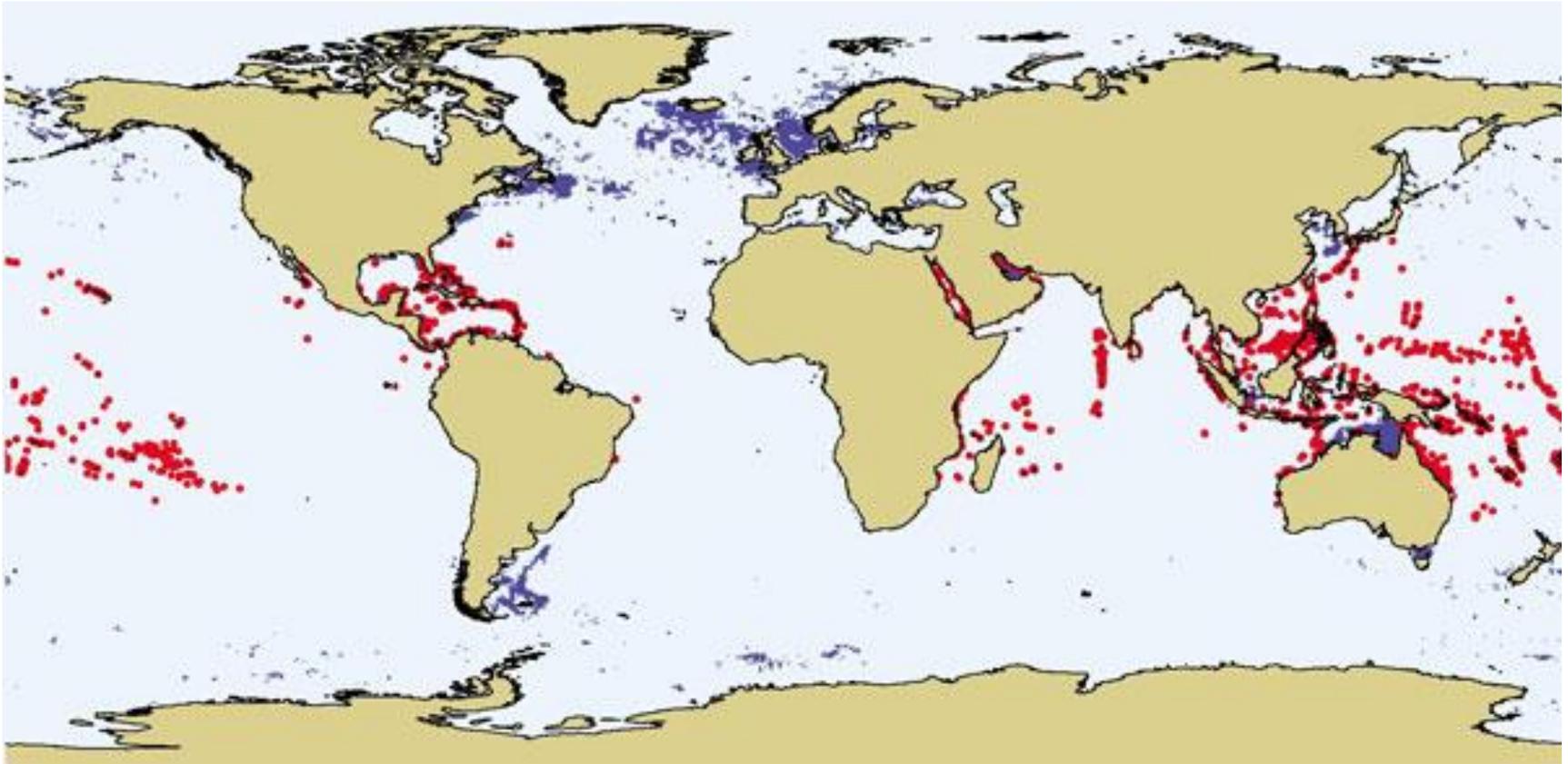


珊瑚非传统稳定同位素体系： 海洋酸化过程与生物响应

韦刚健 陈雪霏 邓文峰 肖杭芳
王志兵 马金龙 曾 提

现代海洋环境中主要的光合作用和钙化体系



- **颗石藻，年度爆发，分布在靠极地地区**
- **珊瑚礁，永久的、长期的生态系统，分布在热带**

(Gattuso and Buddemeier, Nature, 2004)

