

陈雪霏, 韦刚健, 邓文峰, 邹洁琼. 珊瑚礁海水 pH 变化及其对海洋酸化的意义[J]. 热带地理, 2016, 36 (1): 41-47.
CHEN Xuefei, WEI Gangjian, DENG Wenfeng, ZOU Jieqiong. Reef Water pH Variation and Its Implications for Ocean Acidification [J]. Tropical Geography, 2016, 36 (1): 41-47.

珊瑚礁海水 pH 变化及其对海洋酸化的意义

陈雪霏, 韦刚健, 邓文峰, 邹洁琼

(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, 广州 510640)

摘要: 珊瑚钙质骨骼 $\delta^{11}\text{B}$ 重建的海水 pH 时间变化序列显示: 珊瑚礁海水 pH 的长期变化具有显著的年际-年代际波动周期, 并且这些波动是区域海洋气候过程和珊瑚礁海水生物活动共同作用的结果。珊瑚礁生态系统中的生物活动(光合呼吸作用和钙化作用)控制着海水碳酸盐系统的组成, 调节着海水 pH 的变化。这一过程在全球气候环境变化和区域海气过程的影响下, 一起作用于珊瑚礁海水 pH 的变化, 因而使得不同海域的珊瑚礁海水对海洋酸化的响应有所差别。研究珊瑚礁生物活动在长时间尺度上对海水 pH 的作用对认识珊瑚礁海水酸化机理十分重要, 同时也是了解珊瑚礁生态系统如何响应海洋酸化的重要手段。

关键词: 珊瑚礁; 碳酸盐体系; 海洋酸化; 硼同位素

中图分类号: X820.3

文献标志码: A

文章编号: 1001-5221(2016)01-0041-07

DOI: 10.13284/j.cnki.rddl.002803

珊瑚礁以其丰富的物种多样性和重要的社会经济意义, 成为地球上最受关注的生态系统之一。珊瑚礁生态系统为人类提供了多种多样的资源, 如渔业、海岸保护、生物化合物和旅游等, 其重要性不言而喻。造礁珊瑚同海洋中其他钙质生物一样, 都需要摄取海水中的 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 来形成碳酸钙质骨骼, 从而建造起颇具规模的珊瑚礁群落结构, 为各种海洋生物提供栖息之地。它们的这种能力很大程度上依赖于海水中文石饱和度 (Ω_a) 的情况; 同时, Ω_a 的高低也决定了珊瑚礁的分布, 因而具有较高 Ω_a 的低纬度地区广泛分布有珊瑚礁生态系统。海水中的 Ω_a 主要受控于 pH, pH 的降低会使海水中的 Ω_a 减小。尽管目前全球对海水 pH 的实测记录十分有限, 仅有 30 a, 根据太平洋夏威夷 HOT (Hawaii Ocean Time-series) 站和大西洋百慕大 BATS (Bermuda Atlantic Time-series Study) 站的实测记录来看, 在近 30 a 来开放大洋的海水 pH 呈现周期波动, 总体呈长期的下降趋势^[1-2]。对于珊瑚礁海水来说, 强烈的生物活动对海水 pH 存在显著的调控作用, 其长期的海水 pH 变化记录是否也反映了不断酸化的趋

势仍然是科学家们一直在探索的问题。本文将从珊瑚礁海水 pH 近百年来的变化记录入手, 综合目前已经发表的珊瑚礁海水 pH 变化记录成果, 讨论不同区域珊瑚礁海水 pH 的受控因素, 并结合现代日、周时间尺度上的海水 pH 的变化特征, 探讨珊瑚礁生态系统中生物活动与海水 pH 变化之间的关系, 为进一步认识珊瑚礁海水酸化机理提供参考。

1 海洋酸化

海洋是 CO_2 的巨大储库, 它吸收了近 1/3 人类活动所排放的 CO_2 ^[3], 在一定程度上缓和了大气 CO_2 的增加程度, 但随之而来的是海水碳酸盐体系平衡的改变。由于吸收了大气 CO_2 , 海水中溶解态 CO_2 、碳酸氢根离子 (HCO_3^-), 及氢离子 (H^+) 的含量都随之升高, 而碳酸根离子 (CO_3^{2-}) 的含量则不断降低, 导致海水的 pH 值和碳酸钙饱和度 (Ω) 下降^[3-4]。IPCC 第五次评估报告指出: 自工业革命以来, 海水 pH 值已下降了 0.1 个单位, 相当于氢离子质量分数增加了 26%^[5], 并且这一下降速度比过去数百万年以来的海水 pH 下降速度都高出至少 1 个数量级^[6]。

收稿日期: 2015-12-01; 修回日期: 2015-12-10

基金项目: 国家重大科学研究计划项目 (2013CB956102); 国家自然科学基金项目 (41325012、41076025)

作者简介: 陈雪霏 (1989-), 女, 陕西西安市人, 博士研究生, 主要从事珊瑚礁海水酸化研究, (E-mail) chenxf@gig.ac.cn

通信作者: 韦刚健 (1968-), 男, 广西南宁人, 研究员, 博士, 主要从事珊瑚礁气候变化研究 (E-mail) gjwei@gig.ac.cn.

