南海三沙永乐龙洞营养盐垂直分布及控制因素

姚鹏^{1,2*}, 陈霖^{1,3}, 傅亮⁴, 杨作升⁵, 毕乃双⁵, 王丽莎^{1,3}, 邓春梅⁶, 祝陈坚^{1,3}

1. 中国海洋大学, 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 青岛 266100;
2. 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, 青岛 266237;
3. 中国海洋大学化学化工学院, 青岛 266100;
4. 三沙航迹珊瑚礁保护研究所, 三沙 573199;
5. 中国海洋大学海洋地球科学学院, 青岛 266100;
6. 国家海洋局北海环境监测中心, 青岛 266033

* 联系人, E-mail: yaopeng@ouc.edu.cn

2018-02-02 收稿, 2018-05-13 修回, 2018-05-14 接受, 2018-06-28 网络版发表

三沙航迹珊瑚礁保护研究所航迹南海海洋科研发展项目(HJLD17-01)、中央高校基本科研业务费专项(201762038)和国家自然科学基金创新研究群体项目(41521064)资助

摘要 南海三沙永乐龙洞水深约300 m, 是世界上已知最深的海洋蓝洞, 100 m以下水体属于无氧环境, 使其成为研究从有氧到无氧的转变及无氧环境下生源要素迁移转化过程的理想场所. 2017年3月在永乐龙洞开展了现场调查和样品采集, 对溶解态无机营养盐进行了分析, 并结合温度、盐度、溶解氧(DO)等环境参数, 讨论了营养盐浓度与结构的垂直分布特征及影响因素, 初步探讨了营养盐循环过程. 结果表明, 不同的营养盐在蓝洞内有迥异的变化规律, 最大转变发生在氧化还原跃层. 表层营养盐浓度均较低, 但随着深度的增加, 各营养盐浓度体现不同的峰值分布. 例如, 硝酸盐浓度峰值(8.59 $\mu\text{mol/L}$)出现在90 m深处, 而亚硝酸盐在40和95 m处出现双峰分布(分别为0.49和0.18 $\mu\text{mol/L}$). 铵氮浓度在95 m之后迅速升高, 磷酸盐和硅酸盐浓度则从70 m开始升高, 150 m后其浓度均不再增加, 分别稳定在85, 4.9和152 $\mu\text{mol/L}$ 左右. 营养盐浓度的变化直接影响了其结构的分布, N/P比与Si/N比和Si/P比呈现相反的变化趋势. N/P比在表层较高(接近300), 整体随深度而降低; Si/N比在表层和底层都较低, 在95 m出现15的峰值; Si/P比也是表层较高, 但在95 m也出现达70的峰值. 在160 m以下, 各营养盐比例均保持稳定, 并接近Redfield比值. 永乐龙洞营养盐垂直分布的变化表明其循环过程与DO、有机物和微生物等之间存在密切联系.

关键词 南海三沙永乐龙洞, 营养盐, 浓度, 结构, 垂向变化

氮、磷和硅等营养盐是海洋初级生产力的基础, 它们在海水中的浓度、分布和结构状况对海洋生态系统起着控制作用^[1]. 对于营养盐的生物地球化学过程的研究是边缘海和大洋生态系统、生产力研究的重点和基础内容. 在水体中, 营养盐一方面会被生物, 如浮游植物和微生物利用, 另一方面有机质的分解也会促进营养盐的再生^[2]. 在这些过程中, 营养盐, 特

别含氮营养盐会发生形态的相互转化, 尤其是在氧化还原条件发生变化时, 因为不同的氮循环过程对氧的需求不同^[3]. 研究氧化还原条件变化环境中营养盐的迁移转化规律和循环过程, 是营养盐生物地球化学过程研究的重要方面.

南海三沙永乐龙洞(Sansha Yongle Blue Hole, 以下简称永乐龙洞)是一个深达300 m的半封闭环境,

引用格式: 姚鹏, 陈霖, 傅亮, 等. 南海三沙永乐龙洞营养盐垂直分布及控制因素. 科学通报, 2018, 63: 2393–2402

Yao P, Chen L, Fu L, et al. Controls on vertical nutrient distributions in the Sansha Yongle Blue Hole, South China Sea (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 2393–2402, doi: 10.1360/N972018-00155

是世界上已知最深的海洋蓝洞,其百米深度以下为无氧状态^[4].在这样的一个环境里,水体从有氧到无氧的转变,再到近200 m的无氧环境,为研究营养盐的生物地球化学过程提供了一个绝佳的天然实验室.世界上有许多典型低氧或无氧海洋环境,对这些环境中营养盐的浓度、分布和迁移转化过程等已经有了很多认识^[5-9].永乐龙洞属于“近海洞穴(anchialine cave)”系统,该系统分为与海洋相通的陆地蓝洞(cenote, inland blue hole)及与陆地相通的“滨外蓝洞(offshore blue hole)”或“海洋蓝洞(marine blue hole)”两类,其水体同时受海洋和陆地的双重影响^[10].对于类似永乐龙洞这样的海洋蓝洞,如巴哈马的迪恩斯蓝洞(Dean's Blue Hole, Long Island Bahamas)、洪都拉斯伯利兹大蓝洞(Great Blue Hole, Belize)等,营养盐方面的研究开展的很少^[11].在一些陆地蓝洞环境,如墨西哥尤卡坦半岛、百慕大群岛、克罗地亚等地广泛分布的石灰岩溶蚀洞穴,开展了一些营养盐的分析和研究工作^[12-16],但并不系统.与永乐龙洞相比,无论是其他海洋蓝洞,还是陆地蓝洞,它们的深度、三维形态、温盐和化学跃层分布、生物群落和组成等等都各有特点,规律并不相同.而且,永乐龙洞才为世人所知,对于其内部物理、化学和生物特征的了解也刚刚开始.本研究将以营养盐为研究对象,对其浓度、分布和结构变化特点进行分析,初步探讨在这一世界最深海洋蓝洞内营养盐是如何迁移转化的,与其他蓝洞和低氧/无氧环境有什么不同,其影