我们的工作围绕珊瑚礁开展

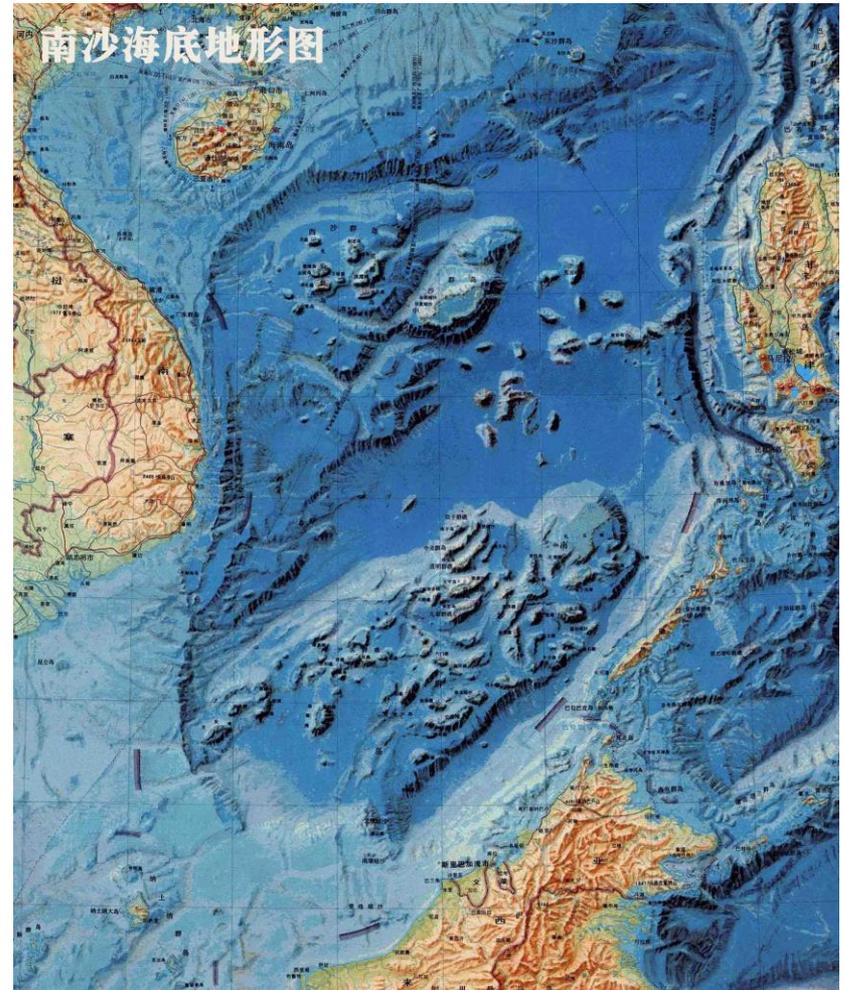


珊瑚礁功能：领土



珊瑚礁是一切

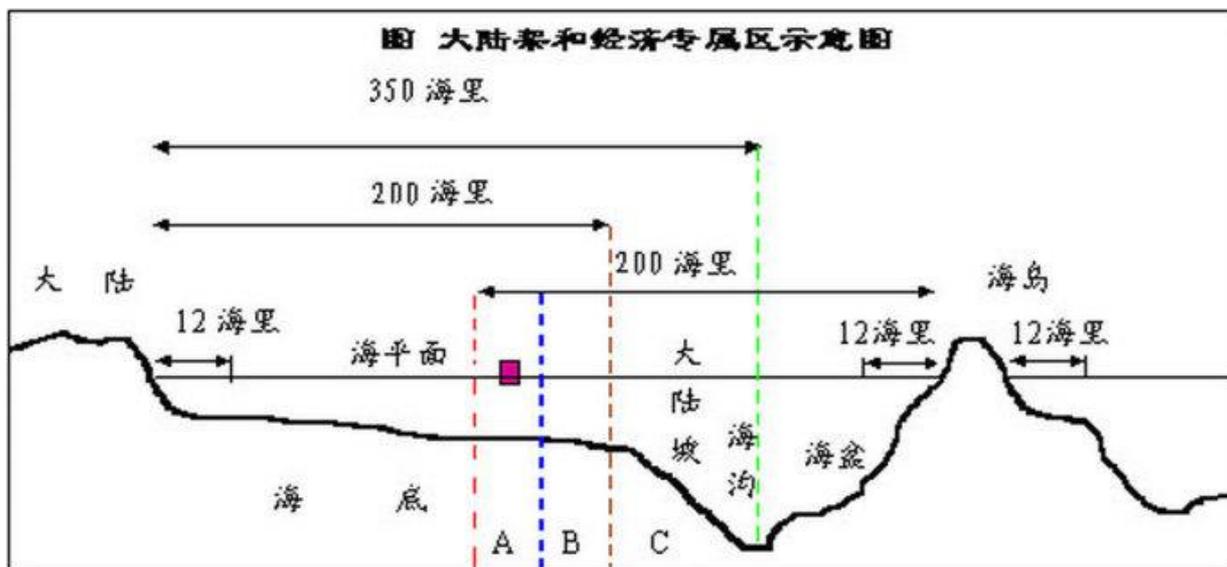
我国珊瑚礁：重要的国土



珊瑚礁功能：领土

- 海洋主权的基点

中华人民共和国领海及毗连区法



领海
12 海里

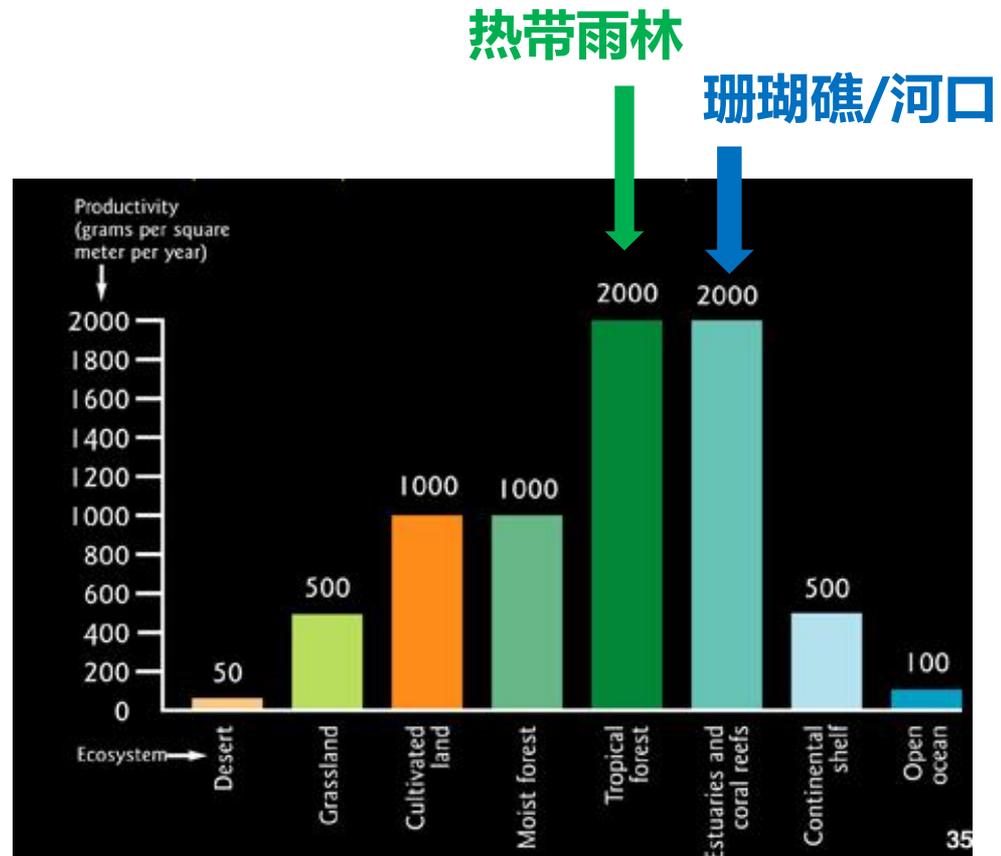
经济专属区
200 海里

珊瑚礁功能：生物资源

- 海洋中生产力最高

生产力 (productivity)