因此,海洋酸化也常被称为“另一个CO₂问题”^[2]。

海水中溶解的CO₂会与海洋中的碳酸钙发生反应:



因此,CO₂的增加会导致海水中碳酸钙发生溶解。海水中碳酸盐类物质的结晶和溶解主要由该矿物的碳酸钙饱和度(Ω)决定,其定义为:

$$\Omega = [\text{Ca}^{2+}] \times [\text{CO}_3^{2-}] / K_{\text{sp}}$$

式中: K_{sp} 是指某一特定矿物相碳酸钙(如文石、方解石、高镁方解石等)的表观溶度积,是一个常数。 Ca^{2+} 在海水中为保守性元素,其含量几乎不变,因此 Ω 主要由 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 决定。海洋酸化降低了海水中CO₃²⁻的含量,因而导致 Ω 减小; Ω 越小,意味着海水中碳酸盐矿物越容易溶解,而更难以结晶。

海洋酸化不仅打破了海水碳酸盐体系的平衡,影响海洋中许多元素及化合物的生物地球化学循环,而且也破坏了海洋生态系统的正常发展。海水中不断下降的 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 使海水 Ω 降低,导致珊瑚等钙质生物的钙化速率减慢,威胁它们的生存^[2,7-9]。

2 珊瑚礁海水pH变化记录

海洋酸化研究目前主要集中于探寻其对海洋化学组成的影响,以及海洋生态系统对它的响应。但对于海洋酸化机理的认识仍十分有限。这主要是因为缺少长时间尺度的海水pH变化观测记录。由于海水pH值一直以来都不是常规的海洋观测项目,现场观测的海水pH连续记录非常罕见,且时间跨度不大,例如最长夏威夷HOT观测站的记录也仅有30多年。为了更好地反映海水pH的长期变化特征及其内在影响因素,研究者们通常借助于海洋中的生物碳酸盐(如珊瑚礁、有孔虫等)的硼同位素组成来重建地质历史时期海水pH的记录^[10-18]。

造礁珊瑚是研究热带海洋环境变化很好的载体。它能够连续地生长数百年之久,且生长速率缓慢,平均生长速率约为10~20 mm/a,同时其钙质骨骼中的地球化学信息能够真实反映周围海水的环境变化,因而可以提供高分辨率的古气候记录。珊瑚骨骼中的硼同位素可以准确地记录钙化作用发生时珊瑚细胞外钙质流体的pH值,通过经验公式校正就可得出当时海水的pH值^[19]。目前已经发表的珊瑚礁海水pH变化记录均是通过这一方法获得^[10-16]。

珊瑚骨骼 $\delta^{11}\text{B}$ 重建的海水pH变化记录均具

有明显的年际一年代际的周期波动(图1),其波动范围大约为7.6~8.2^[10-16]。其中关岛珊瑚礁的海水波动范围较小,与亚热带北太平洋开放海域海水的pH波动范围一致^[13];而澳大利亚大堡礁和珊瑚海,以及南海北部和东部珊瑚礁海水的pH波动范围均略高于开放大洋^[10-12,14-16],但均与现代观测的珊瑚礁海水pH变化范围相似。这说明不同海域珊瑚礁海水的pH变化仍受到区域地理环境的影响;并且,这些近岸珊瑚礁的 $\delta^{11}\text{B}$ -pH序列的年代际周期波动更为显著,与区域性海洋气候过程的波动周期相同,如太平洋年代际波动和亚洲冬季风等。Pelejero等^[10]认为这是年代际尺度上洋流变化影响海洋水团交换的结果。对于大堡礁 Flinders 珊瑚礁海水来说,当