响因素是什么,以期深入理解氧化还原环境的变化对营养盐的生物地球化学过程的影响.

1 材料与方法

(i) 样品采集. 样品于2017年3月中旬在永乐龙洞及其邻近海域采集(图1). 永乐龙洞位于南海西沙群岛永乐环礁的礁盘上(111.768°E, 16.525°N). 本次调查期间,在永乐龙洞水面上搭建了浮力平台,放置了绞车,挂载Niskin采水器进行水样采集. 其中,3月14日在永乐龙洞进行了第1次样品采集(LD1),采集深度至150 m;3月17日进行第2次样品采集(LD2),采样层次同第1次采样;3月19日在永乐龙洞内进行第3次样品采集,采样深度为160~190 m;由于永乐龙洞内190 m以下地形复杂,无法使用绞车采水,故3月20日使用水下机器人(VideoRay Pro4 ROV)携带采水器下潜进行第4次样品采集,采集了230和270 m水样. 为了讨论方便起见,将第2次采样之后的样品作为同一次采集的样品来讨论. 实际上,从永乐龙洞内各种理化参数来看,160 m以下的环境基本上处于稳定状态,不同的采样时间获得的样品没有明显差异. 3月22日在永乐龙洞附近,永乐环礁外礁坡上采集了对照点样品(111.799°E, 16.534°N)(WJP). 由于采样时海流较大,外礁坡采样时未释放多参数剖面仪;钢缆倾斜,且不同深度时倾斜角度不一,未对深度进行校正,故实际深度会小于采样深度.

(ii) 基本理化参数. 永乐龙洞190 m以上水体

图1 (网络版彩色)三沙永乐龙洞和外礁坡对照点位置图

Figure 1 (Color online) Map showing the locations of Sansha Yongle Blue Hole and a reference site at the outer reef slope

的温度、盐度、密度、溶解氧(DO)、pH、叶绿素和浊度等参数是由Alec ASTD102自容式温盐深剖面仪和AAQ171实时剖面仪(日本 JFE Advantech公司)进行现场测定和读取的, 190 m以下则由ROV携带的YSI EXO剖面仪(美国YSI公司)测定。由于不同的多参数剖面仪所配备的探头不同, 探测深度也不同, 本文所给出的理化参数实际上是多台仪器综合的结果。所有剖面仪均在使用前进行了工厂校正, 部分参数, 如盐度、DO和pH也与化学滴定和pH电极测量结果进行了比较, 不同剖面仪的相同参数, 如温度和盐度等也进行了横向比较, 数据之间均无明显差异。

(iii) 营养盐: 水样采集之后, 带回泊在永乐龙洞附近的补给船, 在船上实验室经预先用稀盐酸浸泡并洗过的醋酸纤维滤膜(孔径0.45 μm , 直径47 mm)过滤, 滤液于 -20°C 冷冻保存, 用于溶解态无机营养盐分析。营养盐是在AA3连续流动分析仪(英国Seal Analytical公司)上采用标准的比色法进行检测的^[17,18]。 NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} 和 SiO_3^{2-} 的检测限分别为0.02, 0.01, 0.04, 0.02和0.01 $\mu\text{mol/L}$, 多次重复测定的分析不确定度均小于5%~10%。溶解无机氮(DIN)为 NO_3^- , NO_2^- 和 NH_4^+ 的浓度之和。

(iv) 统计分析: 使用IBM SPSS软件(V20)进行参数间的相关性分析(双尾检验), 并使用单向方差分析(ANOVA)检验两组数据之间的统计差异。参数间的回归分析使用Origin 8.5软件(OriginLab)进行。

2 结果

2.1 三沙永乐龙洞基本形态和理化特征

根据潜水员和水下机器人的观察, 永乐龙洞侧壁17 m以上主要是现代珊瑚礁沉积, 17 m以下则是喀斯特溶洞(硬质石灰岩)。永乐龙洞上部水深17 m以上为圆环形的喇叭状斜坡, 洞口直径约在130 m, 到20 m深处直径收缩为60 m左右。永乐龙洞并不是竖直的, 在150 m深度处有一个转折阶地, 以斜坡形式延伸到200 m左右, 并逐渐垂直向下到底; 洞径在150 m以下波动式变小, 洞底的洞径收窄到37 m左右。声学多普勒流速剖面仪(ADCP)的结果显示永乐龙洞内水体无论是横向还是纵向流速都很低, 水深10 m以下区域与外海无大规模连通^[4]。

