

# 南海北部珊瑚高分辨率硼同位素组成及其 对珊瑚礁海水 pH 变化的指示意义

柯 婷<sup>1,2</sup>, 韦刚健<sup>1\*</sup>, 刘 颖<sup>1</sup>, 谢露华<sup>3</sup>,  
邓文峰<sup>1</sup>, 王桂琴<sup>1</sup>, 许继峰<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所 同位素地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;  
3. 中国科学院 广州地球化学研究所 边缘海地质重点实验室, 广东 广州 510640)

**摘 要:** 造礁珊瑚是研究热带海洋高分辨率气候环境演变的重要载体。对采自海南岛南部三亚湾的活体滨珊瑚 SY10 进行了约为月分辨率的碳、氧、硼同位素组成分析, 并利用珊瑚  $\delta^{11}\text{B}$  重建了海水 pH。结果显示, 所测量样品的  $\delta^{13}\text{C}$  变化范围为  $-3.32\text{‰} \sim -1.76\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  为  $-6.13\text{‰} \sim -4.78\text{‰}$ ,  $\delta^{11}\text{B}$  为  $23.51\text{‰} \sim 26.23\text{‰}$ , 且这些珊瑚样品的碳、氧、硼同位素组成均存在明显的季节性周期波动。其中 pH 与  $\delta^{18}\text{O}$  之间存在明显的正相关关系, 高的 pH 值更倾向于在低温的季节出现, 这意味着短时间尺度该处珊瑚礁海水 pH 可能主要不是受海水  $\text{CO}_2$  溶解度控制, 而是与生物活动有密切的关系。利用 SY10 珊瑚样品硼同位素组成重建的海水 pH 值变化范围为  $7.77 \sim 8.37$ , 并呈季节性周期波动, 这种大幅度的周期波动与我们对三亚珊瑚礁海水 pH 进行现场观测所得到的结果以及前人的研究成果相符, 说明了利用珊瑚  $\delta^{11}\text{B}$  重建海水 pH 记录是可靠的。

**关键词:** 硼同位素组成; 高分辨率; pH; 珊瑚; 三亚湾

中图分类号: P597 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2015)01-0001-08

## High resolution boron isotopic compositions of a coral from the northern South China Sea and their implications for reconstruction of seawater pH

KE Ting<sup>1,2</sup>, WEI Gang-jian<sup>1\*</sup>, LIU Ying<sup>1</sup>, XIE Lu-hua<sup>3</sup>, DENG Wen-feng<sup>1</sup>,  
WANG Gui-qin<sup>1</sup> and XU Ji-feng<sup>1</sup>

1. State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;  
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;  
3. Key Laboratory of Marginal Sea Geology, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

**Abstract:** Coral is a good medium for the study of high resolution climate changes in tropical oceans. In this paper, we analyzed the C, O, B isotopic compositions of 49 samples from a living *Porites lutea* coral, SY10, from Sanya Bay, south of Hainan Island. The result shows that, the  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{11}\text{B}$  values of the SY10 coral range from  $-3.32\text{‰}$  to  $-1.76\text{‰}$ , from  $-6.13\text{‰}$  to  $-4.78\text{‰}$  and from  $23.51\text{‰}$  to  $26.23\text{‰}$ , respectively. They all exhibited obvious seasonal fluctuations. A significant positive correlation occurs between the reconstructed seawater pH and  $\delta^{18}\text{O}$ , which is converse to the temperature effect for the solubility of  $\text{CO}_2$  in seawater that low temperature favors the dissolution of  $\text{CO}_2$  and hence decreases seawater pH. Our observation that higher pH values tend to appear in low temperature seasons suggests that seawater pH on coral reefs should be largely controlled by biological activities rather than changes in  $\text{CO}_2$  solubility. Meanwhile, the reconstructed seawater pH values range from 7.77 to 8.37, with seasonal fluctuations similar to that of the  $\delta^{11}\text{B}$ . Furthermore, the substantial periodic fluctuations of reconstructed pH are in consistent with the variability of observed seawater pH records on the same coral reef, and

收稿日期(Received): 2013-08-26; 改回日期(Revised): 2013-10-26; 接受日期(Accepted): 2013-11-04

基金项目: 国家自然科学基金(41076025); 中国科学院广州地球化学研究所 135 项目(Y234091001)

作者简介: 柯婷(1987-), 女, 硕士研究生, 海洋地质专业。E-mail: cotke09@hotmail.com

\* 通讯作者(Corresponding author): WEI Gang-jian, E-mail: gjwei@gig.ac.cn; Tel: +86-20-85290093

KE Ting et al.: High resolution boron isotopic compositions of a coral

agree with the seawater pH changes in Xisha Islands mentioned by Dai *et al.* (2009). We therefore conclude that it is feasible to reconstruct high resolution seawater pH by using boron isotopic composition of corals.

**Key words:** boron isotopic composition; high resolution; pH; coral; Sanya Bay

## 0 引言

工业化革命以来, 人类排放导致的大气 CO<sub>2</sub> 含量迅速增加有可能会引起海洋酸化, 并对海洋生态系统带来严重威胁<sup>[1-3]</sup>。由于缺少海洋酸化(pH)变化的直接记录, 目前对于海洋酸化的演变历史及控制机制的了解还非常欠缺, 因此利用地球化学替代指标重建过去海水 pH 演变记录成为研究海洋酸化非常重要的环节。海洋生物成因碳酸盐的硼同位素组成( $\delta^{11}\text{B}$ )是重建海水 pH 记录的最理想手段<sup>[3-6]</sup>, 而造礁珊瑚具有快速的生长速率, 清晰的生长年纹和其骨骼中较高的硼含量(~50  $\mu\text{g/g}$ ), 是重建年际年代际海水 pH 记录的最佳研究对象。已有的利用珊瑚的高精度  $\delta^{11}\text{B}$  重建了过去 200 多年以来澳大利亚大堡礁多年或年分辨率的海水 pH 演变记录, 清楚展示了珊瑚礁海水 pH 对区域性海气波动的响应, 以及 20 世纪 40 年代以来显著的海洋酸化趋势<sup>[7-8]</sup>。