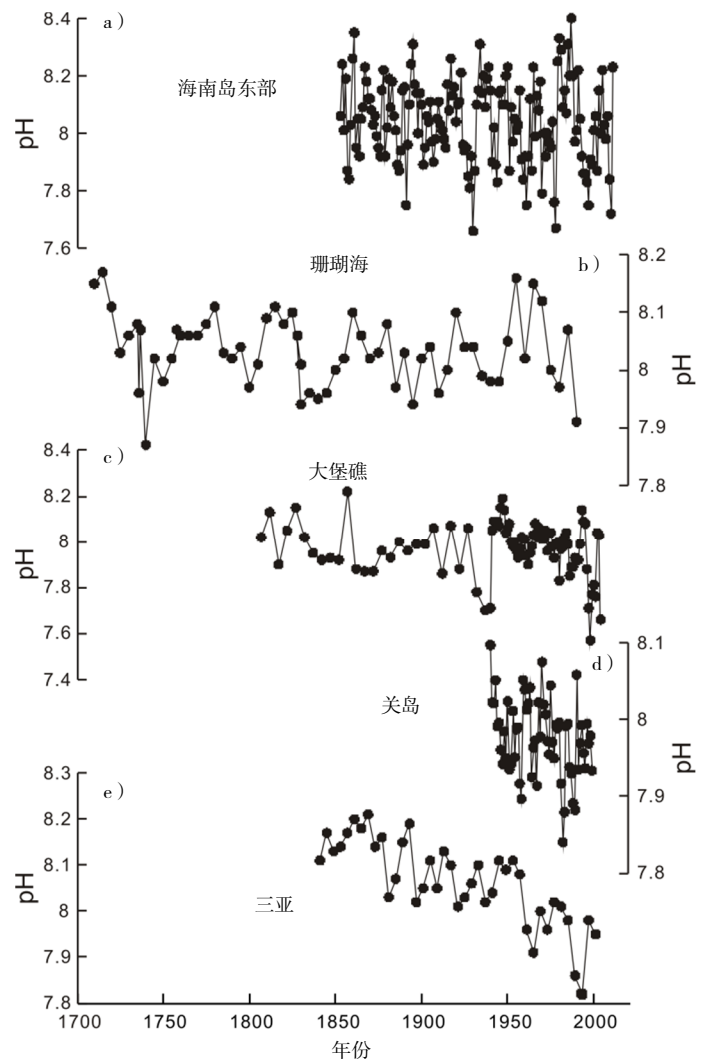


图1 珊瑚硼同位素组成重建的珊瑚礁海水pH变化(a. 海南岛东部^[16]; b. 珊瑚海^[10]; c. 大堡礁^[11]; d. 关岛^[12]; e. 三亚^[13])

Fig.1 Variations of reef water pH values reconstructed by boron isotopes in coralline skeletons (a. East Hainan Island^[16]; b. Coral Sea^[10]; c. Great Barrier Reef^[11]; d. Guam^[12]; e. Sanya^[13])

PDO (Pacific Decadal Oscillation, 太平洋年代际振荡) 为正相时, 太平洋信风及其所驱动的南赤道洋流均较弱, 因此珊瑚礁海水与外界海水的交换较弱, 珊瑚礁海水积累较多由钙化作用所产生的 CO_2 , 因而使得海水 pH 降低; 而当 PDO 为负相时, 太平洋信风及其所驱动的南赤道洋流活动增强, 珊瑚礁海水不断得到更新, 因而稀释了其中 CO_2 的体积分数, 使海水 pH 升高^[10]。同样, 南海三亚湾珊瑚礁海水 pH 的波动与亚洲冬季风的周期变化的相似也是由于气候变化影响开放大洋海水与珊瑚礁海水交换所造成的^[14]。这也就是说, 珊瑚礁海水 pH 的自然波动主要是由区域海洋气候对珊瑚礁海水与开放大洋海水交换的影响所导致的; 但这其中最根本的因素则是珊瑚礁海水中生物新陈代谢过程对海水中 CO_2 的利用和释放, 从中调节海水碳酸盐体系的平衡。值得注意的是: 大堡礁 Arlington 环礁和南海北部三亚湾的珊瑚礁 $\delta^{11}\text{B}$ -pH 序列分别在 1950 和 1870 年以后呈现明显的下降趋势, 下降了 0.2~0.3 个 pH 单位, 这可能是受人类活动排放的 CO_2 不断增多的影响^[11,14]。最近 D' Olive 等^[15]的研究结果指出: 近岸陆源输入对珊瑚礁海水 pH 也存在影响, 主要表现在径流所带来的营养物质会增强珊瑚礁群落的光合作用, 从而消耗掉海水中大量的 CO_2 , 使海水 pH 升高。此外, 海南岛东部珊瑚礁海水的 pH 在近 160 a 以来呈现明显的周期波动, 并未显示持续酸化的趋势^[16]。这可能与该区域受夏季风驱动的上升流有关, 上升流能够带来底层丰富的营养物质, 促使珊瑚礁海水生产力增加, 消耗 CO_2 , 抵消海水 pH 的下降^[16]。从这些研究结果来看: 珊瑚礁海水 pH 在近 200 a 来的变化是生物活动(即光合呼吸作用和钙化作用)与区域海气过程共同作用的结果。此外, 在大气 CO_2 不断激增的情况下, 其总体上呈现出下降的趋势^[11-12,14-15]。

3 生物活动对珊瑚礁海水 pH 的调控

珊瑚礁是海洋中最具多样性的生态系统, 广泛分布于热带、亚热带地区。它们为海洋中 25% 的生物提供栖息之处; 适宜的温度使这些生物生长迅速, 生物活动频繁, 因而珊瑚礁是海洋中的高生产力区域。

珊瑚礁海水和开放大洋的 CO_2 -碳酸盐化学体系均受到海气界面(大气与海洋混合层海水) CO_2 交换的影响, 因此珊瑚礁海水也不可避免地面临海洋酸化的威胁。但与开放大洋不同的是: 珊瑚礁海

水中生物活动频繁, 其 CO_2 -碳酸盐化学体系也受到海水居留时间、生物群落组成及生物地球化学过程(光合呼吸作用、钙化作用、溶解作用等)的影响^[20]。对海水 CO_2 -碳酸盐体系的连续观测结果发现: 珊瑚礁海水中的碳酸盐体系参数(如 $p\text{CO}_2$ 、DIC、TA、pH 等)及溶解氧(DO)均具有明显的昼夜波动^[21-25], 明显区别于开放大洋。这说明珊瑚礁海水中强烈的生物活动对海水碳酸盐体系起着重要的调节作用^[26-27]。此外, 与开放大洋相比, 全球 50% 的珊瑚礁生态系统都承受着来自人类活动(如过度捕捞、营养盐输入、污染物排放等)所造成的环境压力^[27]。这些因素也影响着整个珊瑚礁群落的新陈代谢过程, 在珊瑚礁海水酸化上起到重要的协同作用^[28]。