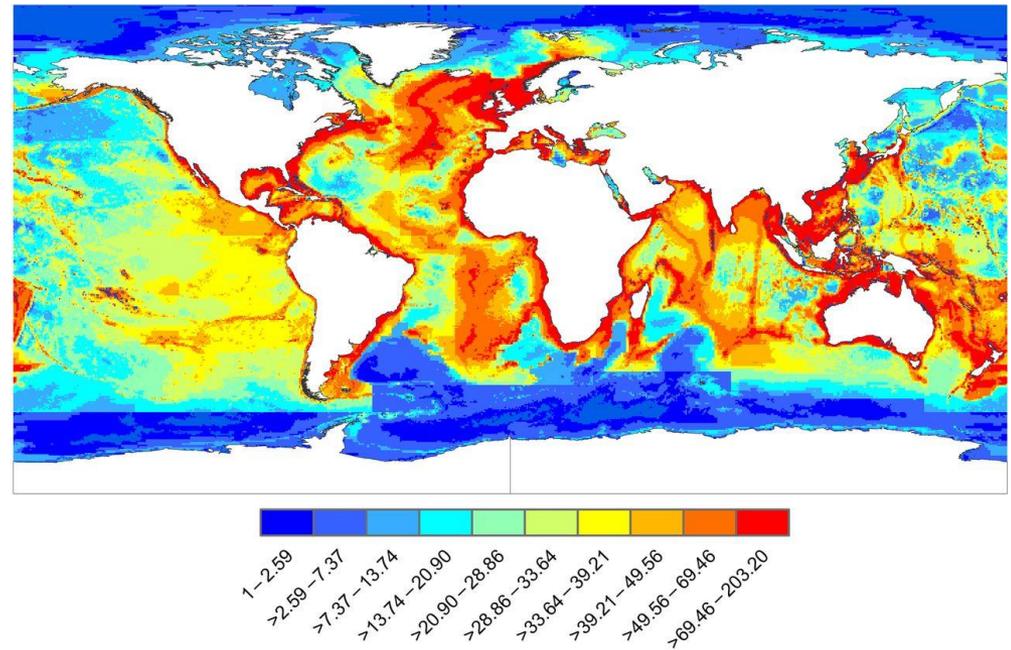
将无机碳合成有机碳的能力



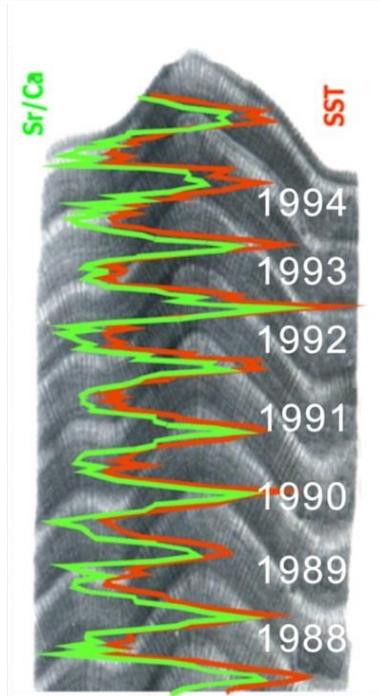
珊瑚礁功能：生物资源

- 海洋中生物多样性最高

基因、物种或生态系统变化程度

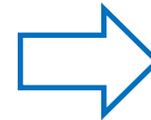


珊瑚礁科学价值：高分辨率气候记录重建



- 在热带海洋广泛分布
- 生物速率 (10-20mm/a) , 可获月均记录
- 可精确定年 (U-Th、年纹层)
- 丰富的地球化学替代指标

元素比值: Sr/Ca,
Mg/Ca, U/Ca,
Li/Mg, B/Ca.....
同位素: $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$,
 $\delta^{11}\text{B}$, $\delta^{88}\text{Sr}$
.....

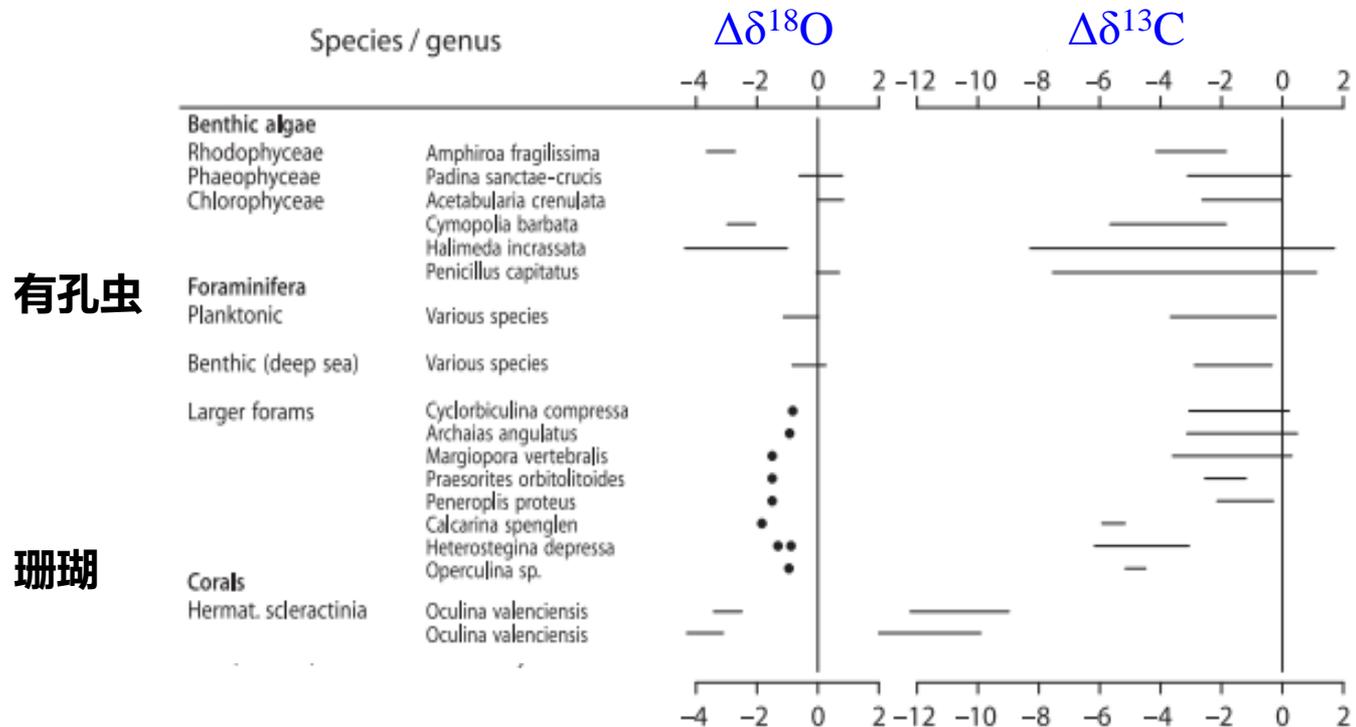


SST
SSS
pH
Alk
.....



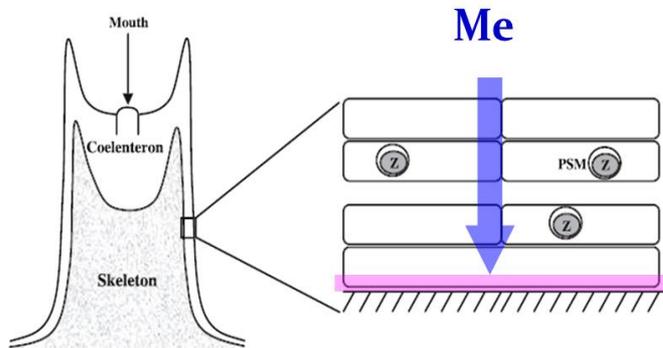
地球化学记录的挑战: 生命效应 (Vital effect)