除了年际年代际的时间分辨率, 珊瑚还可以提供高达周、月及季节分辨率的气候环境记录。与其他高分辨率气候环境演变记录相比, 高分辨率的海水 pH 记录还非常少见。一方面是由于低本底高精度硼同位素测量难度较高, 技术上存在制约, 另一方面则是由于在高分辨的记录中珊瑚的生物活动对硼同位素组成的影响即生命效应会显著放大, 从而影响到对其中气候环境演变信息的准确解读<sup>[5,9]</sup>。珊瑚的碳酸钙骨骼并非直接从海水中沉淀下来, 其钙化发生在珊瑚虫细胞壁下的被命名为 extracytoplasmic calcifying fluid (ECF) 的流体中<sup>[10]</sup>。ECF 的 pH 值和外围海水的 pH 值之间存在明显的梯度, 而且这个 pH 梯度与珊瑚种类及其生物活动特征密切相关<sup>[11-12]</sup>, 是珊瑚 pH 记录生命效应最重要的体现。

通过系列的控制培养实验, 目前对不同种类的珊瑚 ECF 和外围海水之间 pH 梯度基本实现了量化的制约<sup>[11-12]</sup>, 但要完全评估这种生命效应对重建海水 pH 记录的影响, 还需要通过利用实际海域中的珊瑚进行 pH 记录重建, 并与实际海水 pH 变化情况对比来进行评估。而这一方面的研究目前还没有报道。为此, 我们选择了海南岛南部三亚湾的一个现

代珊瑚, 利用我们实验室的低本底高精度硼同位素分析技术测定其约为月时间分辨率的  $\delta^{11}\text{B}$ , 并与我们在这一珊瑚礁区长期实测的海水 pH 记录进行对照, 探讨珊瑚  $\delta^{11}\text{B}$  在记录高分辨率海水 pH 记录的可靠性及可行性。

## 1 材料及分析方法

分析的活体滨珊瑚样品 SY10(*Porites lutea*)于 2010 年 4 月份采自海南岛南部的三亚湾(18°12'52.01"N, 109°28'28.46"E), 水深约 3 m, 使用水下钻机沿珊瑚块体其中的一个主生长轴钻取出长约 50 cm 的岩芯。岩芯在实验室切成厚度约为 7 mm 的薄板, 并通过 X 射线拍照获取其生长纹层。然后, 珊瑚薄板用 10% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浸泡并超声清洗干净, 沿其主生长轴以~0.5 mm 间隔分取样品供地球化学分析。分取下来的样品用玛瑙研钵磨成粉末并充分混合均匀。详细的样品前处理过程参照文献[13]。

### 1.1 碳、氧同位素分析

珊瑚样品的碳、氧同位素分析在同位素地球化学国家重点实验室的配备 MultiPrep<sup>®</sup>前处理系统的 GV Isoprime II 型稳定同位素质谱仪上测定。大约 1 mg 珊瑚粉末放置于密闭的反应瓶中, 加入 3 滴 102% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 在 90 °C 下充分反应, 所释放出的 CO<sub>2</sub> 通过双路进样系统(Dual Inlet)导入质谱仪测量其  $\delta^{13}\text{C}$  和  $\delta^{18}\text{O}$ 。结果通过国际碳酸盐碳、氧同位素标准样品 NBS-19 校正, 并表示为相对于 Vienna Pee Dee Belemnite (V-PDB)标准的结果。多个碳酸盐碳、氧同位素标准样品如 IAEA-CO-1、GBW04406 等随同样品重复测量, 其结果显示  $\delta^{13}\text{C}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  的外部精度分别好于 0.05‰和 0.08‰(1 $\sigma$ )。大约 15%的样品进行重复检测, 结果显示其偏差与标准样品的外部误差相当。详细的分析流程参照邓文峰等<sup>[14]</sup>。分析结果列于表 1。

### 1.2 硼同位素( $\delta^{11}\text{B}$ )分析

首先称取 20 mg 珊瑚粉末样品置于干净的聚乙烯塑料试管中, 加 0.5 mL 30%的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 浸泡 24 h 以尽量除去样品中的有机质。随后用加装了 Q-Gard<sup>®</sup>

表 1 SY10 珊瑚样品的  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{11}\text{B}$  及计算的 pH 结果  
Table 1  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{11}\text{B}$  and calculated pH values of coral sample SY10