珊瑚礁海水中的生物地球化学过程对海水碳酸盐体系起着重要的调节作用^[21-25], 决定着海洋酸化对珊瑚礁生态系统的影响程度^[26-27,29-30]。这一调节作用主要取决于珊瑚礁生物群落的组成和海水的居留时间。在海洋酸化和人类活动影响下, 珊瑚礁生态系统的群落结构会发生改变, 即从珊瑚占主导转变为大型藻类占主导的群落体系^[33]。通过模拟实验发现: 对于珊瑚占主导的生态系统来说, 白天的光合作用和钙化作用对海水 $p\text{CO}_2$ 的影响较小, 海水 pH 仅有 0.1 个单位变化; 而夜晚的呼吸作用和钙化作用对海水 $p\text{CO}_2$ 的影响较大, 海水 pH 可以从 8.1 降低到 7.8^[32]。但是对于藻类占主导的群落来说, 白天较高的总生产力使海水 $p\text{CO}_2$ 下降显著, 海水 pH 可以升高 0.3 个单位; 而夜晚藻类较低的呼吸速率对海水 $p\text{CO}_2$ 的影响很小^[27]。因此对于那些在海洋酸化影响下转变为大型藻类占主导的珊瑚礁生态系统来说, 较高的初级生产力能够消耗大量海水中的 CO_2 , 使海水 pH 升高, 从而可以在一定程度上抵消海洋酸化所带来的影响^[32]。Kleypas 等^[27]对 Moorea 堡礁的研究也证明这一结论, 即当环境压力驱使珊瑚礁生态系统中珊瑚覆盖率减少而藻类增多后, 增强的光合作用及降低的钙化作用会降低海水 $p\text{CO}_2$, 从而一定程度上缓解海洋酸化所带来的压力。同样, Andersson 等^[26]对 Bermuda 珊瑚礁研究也发现: 海水 pH 及碳酸钙饱和度(Ω)主要由 $\Delta\text{TA}/\Delta\text{DIC}$ 比值控制, 即是净钙化量与净生产力共同作用的结果。这也说明: 珊瑚礁海水中生物活动对海水碳酸盐体系参数(pH, $p\text{CO}_2$ 等)起着重要的调节作用, 决定着珊瑚礁生态系统对海洋酸化的响应。

但 Cyronak 等^[29]综合世界各地珊瑚礁海水 $p\text{CO}_2$ 观测数据发现: 近 20 a 来, 珊瑚礁海水 $p\text{CO}_2$ 的增

加速率明显高于开放大洋。他们认为这是人类活动造成的过剩营养盐、有机质和陆源物质等输入到珊瑚礁海水,从而增强了珊瑚礁海水的新陈代谢的结果。因而,人类活动对珊瑚礁的直接影响会加剧海洋酸化,使珊瑚礁海水比开放大洋面临更为严峻的挑战。

这2种观点的不同主要是由于研究者对生物新陈代谢活动增强后将如何影响海水 $p\text{CO}_2$ 变化的认识不同所造成。前者认为:在人为、环境因素影响下珊瑚礁海水中光合作用的增强要显著于呼吸作用,因而增强的新陈代谢程度,会导致海水 $p\text{CO}_2$ 下降,抵消海洋酸化的影响;而后者认为:光合作用与呼吸作用紧密相连,特别是全球变暖会优先使呼吸作用增强,因此增强的新陈代谢会导致海水 $p\text{CO}_2$ 增强,进而加剧海洋酸化。究竟哪一种情况更符合珊瑚礁生态系统的真实情况?仍需要进一步的研究,但是可以看出:珊瑚礁群落的生物活动对海水碳酸盐化学组成有十分重要的影响,在研究珊瑚礁海水 pH 变化机理时不可忽视。

4 海洋酸化对珊瑚礁的影响

珊瑚是海洋中极为脆弱的生物,对海水的温度、盐度、透明度等有严格的要求。只有在适宜的气候条件下,珊瑚才能存活、繁衍。气候变化和人类活动已成为危害珊瑚礁生存的重要因素^[34-35]。20世纪以来,温室效应已导致全球海洋平均温度升高了 0.89°C ,海平面升高 19 cm,海水 pH 降低 0.1 个单位,海水碳酸根离子含量下降 $18\sim 29\ \mu\text{mol}/\text{kg}$ ^[5]。而按照 IPCC 的预测模型,在 2100 年这一情况仍将继续恶化^[5]。

