性物质(如颗粒活性重金属、有机污染物)的空间分布及收支平衡上起着重要作用^[31]。

4.2.4 海洋氮循环的同位素信号

硝酸盐作为海洋最大的结合态氮储库, 其稳定同位素组成(¹⁵N, ¹⁸O)可揭示氮循环的关键信息。在东海, 水体硝酸盐同位素组成不仅可指示外海黑潮水的入侵, 也揭示了近岸水体水团混合、浮游植物吸收和人类污染对硝酸盐储库的共同影响, 东海水体硝酸盐氮同位素组成与西北太平洋相比具有明显的差异, 可

能主要反映了固氮作用的变化^[32]。

对南海水体悬浮颗粒物、浮游动物、沉降颗粒物等主要颗粒态氮储库及硝酸盐氮同位素组成的研究表明, 跨储库间 $\delta^{15}\text{N}$ 值在很大程度上具有一致性, 暗示南海上层水体存在快速的氮循环^[31]。在热带与亚热带北太平洋颗粒物 $\delta^{15}\text{N}$ 和²¹⁰Po固/液分配的纬向分布表明, 可能存在大气Fe沉降-生物固氮作用-人类来源CO₂变化的关联机制, 导致固氮作用存在由东向西增强的西向强化现象^[33]。

生物固氮作用是海洋新氮的重要来源之一, 调控着海洋的氮收支平衡。夏季在东海、南黄海基于¹⁵N₂同位素示踪法的研究表明, 固氮速率最高值出现在东海东南部的黑潮主轴以及表层中等盐度的海区, 证实东海黑潮水影响区具有明显较高的固氮速率, 而河流淡水影响区的固氮速率较低^[34]。无论是亚热带上升流区还是近岸海湾, 均可能发生活跃的固氮作用, 表明固氮作用发生的空间范围在过去的研究中被低估了。亚热带上升流海区固氮作用的物理-生物耦合新机制, 以及近岸水体固氮作用的溶解有机物调控机制, 为理解“非典型”海区固氮作用提供了新视角。

反硝化作用是海洋无机氮迁出的重要途径之一。水体潜在反硝化作用广泛存在于高溶解氧含量的天然海水中, 并且可能对全球海洋无机结合态氮的迁出具有重要贡献, 再悬浮沉积物可能为氧化性水体中反硝化作用的发生提供了适宜的微环境, 而生源颗粒有机物有利于反硝化的进行。硝化作用是生物介导的氮形态转化过程之一, 在海洋氮循环中起着重要作用。在南海, 黑潮水入侵携带溶解有机营养物质可能在很大程度上调控水体硝化作用。

4.2.5 海洋生态环境演变的同位素记录

稳定与放射性同位素已被广泛应用于反演海洋生态环境百年尺度的演变历史。通过分析东海陆架沉积物中有机碳、氮的同位素组成, 结合元素组成等地球化学参数, 发现沉积物完整记录了公元1855年发生的黄河口改道事件^[35]。在海湾, 沉积物同位素(¹³⁷Cs、²¹⁰Po)记录很好地重建近百年来沿岸人类活动(制盐业、海水养殖、陆地垦殖、工业化等)的变化历史^[36]。

过去30多年来, 我国海洋微/痕量元素及同位素的研究取得了长足的发展, 为揭示海洋生物地球化学过程和生态环境演变做出了重要贡献, 随着人们对海洋人为影响与自然变化过程的深入探析以及新技术的应用, 海洋微/痕量元素及同位素在科学发展进程中将会发挥更大作用。

5 生物过程作用下化学物质的迁移与转化过程

生物作用过程是海洋化学元素迁移转化的主要营力之一,我国对生物过程作用下化学物质迁移与转化的研究始于河口近岸海域,近 30 年来,在南海与开阔大洋以及极地海域的相关研究中取得了显著的进展。