样号	距顶部距离 (mm)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^{11}\text{B}$ (‰)	pH
SY10-1	0.5	-2.30	-5.72	23.61±0.20	7.81
SY10-2	1.0	-2.13	-5.18	24.01±0.02	8.03
SY10-3	1.5	-2.33	-5.29	25.76±0.18	8.35
SY10-4	2.0	-1.97	-5.58	26.23±0.05	8.37
SY10-5	2.5	-2.68	-6.12	24.87±0.06	7.96
SY10-6	3.0	-2.76	-6.09	24.01±0.07	7.80
SY10-7	3.5	-2.76	-5.70	25.09±0.11	8.11
SY10-8	4.0	-3.32	-5.45	23.58±0.03	7.87
SY10-9	4.5	-2.69	-5.13	23.87±0.10	8.01
SY10-10	5.0	-2.45	-5.01	/	/
SY10-11	5.5	-2.63	-4.78	25.04±0.04	8.34
SY10-12	6.0	-2.42	-5.15	25.37±0.20	8.31
SY10-13	6.5	-2.80	-5.67	25.64±0.02	8.23
SY10-14	7.0	-3.01	-5.80	23.97±0.07	7.86
SY10-15	7.5	-2.93	-6.13	24.07±0.14	7.80
SY10-16	8.0	-2.54	-5.97	23.74±0.03	7.78
SY10-17	8.5	-2.41	-5.87	24.07±0.06	7.87
SY10-18	9.0	-2.62	-5.81	23.51±0.04	7.77
SY10-19	9.5	-2.66	-5.73	24.00±0.11	7.89
SY10-20	10.0	-2.59	-5.79	25.33±0.04	8.14
SY10-21	10.5	-2.34	-5.65	25.14±0.11	8.13
SY10-22	11.0	-2.02	-5.57	25.41±0.06	8.21
SY10-23	11.5	-1.97	-5.33	25.77±0.09	8.34
SY10-24	12.0	-2.40	-4.93	25.14±0.05	8.32
SY10-25	12.5	-2.74	-4.99	/	/
SY10-26	13.0	-2.61	-5.03	24.42±0.11	8.15
SY10-27	13.5	-2.56	-5.18	25.58±0.01	8.34
SY10-28	14.0	-2.67	-5.23	24.75±0.11	8.17
SY10-29	14.5	-2.59	-5.58	25.85±0.12	8.29
SY10-30	15.0	-2.57	-5.80	26.11±0.11	8.29
SY10-31	15.5	-2.37	-5.75	24.93±0.06	8.07
SY10-32	16.0	-2.29	-5.67	25.83±0.03	8.27
SY10-33	16.5	-2.10	-5.61	24.95±0.05	8.11
SY10-34	17.0	-2.06	-5.52	24.14±0.05	7.97
SY10-35	17.5	-1.89	-5.26	24.19±0.05	8.05
SY10-36	18.0	-2.26	-5.02	24.32±0.03	8.13
SY10-37	18.5	-2.44	-4.95	24.58±0.08	8.20
SY10-38	19.0	-2.64	-5.13	24.83±0.03	8.20
SY10-39	19.5	-2.62	-5.17	24.91±0.05	8.21
SY10-40	20.0	-2.41	-5.77	24.60±0.02	8.00
SY10-41	20.5	-2.23	-5.77	25.01±0.02	8.08
SY10-42	21.0	-2.23	-5.68	25.73±0.07	8.24
SY10-43	21.5	-2.13	-5.49	24.43±0.07	8.03
SY10-44	22.0	-2.11	-5.61	24.04±0.13	7.92
SY10-45	22.5	-1.76	-5.49	24.41±0.05	8.03
SY10-46	23.0	-1.96	-5.33	24.27±0.20	8.04
SY10-47	23.5	-2.11	-5.08	24.99±0.19	8.25
SY10-48	24.0	-2.23	-4.82	25.14±0.07	8.35
SY10-49	24.5	-2.31	-4.92	25.17±0.20	8.33

注:  $\delta^{11}\text{B}$  为三次平行测量的值, 误差为三次平行测量的平均标准偏差 ( $2\sigma_m$ ); pH 根据硼酸和硼酸根分馏的理论关系计算获得, 详细参数设定参照正文说明, 误差为  $\pm 0.01$

Boron 去硼装置的 Millipore 纯水处理系统制备的纯净水 (MQ 水) 清洗干净, 逐滴加入 2 mol/L HCl 至样品完全溶解, 然后用去硼 MQ 水稀释到 1 mL。

溶解好的珊瑚样品首先过装载有 AG 50×8 阳离子树脂的交换柱去除 Ca、Mg 等主要的阳离子基体, 收集下来的含硼溶液逐滴加入纯化过的浓 CsOH 溶液调节到 pH>12。然后将溶液转移到装载着 IRA 743 硼特效树脂的离子交换柱进行分离纯化和富集硼。纯化后收集到的含硼溶液分别加入适量的 CsOH 和甘露醇 (用于固定硼, 避免蒸干过程中硼的挥发损失), 其量按珊瑚样品的硼含量估算, 保证样品中 B : Cs 和 B : 甘露醇的比例分别为 1 : 2 和 3 : 4 左右<sup>[11-12]</sup>。充分混合后样品置于 <60 °C 的红外灯下烘干供质谱测量。为监测离子交换过程对硼同位素组成的影响, 我们同时把硼含量与珊瑚样品相当 (~1 μg) 的 SRM 951 标准溶液当样品, 以用同样的方法进行离子交换处理。所有的化学处理均在中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室的超净化学实验室进行。详细的化学处理流程参照文献 [8,15]。

蒸干后的样品用 2 μL 稀 CsOH 溶液提取, 点于预先去气的 Ta 灯丝上, 通上低电流蒸到快干, 然后加 1 μL 石墨悬浮液, 继续蒸干备质谱测量。

质谱测量在同位素地球化学国家重点实验室的 Finnigan Triton 型热电离质谱仪上进行, 该仪器配备有 9 个 Faraday 杯用于检测信号, 分别将  $m/e$  308 ( $^{133}\text{Cs}_2^{10}\text{B}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ ) 和  $m/e$  309 ( $^{133}\text{Cs}_2^{11}\text{B}^{16}\text{O}_2 + ^{133}\text{Cs}_2^{10}\text{B}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ ) 置于 H3 和 H4 杯上, 中心杯则设定为一个虚拟的质量数  $m/e$  298.4。该仪器具有较强的变焦功能, 将 H3 和 H4 杯的距离调节到最近, 然后将变焦程度调节到最大 (focus Quad 为 15.00 V, 而 dispersion Quad 为 -100.00 V), 可以同时 H3 和 H4 杯上接收到各自对应的  $m/e$  308 和  $m/e$  309 信号, 实现硼同位素比值的静态测量。图 1 展示了这两个信号的套峰扫描图, 虽然两个信号峰不能完全重合, 但其平顶峰的重合部分足够宽, 完全满足静态测量的要求。测量的 309/308 比值经过  $^{17}\text{O}$  校正即可获得  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  比值:  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = ^{309}\text{M}/^{308}\text{M} - 0.00078^{[16]}$ 。静态测量可以显著提高 309/308 比值的内部精度, 通常一个分析包含 10 个 block, 每个 block 包括 10 个 cycle, 这样得到的 309/308 比值内部精度往往好于 0.001% ( $2\sigma_m$ ), 其对  $\delta^{11}\text{B}$  误差的贡献不到  $\pm 0.01\%$  ( $2\sigma$ )。