生物碳酸盐中许多地球化学体系无法达到如无机沉淀碳酸盐的平衡状态



Wefer and Berger, *Mar. Geol.*, 1991

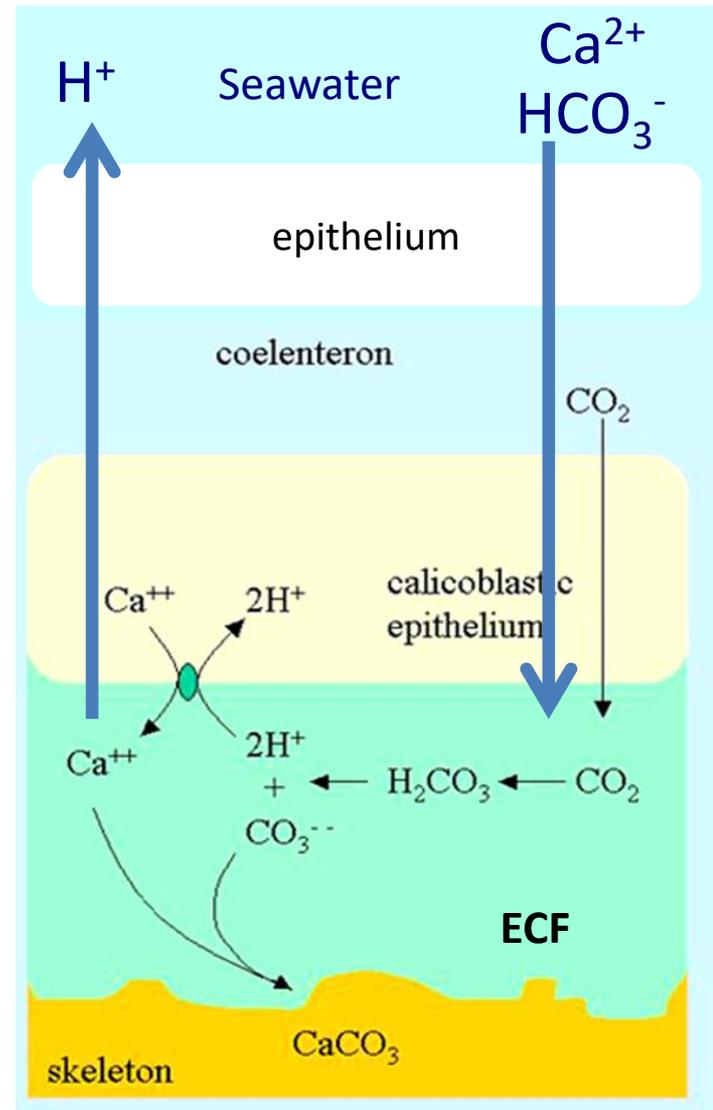
生物钙化过程



Extracytoplasmic Calcifying Fluid

- 跨细胞膜运输
- 共生藻和珊瑚虫新陈代谢
- 碳酸钙沉淀

Gattuso et al., *Amer. Zool.*,
1999



非传统稳定同位素能发挥什么作用？

- 厘清哪一个生物过程导致地球化学组成的不平衡，可以更准确了解相关体系的物理含义
 - 构建生物活动变化的地球化学替代指标，了解气候环境变化背景下生物的演变过程
-

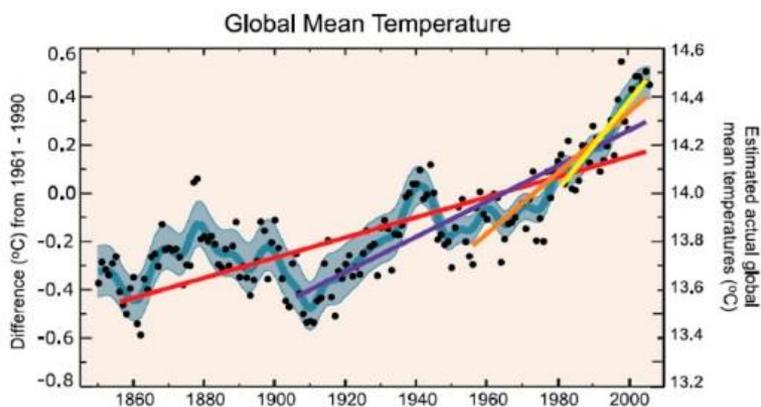
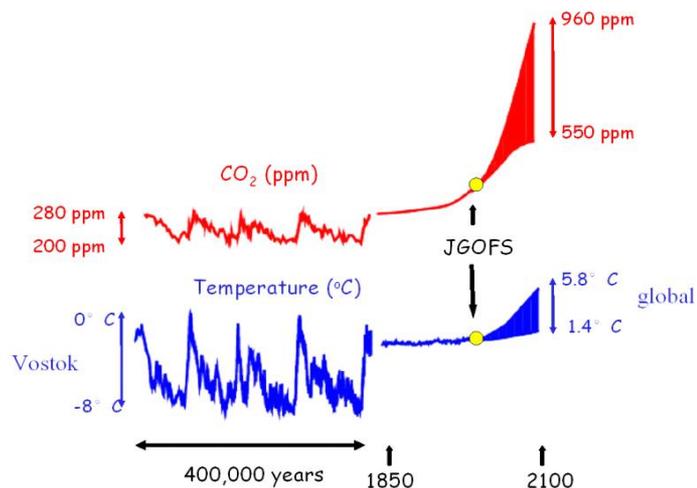
气候环境演变研究两个层次