众所周知,珊瑚礁最显著的特征就是其建造碳酸钙质结构的能力,这种独特的优势推动了珊瑚礁生态系统的发展和繁荣。海水中不断增多的 $[\text{H}^+]$ 和下降的 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 使海水碳酸钙饱和度 (Ω) 降低,从而导致珊瑚等钙质生物的钙化速率减慢。根据室内培养实验结果,随着文石饱和度的下降,珊瑚礁及珊瑚藻类的钙化速率都会下降^[36-38]。目前,造礁珊瑚和珊瑚藻类的钙化速率已下降了 $10\%\sim 50\%$ ^[9]。尽管一些研究结果表明:珊瑚和珊瑚藻类对海洋酸化的响应也存在种间差异,一些珊瑚和藻类能够抵御海水 pH 下降的影响^[39-40];但是从整个珊瑚礁群落的角度来看,随着 $p\text{CO}_2$ 的增加和碳酸钙饱和度 (Ω_a) 的降低,珊瑚礁碳酸钙净钙化作用会不断下降,整个群落会在沉积物溶解不断增强的情况下逐渐转变

为净溶解^[41-42]。珊瑚钙化速率的降低会直接导致形成的珊瑚钙质骨骼脆弱,降低珊瑚礁扩张速率,使珊瑚礁更易遭受风浪和其他生物的侵蚀、破坏^[33]。研究表明:珊瑚骨骼的生物侵蚀速率也随着海水 pH 的下降而增强^[43-45]。此外,其他环境因素的叠加影响也会加剧珊瑚礁生态系统对海洋酸化的响应。例如,在高营养盐条件下 ($> 1\ \mu\text{M}$ 硝酸盐),大型生物侵蚀作用对海水文石饱和度降低的敏感性会大大增强^[46],加剧对珊瑚礁的破坏程度。此外,光照条件的降低也会加剧珊瑚在海水酸化条件下钙化速率减慢的程度^[47]。珊瑚礁钙化速率的降低与生物侵蚀速率的增加可能意味着海洋酸化会使珊瑚礁碳酸钙建造逐渐发生溶解^[46]。长此以往,就会导致珊瑚礁群落结构发生转变,以及生产力和群落功能的改变^[48]。根据模型预测:在 2100 年热带海洋平均 Ω_a 将降低为 2.8 ± 0.2 (现今为 4.0 ± 0.2)^[48];而当 $\Omega_a < 1$ 时,珊瑚礁即停止钙化作用。另外,海水中增加的 CO_2 也会影响珊瑚与其共生藻类之间的关系,特别是共生藻类的光合作用,从而导致珊瑚白化^[7]。

5 结论与展望

海洋酸化影响着珊瑚礁这一独特且重要的海洋生态系统,但同时珊瑚礁自身对这些环境压力的响应也决定着其兴衰。珊瑚礁中的生物活动调节着海水碳酸盐系统的变化,这一反馈作用在未来全球变化的驱使下究竟将如何作用于珊瑚礁海水 pH 的演变仍存在不确定性。同时,不同区域海洋气候环境因子对这一作用的影响也将决定珊瑚礁海水 pH 的变化趋势。尽管我们对近百年来不同珊瑚礁区的海水 pH 演变情况有所了解,但是珊瑚礁生物活动的反馈作用与区域海洋气候环境因素,以及海洋酸化之间的关系仍不明确。为此,重建更长时间尺度上珊瑚礁海水 pH 的变化记录,了解自然环境背景下的海水 pH 演变趋势才能帮助我们进一步认识哪些因素是控制海洋酸化的主要原因,并结合珊瑚礁群落的演变历史来探究珊瑚礁对海洋酸化的响应。

南海珊瑚礁分布广泛,其纬度分布范围恰好与全球珊瑚礁北纬纬度分布区一致。同时,根据目前已有的南海珊瑚化石 U-Th 定年结果显示^[49-51]:南海珊瑚礁化石在中晚全新世均有分布。通过对比不同区域珊瑚礁的 $\delta^{13}\text{C}$ -pH 记录,可以帮助我们认识珊瑚礁海水 pH 变化受哪些区域环境因素的影响,并进一步探讨珊瑚礁海水酸化机理。另外,为了更充分地认识珊瑚礁海水 pH 在全球气候变化下将如何

演变,可以借助珊瑚化石中 $\delta^{11}\text{B}$ 的记录来重建中晚全新世以来的海水 pH 变化历史,来探索控制珊瑚礁海水 pH 长期变化的原因,以及海洋持续酸化对珊瑚礁可能造成的影响。

参考文献:

- [1] BATES N R, ASTOR Y M, CHURCH M J, CURRI E, DORE J, GONZALEZ-Davila E M, LORENZONI L, MULLER-KARGER F, OLAFSSON J, SANTANA-CASIANOJ M. A Time-Series View of Changing Surface Ocean Chemistry Due to Ocean Uptake of Anthropogenic CO_2 and Ocean Acidification[J]. *Oceanography*, 2014, 27 (1): 126–141.
- [2] DONEY S C, FABRY V J, FEELY R A, KLEYPAS, J A. Ocean acidification: the other CO_2 problem[J]. *Annu. Rev. Mar. Sci.*, 2009, 1: 169–192.
- [3] SABINE C L, FEELY R A, GRUBE N, KEY R M, LEE K, BULLISTER J L, WANNINKHOF R, WONG C S, WALLACE D W R, TILBROOK B, MILLERO F J, PENG T-H, KOZYR A, ONO T, RIOS A F. The oceanic sink for anthropogenic CO_2 [J]. *Science*, 2004, 305: 367–371.
- [4] HÖNISCH B, HEMMING N G. Surface ocean pH response to variations in $p\text{CO}_2$ through two full glacial cycles[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 236: 305–314.
- [5] IPCC. Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change[R/OL]. Geneva, Switzerland: IPCC, 2015: 151[2015–12–17]. http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/syr/SYR_AR5_FINAL_full.pdf.
- [6] DONEY S C, SCHIMMEL D S. Carbon and climate system coupling on timescales from the Precambrian to the Anthropocene[J]. *Annu. Rev. Environ. Resour.*, 2007, 32: 31–66.
- [7] ANTHONY K R N, KLINE D I, DIAZ-PULIDO G, DOVE S, HOEGH-GULDBERG O. Ocean acidification causes bleaching and productivity loss in coral reef builders[J]. *Proceeding of the National Academy of Sciences*, 2008, 105: 17442–17446.
- [8] KLEYPAS J A, YATES K K. Coral reefs and ocean acidification [J]. *Oceanography*, 2009, 22 (4): 109–117.
- [9] KLEYPAS J A, LANGDON C. Coral reefs and changing seawater chemistry[M]//PHINNEY J T, SKIRVING W, KLEYPAS J, HOEGH-Guldberg O. Coral Reefs and Climate Change: Science and Management. Washington D C: American Geophysical Union, 2006: 73–110.
- [10] 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: 204–2207.
- [11] 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]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73: 2332–2346.
- [12] LIU Y, LIU W G, PENG Z C, XIAO Y K, WEI G J, SUN W D, HE J F, LIU G J, CHOU C L. Instability of seawater pH in the South China Sea during the mid-late Holocene: Evidence from boron isotopic composition of corals[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73: 1264–1272.
- [13] SHINJO R, ASAM I, HUANG K F, YOU C F, IRYU Y. Ocean acidification trend in the tropical North Pacific since the mid-20th century reconstructed from a coral archive[J]. *Marine Geology*, 2013, 342: 58–64.
- [14] LIU Y, PENG Z, ZHOU R, SONG S, LIU W, YOU C F, LIN Y P, YU K, WU C C, WEI G J, XIE L H, BURR G S, SHEN C C. Acceleration of Modern acidification in the South China Sea driven by anthropogenic CO_2 [J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 5148.
- [15] D'OLIVO J P, MCCULLOCH M T, EGGINS S M, TROTTER J. Coral records of reef-water pH across the central Great Barrier Reef, Australia: assessing the influence of river runoff on inshore reefs [J]. *Biogeosciences*, 2015, 12 (4): 1223–1236.
- [16] WEI G J, WANG Z B, KE T, LIU Y, DENG W F, CHEN X F, XU J F, ZENG T, XIE L H. Decadal variability in seawater pH in the West Pacific: Evidence from coral $\delta^{11}\text{B}$ records[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2015, 120 (11): 7166–7181. DOI: 10.1002/2015JC011066.
- [17] HÖNISCH B, HEMMING N G. Surface ocean pH response to variations in $p\text{CO}_2$ through two full glacial cycles[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 236 (1/2): 305–314.
- [18] PALMER M, PEARSON P N. A 23000-year record of surface water pH and $p\text{CO}_2$ in the western equatorial Pacific Ocean[J]. *Science*, 2003, 300 (5618): 480–482.
- [19] TROTTER J A, MONTAGNA P, MCCULLOCH M T, SILENZI S, REYNAUD S, MORTIMER G, MARTIN S, FERRIER Pages 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 and Planetary Science Letters*, 2011, 303: 163–173.
- [20] SMITH S V. Carbon dioxide dynamics: a record of organic carbon production, respiration, and calcification in the eniwetok reef flat community[J]. *Limnology and oceanography*, 1973, 18 (1): 106–120.
- [21] BATES N, SAMUELS L. Biogeochemical and physical factors influencing seawater $f\text{CO}_2$ and air-sea CO_2 exchange on the Bermuda coral reef [J]. *Limnology and Oceanography*, 2001, 46 (4): 833–846.
- [22] DAI M H, LU Z M, ZHAI W D, CHEN B S, CAO Z M, ZHOU K B, CAI W-J, CHEN A-T A. Diurnal variations of surface seawater $p\text{CO}_2$ in contrasting coastal environments[J]. *Limnology and Oceanography*, 2009, 54 (3): 735–745.
- [23] FRANKIGNOUILLE M, GATTUSO J P, BIONDO R, BOURGE I, COPIN Monegut G, PICHON M. Carbon fluxes in coral reefs. II. Eulerian study of inorganic carbon dynamics and measurement of air-sea CO_2 exchanges [J]. *Marine Ecology Progress Series*, 1996, 145: 123–132.
- [24] YATES K K, DUFORE C, SMILE Y, JACKSON C, HALLEY R B. Diurnal variation of oxygen and carbonate system parameters in Tampa Bay and Florida Bay[J]. *Marine Chemistry*, 2007, 104: 110–124.
- [25] ZHANG C L, HUANG H, YE C, HUANG L M, LI X B, LIAN J S, LIU S. Diurnal and seasonal variations of carbonate system parameters on Luhuitou fringing reef, Sanya Bay, Hainan Island, South China Sea