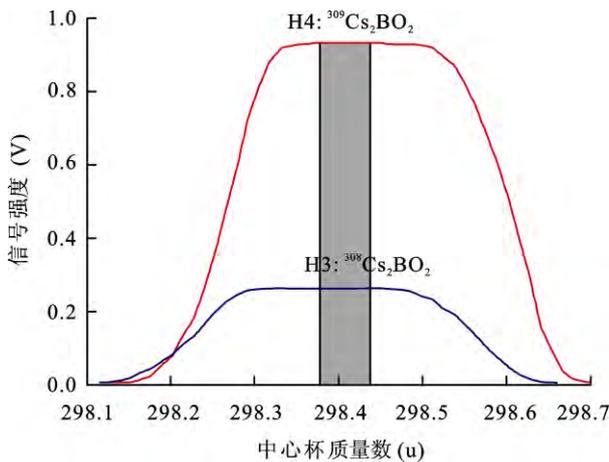


图1  $m/e$  308 和  $m/e$  309 信号套峰图

Fig.1 Peak scan of  $m/e$  308 and  $m/e$  309 on the Triton of GIG-CAS

除了非常高的内部精度, 这样的静态分析稳定性也非常好。在每一轮样品测试过程中至少会测量 2~3 次 SRM 951 标准, 整个样品测量过程中 SRM 951 的  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  结果平均值为  $4.0529 \pm 0.0007$  (1SD,  $n=22$ ), 换算成  $\delta^{11}\text{B}$  的偏差好于  $\pm 0.2\text{‰}$ 。另外, 经过化学处理的 SRM 951 标准的  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  结果为  $4.0530 \pm 0.0005$  (1SD,  $n=8$ )。这一比值相对于未经化学处理的 SRM 951 结果换算成  $\delta^{11}\text{B}$  为  $(0.03 \pm 0.14)\text{‰}$ , 与标准值没有偏差, 因此我们的化学处理及分析流程可以获得可靠的  $\delta^{11}\text{B}$  结果。

对于实际的珊瑚样品, 为了更好避免质谱测量过程中  $\text{Cs}_2\text{CNO}^+$  干扰或者硼同位素分馏引起的  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  偏差<sup>[8]</sup>, 第一次测量完成后, 将灯丝电流调高 20~30 mA, 重新优化仪器参数, 再次测量其  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  比值。每个样品重复测量 3 次, 如果 3 次测量结果在误差范围内一致, 可认为是不受  $\text{Cs}_2\text{CNO}^+$  干扰或者硼同位素分馏影响的可靠结果。考虑到单次测量的内部精度太高, 将这 3 次分析的平均值和偏差作为样品的测量结果及内部精度。分析结果列于表 1。

### 1.3 pH 值的计算

硼在海水中以两种化学态存在, 一种是硼酸  $\text{B}(\text{OH})_3$ , 另一种是硼酸根  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 。通常认为只有硼酸根被结合到生物成因碳酸盐中, 因而珊瑚的  $\delta^{11}\text{B}$  代表海水中的硼酸根的  $\delta^{11}\text{B}$ <sup>[6]</sup>。这样就可以利用海水中硼酸和硼酸根之间硼同位素分馏理论关系由珊瑚的  $\delta^{11}\text{B}$  计算出海水的 pH 值<sup>[17]</sup>:

$$\text{pH} = \text{p}K_b - \lg \left( \frac{\delta^{11}\text{B}_{\text{SW}} - \delta^{11}\text{B}_{\text{carbonate}}}{\alpha_{3-4}\delta^{11}\text{B}_{\text{carbonate}} - \delta^{11}\text{B}_{\text{SW}} + 1000(\alpha_{3-4} - 1)} \right)$$

$\delta^{11}\text{B}_{\text{SW}}$  和  $\delta^{11}\text{B}_{\text{carbonate}}$  分别代表海水和碳酸盐(如珊瑚等)的  $\delta^{11}\text{B}$ ,  $\alpha_{3-4}$  代表硼酸和硼酸根之间硼同位素分馏系数。虽然近年有研究认为硼酸可能也被结合到碳酸盐中, 从而导致重建的 pH 值与实际的海水 pH 值存在偏差<sup>[18]</sup>, 但最新的研究认为引起这样的 pH 值偏差的主要原因是海水与钙化流体 ECF 之间存在 pH 梯度<sup>[11]</sup>, 只要选取合适的参数如  $\text{p}K_b$ 、 $\alpha_{3-4}$  和  $\delta^{11}\text{B}_{\text{SW}}$ , 并对引起海水和 ECF 之间 pH 梯度的生命效应进行适当的校正, 利用以上公式便可计算出准确的海水 pH 值<sup>[11-12]</sup>。

在此我们参照了 Trotter *et al.*<sup>[11]</sup>的方法来计算海水 pH 值, 其中  $\delta^{11}\text{B}_{\text{SW}}$  选用该珊瑚样品采集的珊瑚礁海水的实测  $\delta^{11}\text{B}$  的平均值 39.5‰(未发表数据),  $\alpha_{3-4}$  采用 Klochko *et al.* 实验测定的结果 1.0272<sup>[19]</sup>, 生命效应校正则选用滨珊瑚种类的经验公式  $\text{pH}_{\text{SW}} = (\text{pH}_{\text{ECF}} - 5.95)/0.32$ <sup>[12]</sup>。考虑到三亚海域冬季和夏季月均温差高达 10 °C, 珊瑚的钙化速率受温度变化的影响比较明显, 从而影响到钙化流体 ECF 中硼酸和硼酸根之间的平衡常数  $\text{p}K_b$ <sup>[12]</sup>。而我们所分析样品的时间分辨率约为月平均, 因此不同样品之间存在非常明显的温度差异, 我们在此也对其进行温度校正<sup>[12]</sup>: 每个样品对应的温度利用同步测量的  $\delta^{18}\text{O}$ , 以及适用于该区的滨珊瑚氧同位素温度计  $\delta^{18}\text{O}(\text{‰}) = -0.14 \times T(\text{°C}) - 1.76$  计算出来<sup>[20]</sup>。计算的 pH 值结果同列于表 1, 其误差根据高斯误差传递公式由  $\delta^{11}\text{B}$  分析误差计算而得, 结果均好于  $\pm 0.01$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 碳、氧、硼同位素组成及 pH 记录的季节变化

