

苏北浅滩海底地下水排放及其对海域营养盐通量的贡献*

赵世彬^{1,3} 姚庆祯^{1,2} 于志刚^{1,2} 许博超^{1,2①} 韦钦胜⁴ 南海明^{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. 国家海洋局第一海洋研究所 青岛 266061)

摘要 海底地下水排放(SGD)是近海海域的一个重要的营养盐来源。本研究借助多种天然镭同位素对春季苏北浅滩海域的 SGD 及其携带入海的营养盐通量进行量化评估。研究发现: 苏北浅滩海域的²²⁴Ra、²²³Ra 和²²⁶Ra 等镭同位素的浓度水平较高, 呈现近岸高、远岸低的分布趋势; 根据²²⁴Ra/²²⁶Ra 的“表观年龄模型”估算的水龄的分布情况推断, 春季该海域表层水体主体流向为东北向, 流速约为 0.1m/s, 这与前人物理海洋数值模拟结果一致; 最终利用²²⁶Ra 质量平衡模型发现海域的 SGD 通量为 $(46 \pm 29)\text{cm/d}$, 由其携带入海的溶解态无机氮、磷、硅营养盐(DIN、DIP、DSi)等的通量分别为 $(2.6 \pm 3.1) \times 10^9$ 、 $(3.0 \pm 2.5) \times 10^6$ 和 $(5.5 \pm 4.2) \times 10^8 \text{mol/d}$ 。

关键词 苏北浅滩; 镭; 水龄; 海底地下水排放(SGD); 营养盐

中图分类号 P734 **doi:** 10.11693/hyzh20180700161

苏北浅滩是指位于江苏省弶港以东的西黄海海域, 是我国典型的辐射沙洲地形区, 也是我国重要的紫菜养殖区(赵松龄, 1991)。据 2009—2016 年生态环境部发布的苏北海洋环境质量公报数据显示, 由于紫菜养殖过程中富含营养盐的废水排放, 该海域长期处于富营养化状态, 且主要污染指标为无机氮(<http://www.zhb.gov.cn>)。目前卫星遥感、水文气象等多方面研究结果表明, 苏北浅滩是绿潮生态灾害的发源地(Hu *et al.*, 2008; Liu *et al.*, 2009; Shi *et al.*, 2009)。自 2007 年开始, 已有绿潮在该海域发生的相关记录(Keesing *et al.*, 2011)。刘材材等(2017)分析了绿潮暴发与紫菜养殖的关系, 发现绿潮暴发规模与沙洲紫菜养殖面积和紫菜筏架春季绿潮藻的生长状况密切相关。夏斌等(2009)分析了绿潮暴发区温、盐、溶解氧以及营养盐的分布特征, 并指出充足的营养物质是绿潮暴发的物质基础。

海底地下水排放(submarine groundwater discharge, 简称 SGD)是重要的陆源物质入海途径, 其在海洋物质生物地球化学循环及其生态效应的研究中的作用不可忽视(Burnett *et al.*, 2006; 李海龙等, 2015)。SGD 是广义定义的地下水, 包括陆源淡水地下水(FSGD)和循环海水地下水(RSGD)等所有通过沉积物-水界面进入海洋的流动水体(Burnett *et al.*, 2003; Moore, 2010a)。SGD 研究通常以镭同位素为示踪工具。镭有²²⁴Ra、²²³Ra、²²⁶Ra、²²⁸Ra 等多种天然同位素, 半衰期从 3.66 天到 1600 年不等, 能够示踪不同时间尺度和不同空间尺度的水团运移、混合过程(Moore, 2006; Charette *et al.*, 2007; Swarzenski, 2007; Peterson *et al.*, 2008a)。世界上诸多河口海岸的 SGD 通量并不小于其周边的地表径流量(Moore, 2010b; Xu *et al.*, 2013)。最新的估算认为, 全球尺度上的 SGD 通量约为河流径流量的 3—4 倍(Kwon *et al.*, 2014)。

*鳌山科技创新计划项目, 2016ASKJ02 号; 国家自然科学基金资助项目, 41576075, 41876075 号。赵世彬, 硕士研究生, E-mail: ouc_zshib@163.com

通讯作者: 许博超, 硕士生导师, 副教授, E-mail: xubc@ouc.edu.cn

收稿日期: 2018-07-05, 收修改稿日期: 2018-08-15

SGD 已经成为近岸海域营养盐收支研究中不可或缺的重要源项(Kim *et al*, 2010; Rodellas *et al*, 2014)。然而, SGD 在苏北浅滩的行为及其对该海域营养盐输入总量的贡献仍不明确, 相关研究尚未见报道。