永乐龙洞内水体各理化参数均存在多个跃层, 其中尤以80~100 m水深的跃层最为重要, 温度、盐

度、密度、DO和pH等均在这里有显著变化(图2)。其中, 温度由表层的近 30°C 降低到底层的约 15°C , 盐度由33.4升高到34.5, 密度和盐度呈现相同的变化趋势。表层DO约在6 mg/L, 在5~30 m范围内降低至约5 mg/L, 40~80 m范围内之后回升至6 mg/L, 80 m后开始迅速降低, 至95 m左右接近为0, 100 m以下已呈无氧状态, 与此相对应, pH则从表层的8.25降低到底层的7.63(图2)。叶绿素a在15~20 m附近存在一个最大值, 达1.7 $\mu\text{g/L}$ 。随着水深增加, 叶绿素a浓度迅速降低至接近0的水平, 但在水深95 m附近叶绿素a浓度出现一个次高峰(0.23 $\mu\text{g/L}$)(图2)。浊度与叶绿素a的垂向分布存在相似之处, 均在20和95 m左右存在峰值(图2)。

2.2 三沙永乐龙洞营养盐的浓度与分布特征

在永乐龙洞内两次采样之间的营养盐浓度数值和剖面变化吻合很好, 因此, 在下面的结果介绍和讨论中, 将不对这两次的结果进行区分和比较。硝酸盐在表层20 m以内浓度较低, 平均只有0.08 $\mu\text{mol/L}$ 。40~70 m深度的变化都不大; 80 m以下, 硝酸盐浓度迅速升高, 在90 m深处即达到峰值(8.59 $\mu\text{mol/L}$), 然后迅速降低, 到100 m处降至1 $\mu\text{mol/L}$ 以下(图3)。外礁坡对照点硝酸盐浓度整体较低, 整体平均只有0.08 $\mu\text{mol/L}$ 。

亚硝酸盐整体浓度较低, 表层20 m以内的平均浓度只有0.03 $\mu\text{mol/L}$, 在40 m处达到第一个峰值(0.49 $\mu\text{mol/L}$), 至70 m处, 浓度已降低至0.1 $\mu\text{mol/L}$ 以下; 在95 m处, 亚硝酸盐出现第二个峰值(0.18 $\mu\text{mol/L}$), 100 m以下亚硝酸盐浓度持续降低, 在140 m以下, 亚硝酸盐浓度已处在检测限以下(图3)。外礁坡对照点亚硝酸盐浓度整体也较低, 整体平均只有0.06 $\mu\text{mol/L}$ 。

铵氮浓度在90 m以内均较低, 在95 m之后, 铵氮浓度迅速升高, 110~130 m, 升高的趋势减缓, 这20 m范围内铵氮的平均浓度为 21.9 ± 2.1 $\mu\text{mol/L}$; 之后在160 m处升至83.8 $\mu\text{mol/L}$, 但160 m后, 浓度基本不再增加, 稳定在 85 ± 2 $\mu\text{mol/L}$ 左右(图3)。外礁坡对照点铵氮浓度呈逐渐降低趋势, 平均只有0.49 $\mu\text{mol/L}$ 。受硝酸盐、亚硝酸盐和铵氮分布的影响, 溶解无机氮(三者浓度之和)浓度在永乐龙洞内的分布在40~100 m范围内主要由硝酸盐控制, 0~40 m和100 m以下则受铵氮控制(图3)。在外礁坡, 100 m以内的溶解无机

图2 (网络版彩色)三沙永乐龙洞水文理化参数剖面分布

Figure 2 (Color online) Hydrological parameter profiles in the Sansha Yongle Blue Hole

图3 (网络版彩色)三沙永乐龙洞与外礁坡对照点营养盐剖面分布

Figure 3 (Color online) Nutrient profiles in the Sansha Yongle Blue Hole and a reference site at the outer reef slope

氮均由铵氮控制, 占比从67%~91%, 200 m处则由硝酸盐占优势(70%)。

磷酸盐和硅酸盐具有与溶解无机氮基本相似的分布规律。两者表层含量均较低, 70 m之后浓度迅速升高, 在110 m左右分别升至2.0和107.5 $\mu\text{mol/L}$, 但

是从110~130 m, 升高的趋势也减缓, 这20 m范围内磷酸盐和硅酸盐的平均浓度分别为 2.0 ± 0.2 和 $109.2 \pm 3.8 \mu\text{mol/L}$; 之后, 浓度继续升高, 160 m处分别升至5.0和151 $\mu\text{mol/L}$, 但160 m后, 浓度基本不再增加, 分别稳定在 4.9 ± 0.2 和 $152.1 \pm 4.4 \mu\text{mol/L}$ 左右。在外礁

坡, 表层100 m以内的磷酸盐和70 m以内的硅酸盐浓度均变化不大, 与永乐龙洞内同样深度的浓度处在可比范围内. 外礁坡处磷酸盐在150 m以下, 硅酸盐在100 m以下, 浓度均有显著升高, 分别在200 m达到0.17和19.2 $\mu\text{mol/L}$, 要远低于同样深度永乐龙洞内的浓度.