该珊瑚样品高分辨率的  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{11}\text{B}$  及计算的 pH 值的变化序列展示于图 2。从数据频度看, 该序列的时间分辨率与月平均相当。总体看来, 这些同位素组成均存在明显的季节性周期波动。氧同位素组成对温度变化比较敏感, 因而珊瑚  $\delta^{18}\text{O}$  的季节变化主要反映温度的变化。图 2 中也可以看出,  $\delta^{18}\text{O}$  存在非常好的年周期, 冬季  $\delta^{18}\text{O}$  最高而夏季最低, 可以作为年界线的标志。 $\delta^{13}\text{C}$  也呈现出类似的年周期变化, 大体上是温度较低的秋冬季节  $\delta^{13}\text{C}$  比较高, 但其变化和  $\delta^{18}\text{O}$  并不同步, 这与  $\delta^{13}\text{C}$  对温度变化并不敏感, 及其主要受陆源输入和珊瑚礁生物活动(新陈代谢)等因素控制相一致。 $\delta^{11}\text{B}$  的变化也似乎是一种年际的周期波动, 但其变化和  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$

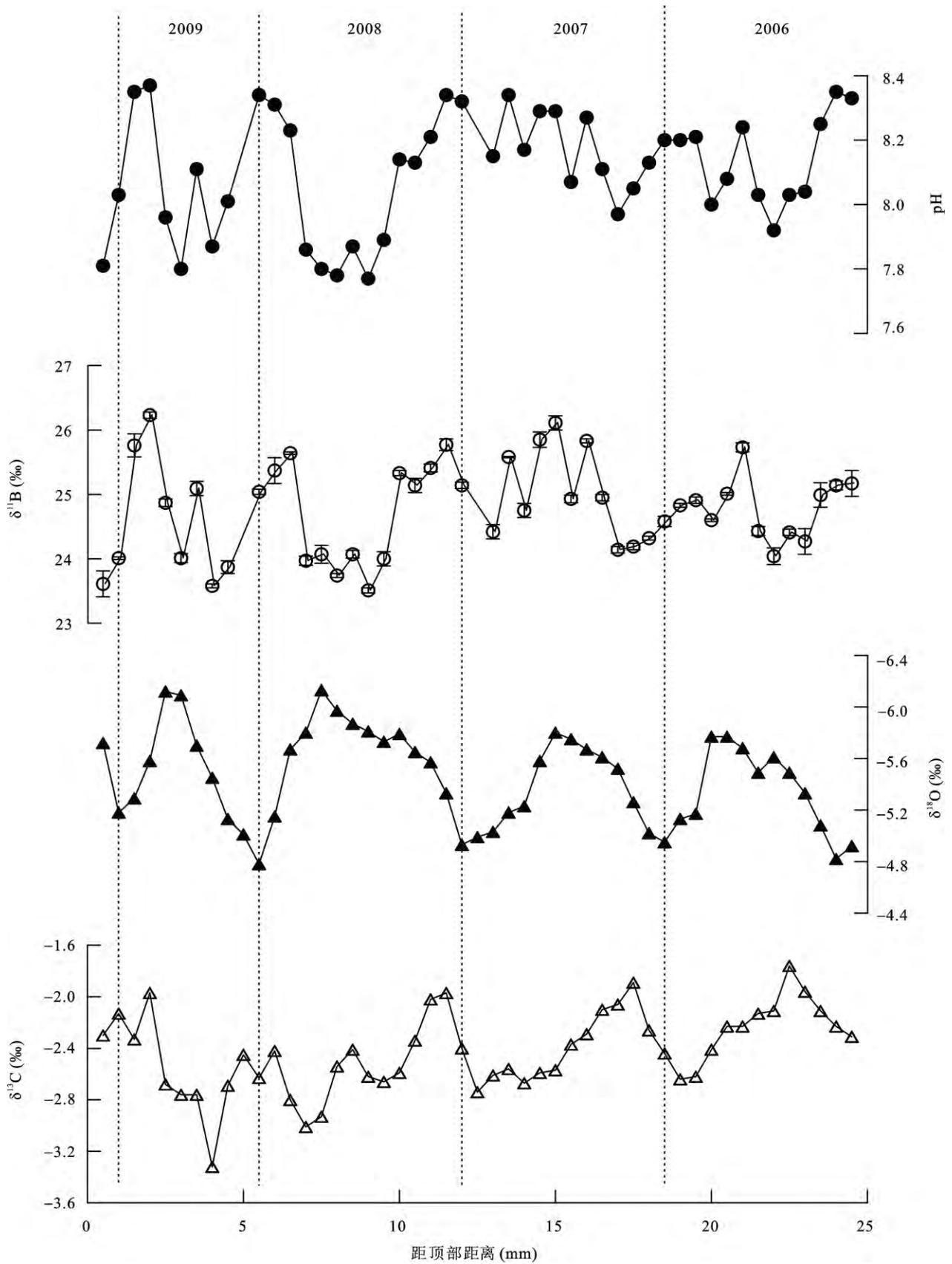


图 2 SY10 珊瑚的高分辨率  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{11}\text{B}$  和 pH 记录的变化序列  
Fig.2 High-resolution records of  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{11}\text{B}$  and pH of SY10 coral