- 重建气候环境记录，预测未来气候变化趋势
- 探索生物对气候环境变化的响应，评估生态演变趋势

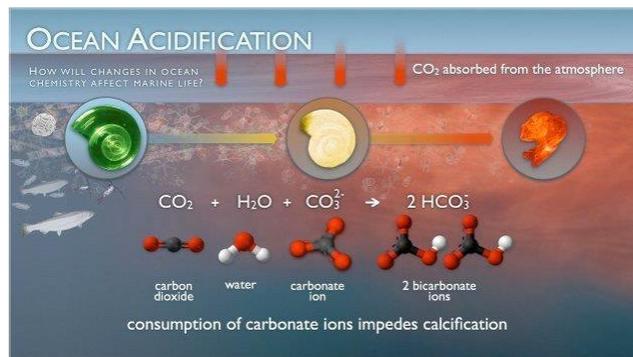
报告提纲

- **硼同位素与海洋酸化过程**
- **生源要素同位素与珊瑚适应性调控**

现今面临最大的全球变化问题

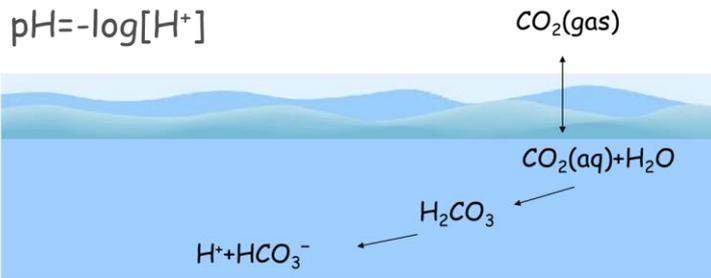
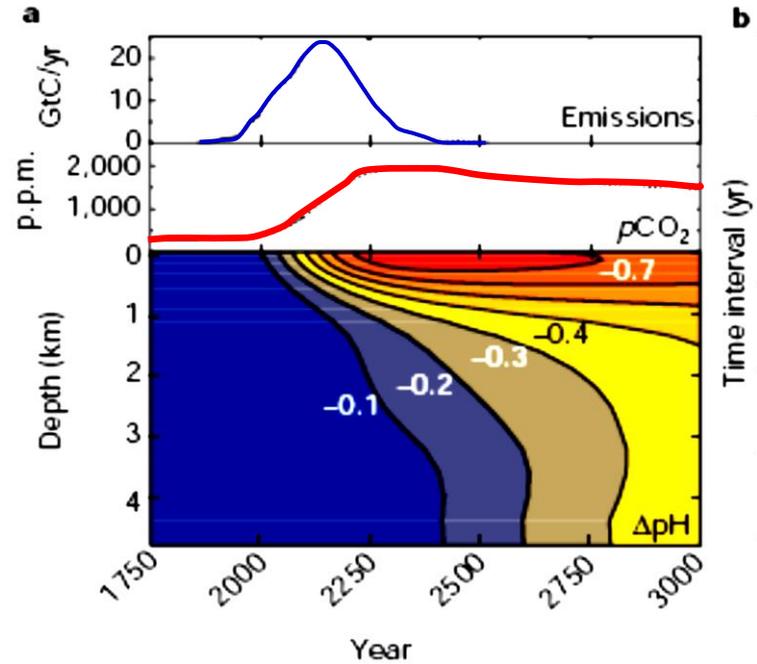
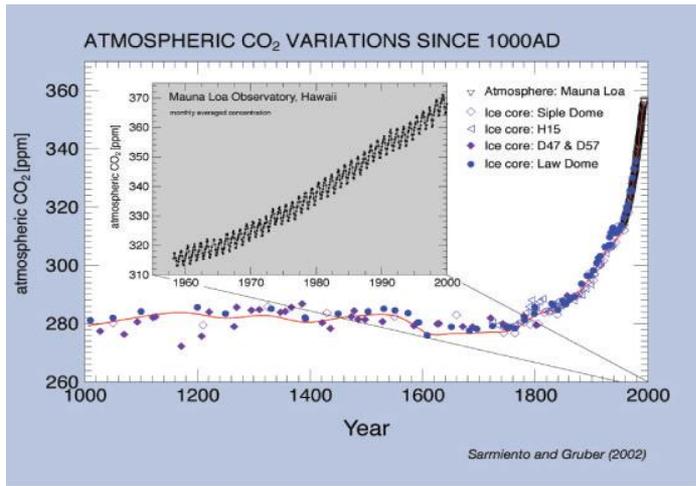


全球变暖



海洋酸化

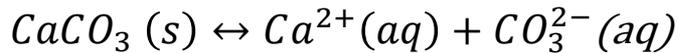
海洋酸化伴随大气CO₂攀升而来



(Caldeira and Wickett, Nature, 2003)

- 过去200年，下降了0.1，[H⁺]升高了30%
- 未来200年再下降0.2~0.3，[H⁺]再升高一倍

海洋酸化减缓钙化加速溶解

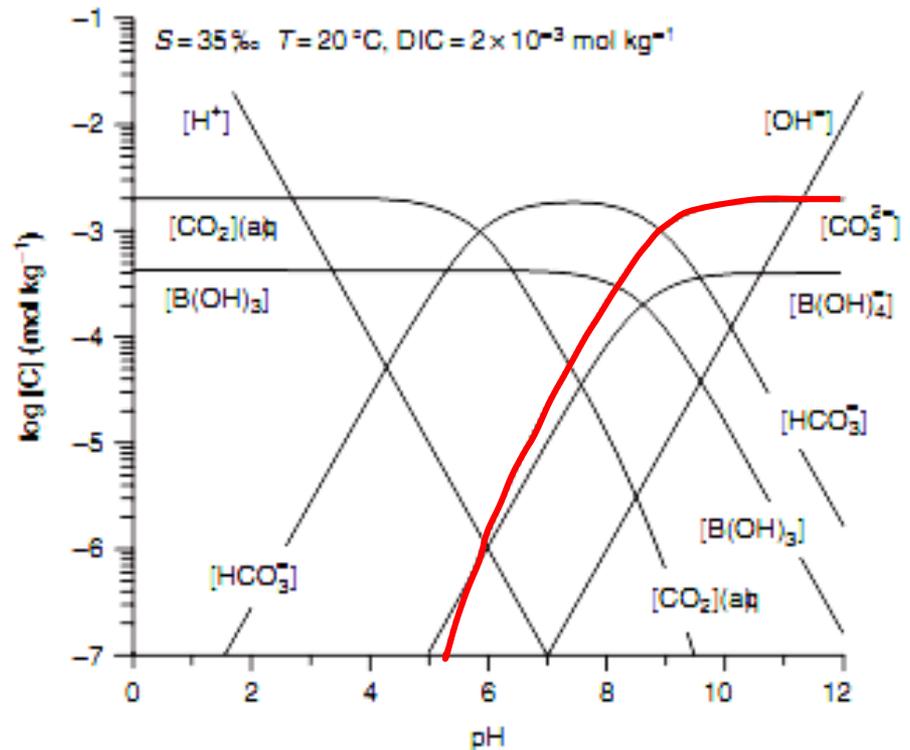


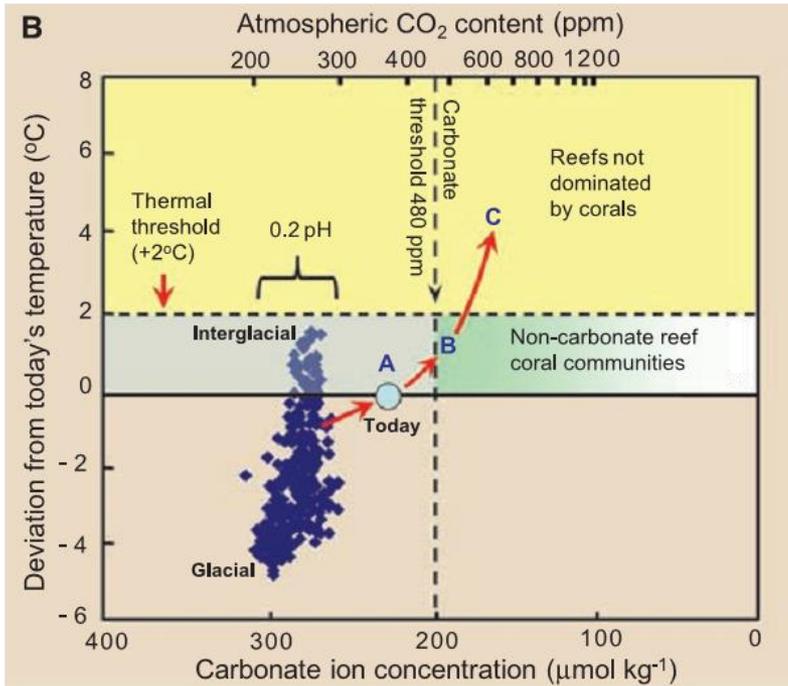
$$K_{sp}' = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{sat}} \cdot [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{sat}}$$

$$\Omega = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{K_{sp}'} \approx \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{sat}}}$$

碳酸钙饱和度

- pH下降，碳酸钙饱和度下降，溶解加速





对海洋钙质生物的生 存带来直接威胁

全球变暖和海洋酸化是
恶魔双胞胎 (evil twins)