本研究于 2016 年 5 月进行航次调查, 分析了该海域三种镭同位素的分布及行为; 并于沿岸岸滩采集地下水样品, 用于估算该海域 SGD 通量及其携带入海的营养盐对该海域营养盐总量的贡献。这将为深入了解苏北浅滩海域的营养盐收支状况, 进而评估绿潮暴发的成因机制提供理论基础。

1 采样及测试方法

1.1 研究区域及站位布设

2016—2017 年对苏北浅滩的近海海域及岸滩地下水中的镭同位素及营养盐的浓度及行为进行了调查研究。苏北浅滩海底地形复杂, 地势高低不平, 浅滩大部分水深小于 15 米, 最浅处水深仅为 1 米, 低潮时可露出水面(周长振等, 1981)。其北部为古黄河入海口, 南部为长江入海口, 泥沙来源丰富; 该区域受苏北沿岸流、鲁南沿岸流及黄海暖流影响, 水动力作用非常活跃(Su *et al*, 2018)。沿岸岸滩由渗透性良好的铁板沙及生物扰灌作用剧烈的泥质滩构成, 推测该海域的 SGD 通量较大(图 1)。

2016 年 5 月, 搭载苏如渔运 288 号开展苏北浅滩调查航次, 共设计 20 个采样站位, 用于分析海水中镭同位素、营养盐等参数的分布特征。于 2017 年 7 月进行相关海域沿岸地下水取样, 采取岸滩浅钻的钻孔方式获取地下水样品 5 个, 钻孔深度为 0.5 米, 用于分析地下水端元中的镭同位素及营养盐含量。其中 1、4 号站位为泥质区(经纬度分别为: 121.01°E, 32.61°N; 120.95°E, 32.88°N), 2、3、5 站位为沙质区(经纬度分别为: 120.96°E, 32.76°N; 120.96°E, 32.76°N; 120.43°E, 33.88°N)。整体采样站位布设如图 1 所示, 其中沿岸地下水取样站位点 2、3 临近, 相距约 30m, 故在图 1 中位置重叠。

1.2 采样及分析方法

1.2.1 镭同位素 对于海水样品, 以潜水泵在各个站位采集大体积表层(0.5—1.0m)水样 80L; 对于地下水样品, 以渗流的方式采集 1—2L。在低于 2L/min 的流速下将水样通过填有锰纤维(Mn-fiber)的样品管, 定量富集水样中的镭同位素。富集管前端放有白纤维, 以除去水样中的悬浮颗粒物(Moore, 1976; Veeh *et al*, 1995; Xu *et al*, 2013)。富集得到的锰纤维样品需用去

离子水洗掉残留的盐分和颗粒物, 并将含水率调至

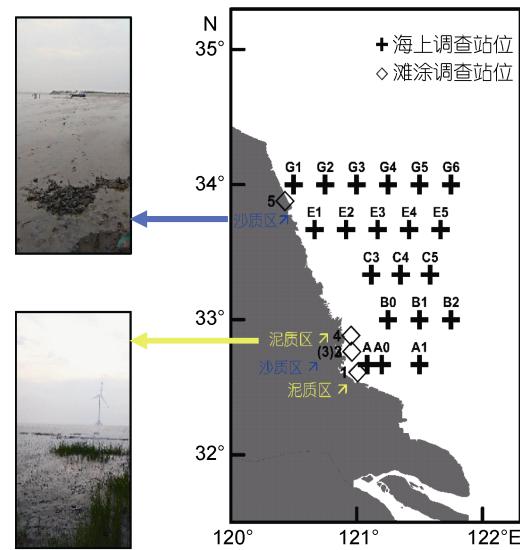


图 1 2016—2017 年苏北浅滩海上航次及岸滩样品采集站位分布图

Fig.1 Map of Subei shoal cruise and shore beach sampling stations from 2016 to 2017

100%, 以达到最佳测试条件(Sun *et al*, 1998; Kim *et al*, 2001)。三种镭同位素(^{224}Ra 、 ^{223}Ra 和 ^{226}Ra)均使用镭同步延时计数器(RaDeCC)进行测定, 测试方法及注意事项请参见 Moore 等(1996), Waska 等(2008)和 Peterson 等(2009)。

1.2.2 营养盐 海水及地下水样品采集后, 立即用 $0.45\mu\text{m}$ 醋酸纤维滤膜过滤, 滤液分装于 2 个 100mL 的聚乙烯瓶中, 一份加入氯仿常温保存, 用于硅酸盐(DSi)的测定; 另一份于 -20°C 冷冻保存, 用于氮、磷营养盐(DIN、DIP)的测定。测试所用仪器为 QUAATRO 型营养盐自动分析仪(BRAN+LUEBBE, 德国), 测试方法详见 Grasshoff 等(1999), 营养盐的测定误差小于 3%。