5.1 河口和近海海域生物过程作用下化学物质迁移与转化

河流在向外海输送有机碳和营养盐等化学物质过程中,除了咸淡水形成的胶体对活性硅等有显著吸附作用,河口锋面附近的生物过程也会使营养盐的稀释曲线往下方偏离。生物过程可以导致河口区营养盐限制状况的改变。以高 N/P(100 左右) 比为特征的珠江冲淡水向外海的运输过程中,受生物吸收的影响,至外海水域 N/P 逐渐降低,达到小于 16,呈现明显的 P 限制。近海海域的上升流影响区,生物过程对化学元素的迁移转化与河口区不同。珠江口夏季沿岸上升流区域的叶绿素最大层中浮游植物对无机营养盐摄取率 N/P 值为 16.7,接近 Redfield 比,而在珠江河口羽流区,这个比值高达 61.3 ± 8.7 ,这可能是由于河口区存在其他磷源(如 DOP) 或者磷的极快循环机制以满足浮游植物按照 Redfield 比吸收^[37]。生物过程影响河口化学物质元素迁移的另外一个界面是沉积物-水界面。营养盐通过生物吸收、生源颗粒物沉降到底部,形成一个巨大的营养盐储库,对河口、海湾、陆架海沉积物水界面营养盐通量的观测研究,发现有机质含量和组成、溶解氧含量、微生物活动等因素均对营养盐的交换通量有显著影响^[38]。

随着富营养化的加剧,我国近海夏季多发赤潮和缺氧事件,这改变了化学元素在生物作用下的迁移转化过程和强度。过去 40 年长江输入的营养盐浓度大幅度增加,硝酸盐浓度增加了 4~6 倍,这些增加的硝酸盐主要来自农业高度发达的长江中下游区域,磷酸盐浓度也有 30% 以上的显著增加,营养盐的增加导致浮游植物生物量有持续增加的趋势^[39]。由于营养盐结构的改变,硅藻在浮游植物群落中的比重有下降的趋势。富营养化加剧和藻华增加的另一个后果是,夏季底层水体缺氧也呈现越来越严重的趋势。缺氧过程实质上是化学元素在生物参与下的迁移转化过程,大量有机质在短时间内再矿化消耗大量的 DO,从而导致水体低氧甚至缺氧。长江口外近海进行的现场有机质降解培养实验发现有机质在几天内即可出现明显的降解,并伴随营养盐的再生、pH 的下降和

细菌、病毒的增加。基于航次调查获得的无机碳体系和营养盐箱式模型端元计算表明,上层的高生产力和底层缺氧、酸化有着密切的联系,夏季在长江口,硅藻爆发引起的有机质沉降,对底层缺氧水体的形成贡献了 70%~80% 的有机质^[40]。

近年来,我国学者对河口化学元素在生物作用下的迁移转化过程开展了实时观测和研究^[41]。利用浮标系统连续观测河口营养盐输入引起的藻华过程表明,在几个由冲淡水注入引起的元素迁移转化过程中,都伴随着营养盐的降低和藻类旺发。每次藻类暴发由于优势藻种的不同,表现出不同的营养盐摄取模式。通过计算河口净群落生产力表明,河口生态系统在藻华期间是自养的,而在风加强混合,将底层富营养盐水体带到表层时是异养的,除了几个短暂的藻类暴发时间,河口净群落生产力基本上是负的,表明该海域是碳源。大风导致水体混合加深,从而导致表层水体二氧化碳分压($p\text{CO}_2$) 急剧增加,这个增幅高于浮游植物光合作用消耗的 $p\text{CO}_2$,再次证明了该海域是碳源^[42]。