2.3 三沙永乐龙洞营养盐的结构特征

永乐龙洞内营养盐浓度的变化直接影响了其结构的分布. 总的来说, N/P比(摩尔比, N为溶解无机氮总量)与Si/N比和Si/P比呈现相反的变化趋势(图4). N/P比在表层较高, 最高接近300. 从0~20 m, N/P比迅速降低, 低至17左右, 但在此之后, 又开始升高, 在40 m左右达到峰值, 平均为52, 随后N/P比开始降低, 至100 m时达到最低, 只有5左右. 在110~130 m范围内, N/P比变化很小, 维持在10左右, 在150 m之后维持在17左右. 外礁坡对照点的N/P比也是从表层开始降低, 在60~70 m处降至5左右, 随后又有所增加, 在100 m处升到12左右, 但在200 m处又降低为2.8.

Si/N比在表层较低, 随深度增加, Si/N比升高, 在95 m处达到峰值的15左右, 100 m处就迅速降低到9左右, 110~130 m处变化不大, 平均为4.9 $\pm$ 0.2, 在150 m之后基本稳定在1.8左右. 外礁坡对照点的Si/N比整体要比永乐龙洞内要高, 表层50 m内变化不大, 平

均为1.5 $\pm$ 0.3, 在60~70 m升高到5.7左右, 100 m处达17, 200 m处则升高到了39.

永乐龙洞内的Si/P比呈现双峰式的垂直分布模式, 0 m处约在40, 在10 m处升高至80左右, 后逐渐降低, 到50 m深处降到20左右, 然后又逐渐升高至90~95 m处的70左右, 随后逐渐降低, 150 m以后基本不变, 稳定在30左右(平均31.1 $\pm$ 0.7). 外礁坡对照点的Si/P比也呈现双峰式分布, 表层30 m平均在47左右, 50 m处升高到74, 然后又降低到60~70 m的30左右, 在100 m处, Si/P比高达216, 200 m处有所降低, 也有110.

3 讨论

3.1 三沙永乐龙洞营养盐水平

如前所述, 永乐龙洞内水体理化特征表明其80 m以上和以下水体性质差异显著, 80 m以上水体温、盐跃层主要受控于气象条件和外海水体渗流作用, 可能存在缓慢的垂直交换; 80 m以下水体几乎与外海无交换或交换及其缓慢^[4]. 受此影响, 龙洞内营养盐浓度在80~100 m上下也是两种截然不同的状态. 80 m以上, 营养盐水平整体偏低, 与外礁坡对照点(图3)和南海其他区域水平相当^[19], 但是要明显低于其他边缘海, 如渤海、黄海和东海^[20,21], 也低于一些

图4 (网络版彩色)三沙永乐龙洞与外礁坡对照点营养盐结构剖面分布

Figure 4 (Color online) Nutrient structure profiles in the Sansha Yongle Blue Hole and a reference site at the outer reef slope

季节性缺氧的河口海域,如长江口缺氧区、萨尼奇湾^[22,23]、一些沿岸低氧海域,如马尔马拉海和波罗的海^[24,25],及开阔大洋的氧最小区,如阿拉伯海和东热带南太平洋等受上升流影响的海域^[26,27];80 m以下,主要营养盐浓度均开始升高,其水平远超对照点(图3)和南海其他区域同等深度^[19]、其他边缘海^[20,21]、季节性缺氧的河口海域^[22,23]、沿岸低氧海域^[26,27]及开阔大洋氧最小区等,尤其是铵氮和硅酸盐。

永乐龙洞与世界其他近海洞穴的营养盐垂向分布模式是相似的^[28,29]。在温盐和化学跃层以上,营养盐水平都整体偏低,但跃层以下的营养盐含量差别较大,可能与各蓝洞所处位置和物质来源有很大关系(表1)。

3.2 影响三沙永乐龙洞营养盐分布的主要环境因素

影响三沙永乐龙洞营养盐分布的主要因素包括两个方面:一是弱的垂直混合,二是强的生物地球化学作用。在自然海域中,影响营养盐分布的因素主要包括大气沉降、水平输运、垂直混合和生物地球化学作用等四个主要的过程^[32]。对于永乐龙洞这一小尺度半封闭环境来说,前三个过程的影响均很小。不

过,作为一个在珊瑚礁坪上的海洋蓝洞,永乐龙洞表层和次表层初级生产所需要的营养盐可能在一定程度上被周围的珊瑚礁所影响^[33]。如前所述,永乐龙洞内80 m以上的水体存在一定程度的混合,但这种混合比较弱,并不明显,80 m以下的水体受温盐跃层的影响垂直混合更弱,因此垂直混合本身对龙洞内水体营养盐的再分布影响可能也不大。但是,正是这种弱的垂直混合,或者说比较强的温盐跃层,造成永乐龙洞内水体交换不畅,进而产生较强的化学跃层。例如,在80~100 m的跃层,光强很弱,浮游植物生物量很低(叶绿素 a 含量低),生物呼吸作用和有机物分解消耗大量氧气,再加上盐度和密度的升高,使得上层含氧水体很难进入下层,DO因此迅速降低,直至为0(图3)。在100 m以深的无氧环境下,微生物的厌氧呼吸作用占了主导,有机物的分解导致营养盐的再生,但又缺少循环再利用这些营养盐的浮游植物,因此不断累积(图3)。在150 m以下,铵氮、磷酸盐和硅酸盐浓度不再增加,比例也不再变化,且均接近Redfield比值,与此时温度、盐度、DO和pH等变化很小相对应,可能与此时环境比较稳定,有机物浓度低有关,但还需要更深入的研究来确认。与此相反,外礁坡所在海域是开阔水域,200 m深度还是有氧环境,