1.2.3 悬浮颗粒物(SPM)浓度 采集 100mL 海水水样, 用已知质量的 $0.45\mu\text{m}$ 醋酸纤维滤膜过滤水样收集 SPM, 滤膜放回膜盒后于 -20°C 冷冻保存, 回实验室 60°C 烘干至恒重, 用重量法测定 SPM 浓度。

1.2.4 其他水文参数 海上调查各站位使用多参数水质仪(RBR Maestro)同步获取盐度、温度、深度剖面数据, 地下水样品相关参数则使用便携式多参仪测定。

2 结果与讨论

2.1 苏北海域镭同位素活度的水平分布

苏北海域表层海水不同站位的镭同位素浓度范

围变化较大,且处于较高的浓度水平上。其中, ^{224}Ra 比活度范围为23.4—233.6dpm/100L,平均值为 $(108.3\pm2.7)\text{dpm}/100\text{L}$ ($n=20$,下同); ^{223}Ra 比活度范围为1.4—10.4dpm/100L,平均值为 $(3.9\pm0.5)\text{dpm}/100\text{L}$; ^{226}Ra 比活度范围为15.6—58.4dpm/100L,平均值为 $(40.7\pm0.6)\text{dpm}/100\text{L}$ 。地下水中三种镭同位素浓度平均值均高于海水。

海水中三种镭同位素的浓度均呈现近岸高、远岸低的分布趋势,其中尤以西南部海域(A、B0等站位)的短半衰期镭同位素(^{224}Ra 和 ^{223}Ra)和西北部海域(G1、G2等站位)的长半衰期镭同位素(^{226}Ra)浓度最高(如图2a,b,c所示)。推测这些海域极有可能存在显著的SGD现象。岸滩调查结果显示,西南区域为生物

扰灌作用旺盛的泥质滩涂区,该海域表层水体盐度相对较高(图2d),推测此处受地下河口中循环倒灌的海水影响显著,高浓度的短半衰期镭同位素可能是由短时间尺度上的RSGD为主导所致。同时,西南海域的SPM浓度较高(图2e),推测悬浮颗粒物解吸亦可能是该区域高浓度溶解镭的一个重要来源。西北部海域的滩涂为渗透性较好的“铁板沙”,便于地下含水层中水体的渗透排放;海域中表层海水的盐度较低,推测此处的地下水可能以陆源淡水地下水(FSGD)为主。较高比活度的长半衰期的 ^{226}Ra 可能为地下水在含水层中经过长距离搬运而解吸累积所致。长短半衰期镭同位素的高值区域不同,推测这可能是与不同区域地下含水层颗粒物上的镭母体同位素组成及含量特征有关。