5.2 南海及开阔大洋的生物泵过程与生源物质输出转化

与河口近海相比,开阔海域生物过程对元素迁移的影响主要表现为海洋生物泵过程作用下元素向深海的输出。目前常用 $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 不平衡法和沉积物捕获器研究生源要素的输出通量和迁移转化过程。 $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 不平衡法常用来估算真光层输出生产力,利用此方法估算南海南部春季真光层 POC 的输出通量平均约 $(16.6 \pm 17.5) \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ (以 C 计),真光层强烈的 ^{234}Th 过剩可能是由于颗粒有机碳的再矿化。估算深海元素输出通量的另一个方法是沉积物捕获器法,南海沉积物捕获器收集到的沉降颗粒物中,生源物质(有机质、生物硅和碳酸钙) 占了绝大部分,利用该法估算的真光层 POC 的输出通量为 $(10 \sim 12) \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ (以 C 计),略低于 $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 不平衡法。利用沉积物捕获器开展的南沙珊瑚礁潟湖元素垂向迁移研究表明,非生源要素的垂直迁移主要通过生物过程完成,其迁移量占 80% 以上。

通过南海时间系列沉积物捕获器获取的长时间序列的样品,开展了有机碳、碳酸钙、蛋白石、硅藻、颗石藻通量等一系列生物化学参数的季节性变化规律及其调控因子研究,发现冬季混合、上升流、中尺度涡和沙尘事件是刺激硅藻等生源物质通量增高的原因。在南海生物泵的调控机制中,中尺度涡可以使季风引起的营养盐上下混合得到加强,从而增加生源

物质的输出通量。

南海海盆营养盐耗尽层 DIN/DIP 比低于 4.4, $\text{Si}(\text{OH})_4/\text{DIN}$ 比为 139, 远高于硅藻摄取率 1.0, 均表现为显著的氮限制; DIC/DIP 比为 2 256, 远高于 Redfield 比 106, 造成额外的 DIC 通量, 磷相对于无机碳的亏损, 限制了上层生物泵的运转, 使得南海海盆成为碳源^[8]。

5.3 极地快速变化与生源元素的迁移转化

北极是全球变化响应最为敏感的地区之一。北极海冰快速消退, 对营养盐的生物地球化学循环、生物泵以及碳埋藏等过程产生了显著影响。北太平洋通过白令海峡输入西北冰洋的营养盐是调控北冰洋生态系统的最重要因素。北极快速变化导致白令海峡营养盐的输入总体呈增加的趋势, 同时也使得北冰洋酸化面积增长了 6 倍, 平均每年增加速率为 1.5%^[43]。近 20 年来, 北极楚科奇海夏季生物量较以往有显著增加, 叶绿素跃层有下移趋势。夏季硅藻等藻类旺发向沉积物迁出大量生源元素, 使得上层水体营养盐亏损严重, 部分海域存在显著的氮限制和硅限制。生源硅的沉降颗粒物通量高峰出现在夏季融冰季节, 而在其他季节由于海冰的覆盖, 沉降颗粒物通量都较低^[44]。北冰洋的营养盐和浮游植物结构受到洋流和海冰的调控。波弗特环流增强和海冰消融驱动的淡水容量的增加是营养盐储量降低和硅藻生物量减少的主要原因。

南极是全球碳循环的重要汇区。相较于南大洋开阔海域, 陆架区和冰边缘区有更高的海洋初级生产力, 生物过程对该区域的物质迁移转化过程影响更为显著。硅藻是南极普里兹湾夏季的优势种和沉降通量的主要贡献者, 相较于南极其他非硅藻种具有更高的生物泵效率。沉降颗粒物中生源硅与有机碳的摩尔比值较高, 表明了普里兹湾海域生源硅与有机碳有机地球化学过程是非耦合的。普里兹湾沉积物中有机质主要为海洋生源沉积, 有机碳的平均埋藏效率为 66%, 表明普里兹湾是重要的碳汇区。沉积物柱状样中硅藻蛋白石的 Zn/Si 比值, 能够很好地反映近百年来普里兹湾冰间湖生产力的变化^[45]。