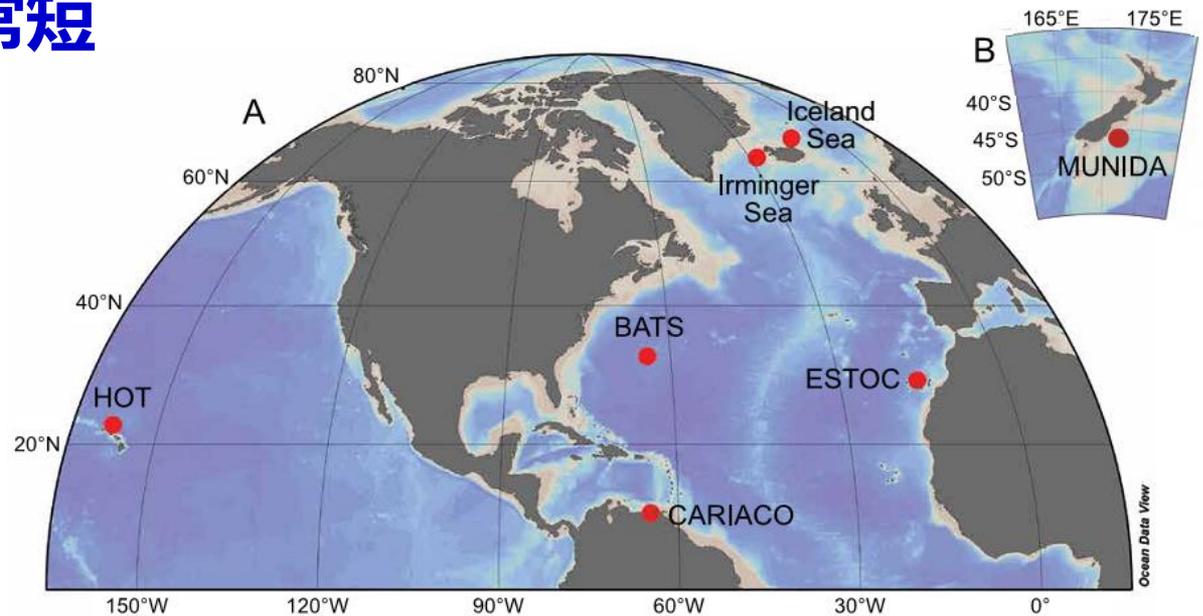
(O. Hoegh-
Guldberg, et al.,
Science, 2007)