- [J]. Deep-sea Research II, 2013, 96: 65–74.
- [26] ANDERSSON A J, YEAKEL K L, BATES N R, DE PUTRON S J. Partial offsets in ocean acidification from changing coral reef biogeochemistry [J]. *Nature Climate Change*, 2014, 4: 56–61.
- [27] KLEYPAS J A, ANTHONY K R N, GATTUSO J P. Coral reefs modify their seawater carbon chemistry—case study from a barrier reef (Moorea, French Polynesia) [J]. *Global Change Biology*, 2011, 17: 3667–3678.
- [28] HALPERN B S, WALBRIDGE S, SELKOE K A, KAPPEL C V, MICHELI F, D'AGROSA C, BRUNO J F, CASEY K, SEBERT C, FOX H E, FUJITA R, HEINEMANN D, LENIHAN H S, MADIN E M P, PERRY M T, SELIG E R, SPALDING M, STENECK R, WATSON R. A global map of human impact on marine ecosystems[J]. *Science*, 2008, 319 (5868): 948–952.
- [29] CYRONAK T, SCHULZ K G, SANTOS I R, EYRE B D. Enhanced acidification of global coral reefs driven by regional biogeochemical feedbacks[J]. *Geophysical Research Letters*, 2014, 41(15): 5538–5546.
- [30] BATES N R, AMAT A, ANDERSSON A J. Feedbacks and responses of coral calcification on the Bermuda reef system to seasonal changes in biological processes and ocean acidification[J]. *Biogeosciences*, 2010, 7: 2509–2530.
- [31] DUARTE C M, HENDRIKS I E, MOORE T S, OLSEN Y S, STECKBAUER A, RAMAJO L, CARTENSEN J, TROTTER J A, MCCULLOCH M. Is ocean acidification an open-ocean syndrome? Understanding anthropogenic impacts on seawater pH[J]. *Estuaries and Coasts*, 2013, 36: 221–236.
- [32] ANTHONY K N, KLEYPAS J A, GATTUSO J P. Coral reefs modify their seawater carbon chemistry—implications for impacts of ocean acidification [J]. *Global Change Biology*, 2011, 14: 3655–3666.
- [33] WILKINSON C. Status of coral reefs of the world : 2008[M/OL]. Townsville, Australia: global coral reef monitoring network and reef and rainforest research center, 2008: 296[2015–12–17]. http://www.icriforum.org/sites/default/files/GCRMN_Status_Coral_Reefs_2008.pdf.
- [34] HOEGH-GULDBERG O. Climate change, coral bleaching and the future of the world's coral reefs[J]. *Marine Freshwater Research*, 1999, 50: 839–866.
- [35] HUGHES T P, BAIRD A H, BELLWOOD D R, CARD M, CONNOLLY S R, FOLKE C, GROSBERG R, HOEGH GULDBERG O, JACKSON J B C, KLEYPAS J, LOUGH J M, MARSHALL P, NYSTROM M, PALUMBI S R, PANDOLFI J M, ROSEN B, ROUGHGARDEN J. Climate change, human impacts, and the resilience of coral reefs[J]. *Science*, 2003, 301: 929–933.
- [36] EREZ J, REYNAUD S, SILVERMAN J, SCHNEIDER K, ALLEMAND D. Coral Calcification Under Ocean Acidification and Global Change[M] //DUBINSKY Z, STAMBLER N. *Coral Reefs: An Ecosystem in Transition*. Netherlands: Springer, 2011: 151–176.
- [37] CHAN N C S, CONNOLLY S R. Sensitivity of coral calcification to ocean acidification: a meta-analysis[J]. *Global Change Biology*, 2013, 19(1): 282–290.
- [38] KROEKER K J, KORDAS R L, CRIM R N, SINGH G G. Meta-analysis reveals negative yet variable effects of ocean acidification on marine organisms[J]. *Ecology Letters*, 2010, 13 (11): 1419–1434.
- [39] COMEAU S, EDMUNDS P J, SPINDEL N B, CARPENTER R C. The responses of eight coral reef calcifiers to increasing partial pressure of CO₂ do not exhibit a tipping point[J]. *Limnology and Oceanography*, 2013, 58 (1): 388–3983.
- [40] TAKAHASHI A, KURIHARA H. Ocean acidification does not affect the physiology of the tropical coral *Acropora digitifera* during a 5-week experiment[J]. *Coral Reefs*, 2013, 32 (1): 305–314.
- [41] COMEAU S, CARPENTER R C, LANTZ C A, EDMUNDS P J. Ocean acidification accelerates dissolution of experimental coral reef communities[J]. *Biogeosciences*, 2015, 12 (2): 365–372.
- [42] SHAW E C, PHINN S R, TILBROOK B, STEVEN A. Natural in situ relationships suggest coral reef calcium carbonate production will decline with ocean acidification[J]. *Limnology and Oceanography*, 2015, 60(3): 777–788.
- [43] TRIBOLLET A, GODINOT C, ATKINSON M, LANGDON C. Effects of elevated pCO₂ on dissolution of coral carbonates by microbial euendoliths[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2009, 23(3): GB3008.
- [44] WISSHAK M, SCHÖNBERG C H L, FORM A, FREIWALD A. Ocean Acidification Accelerates Reef Bioerosion[J]. *PLoS One*, 2012, 7 (9): E45124.
- [45] REYES Nivia C, DIAZ Pulido G, KLINE D, GULDBERG O H, DOVE S. Ocean acidification and warming scenarios increase microbioerosion of coral skeletons[J]. *Global Change Biology*, 2013, 19 (6): 1919–1929.
- [46] DECARLO T M, COHEN A L, BARKLEY H C, COBBAN Q, YOUNG C, SHAMBERGER K E, BRAINARD R E, GOLBUU Y. Coral macrobioerosion is accelerated by ocean acidification and nutrients [J]. *Geology*, 2015, 43 (1): 7–10.
- [47] VOGEL N, MEYER F W, WILD C, UTHICKE S. Decreased light availability can amplify negative impacts of ocean acidification on calcifying coral reef organisms[J]. *Marine Ecology Progress Series*, 2015, 521: 49–61.
- [48] KLEYPAS J A, BUDEMMEIER R W, ARCHER D, GATTUSO J P, LANGDON C, OPDYKE B N. Geochemical consequence of increased atmospheric carbon dioxide on coral reefs[J]. *Science*, 1999, 284: 118–120.
- [49] ZHAO J X, YU K. U-series dating of coral reefs from the South China Sea[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2006, 70 (18): 741–741.
- [50] ZHAO J X, YU K. Timing of Holocene sea-level highstands by mass spectrometric U-series ages of a coral reef from Leizhou Peninsula, South China Sea[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2002, 47 (4): 348–352.
- [51] ZHAO J X, YU K. Millennial-, century- and decadal-scale oscillations of Holocene sea-level recorded in a coral reef in the northern South China Sea[J]. *Quaternary International*, 2007, 167/168 (S1): 473.