6 结语与展望

70 年来, 特别是近 30 年来, 我国的化学海洋学研

究在生源要素的海洋生物地球化学过程、微/痕量元素和同位素的海洋化学以及生物过程作用下的物质迁移转化等领域取得了重要的进展, 在揭示人为作用下我国近海和深海大洋相互作用机制以及探明人为影响和自然变化下的海洋生态环境变化机制方面有许多独到的见解, 其进步明显, 影响深入, 在促进和提升我国海洋科学水平和地位中起到了应有的作用。可以说, 至目前我国的化学海洋学研究实现了与国际水平的接轨, 研究方法、研究手段、研究领域、研究的深度与广度等均与世界先进水平国家无异, 发表的论著量巨大。

在总结成绩的同时, 我国的化学海洋学研究存在的问题也很明显, 主要是: (1) 其研究的水平总体处于跟踪和跟跑状态, 在重大创新上有明显不足; (2) 始终没有提出有重大科学意义的大型国际研究计划, 无法引领国际化学海洋学的发展; (3) 研究的碎片化、认识的局限性广泛存在, 大部分研究的深度较浅, 无法产生原始性的创新发现和原创思想; (4) 研究队伍青年人数剧增, 但研究大多沿原先攻读博士学位或博士后研究的领域及思路开展, 缺乏创新思维和探索的动力, 发表的论著缺乏明显创新。要彻底改变这些局面, 使我国化学海洋学研究领先于世界先进水平国家, 可能还需要几十年的时间, 我国的化学海洋学研究任重而道远。

化学海洋学的发展表明, 其发展有两大趋势, 即: (1) 化学海洋学研究将更加深层次地与全球变化特别是人为影响下的海洋学过程相结合, 采用多学科、多手段的综合研究, 探明近海与大洋化学物质的迁移转化规律, 其明显的趋势是与海洋动力过程以及海洋生物生产过程的结合最为明显。(2) 化学海洋学研究在体现指导海洋资源环境可持续利用的作用方面将更为明显, 化学海洋学的监测和分析将为探明海洋环境化学物质在驱动和支撑海洋生态系统运转和海洋资源利用程度、方式等方面提供科学基础。中国前 70 年的化学海洋学从起步、发展到接近国际舞台的中央, 相信今后不久的将来我国的化学海洋学研究将居于国际舞台的中央, 潮领于国际化学海洋学的前沿。

参考文献:

- [1] 宋金明. 中国的海洋化学[M]. 北京: 海洋出版社, 2000: 1-210.
Song Jinming. Marine Chemistry in China[M]. Beijing: China Ocean Press, 2000: 1-210.
- [2] 顾宏堪. 渤海东海海洋化学[M]. 北京: 科学出版社, 1991: 1-500.