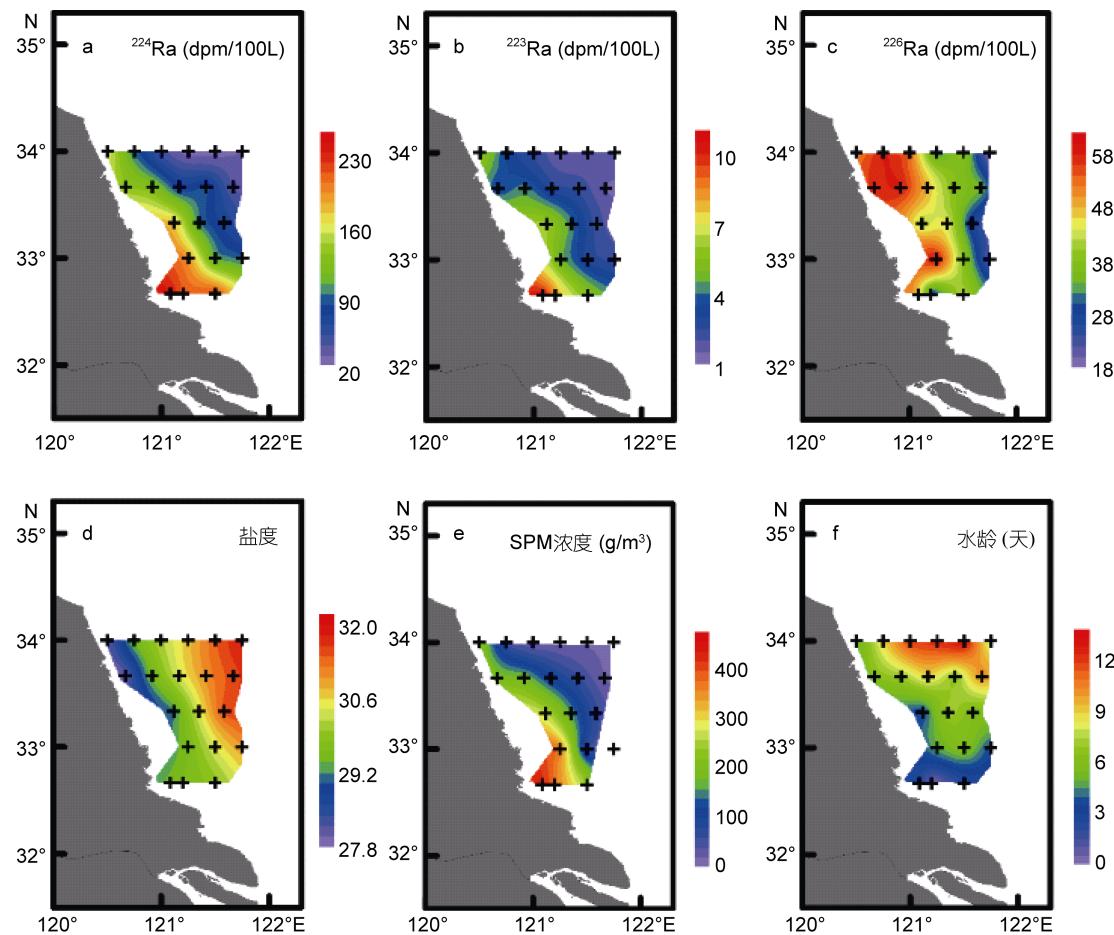


图2 2016年5月苏北浅滩海域表层海水中各参数分布图
Fig.2 Distribution of parameters in the surface water of Subei shoal in May 2016

2.2 苏北浅滩表层海水的主体流向及流速

作为SGD同位素评价模型的重要参数,水体停留时间(或年龄)量化是不可或缺的,水体年龄可由“镭同位素表观年龄模型”进行量化。所谓的“表观年

龄”是指自镭同位素从镭源进入水体后,水体在运移过程中所经历的时间(Moore, 2000)。其计算公式为:

$$\text{AR}_{\text{obs}} = \text{AR}_r e^{-\lambda_{224} t}, \quad (1)$$

式中, AR 表示 $^{224}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 的同位素比值, obs 表示采

样点, i 表示镭源处, λ 为衰变常数, t 为水体的表观年龄。

本研究借助 $^{224}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比值的表观年龄模型获得的苏北浅滩海域表层水体的年龄介于 0—14 天的范围内, 平均年龄为 (6.4 ± 3.4) 天。水龄的分布呈现由南向北逐渐增大的趋势, 南部水体年龄较小, 表明该处水体停留时间短; 北部尤其是东北部海域水龄具有最大值(图 2f), 约为 12.5 天。根据南北断面纬度信息计算该区域南北垂直距离约为 148km, 通过距离除以时间的方法估算了表层水体流速约为 0.1m/s。这种计算方法并不区分考虑水体的具体运移方式(涡动扩散作用、对流作用等), 给出的是各种物理动力综合影响下的表层水体的表观运动速率。这表明在 5 月底, 所研究区域表层海水在多种洋流作用下, 主体流向为由南向北, 且偏向东北方向, 这与前人模式模拟的结果相一致。例如, Lee 等(2011)利用质点追踪(particle tracking)模式对春季黄海海域表层水体流场特征进行了刻画, 模拟结果同样显示 5 月底该海域水体的主体流向偏东北方向, 且表层水体流速约为 0.1m/s。

2.3 SGD 通量的计算

SGD 的排放通量可以通过“ ^{226}Ra 的质量平衡模型”进行量化。假设研究区域处于稳定状态, 建立如图 3 所示的镭核素质量平衡模型。量化研究区域内除 SGD 外的各种镭同位素源汇项, 将过剩的镭同位素存量作为地下水输入的部分, 结合地下水端元中镭浓度即得 SGD 的输送通量。计算公式为

$$F_{\text{SGD}} = \frac{\left[\left(\frac{A - A_{\text{oce}}}{T_w} \right) - \left(\frac{F_{\text{riv}} \cdot A_{\text{riv}}}{V} \right) - \left(\frac{C_{\text{SPM}} \cdot A_{\text{desorb}}}{T_w} \right) + \lambda \cdot A \right] \cdot Z_{\text{wc}}}{A_{\text{gw}}} \quad (2)$$

式中, F_{SGD} 为海底地下水排放通量[单位: $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$], A 为海域中的平均 ^{226}Ra 浓度(dpm/m^3), A_{oce} 为外海水端元中的 ^{226}Ra 浓度(dpm/m^3), Z_{wc} 和 V 分别是研究海域的平均水深(m)和海水总体积(m^3), T_w 为水体平均停留时间[为 (6.4 ± 3.4) 天], F_{riv} 为河流径流量(m^3/d), A_{riv} 为河流中的 ^{226}Ra 浓度(dpm/m^3), A_{desorb} 为从悬浮颗粒物上解吸的 ^{226}Ra 浓度(dpm/g), C_{SPM} 为海域中的悬浮颗粒物浓度(g/m^3), A_{gw} 为地下水端元中的 ^{226}Ra 浓度(dpm/m^3), λ 为镭同位素的衰变常数。