实际上并没有多少实测的海水pH记录

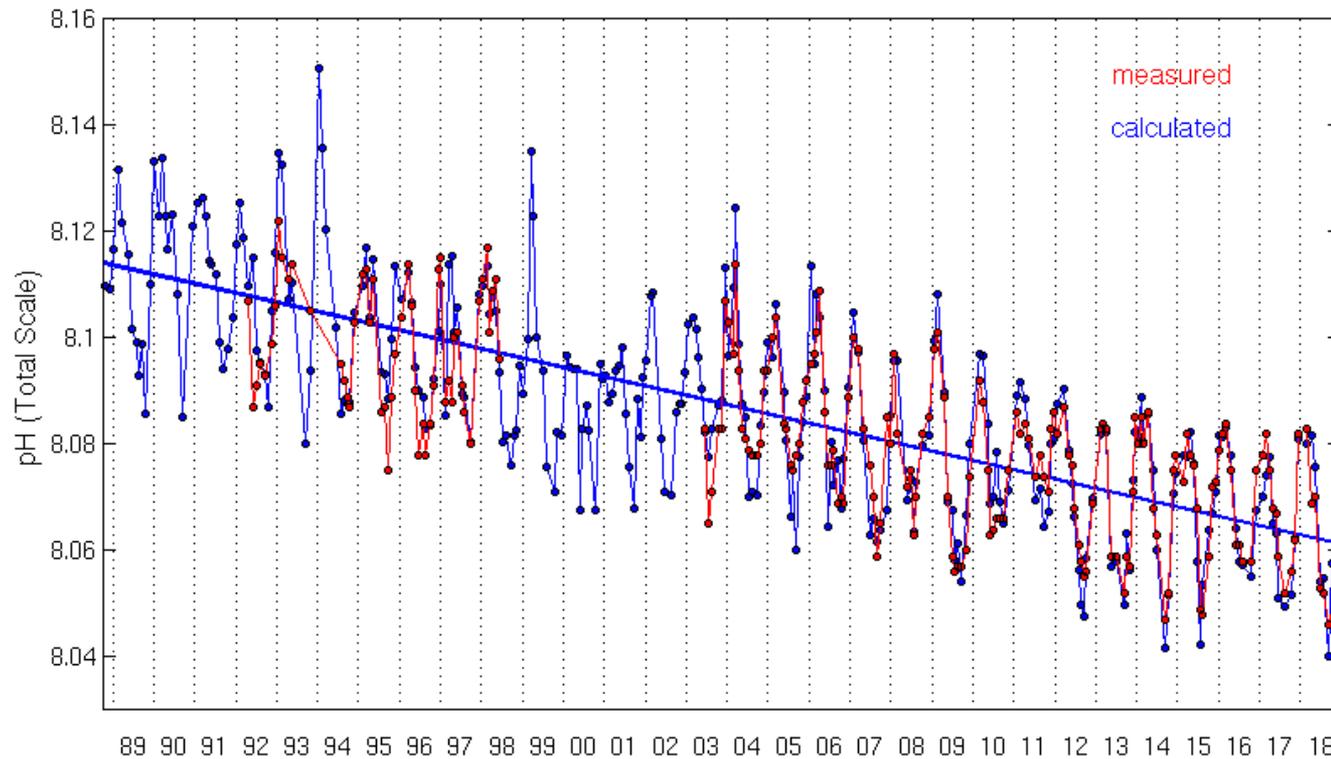
- pH是非常规监测指标
- 只存在有限的观测记录
- 时间跨度非常短

**Direct pH
measurement
at HOT and
CARIACO only**



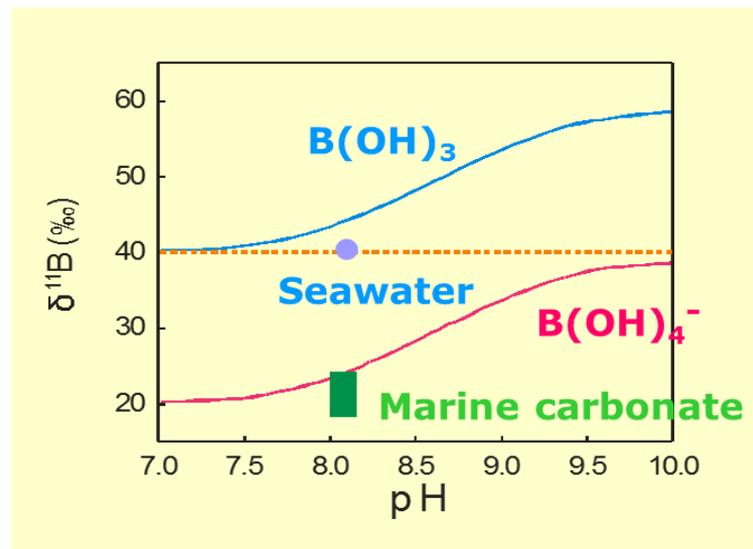
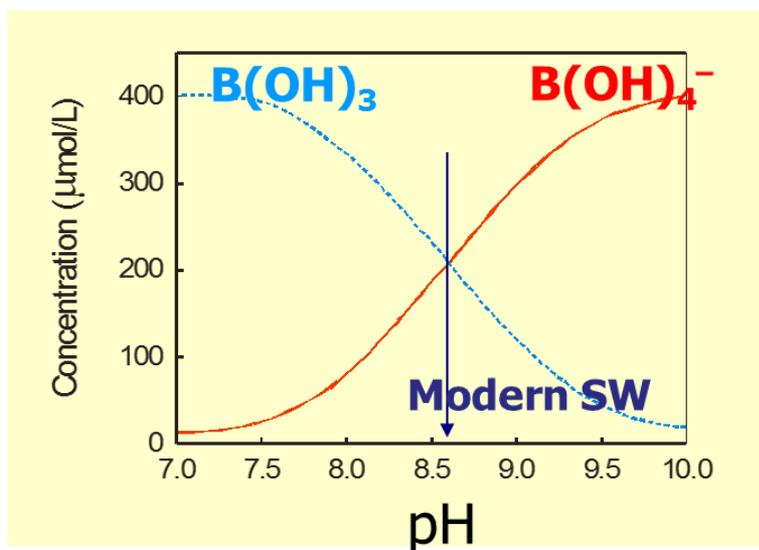
(Bates et al., Oceanography, 2014)

最长的实测pH记录



<https://hahana.soest.hawaii.edu/hot/trends/trends.html>

硼同位素是延伸海水pH记录的理想手段



前提假设：只有 $B(OH)_4^-$ 结合到碳酸盐中

$$pH = pK_B - \log \left(\frac{\delta^{11}B_{sw} - \delta^{11}B_{borate}}{^{11-10}K_B \delta^{11}B_{borate} - \delta^{11}B_{sw} + 1000 \times (^{11-10}K_B - 1)} \right)$$

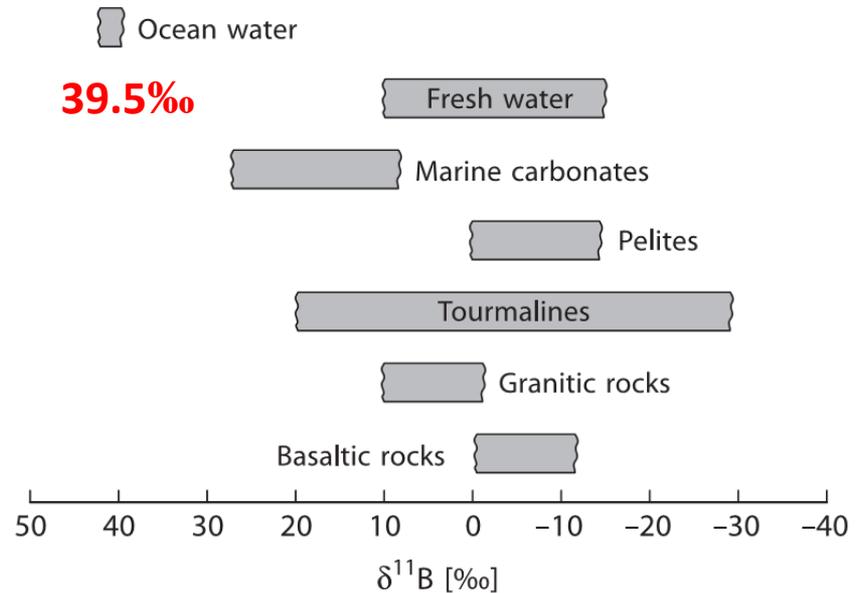
硼同位素

有两个稳定同位素

^{11}B ~80% ^{10}B ~20%

$$\delta^{11}\text{B} = \left(\frac{^{11}\text{B}/^{10}\text{B}_{\text{sample}}}{^{11}\text{B}/^{10}\text{B}_{\text{SRM951}}} - 1 \right) \times 1000$$

- 不同储库差别明显
- 海水具有均一的高值



*Hoef, Stable Iso. Geochem.,
6th ed. 2009*

$\delta^{11}\text{B}$ 重建海水pH的挑战

$$pH = pK_B - \log \left(\frac{\delta^{11}B_{sw} - \delta^{11}B_{borate}}{^{11-10}K_B \delta^{11}B_{borate} - \delta^{11}B_{sw} + 1000 \times (^{11-10}K_B - 1)} \right)$$

- 分馏系数 $^{11-10}K_B$

25°C时, 1.0272 , 实验测定 (Klochko et al., EPSL, 2006)

- 三配位硼的掺入

文石晶体中B(III)的掺入可以忽略, $\delta^{11}B_{coral} = \delta^{11}B_{borate}$

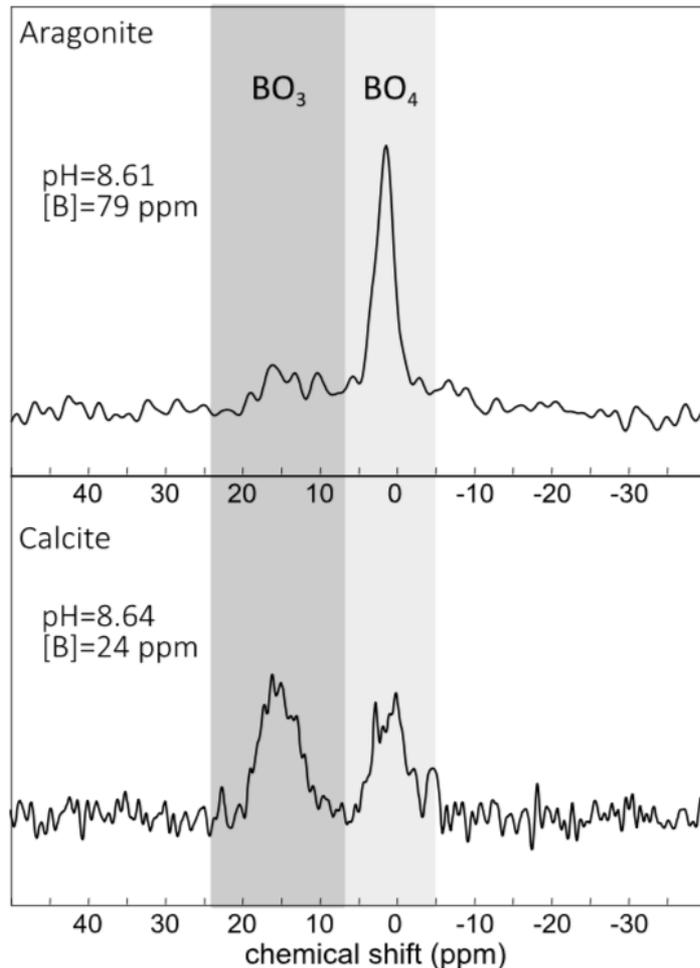
^{11}B MAS NMR晶体观测 (Noireaux et al., EPSL, 2015)

第一性原理计算 (Balan et al., GCA, 2016)

- 生命效应的影响

正在探索中.....