KE Ting et al.: High resolution boron isotopic compositions of a coral

都不同步。在与  $\delta^{18}\text{O}$  的对应关系上,有些年份高的  $\delta^{11}\text{B}$  对应于高的  $\delta^{18}\text{O}$  值,如 2007 年,而有些年份高的  $\delta^{11}\text{B}$  则对应于低的  $\delta^{18}\text{O}$  值,如 2008 年,意味着珊瑚的  $\delta^{11}\text{B}$  受温度影响不明显。而在与  $\delta^{13}\text{C}$  的对应关系上,2008 年以后高的  $\delta^{11}\text{B}$  主要对应于高的  $\delta^{13}\text{C}$ ,但在 2008 年以前则主要对应于低的  $\delta^{13}\text{C}$ 。

pH 值是由  $\delta^{11}\text{B}$  计算得到的,因此这两个记录的变化基本是同步的。不管是利用线性回归还是利用指数关系回归,pH 和  $\delta^{11}\text{B}$  之间的相关关系都非常显著( $r>0.85, N=47, p<0.0000001$ )。

这些同位素记录的对应关系在其相关图上可以更清楚地展示(图 3)。 $\delta^{13}\text{C}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  之间、 $\delta^{11}\text{B}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  之间均不存在明显的相关关系( $p>0.1$ ),但计算得到的 pH 值和  $\delta^{18}\text{O}$  之间却存在明显的相关关系(图 3c,  $r=0.62, N=47, p<0.000002$ )。这种相关关系继承自计算 pH 值时对 ECF 的硼酸和硼酸根之间的平衡常数受钙化速度影响而进行的温度校正<sup>[12]</sup>,主要体现的是珊瑚的生命效率。考虑到  $\delta^{18}\text{O}$  和温度是反相关关

系<sup>[20]</sup>,因此 pH 和  $\delta^{18}\text{O}$  之间的对应关系意味着高的 pH 值倾向于在低温的季节出现,与我们在三亚珊瑚礁现场观测的结果(未发表数据)是相一致的。而在低温季节,  $\text{CO}_2$  的溶解度升高,其效果是导致海水 pH 下降。我们的珊瑚记录显然与这种温度控制的溶解效应不一致,意味着珊瑚礁海水 pH 主要不是受  $\text{CO}_2$  溶解度控制,而与生物活动关系密切。

在年代际的时间尺度上,受 Suess 效应影响,珊瑚的  $\delta^{11}\text{B}$  和  $\delta^{13}\text{C}$  之间存在比较明显的正相关关系,即随着进入海水中的人类排放  $\text{CO}_2$  的增加,海水的 pH 和溶解无机碳(dissolved inorganic carbon: DIC)的  $\delta^{13}\text{C}$  下降<sup>[8]</sup>。但是在季节时间尺度上, $\delta^{11}\text{B}$  和  $\delta^{13}\text{C}$  之间的相关性要更复杂一些。从图 2 的序列上看, $\delta^{13}\text{C}$  大体存在一个下降的趋势,但  $\delta^{11}\text{B}$  并没有明显的下降趋势。图 3d 显示,2008 年以后, $\delta^{11}\text{B}$  和  $\delta^{13}\text{C}$  存在弱的正相关关系( $r=0.51, N=23, p=0.0065$ ),大体与 Suess 效应类似。但在 2008 年以前, $\delta^{11}\text{B}$  和  $\delta^{13}\text{C}$  却存在弱的负相关关系( $r=-0.46, N=24, p=0.012$ )。这