借助 ^{226}Ra 质量平衡模型对 SGD 通量进行计算, 计算公式如公式(2), 各种参数的量化如表 1 所示。现场实际调查发现, 流入该海域的河流径流量都较小, 且在入海口设有闸门拦截, 实际输送入海的水量极

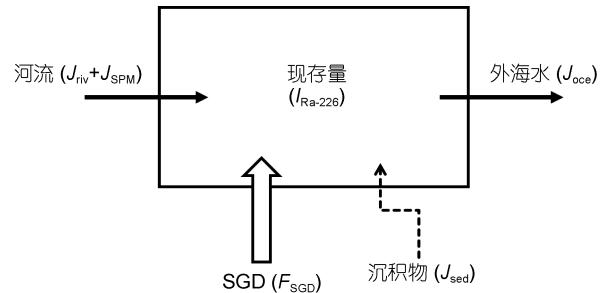


图 3 量化 SGD 通量的 ^{226}Ra 质量平衡模型概念图

Fig.3 The concept of ^{226}Ra quality equilibrium model for quantifying SGD flux

注: $I_{\text{Ra}-226}$ 表示该海域 ^{226}Ra 的现存量, $J_{\text{riv}}+J_{\text{SPM}}$ 表示河流对该海域贡献的 ^{226}Ra 通量, F_{SGD} 表示 SGD 过程贡献的 ^{226}Ra 通量, J_{sed} 表示沉积物扩散等过程贡献的 ^{226}Ra 通量, J_{oce} 表示开阔海洋对该区域贡献的 ^{226}Ra 通量。

低(<http://xxfb.hydroinfo.gov.cn>), 因此在计算过程中忽略了河流项贡献。对于镭的悬浮颗粒物解吸贡献, 本模型结合水体的停留时间估算颗粒物的镭核素解析通量。由于 ^{226}Ra 的半衰期为 1600 年, 故由衰变导致的镭同位素的减少可以忽略。综合上述源汇项, 可对苏北海滩海域中的 SGD 排放通量进行计算, 如表 1 所示。本研究中 SGD 通量的误差由地下水端元 ^{226}Ra 活度和水体停留时间的取值通过误差传递公式计算得到。由表 1 可见, 该海域的地下水排放通量约为 $(46\pm29)\text{cm}/\text{d}$ 或 $(4.6\pm2.9)\times10^9\text{m}^3/\text{d}$ 。与我国其他近海海域的研究结果相比, 苏北浅滩的 SGD 通量处于较高水平(表 2)。例如, Kim 等(2005)利用 ^{226}Ra 质量平衡

表 1 镭质量平衡模型量化苏北浅滩 SGD 通量的参数及结果

Tab.1 Parameters used in radium mass balance model and results of SGD flux in the Subei shoal

参数	^{226}Ra 模型
海区平均镭浓度(A , dpm/m^3) ^a	360
水体总体积(V , m^3)	1.6×10^{11}
平均水深(Z_{wc} , m)	16
海区总面积 (S , m^2)	1.0×10^{10}
水体停留时间(τ , d)	6.4 ± 3.4
外海水镭浓度(A_{o} , dpm/m^3)	91 ^b
SPM 的镭解吸系数(A_{d} , dpm/g)	0.6 ^b
SPM 平均浓度(C_{SPM} , g/m^3)	153
地下水中的平均镭浓度(A_{gw} , dpm/m^3)	972 ± 314
衰变校正(λ , /d)	—
SGD 通量(cm/d) ^c	46 ± 29

注: ^a A 为各站位数值加和平均值, $A = \frac{\sum S_i \cdot Z_{\text{wc}} \cdot A_i}{V}$; ^b

该数据为本课题组未发表数据; ^c 表示单位时间内在单位面积海域中的地下水排放体积, 即体积/面积/时间。

表 2 我国近海及河口海域 SGD 通量的对比
Tab.2 Comparison of SGD flux in different coastal and estuary waters of China

地区	方法	SGD 通量(cm/d)	参考文献
黄海	^{226}Ra	0.3—1.7	Kim 等(2005)
长江口	^{226}Ra	3.1—14.6	Gu 等(2012)
浙江象山湾	^{222}Rn	23—69	Wu 等(2013)
九龙江河口	^{226}Ra	4—20	Wang 等(2015)
黄河三角洲	^{223}Ra 、 ^{224}Ra 、 ^{226}Ra	4.5—13.9	Peterson 等(2008b)
黄河口	^{226}Ra 、 ^{222}Rn	11—26(非调水调沙)	夏冬(2015)
苏北海域	^{226}Ra	46±29	本研究