Reef Water pH Variation and Its Implications for Ocean Acidification

CHEN Xuefei, WEI Gangjian, DENG Wenfeng, ZOU Jieqiong

(State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: In the recent century, it is calculated that reef water pH has fallen by 0.2-0.3 pH units worldwide due to the increase of atmospheric CO₂ concentration, threatening the life of coral reefs. However, the long-term variation of reef water pH revealed by $\delta^{11}\text{B}$ in the calcareous skeletons of coral demonstrates eminent interannual and decadal periodicities, and the variation was a result of the combined influences of regional marine climate processes and biological activities in the reef ecosystem. Metabolism in reef waters controls the dynamics of carbonate system parameters and regulates the variations of water pH. Influenced by global climate and environmental changes and regional marine climate processes, biological activities in reef water exert effects on variations of seawater pH, resulting in differential responses to ocean acidification from coral reef water of different sea areas. Therefore, learning the effects of the biological activities of coral reefs on marine water pH at long-term time scales is very important for understanding the acidification mechanisms of coral reef waters, and it is also an important means to learn how the coral reef ecosystem responds to ocean acidification.

Key words: coral reefs; carbonate system; ocean acidification; Boron isotope composition

(上接第 40 页)

Abstract ID: 1001-5221 (2016) 01-0034-EA

The Negative Correlation between SST of the Northern South China Sea and the Strength of EASM on Inter-Annual and Inter-Decadal Time Scale

ZHANG Huiling^{1,2}, YU Kefu^{2,3}, SHI Qi², YAN Hongqiang², CHEN Teguo²

(1. Department of Ocean Engineering, Faculty of Engineering, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China;

2. Key Laboratory of Marginal Sea Geology, South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences,

Guangzhou 510301, China; 3. School of Ocean, Guanxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: Based on comparison of band-SST of *Porites* from Northern South China Sea and $\delta^{18}\text{O}$ records from Wanxiang Cave, Gansu province and Dongge Cave, Guizhou province, this paper revealed the relationship between SST of the Northern South China Sea and strength of East Asian Summer Monsoon (EASM). On inter-annual and inter-decadal time scale, there is a negative correlation between SST of the Northern South China Sea and the strength of EASM. When SST rises, the value of stable oxygen isotope becomes heavier and the strength of EASM weakens, and vice versa. The comparison of instrument-measured SST and $\delta^{18}\text{O}$ record from stalagmite WX42B, Wanxiang Cave verified the relationship. ENSO influences the rainfall of the monsoon region and controls the SST of the Northern South China Sea. ENSO may directly result in the negative correlation between SST of the Northern South China Sea and the strength of EASM. But the relationship between ENSO and rainfall of the monsoon region is complicated, the relationship between SST of the Northern South China Sea and local monsoon regions still needs further study.

Key words: the Northern South China Sea; band-SST; $\delta^{18}\text{O}$; strength of East Asian summer monsoon; ENSO