- Gu Hongkan. Marine Chemistry in the Bohai Sea, the Yellow Sea and the East China Sea[M]. Beijing: Science Press, 1991: 1–500.
- [3] 韩舞鹰. 南海海洋化学[M]. 北京: 科学出版社, 1998: 1–289.
- Han Wuying. Marine Chemistry in the South China Sea[M]. Beijing: Science Press, 1998: 1–289.
- [4] Jiao Nianzhi, Liang Yantao, Zhang Yongyu, et al. Carbon pools and fluxes in the China seas and adjacent oceans[J]. *Science China: Earth Sciences*, 2018, 61(11): 1535–1563.
- [5] Chen C T A, Wang Shulun, Chou W C, et al. Carbonate chemistry and projected future changes in pH and CaCO₃ saturation state of the South China Sea[J]. *Marine Chemistry*, 2006, 101(3/4): 277–305.
- [6] Song Jinming, Qu Baoxiao, Li Xuegang, et al. Carbon sinks/sources in the Yellow and East China Seas—Air-sea interface exchange, dissolution in seawater, and burial in sediments[J]. *Science China: Earth Sciences*, 2018, 61(11): 1583–1593.
- [7] 宋金明, 李学刚, 袁华茂, 等. 渤海东海生源要素的生物地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2019.
- Song Jinming, Li Xuegang, Yuan Huamao, et al. Biogeochemistry of Biogenic Elements in the Bohai, Yellow and East China Seas[M]. Beijing: Science Press, 2019.
- [8] Dai Minhan, Cao Zhimian, Guo Xianghui, et al. Why are some marginal seas sources of atmospheric CO₂?[J]. *Geophysical Research Letters*, 2013, 40(10): 2154–2158.
- [9] Liu Sumei, Altabet M A, Zhao Liang, et al. Tracing nitrogen biogeochemistry during the beginning of a spring phytoplankton bloom in the Yellow Sea using coupled nitrate nitrogen and oxygen isotope ratios[J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2017, 122(10): 2490–2508.
- [10] Xing Jianwei, Song Jinming, Yuan Huamao, et al. Fluxes, seasonal patterns and sources of various nutrient species (nitrogen, phosphorus and silicon) in atmospheric wet deposition and their ecological effects on Jiaozhou Bay, North China[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 576: 617–627.
- [11] Liu Wei, Song Jinming, Yuan Huamao, et al. Dissolved barium as a tracer of Kuroshio incursion in the Kuroshio region east of Taiwan Island and the adjacent East China Sea[J]. *Science China: Earth Sciences*, 2017, 60(7): 1356–1367.
- [12] 宋金明, 袁华茂. 黑潮与邻近东海生源要素的交换及其生态环境效应[J]. *海洋与湖沼*, 2017, 48(6): 1169–1177.
- Song Jinming, Yuan Huamao. Exchange and ecological effects of biogenic elements between Kuroshio and adjacent East China Sea[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2017, 48(6): 1169–1177.
- [13] 赵美训, 丁杨, 于蒙. 中国边缘海沉积有机质来源及其碳汇意义[J]. *中国海洋大学学报*, 2017, 47(9): 70–76.
- Zhao Meixun, Ding Yang, Yu Meng. Sources of sedimentary organic matter in China marginal sea surface sediments and implications of carbon sink[J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2017, 47(9): 70–76.
- [14] Ren Chengzhe, Yuan Huamao, Song Jinming, et al. Amino sugars as indicator of organic matters source and diagenesis in the surface sediments of the East China Sea[J]. *Ecological Indicators*, 2019, 97: 111–119.
- [15] 周卜, 袁华茂, 宋金明, 等. 胶州湾沉积物中氨基酸对有机质降解及细菌源贡献的指示作用解析[J]. *海洋学报*, 2018, 40(8): 29–41.
- Zhou Bu, Yuan Huamao, Song Jinming, et al. Indications of amino acids for the degradation of organic matter and bacterial sources in sediments of the Jiaozhou Bay[J]. *Haiyang Xuebao*, 2018, 40(8): 29–41.
- [16] Zhao Zongshan, Cao Yali, Fan Ying, et al. Ladderane records over the last century in the East China Sea: Proxies for anammox and eutrophication changes[J]. *Water Research*, 2019, 156: 297–304.
- [17] Li Dawei, Zhao Meixun, Tian Jun. Low-high latitude interaction forcing on the evolution of the 400 kyr cycle in East Asian winter monsoon records during the last 2.8 Myr[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2017, 172: 72–82.
- [18] 杨桂朋, 张洪海. 海洋中生源活性气体的来源与迁移转化[J]. *海洋学报*, 2018, 40(10): 14–21.
- Yang Guipeng, Zhang Honghai. Sources and transformation processes of biogenic active gases in the ocean[J]. *Haiyang Xuebao*, 2018, 40(10): 14–21.
- [19] Curson A R, Liu Ji, Martínez A B, et al. Dimethylsulfoniopropionate biosynthesis in marine bacteria and identification of the key gene in this process[J]. *Nature Microbiology*, 2017, 2: 17009.
- [20] Zhai Xing, Zhang Honghai, Yang Guipeng, et al. Distribution and sea-air fluxes of biogenic gases and relationships with phytoplankton and nutrients in the central basin of the South China Sea during summer[J]. *Marine Chemistry*, 2018, 200: 33–44.
- [21] He Zhen, Liu Qiulin, Zhang Yingjie, et al. Distribution and sea-to-air fluxes of volatile halocarbons in the Bohai Sea and North Yellow Sea during spring[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 584–585: 546–553.
- [22] Zhai Weidong, Zhao Huade, Zheng Nan, et al. Coastal acidification in summer bottom oxygen-depleted waters in northwestern-northern Bohai Sea from June to August in 2011[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2012, 57(9): 1062–1068.
- [23] Zhai Weidong. Exploring seasonal acidification in the Yellow Sea[J]. *Science China: Earth Sciences*, 2017, 61(6): 647–658.
- [24] Shi Dalin, Xu Yan, Hopkinson B M, et al. Effect of ocean acidification on iron availability to marine phytoplankton[J]. *Science*, 2010, 327(5966): 676–679.
- [25] Jin Peng, Wang Tifeng, Liu Nana, et al. Ocean acidification increases the accumulation of toxic phenolic compounds across trophic levels[J]. *Nature Communication*, 2015, 6: 8714.
- [26] Chi Lianbao, Song Xiuxian, Yuan Yongquan, et al. Distribution and key influential factors of dissolved oxygen off the Changjiang River Estuary (CRE) and its adjacent waters in China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 125(1/2): 440–450.