模型, 估算了黄海的 SGD 通量为 0.3—1.7cm/d; Gu 等(2012)同样利用 ^{226}Ra 示踪模型, 发现长江口的 SGD 通量为 3.1—14.6cm/d。

2.4 SGD 贡献的营养盐通量

SGD 是陆源物质入海的重要通道, 大量营养盐经由 SGD 通道被输入到苏北浅滩海域。该营养盐通量可由 SGD 通量与地下水端元中的营养盐平均浓度相乘得到, 计算结果见表 3。各种营养盐的通量的误差主要由地下水端元营养盐浓度和 SGD 通量的取值造成。由表 3 可见, SGD 输送入海的 DIN、DIP 和 DSi 的通量分别为 $(2.6\pm3.1)\times10^9$ 、 $(3.0\pm2.5)\times10^6$ 和 $(5.5\pm4.2)\times10^8\text{mol/d}$ 。岸滩地下水端元中 N 同位素以 $\text{NH}_4\text{-N}$ 为主要组分, 占 DIN 的 99%以上。推测岸滩地下水处于较为严重的缺氧还原环境, 这可能与该区

域有机物含量及分解速度有关。苏北岸滩存在大面积的紫菜养殖区, 非养殖区也生长有大量芦苇, 因此初级生产力较高, 土壤中有机物积累量较高。缺氧条件下细菌对有机物的分解, 促使 $\text{NH}_4\text{-N}$ 成为地下水中 DIN 的主要存在形式。

表层海水样品中 N/P、Si/N 和 Si/P 比值分别为 34、0.59 和 19, 均明显偏离 Redfield 比值。依据 Justić 等(1995)提出的化学计量学营养盐限制标准, 该海域主要限制元素为磷元素。地下水中 N/P、Si/N 和 Si/P 比值分别为 869、0.20 和 180, 氮、硅含量远高于海水, P 含量与海水基本相同。氮、硅含量极高的地下水经由 SGD 输入到该海域, 将导致 N/P、Si/N 和 Si/P 比值更为显著地偏离 Redfield 比值, 加剧苏北浅滩海域营养盐失衡程度, 进而可能导致绿潮等灾害现象的发生。

表 3 海水及地下水各营养盐浓度及营养盐通量
Tab.3 Nutrient concentration and nutrient flux in seawater and groundwater

营养盐	$\text{NO}_3\text{-N}$	$\text{NO}_2\text{-N}$	$\text{NH}_4\text{-N}$	DIN	DIP	DSi
平均浓度($\mu\text{mol/L}$)						
所研究海区	17.0 ± 8.2	0.16 ± 0.08	4.12 ± 2.69	21.2 ± 7.7	0.64 ± 0.22	12.5 ± 5.4
地下水端元	1.93 ± 1.93	0.91 ± 0.46	570 ± 578	574 ± 576	0.66 ± 0.34	119 ± 50
营养盐通量(mol/d)	$(0.9\pm1.0)\times10^7$	$(4.2\pm3.4)\times10^6$	$(2.6\pm3.1)\times10^9$	$(2.6\pm3.1)\times10^9$	$(3.0\pm2.5)\times10^6$	$(5.5\pm4.2)\times10^8$

3 结论

本研究分析了春季苏北浅滩海域的镭同位素分布特征, 并利用镭同位素作为示踪工具, 对该海域的水体输运速率、SGD 通量以及 SGD 携带入海的营养盐通量进行量化, 研究得到如下结论:

(1) 三种镭同位素(^{224}Ra 、 ^{223}Ra 、 ^{226}Ra)的浓度水平较高, 且均呈现出“近岸高、远岸低”的分布特征, 推测是由于不同类型的海底地下水排放过程导致。

(2) 利用 $^{224}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 的“表观年龄模型”量化了表层海水的水龄, 发现春季苏北浅滩海域表层水体的主体流向为东北向, 流速约为 0.1m/s, 这与前人物理

海洋数值模拟结果一致。

(3) 借助 ^{226}Ra 质量平衡模型量化的该海域的 SGD 通量为 $(46\pm29)\text{cm/d}$ 或 $(4.6\pm2.9)\times10^9\text{m}^3/\text{d}$, 由其携带入海的 DIN、DIP 和 DSi 等各种营养盐的通量分别为 $(2.6\pm3.1)\times10^9$ 、 $(3.0\pm2.5)\times10^6$ 和 $(5.5\pm4.2)\times10^8\text{mol/d}$, 这表明 SGD 可能对苏北浅滩的营养盐收支具有重要影响。

致谢 在此感谢周天宇、杨迪松在采集样品和测试过程中提供的帮助, 感谢中科院海洋所提供多参数水质仪数据!