表1 永乐龙洞与世界其他蓝洞营养盐数据比较
Table 1 Nutrients data of Blue hole environments in the world

全球其他蓝洞环境	深度 (m)	硝酸盐 ($\mu\text{mol/L}$)	亚硝酸盐 ($\mu\text{mol/L}$)	铵氮 ($\mu\text{mol/L}$)	磷酸盐 ($\mu\text{mol/L}$)	硅酸盐 ($\mu\text{mol/L}$)	参考 文献
三沙永乐龙洞	0~100	0~8.59	0.02~0.49	0~3.88	0.01~1.03	0.59~67.7	本研究
	100~300	0~0.85	0~0.08	6.53~87.4	1.00~5.05	64.3~159.0	
百慕大群岛洞穴群	表层	30.57	0.86	1.47	0.56	—	[12]
	底层	17.41	0.32	0.91	0.42	—	
澳大利亚本代拉天坑	0~5	<1	3~0	5~51.5	—	—	[15]
	5~30	<1	0~20	51.5~0	—	—	
帕劳水母湖	0~15	0~1	0	—	0	0	[28]
	15~35	0	—	0~400	0~200	0~680	
墨西哥尤卡坦半岛地下洞穴	0~10	35	—	<2	0	90~100	[29]
	10~16	<2	15	18	0.15	270~360	
	16~18	—	10	0	0.1	150	
意大利法如盐湖	0~15	3~0	0.75~0	0	<4	—	[30]
	15~30	0	0	0~220	0~240	—	
克罗地亚罗格兹尼卡湖	0~10	2~0	—	2.5~0	0	0	[31]
	10~14	0	—	0~20	0~15	0~350	

没有铵氮的积累,但磷酸盐和硅酸盐浓度均略有升高,因此导致N/P比降低.上述差异进一步说明有氧和无氧环境营养盐循环过程的不同.

3.3 三沙永乐龙洞营养盐循环过程的初步认识

如图3所示,不同的营养盐在蓝洞内具有迥异的变化规律,这与它们在低氧和无氧环境下的循环过程密切相关.对于磷酸盐和硅酸盐来说,它们在海洋中的循环过程相对比较简单,主要涉及生物利用和有机物分解再生,而对于含氮营养盐来说,主要受控于以浮游植物和微生物为媒介所发生的氧化还原反应,由此导致其以多种价态存在,其生物地球化学行为复杂得多.在有氧层,有机物分解所再生的磷酸盐和硅酸盐会被很快再利用,再加上本身含量较低,因此,并没有体现出积累(图3).从80 m深度起,也就是DO开始降低的时候,磷酸盐和硅酸盐就出现积累(图3),表明此时消耗已经小于再生了.从100 m深度开始,也就是DO降为0的时候,铵氮含量才开始增加,并在之后与磷酸盐和硅酸盐保持基本一致的变化规律,说明营养盐的再生作用此时已占据主导地位.在160 m以下,铵氮、磷酸盐和硅酸盐浓度都不再增加,比例也不再变化,再次说明此时营养盐的再生和消耗均已达到很弱且平衡的状态.160 m以下营养盐比例接近Redfield比值说明再生的营养盐主要来自海洋浮游植物^[34].

在100 m以上,含氮营养盐以硝酸盐和亚硝酸盐为主,而在100 m以下则以铵氮为主,三者体现出明显不同的变化规律,表明永乐龙洞内发生着活跃的氮循环过程.由于表层营养盐含量很低,洞内外水体也基本无交换,且不受人为源、陆源输入等显著影响,永乐龙洞内的氮循环过程主要由氧化还原条件的变化、微生物作用和有机物分解等自然过程所驱动.氮循环过程主要包括在好氧条件下的固氮作用、同化作用、氨化作用、好氧铵氧化作用和硝化作用,及缺氧条件下的有机物分解、反硝化作用、DNRA(硝酸盐异化还原为铵)和缺氧铵氧化^[35].在永乐龙洞表层0~20 m范围内较低的含氮营养盐含量可能是固氮作用、同化作用、氨化作用和好氧铵氧化作用等综合作用的结果^[32,35].之后,亚硝酸盐浓度开始增加,紧接着硝酸盐浓度也开始增加,并在40 m处,亚硝酸盐出现第一个峰值,这被称为亚硝酸盐初高峰(primary nitrite maximum, PNM),硝酸盐浓度也达到较高值,