- [27] Zuo Jiulong, Song Jinming, Yuan Huamao, et al. Impact of Kuroshio on the dissolved oxygen in the East China Sea region[J]. *Journal of Oceanology and Limnology*, 2019, 37(2): 513–524.
- [28] Zhu Xunchi, Zhang Ruifeng, Wu Ying, et al. The remobilization and removal of Fe in estuary—A case study in the Changjiang Estuary, China[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2018, 123(4): 2539–2553.
- [29] Chen Min, Huang Yipu, Jin Mingming, et al. The sources of the upper and lower halocline water in the Canada Basin derived from isotopic tracers[J]. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 2003, 46(6): 625–639.
- [30] Zhang Run, Zheng Minfang, Chen Min, et al. An isotopic perspective on the correlation of surface ocean carbon dynamics and sea ice melting in Prydz Bay (Antarctica) during austral summer[J]. *Deep-Sea Research I: Oceanographic Research Papers*, 2014, 83: 24–33.
- [31] Chen Min, Ma Qiang, Guo Laodong, et al. Importance of lateral transport processes to ^{210}Pb budget in the eastern Chukchi Sea during summer 2003[J]. *Deep-Sea Research II: Topical Studies in Oceanography*, 2012, 81–84: 53–62.
- [32] Yang J Y T, Kao S J, Dai Minhan, et al. Examining N cycling in the northern South China Sea from N isotopic signals in nitrate and particulate phases[J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2017, 122(8): 2118–2136.
- [33] Chen Min, Guo Laodong, Ma Qiang, et al. Zonal patterns of $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ and ^{210}Po in the tropical and subtropical North Pacific[J]. *Geophysical Research Letters*, 2006, 33(4): L04609.
- [34] Zhang Run, Chen Min, Cao Jianping, et al. Nitrogen fixation in the East China Sea and southern Yellow Sea during summer 2006[J]. *Marine Ecology Progress Series*, 2012, 447: 77–86.
- [35] Yang Weifeng, Chen Min, Li Guangxue, et al. Relocation of the Yellow River as revealed by sedimentary isotopic and elemental signals in the East China Sea[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2009, 58(6): 923–927.
- [36] Yang Weifeng, Chen Min, Zhang Fang, et al. Anthropogenic impacts on sedimentation in Jiaozhou Bay, China[J]. *Journal of Coastal Conservation*, 2016, 20(6): 501–506.
- [37] Han Aiqin, Dai Minhan, Kao S J, et al. Nutrient dynamics and biological consumption in a large continental shelf system under the influence of both a river plume and coastal upwelling[J]. *Limnology and Oceanography*, 2012, 57(2): 486–502.
- [38] Liu Sumei, Qi Xiaohong, Li Xiaona, et al. Nutrient dynamics from the Changjiang (Yangtze River) Estuary to the East China Sea[J]. *Journal of Marine Systems*, 2016, 154: 15–27.
- [39] Zhou Mingjiang, Shen Zhiliang, Yu Rencheng. Responses of a coastal phytoplankton community to increased nutrient input from the Changjiang (Yangtze) River[J]. *Continental Shelf Research*, 2008, 28(12): 1483–1489.
- [40] Wang Bin, Chen Jianfang, Jin Haiyan, et al. Diatom bloom-derived bottom water hypoxia off the Changjiang Estuary, with and without typhoon influence[J]. *Limnology and Oceanography*, 2017, 62(4): 1552–1569.
- [41] Wang Kui, Chen Jianfang, Ni Xiaobin, et al. Real-time monitoring of nutrients in the Changjiang Estuary reveals short-term nutrient-algal bloom dynamics[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2017, 122(7): 5390–5403.
- [42] Li Dewang, Chen Jianfang, Ni Xiaobo, et al. Effects of biological production and vertical mixing on sea surface $p\text{CO}_2$ variations in the Changjiang River plume during early autumn: A buoy-based time series study[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2018, 123(9): 6156–6173.
- [43] Qi Di, Chen Liqi, Chen Baoshan, et al. Increase in acidifying water in the western Arctic Ocean[J]. *Nature Climate Change*, 2017, 7(3): 195–199.
- [44] Bai Youcheng, Sicre M A, Chen Jianfang, et al. Seasonal and spatial variability of sea ice and phytoplankton biomarker flux in the Chukchi Sea (western Arctic Ocean)[J]. *Progress in Oceanography*, 2019, 171: 22–37.
- [45] Sun Weiping, Hu Chuanyu, Han Zhengbing, et al. Zn/Si records in diatom opal from Prydz Bay, East Antarctica[J]. *Marine Geology*, 2016, 381: 34–41.