参 考 文 献

刘材材, 徐 韧, 何培民等, 2017. 南黄海绿潮暴发与紫菜养

- 殖的关系. 海洋科学, 41(2): 35—43
- 李海龙, 王学静, 2015. 海底地下水排泄研究回顾与进展. 地球科学进展, 30(6): 636—646
- 周长振, 孙家淞, 1981. 试论苏北岸外浅滩的成因. 海洋地质研究, 1(1): 83—91
- 赵松龄, 1991. 苏北浅滩成因的最新研究. 海洋地质与第四纪地质, 11(3): 105—112
- 夏冬, 2015. 天然镭同位素示踪调水调沙对黄河口水体运移及海底地下水排放的影响. 青岛: 中国海洋大学硕士学位论文, 62—69
- 夏斌, 马绍赛, 崔毅等, 2009. 黄海绿潮(浒苔)暴发区温盐、溶解氧和营养盐的分布特征及其与绿潮发生的关系. 渔业科学进展, 30(5): 94—101
- Burnett W C, Aggarwal P K, Aureli A et al, 2006. Quantifying submarine groundwater discharge in the coastal zone via multiple methods. *Science of the Total Environment*, 367(2—3): 498—543
- Burnett W C, Bokuniewicz H, Huettel M et al, 2003. Groundwater and pore water inputs to the coastal zone. *Biogeochemistry*, 66(1—2): 3—33
- Charette M A, Gonnera M E, Morris P J et al, 2007. Radium isotopes as tracers of iron sources fueling a Southern Ocean phytoplankton bloom. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 54(18—20): 1989—1998
- Grasshoff K, Kremling K, Ehrhardt M, 1999. *Methods of Seawater Analysis*. John Wiley & Sons, 600
- Gu H Q, Moore W S, Zhang L et al, 2012. Using radium isotopes to estimate the residence time and the contribution of submarine groundwater discharge (SGD) in the Changjiang effluent plume, East China Sea. *Continental Shelf Research*, 35: 95—107
- Hu C M, He M X, 2008. Origin and offshore extent of floating algae in Olympic Sailing Area. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 89(33): 302—303
- Justić D, Rabalais N N, Turner R E et al, 1995. Changes in nutrient structure of river-dominated coastal waters: stoichiometric nutrient balance and its consequences. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 40(3): 339—356
- Keesing J K, Liu D Y, Fearn P et al, 2011. Inter- and intra-annual patterns of *Ulva prolifera* green tides in the Yellow Sea during 2007–2009, their origin and relationship to the expansion of coastal seaweed aquaculture in China. *Marine Pollution Bulletin*, 62(6): 1169—1182
- Kim G, Burnett W C, Dulaiova H et al, 2001. Measurement of ^{224}Ra and ^{226}Ra activities in natural waters using a radon-in-air monitor. *Environmental Science & Technology*, 35(23): 4680—4683
- Kim G, Ryu J W, Yang H S et al, 2005. Submarine groundwater discharge (SGD) into the Yellow Sea revealed by ^{228}Ra and ^{226}Ra isotopes: implications for global silicate fluxes. *Earth and Planetary Science Letters*, 237(1—2): 156—166
- Kim G, Swarzenski P W, 2010. Submarine groundwater discharge (SGD) and associated nutrient fluxes to the coastal ocean. In: Liu K K, Atkinson L, Quiñones R et al eds. *Carbon and Nutrient Fluxes in Continental Margins*. Berlin, Heidelberg: Springer, 529—538
- Kwon E Y, Kim G, Primeau F et al, 2014. Global estimate of submarine groundwater discharge based on an observationally constrained radium isotope model. *Geophysical Research Letters*, 41(23): 8438—8444
- Lee J H, Pang I C, Moon I J et al, 2011. On physical factors that controlled the massive green tide occurrence along the southern coast of the Shandong Peninsula in 2008: a numerical study using a particle-tracking experiment. *Journal of Geophysical Research*, 116(C12): C12036
- Liu D Y, Keesing J K, Xing Q G et al, 2009. World's largest macroalgal bloom caused by expansion of seaweed aquaculture in China. *Marine Pollution Bulletin*, 58(6): 888—895
- Moore W S, 1976. Sampling ^{228}Ra in the deep ocean. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 23(7): 647—651
- Moore W S, 2000. Ages of continental shelf waters determined from ^{223}Ra and ^{224}Ra . *Journal of Geophysical Research*, 105(C9): 22117—22122
- Moore W S, 2006. The role of submarine groundwater discharge in coastal biogeochemistry. *Journal of Geochemical Exploration*, 88(1—3): 389—393
- Moore W S, 2010a. The effect of submarine groundwater discharge on the ocean. *Annual Review of Marine Science*, 2: 59—88
- Moore W S, 2010b. A reevaluation of submarine groundwater discharge along the southeastern coast of North America. *Global Biogeochemical Cycles*, 24(4): GB4005
- Moore W S, Arnold R, 1996. Measurement of ^{223}Ra and ^{224}Ra in coastal waters using a delayed coincidence counter. *Journal of Geophysical Research*, 101(C1): 1321—1329
- Peterson R N, Burnett W C, Taniguchi M et al, 2008a. Determination of transport rates in the Yellow River-Bohai Sea mixing zone via natural geochemical tracers. *Continental Shelf Research*, 28(19): 2700—2707
- Peterson R N, Burnett W C, Taniguchi M et al, 2008b. Radon and radium isotope assessment of submarine groundwater discharge in the Yellow River delta, China. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 113(C9): 1978—2012
- Peterson R N, Burnett W C, Dimova N et al, 2009. Comparison of measurement methods for radium-226 on manganese-fiber. *Limnology and Oceanography: Methods*, 7(2): 196—205
- Rodellas V, Garcia-Orellana J, Tovar-Sánchez A et al, 2014. Submarine groundwater discharge as a source of nutrients and trace metals in a Mediterranean bay (Palma Beach, Balearic Islands). *Marine Chemistry*, 160: 56—66
- Shi W, Wang M H, 2009. Green macroalgae blooms in the Yellow Sea during the spring and summer of 2008. *Journal of Geophysical Research*, 114(C12): C12010
- Su J B, Rao W B, Wang Y G et al, 2018. Detrital zircon geochronology of the radial sand ridge system of Jiangsu coast, east China: implication for sediment provenance. *Journal of Earth Science*, 29(1): 144—154
- Sun Y, Torgersen T, 1998. The effects of water content and