表明铵氧化作用(亚硝化作用)和硝化作用的先后发生^[36].PNM是有氧的贫营养水体的普遍现象,主要来自于硝化过程,在西沙群岛附近海域曾观察到^[36].亚硝酸盐在达到峰值后就迅速降低,表明此时硝化作用是主要的,亚硝酸盐产生之后就被转化为硝酸盐.在80 m之后,DO浓度迅速降低,硝酸盐浓度迅速升高,达到最高峰,此时硝化作用速率达到最大,但到了90 m后,硝酸盐浓度就迅速降低,表明此时硝酸盐开始被消耗,存在反硝化作用或DNRA过程,考虑到铵氮要到100 m之后才开始积累,90 m后硝酸盐的降低应以反硝化作用为主导.95 m时,亚硝酸盐出现第二个峰值,这被称为亚硝酸盐次高峰(secondary nitrite maximum, SNM),是海洋环境中氧最小区常见的现象,主要来自硝酸盐还原,而非铵氮的氧化^[37~39].在反硝化作用或DNRA过程中,亚硝酸盐均是中间产物.80~100 m范围内,硝酸盐和亚硝酸盐浓度的消涨表明硝化和反硝化作用的同时发生,可能是耦合在一起的.到100 m及以下的时候,硝酸盐和亚硝酸盐浓度均降低到很低的程度,一方面说明反硝化作用比较彻底,另一方面也说明此时无论是硝化作用还是反硝化作用均已不占主导地位,铵氮的大量积累(浓度远高于硝酸盐和亚硝酸盐达到的最大浓度)可能更多地来自有机氮的分解.

4 结语

三沙永乐龙洞因其特殊的形态特征和理化环境,营养盐的循环过程丰富多样,是在国内其他河口、边缘海环境观察不到或不能同时观察到的,与世界上其他低氧和无氧环境相比也有自己的鲜明特色.在这里,营养盐的产生、消耗和再生过程在短短300 m的范围内按照氧化还原反应的序列自然而有序的发生着.有些过程,如硝化、反硝化、氨化和营养盐再生从本文的数据中得到了明显的体现,但有些过程,如DNRA和缺氧铵氧化,及几种脱氮过程(反硝化作用、DNRA和缺氧铵氧化)之间的相对重要性、速率等则需要进一步利用氮同位素等技术深入研究才能确认.

本文仅研究了溶解态无机营养盐的浓度和分布,颗粒态营养盐、有机营养盐、营养盐的不同形态(如颗粒磷中的弱结合态、铁结合态、自生磷等)和它们之间的迁移转化、微生物群落组成及其对营养盐循环的影响和营养盐的时间变化特征等是今后需要着眼和努力的方向.

总之,三沙永乐龙洞内营养盐浓度和形态的变化体现了DO、有机物和微生物等与其循环过程的密

切联系,是不可多得地研究有氧到无氧转化过程中营养盐循环的独特的天然实验室.

致谢 三沙航迹珊瑚礁保护研究所琼琼海渔03138号考察船船长陈宜川及全体船员在调查过程中提供了后勤支持和协助取样,杨丽标、马洪林、田宇宸等协助取样,美国佛罗里达大学的Thomas S. Bianchi教授帮助润色了英文摘要,在此一并致谢.

参考文献

- 1 Yu Z G, Yao Q Z, Yao P, et al. Biogeochemistry of Estuaries (in Chinese). Beijing: China Ocean Press, 2017 [于志刚, 姚庆祯, 姚鹏, 等. 北京: 河口生物地球化学. 北京: 海洋出版社, 2017]
- 2 Falkowski P G, Woodhead A D, Vivirito K. Primary Productivity and Biogeochemical Cycles in the Sea. New York: Plenum Press, 1992. 385–407
- 3 Gruber N. The marine nitrogen cycle: Overview and challenges. In: Nitrogen in the Marine Environment. 2nd ed. Amsterdam: Academic Press, 2008. 1–50
- 4 Bi N S, Fu L, Chen H J, et al. Hydrographic features of the Yongle Blue Hole in the South China Sea and their influential factors (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 2184–2186 [毕乃双, 傅亮, 陈洪举, 等. 南海三沙永乐龙洞关键水体环境要素特征及其影响因素. 科学通报, 2018, 63: 2184–2186]
- 5 Murphy R R, Kemp W M, Ball W P. Long-term trends in Chesapeake Bay seasonal hypoxia, stratification, and nutrient loading. Estuar Coast, 2011, 34: 1293–1309
- 6 Franz J, Krahmann G, Lavik G, et al. Dynamics and stoichiometry of nutrients and phytoplankton in waters influenced by the oxygen minimum zone in the eastern tropical Pacific. Deep-Sea Res Part I, 2012, 62: 20–31
- 7 Friedrich J, Dinkel C, Friedl G, et al. Benthic nutrient cycling and diagenetic pathways in the North-western Black Sea. Estuar Coast Shelf S, 2002, 54: 369–383
- 8 Carstensen J, Conley D J, Bonsdorff E, et al. Hypoxia in the Baltic Sea: Biogeochemical cycles, benthic fauna, and management. Ambio, 2014, 43: 26–36
- 9 Zhu Z Y, Wu H, Liu S M, et al. Hypoxia off the Changjiang (Yangtze River) estuary and in the adjacent East China Sea: Quantitative approaches to estimating the tidal impact and nutrient regeneration. Mar Pollut Bull, 2017, 125: 103–114
- 10 Humphreys W F, Bishop R E, Kršinić F, et al. “Anchialine” redefined as a subterranean estuary in a crevicular or cavernous geological setting. J Crustacean Biol, 2015, 35: 511–514
- 11 Naumann M S, Bednarz V N, Ferse S C, et al. Monitoring of coastal coral reefs near Dahab (Gulf of Aqaba, Red Sea) indicates local eutrophication as potential cause for change in benthic communities. Environ Monit Assess, 2015, 187: 44
- 12 Maloney B, Iliffe T M, Gelwick F, et al. Effect of nutrient enrichment on naturally occurring macroalgal species in six cave pools in Bermuda. Phycologia, 2011, 50: 132–143
- 13 Žic V, Victor W, Truesdale V C, et al. Nutrient speciation and hydrography in two anchialine caves in Croatia: Tools to understand iodine speciation. Hydrobiologia, 2011, 677: 129–148
- 14 Pohlman J W, Iliffe T M, Cifuentes L A. A stable isotope study of organic cycling and the ecology of an anchialine cave ecosystem. Mar Ecol-Prog Ser, 1997, 155: 17–27
- 15 Seymour J R, Humphreys W F, Mitchell J G. Stratification of the microbial community inhabiting an anchialine sinkhole. J Microbiol Immunol, 2007, 48: 11–24
- 16 Pohlman J W. The biogeochemistry of anchialine caves: Progress and possibilities. Hydrobiologia, 2011, 677: 33–51
- 17 Murphy J R, Riley J P. Determination of phosphate in natural waters. Anal Chim Acta-Comp, 1962, 27: 31–36
- 18 Catalano G. An improved method for the determination of ammonia in seawater. Mar Chem, 1987, 20: 289–295
- 19 Liu S M, Guo X, Chen Q, et al. Nutrient dynamics in the winter thermohaline frontal zone of the northern shelf region of the South China Sea. J Geophys Res-Oceans, 2010, 115: 2027–2042
- 20 Qiao Y, Feng J, Cui S, et al. Long-term changes in nutrients, chlorophyll *a*, and their relationships in a semi-enclosed eutrophic ecosystem, Bohai Bay, China. Mar Pollut Bull, 2017, 117: 222–228
- 21 Mi T Z, Yao Q Z, Meng J, et al. Distributions of nutrients in the southern Yellow Sea and East China Sea in spring and summer in 2011 (in Chinese). Oceanol Limnol Sin, 2012, 43: 678–688 [米铁柱, 姚庆祯, 孟佳, 等. 2011年春、夏季黄海、东海营养盐分布特征研究.