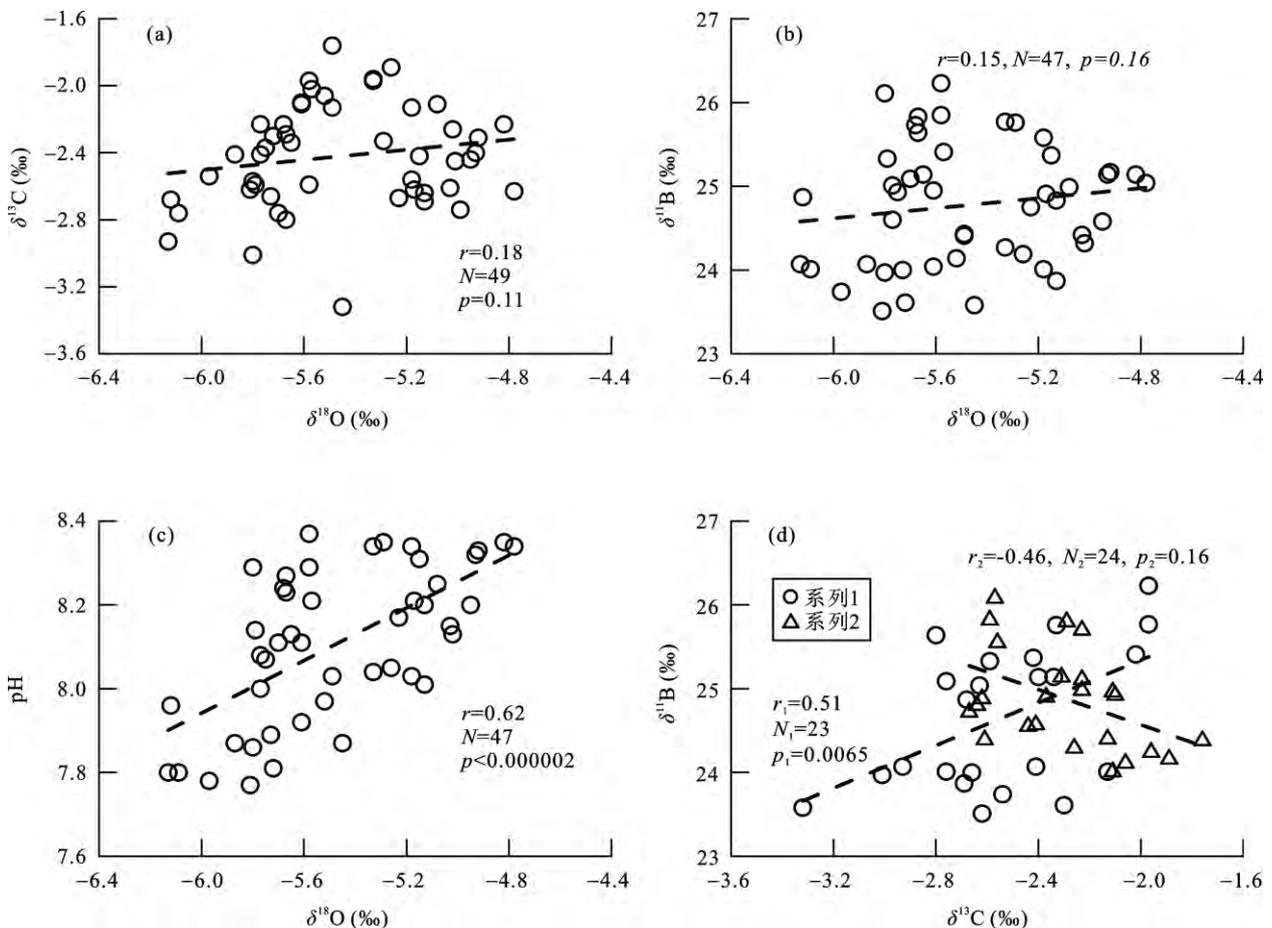


图 3  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{11}\text{B}$  和 pH 记录之间的相关关系

Fig.3 Correlation between each of the  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{11}\text{B}$  and pH records of SY10 coral

图 3d 中数据点“○”表示靠近珊瑚柱顶部 23 个样品的数据,即 2008 年和 2009 年;“△”表示后 24 个样品的数据,即 2007 年和 2006 年

种负相关的机制目前还不清楚, 估计与生物活动性质的差异有关。

## 2.2 pH 记录的可靠性评估

珊瑚礁的生产力往往比较高, 生物活动对海水 pH 变化有非常大的影响, 因而珊瑚礁海水 pH 往往呈大幅度的波动<sup>[21]</sup>。我们在三亚珊瑚礁进行现场观测的结果也表明, 海水 pH 的昼夜变化非常大, 最高值往往出现于中午光合作用最强的时段, 而最低值往往出现于晚上 12 点后, 日变化幅度最高可达 0.6。除了昼夜变化, 季节变化也是非常显著, 不同季节月平均 pH 值的差别可达到 0.4。即使是在年际年代际时间尺度上, 利用珊瑚  $\delta^{11}\text{B}$  重建的 pH 值变化幅度也达到 0.3~0.4<sup>[7-8]</sup>。因此, 我们利用 SY10 珊瑚重建的约为月平均分辨率的 pH 记录所呈现的大幅度周期波动和实际情况是相吻合的。

由于 pH 值计算的理论关系式的一些前提假设并不完全符合实际情况, 所需要进行的校正(如钙化速率校正、生命效应校正等)均使用由有限的实验获得的经验关系式<sup>[12]</sup>, 因此计算得到的 pH 值可能和实测值会存在一定的偏差。三亚珊瑚礁现场测定的 pH 值最大变化范围是 7.47~8.45(25 °C 恒温测量, Total Scale 校正), SY10 珊瑚重建的 pH 结果(7.77~8.37)均落在这样的范围内, 意味着重建的 pH 值与实际值的偏差不会太大。但这些实测结果均为测量时的瞬时值, 受生物光合作用/呼吸作用快速的周日变化的影响明显, 变化幅度大。如果统计为月平均结果, 三亚珊瑚礁海水 pH 的变化范围往往介于 7.7~8.1 之间。与实测结果的月平均统计结果相比, SY10 的重建 pH 结果低值相一致, 但高值偏高约 0.2~0.3 单位, 这可能是计算所用到的源自澳大利亚大堡礁的经验校正公式<sup>[12]</sup>中的一些参数可能不适合三亚珊瑚礁海域。如果利用三亚珊瑚礁的海水和珊瑚种类开展培养试验, 可望获得适用该海区的经验公式, 从而获取与该海区实测值相一致的 pH 重建结果。

## 3 小 结

对三亚湾的活体滨珊瑚柱 SY10 约为月分辨率的碳、氧、硼同位素组成分析发现, 其碳、氧、硼同位素组成均存在明显的季节性周期波动。经相关性分析可知,  $\delta^{13}\text{C}$  大体上是温度较低的秋冬季节比

较高, 但其变化和  $\delta^{18}\text{O}$  并不同步, 这与  $\delta^{13}\text{C}$  对温度变化并不敏感, 主要受陆源输入和珊瑚礁生物活动(新陈代谢)等因素控制相一致;  $\delta^{11}\text{B}$  与  $\delta^{18}\text{O}$  的相关关系并不明显, 表明珊瑚的  $\delta^{11}\text{B}$  受温度影响不明显; 但利用  $\delta^{11}\text{B}$  重建的 pH 值与  $\delta^{18}\text{O}$  之间存在明显的正相关关系, 高的 pH 值倾向于在低温的季节出现, 这意味着在短时间尺度内三亚珊瑚礁附近海水 pH 值主要不是受海水  $\text{CO}_2$  溶解度控制, 而是与生物活动有密切的关系。与年代际的时间尺度上, 由于受 Suess 效应影响, 珊瑚的  $\delta^{11}\text{B}$  与  $\delta^{13}\text{C}$  之间存在比较明显的正相关关系相比, 季节时间尺度上  $\delta^{11}\text{B}$  与  $\delta^{13}\text{C}$  之间的相关性要更复杂一些。2008 年以后,  $\delta^{11}\text{B}$  与  $\delta^{13}\text{C}$  存在弱的正相关关系, 大体与 Suess 效应类似; 但在 2008 年以前,  $\delta^{11}\text{B}$  与  $\delta^{13}\text{C}$  却存在弱的负相关关系, 这种负相关可能与生物活动性质的差异有关。利用 SY10 珊瑚样品硼同位素组成重建的海水 pH 值变化范围为 7.77~8.37, 呈季节性周期波动, 这种大幅度的周期波动与我们对三亚珊瑚礁海水 pH 进行现场观测所得到的结果以及已发表的研究成果<sup>[21]</sup>相符, 这说明利用珊瑚硼同位素组成重建海水 pH 记录是可靠的。