Main progress on chemical oceanography in China over the past 70 years

Song Jinming^{1,4,5,6}, Wang Qidong^{1,4,5,6}, Zhang Run², Chen Jianfang³, Chen Min², Xu Zhongsheng³

(1. CAS Key Laboratory of Marine Ecology and Environment Sciences, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. College of Ocean and Earth Sciences, Xiamen University, Xiamen 361102, China; 3. Second Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Hangzhou 310012, China; 4. Marine Ecology and Environment Science Laboratory, Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology (Qingdao), Qingdao 266237, China; 5. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 6. Center for Ocean Mega-Science, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China)

Abstract: Through 70 years of chemical oceanography research, China has entered a period of rapid development in synchronization with the world's advanced level in this field. The remarkable characteristics of marine chemistry

study in China are as follows: (1) the study of marine chemistry has shifted from the study of geochemical distribution systems of elements to the study focused on revealing the deep-seated marine biogeochemical processes; (2) the study of chemical oceanography has achieved to become a comprehensive and interdisciplinary study of multi-fields and multi-viewpoints; (3) more attention has been paid to the study of the changes of marine ecological environment under the influence of both human activities and natural changes, and for offshore and coastal zones, more importance has been attached to analyzing the change process from the perspective of the integration of land and sea. In this paper, we summarized and analyzed the important progresses and developments status of marine chemistry research in China in the past 30 years, mainly from the perspectives of the marine biogeochemical processes of biogenic elements, the marine chemistry of trace elements and isotopes and the chemical oceanographic processes under the effect of biological processes. We hope this can provide references and illuminations for the further study of chemical oceanography.

Key words: marine biogeochemical processes; biogenic elements; trace elements and isotopes; biological processes