海洋与湖沼, 2012, 43: 678–688]

- 22 Wang H, Dai M, Liu J, et al. Eutrophication-driven hypoxia in the East China sea off the Changjiang Estuary. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 2255–2263
- 23 Bourbonnais A, Lehmann M F, Hamme R C, et al. Nitrate elimination and regeneration as evidenced by dissolved inorganic nitrogen isotopes in Saanich Inlet, a seasonally anoxic fjord. *Mar Chem*, 2013, 157: 194–207
- 24 Yalçın B, Artüz M L, Pavlidou A, et al. Nutrient dynamics and eutrophication in the Sea of Marmara: Data from recent oceanographic research. *Sci Total Environ*, 2017, 601–602: 405–424
- 25 Lips U, Laanemets J, Lips I, et al. Wind-driven residual circulation and related oxygen and nutrient dynamics in the Gulf of Finland (Baltic Sea) in winter. *Estuar Coast Shelf Sci*, 2016, 195: 4–15
- 26 Canfield D E, Stewart F J, Bo T, et al. A cryptic sulfur cycle in oxygen-minimum-zone waters off the Chilean coast. *Science*, 2010, 330: 1375–1378
- 27 Moffett J W, Vedamati J, Goepfert T J, et al. Biogeochemistry of iron in the Arabian Sea. *Limnol Oceanogr*, 2015, 60: 1671–1688
- 28 Landing W M. Nutrient cycling and the biogeochemistry of manganese, iron and zinc in Jellyfish Lake, Palau. *Limnol Oceanogr*, 1991, 36: 515–525
- 29 Torres-Talamante O, Alcocer J, Beddows P A, et al. The key role of the chemolimnion in meromictic cenotes of the Yucatan Peninsula, Mexico. *Hydrobiologia*, 2011, 677: 107–127
- 30 La C V, La S G, Arcadi E, et al. Partaking of Archaea to biogeochemical cycling in oxygen-deficient zones of meromictic saline Lake Faro (Messina, Italy). *Environ Microbiol*, 2013, 15: 1717–1733
- 31 Žic V, Carić M, Ciglenečki I. The impact of natural water column mixing on iodine and nutrient speciation in a eutrophic anchialine pond (Rogoznica Lake, Croatia). *Estuar Coast Shelf Sci*, 2013, 133: 260–272
- 32 Huang Y N, Chen F J, Zhao H, et al. Concentration distribution and structural features of nutrients in the northwest of the South China Sea in winter in 2012 (in Chinese). *J Appl Oceanogr*, 2015, (3): 310–316 [黄亚楠, 陈法锦, 赵辉, 等. 2012 年冬季南海西北部营养盐浓度分布及结构特征. *应用海洋学学报*, 2015, (3): 310–316]
- 33 Wu C Y, Zhang J L, Huang L M. Primary productivity in some coral reef lagoons and their adjacent sea areas of Nansha Islands in spring. *Trop Oceanol*, 2001, 20: 59–67 [吴成业, 张建林, 黄良民. 南沙群岛珊瑚礁湖及附近海区春季初级生产力. *热带海洋学报*, 2001, 20: 59–67]
- 34 Redfield A C. The influence of organisms on the composition of sea-water. *Sea*, 1963, 40: 640–644
- 35 Yao P, Yu Z G. Anaerobic ammonium-oxidizing bacteria and anaerobic ammonium oxidation (anammox) in the marine environment (in Chinese). *Acta Oceanol Sin*, 2011, 33: 1–8 [姚鹏, 于志刚. 海洋环境中的厌氧氨氧化细菌与厌氧氨氧化作用. *海洋学报*, 2011, 33: 1–8]
- 36 Wu M L, Liu Q Y, Dong J D, et al. Primary nitrite maximum in the euphotic layer near the Xisha Islands, South China Sea. *Aquat Ecosyst Health*, 2015, 18: 414–423
- 37 Lam P, Jensen M M, Kock A, et al. Origin and fate of the secondary nitrite maximum in the Arabian Sea. *Biogeosciences*, 2011, 8: 1565–1577
- 38 Buchwald C, Santoro A E, Stanley R H R, et al. Nitrogen cycling in the secondary nitrite maximum of the eastern tropical North Pacific off Costa Rica. *Glob Biogeochem Cycle*, 2015, 29: 2061–2081
- 39 Thamdrup B, Dalsgaard T, Revsbech N P. Widespread functional anoxia in the oxygen minimum zone of the Eastern South Pacific. *Deep-Sea Res Part I*, 2012, 65: 36–45