- Mn-fiber surface conditions on ^{224}Ra measurement by ^{220}Rn emanation. *Marine Chemistry*, 62(3—4): 299—306
- Swarzenski P W, 2007. U/Th Series radionuclides as coastal groundwater tracers. *Chemical Reviews*, 107(2): 663—674
- Veeh H H, Moore W S, Smith S V, 1995. The behaviour of uranium and radium in an inverse estuary. *Continental Shelf Research*, 15(13): 1569—1583
- Wang G, Wang Z, Zhai W *et al*, 2015. Net subterranean estuarine export fluxes of dissolved inorganic C, N, P, Si, and total alkalinity into the Jiulong River estuary, China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 149: 103—114
- Waska H, Kim S, Kim G *et al*, 2008. An efficient and simple method for measuring ^{226}Ra using the scintillation cell in a delayed coincidence counting system (RaDeCC). *Journal of Environmental Radioactivity*, 99(12): 1859—1862
- Wu Z, Zhou H, Zhang S *et al*, 2013. Using ^{222}Rn to estimate submarine groundwater discharge (SGD) and the associated nutrient fluxes into Xiangshan Bay, East China Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 73(1): 183—191
- Xu B C, Burnett W, Dimova N *et al*, 2013. Hydrodynamics in the Yellow River Estuary via radium isotopes: ecological perspectives. *Continental Shelf Research*, 66: 19—28

SUBMARINE GROUNDWATER DISCHARGE AND ITS CONTRIBUTION TO NUTRIENTS FLUXES IN THE SUBEI SHOAL, CHINA

ZHAO Shi-Bin^{1,3}, YAO Qing-Zhen^{1,2}, YU Zhi-Gang^{1,2}, XU Bo-Chao^{1,2}, WEI Qin-Sheng⁴, NAN Hai-Ming^{1,3}

(1. Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. Laboratory for Marine Ecology and Environmental Science, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266237, China; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China;
4. First Institute of Oceanography, SOA, Qingdao 266061, China)

Abstract Submarine groundwater discharge (SGD) is an important nutrients source in a coastal water. Using multiple natural radium isotopes, we quantitatively evaluated the SGD and its associated nutrient fluxes in the Subei coastal zones (Jiangsu, South China) in spring. The results show that the activities of ^{224}Ra , ^{223}Ra , and ^{226}Ra in the study area were relatively high, presenting an increasing trend from nearshore to offshore. Based on the Apparent Radium Age Model with $^{224}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ ratios, the distribution of water ages was portrayed, which indicated that the surface water mainly flowed to the northeast direction at $\sim 0.1\text{m/s}$, which is consistent with a previously reported result of physical ocean numerical simulation. The SGD flux was $(46\pm29)\text{cm/d}$ determined by a mass balance model of ^{226}Ra s. The SGD discharged nutrient fluxes of DIN, DIP and DSi were $(2.6\pm3.1)\times10^9$, $(3.0\pm2.5)\times10^6$ and $(5.5\pm4.2)\times10^8\text{mol/d}$, respectively.

Key words Subei shoal; radium; water ages; submarine groundwater discharge (SGD); nutrients