## 参考文献(References):

- [1] Caldeira K, Wickett M E. Anthropogenic carbon and ocean pH[J]. Nature, 2003, 425(6956): 365-365.
- [2] Feely R A, Sabine C L, Lee K, Berelson W, Kleypas J, Fabry V J, and Millero F J. Impact of anthropogenic  $\text{CO}_2$  on the  $\text{CaCO}_3$  system in the oceans[J]. Science, 2004, 305(5682): 362-366.
- [3] Hoegh-Guldberg O, Mumby P J, Hooten A J, Steneck R S, Greenfield P, Gomez E, Harvell C D, Sale P F, Edwards A J, Caldeira K, Knowlton N, Eakin C M, Iglesias-Prieto R, Muthiga N, Bradbury R H, Dubi A, and Hatzitolos M E. Coral reefs under rapid climate change and ocean acidification[J]. Science, 2007, 318(5857): 1737-1742.
- [4] Hönisch B, Hemming N G. Ground-truthing the boron isotope-paleo-pH proxy in planktonic foraminifera shells: Partial dissolution and shell size effects[J]. Paleoceanography, 2004, 19(4): PA4010, doi:10.1029/2004PA001026
- [5] Hönisch B, Hemming N G, Grottolli A G, Amat A, Hanson G N, Buma J. Assessing scleractinian corals as recorders for paleo-pH: Empirical calibration and vital effects[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2004, 68(18): 3675-3685.
- [6] Hemming N G, Hanson G N. Boron isotopic composition and concentration in modern marine carbonates[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1992, 56(1): 537-543.
- [7] Pelejero C, Calvo E, McCulloch M T, Marshall J F, Gagan M K, Lough J M, Opdyke B N. Preindustrial to modern

- interdecadal variability in coral reef pH[J]. *Science*, 2005, 309(5744): 2204–2207.
- [8] Wei G J, McCulloch M T, Mortimer G, Deng W F, Xie L H. Evidence for ocean acidification in the Great Barrier Reef of Australia[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2009, 73(8): 2332–2346.
- [9] Hemming N G, Guilderson T P, Fairbank R G. Seasonal variations in the boron isotopic composition of coral: A productivity signal?[J]. *Global Biogeochem Cy*, 1998, 12(4): 581–586.
- [10] Al-Horani F A, Al-Moghrabi S M, de Beer D. The mechanism of calcification and its relation to photosynthesis and respiration in the scleractinian coral *Galaxea fascicularis*[J]. *Mar Biol*, 2003, 142(3): 419–426.
- [11] Trotter J, Montagna P, McCulloch M, Silenzi S, Reynaud S, Mortimer G, Martin S, Ferrier-Pagès C, Gattuso J P, Rodolfo-Metalpa R. Quantifying the pH ‘vital effect’ in the temperate zooxanthellate coral *Cladocora caespitosa*: Validation of the boron seawater pH proxy[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2011, 303(3/4): 163–173.
- [12] McCulloch M, Falter J, Trotter J, Montagna P. Coral resilience to ocean acidification and global warming through pH up-regulation[J]. *Nature Clim Change*, 2012, 2(8): 623–633.
- [13] Wei G J, Deng W F, Yu K F, Li X H, Sun W D, Zhao J X. Sea surface temperature records in the northern South China Sea from mid-Holocene coral Sr/Ca ratios[J]. *Paleoceanography*, 2007, 22(3), PA3206, doi:10.1029/2006PA001270.
- [14] 邓文峰, 韦刚健, 李献华. 不纯碳酸盐碳氧同位素组成的在线分析[J]. *地球化学*, 2005, 34(5): 495–500.  
Deng Wen-feng, Wei Gang-jian, Li Xian-hua. Online analysis of carbon and oxygen isotopic compositions of impure carbonate[J]. *Geochimica*, 2005, 34(5): 495–500 (in Chinese with English abstract).
- [15] 韦刚健, Mortimer G, McCulloch M. 珊瑚高精度硼同位素组成分析: PTIMS 与 NTIMS 方法的对比研究[J]. *地球化学*, 2009, 38(2): 114–122.  
Wei Gang-jian, Mortimer G, McCulloch M. Measurement of high-precision boron isotopes in coral samples: Comparison between PTIMS and NTIMS methods[J]. *Geochimica*, 2009, 38(2): 114–122 (in Chinese with English abstract).
- [16] Spivack A J, Edmond J M. Determination of boron isotope ratios by thermal ionization mass spectrometry of the dicesiummetaboratecation[J]. *Anal Chem*, 1986, 58(1): 31–35.
- [17] Zeebe R E. Stable boron isotope fractionation between dissolved  $B(OH)_3$  and  $B(OH)_4^-$ [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69(11): 2753–2766.
- [18] Klochko K, Cody G D, Tossell J A, Dera P, Kaufman A J. Re-evaluating boron speciation in biogenic calcite and aragonite using  $^{11}B$  MAS NMR[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2009, 73(7): 1890–1900.
- [19] Klochko K, Kaufman A J, Yao W S, Byrne R H, Tossell J A. Experimental measurement of boron isotope fractionation in seawater[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2006, 248(1/2): 276–285.
- [20] Deng W F, Wei G J, Li X H, Yu K F, Zhao J X, Sun W D, Liu Y. Paleoprecipitation record from coral Sr/Ca and  $\delta^{18}O$  during the mid Holocene in the northern South China Sea[J]. *The Holocene*, 2009, 19(6): 811–821.
- [21] Dai M H, Lu Z M, Zhai W D, Chen B S, Cao Z M, Zhou K B, Cai W J, Chen C T A. Diurnal variations of surface seawater  $pCO_2$  in contrasting coastal environments[J]. *Limnol Oceanogr*, 2009, 54(3): 735–745.