Summary for “南海三沙永乐龙洞营养盐垂直分布及控制因素”

Controls on vertical nutrient distributions in the Sansha Yongle Blue Hole, South China Sea

Peng Yao^{1,2*}, Lin Chen^{1,3}, Liang Fu⁴, Zuosheng Yang⁵, Naishuang Bi⁵, Lisha Wang^{1,3}, Chunmei Deng⁶ & Chenjian Zhu^{1,3}

¹Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China;

²Laboratory for Marine Ecology and Environmental Science, Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology (Qingdao), Qingdao 266237, China;

³College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China;

⁴Sansha Track Ocean Coral Reef Conservation Research Institute, Sansha 573199, China;

⁵College of Marine Geosciences, Ocean University of China, Qingdao 266100, China;

⁶North China Sea Environmental Monitoring Center, State Oceanic Administration, Qingdao 266033, China

* Corresponding author, E-mail: yaopeng@ouc.edu.cn

Blue holes are unique geomorphological units characterized by steep redox and biogeochemical gradients. The Yongle Blue Hole (YBH) is located on the largest atoll (Yongle Atoll) of the western Xisha Islands in the South China Sea (SCS). Although its depth was only just determined in July, 2016, the YBH has been known for centuries. The YBH is ca. 300 m in depth and has been recognized as the deepest known marine blue hole in the world. In this work, water column samples were collected from the YBH in March, 2017, and examined for dissolved inorganic nutrients, temperature, salinity, dissolved oxygen (DO), pH, and chlorophyll for the first time in order to better understand the nutrient cycling in this unique marine blue hole. The YBH water column is characterized by well-defined physical and chemical gradients with sharp transitions in salinity, temperature, density, DO and pH occurring at 80 m depth. With the disappearance of DO at 100 m depth, the hydrogeochemistry of the water column in the YBH dramatically changed from oxic to anoxic. Therefore, the YBH water column stratification existed mostly within the depth range of 80–100 m. Most physical and chemical parameters in the YBH remained relatively uniform below the depth of 160 m. Nutrient profiles in the water column varied distinctively in the YBH, with large shifts at the redoxclines. For example, surface waters (< 20 m) had nitrate concentrations that averaged 0.08 $\mu\text{mol/L}$, but increased to 8.59 $\mu\text{mol/L}$ below 70 m and then decreased rapidly below 100 m. Nitrite were generally low with two peaks in the water column at 40 m (0.49 $\mu\text{mol/L}$) and 95 m (0.18 $\mu\text{mol/L}$). Changes in nitrate and nitrite were reflective of nitrification and denitrification within the 100 m depth of the YBH. Concentrations of ammonium was low within the upper 95 m, but increased to ca. 85 $\mu\text{mol/L}$ below 160 m, where nitrate and DO decreased to near zero. The concentrations of phosphate and silicate were also very low within 70 m (0.04 and 1.21 $\mu\text{mol/L}$ in average, respectively), increased rapidly below 70 m, and kept stable below 160 m at 4.9 and 152 $\mu\text{mol/L}$, respectively. Relatively constant distributions of ammonium, phosphate and silicate below 160 m was likely attributed to the stable conditions of low OM concentration, chlorophyll-*a*, temperature, salinity and pH. The N/P ratios were high in the surface layer (up to 300) and decreased with depth. The Si/N ratios were low in both surface and bottom layers, and the peak value of 15 appeared at 95 m. The Si/P ratios were high in the surface layer too, but also had peak value at 95 m (up to 70). All nutrient ratios (Si/N, Si/P, and N/P) were also stable below 160 m and were very close to the Redfield ratios. Vertical profiles of nutrients in the YBH were strongly linked to redoxclines and OM concentrations. In general, the YBH is an ideal place for examining the transport and transformation of biogenetic elements across steep redox gradients in the coastal margin.

Sansha Yongle Blue Hole in the South China Sea, nutrient, concentration, structure, vertical profile

doi: 10.1360/N972018-00155