重要前提： 四配位B进入碳酸钙矿物晶格



¹¹B MAS NMR spectra

➤ 文石

四配位B为主，进入晶格替代CO₃²⁻

Ideal for reconstruction! ✓

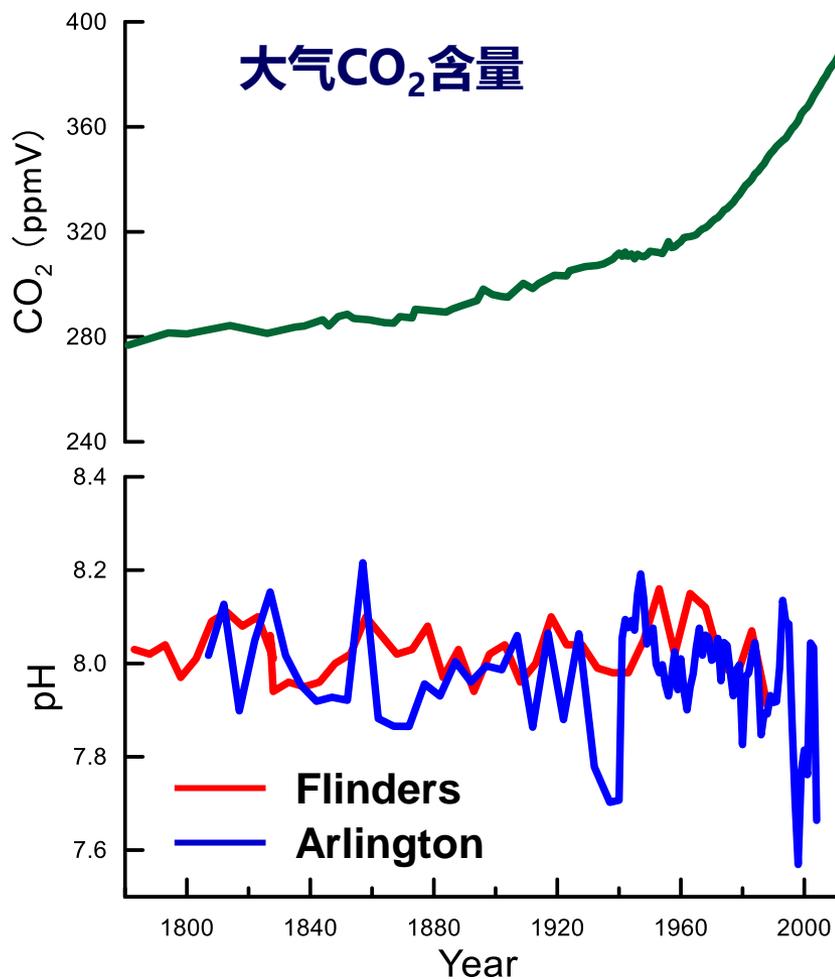
➤ 方解石

两种配位结构的B均有

Problematic!!!

Noireau et al., EPSL, 2015
Balan et al., GCA, 2016

海水pH并非线性响应大气CO₂含量变化



(Pelejero et al., Science, 2005)

(Wei et al., GCA, 2009)

- 非线性响应
- 年代际波动
- 区域性差异显著

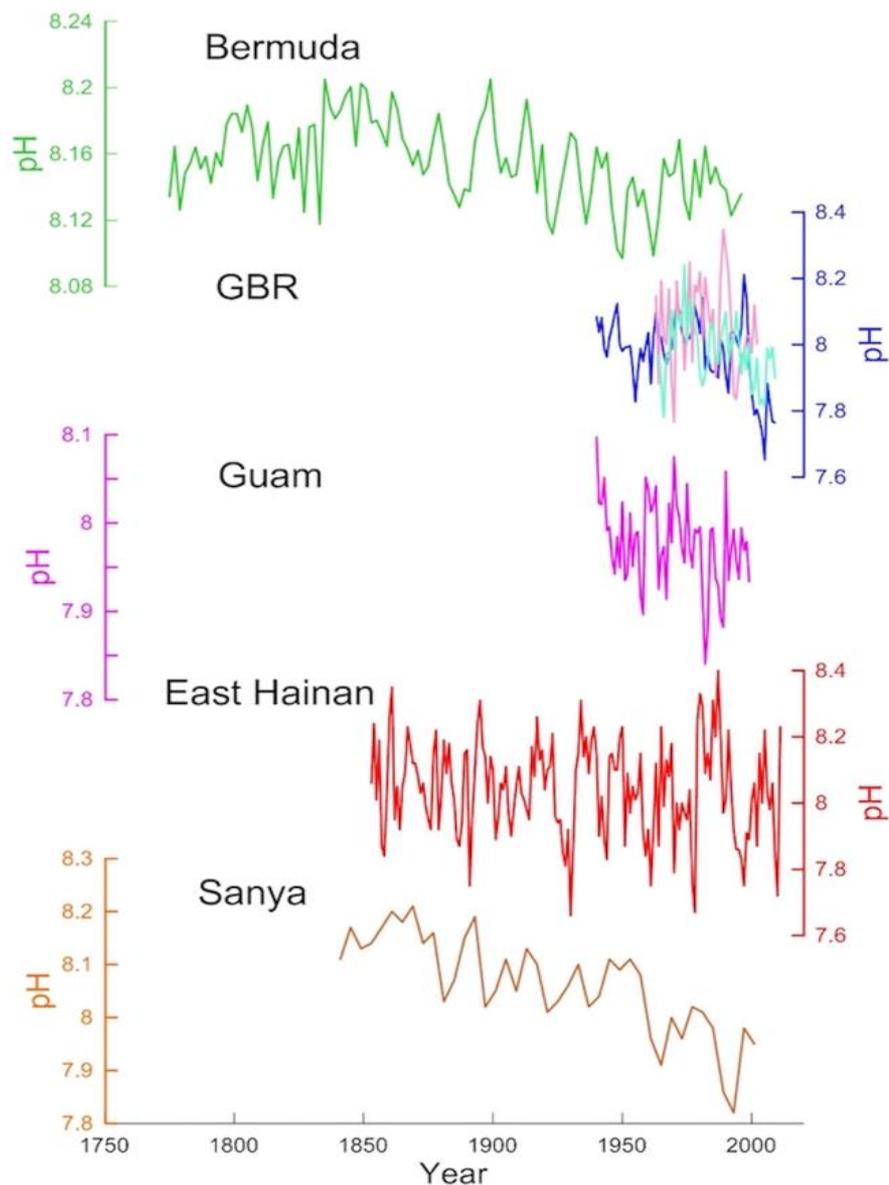
(Goodkin et al., GRL, 2015)

*(D'Oliva et al.,
Biogeosciences, 2014)*

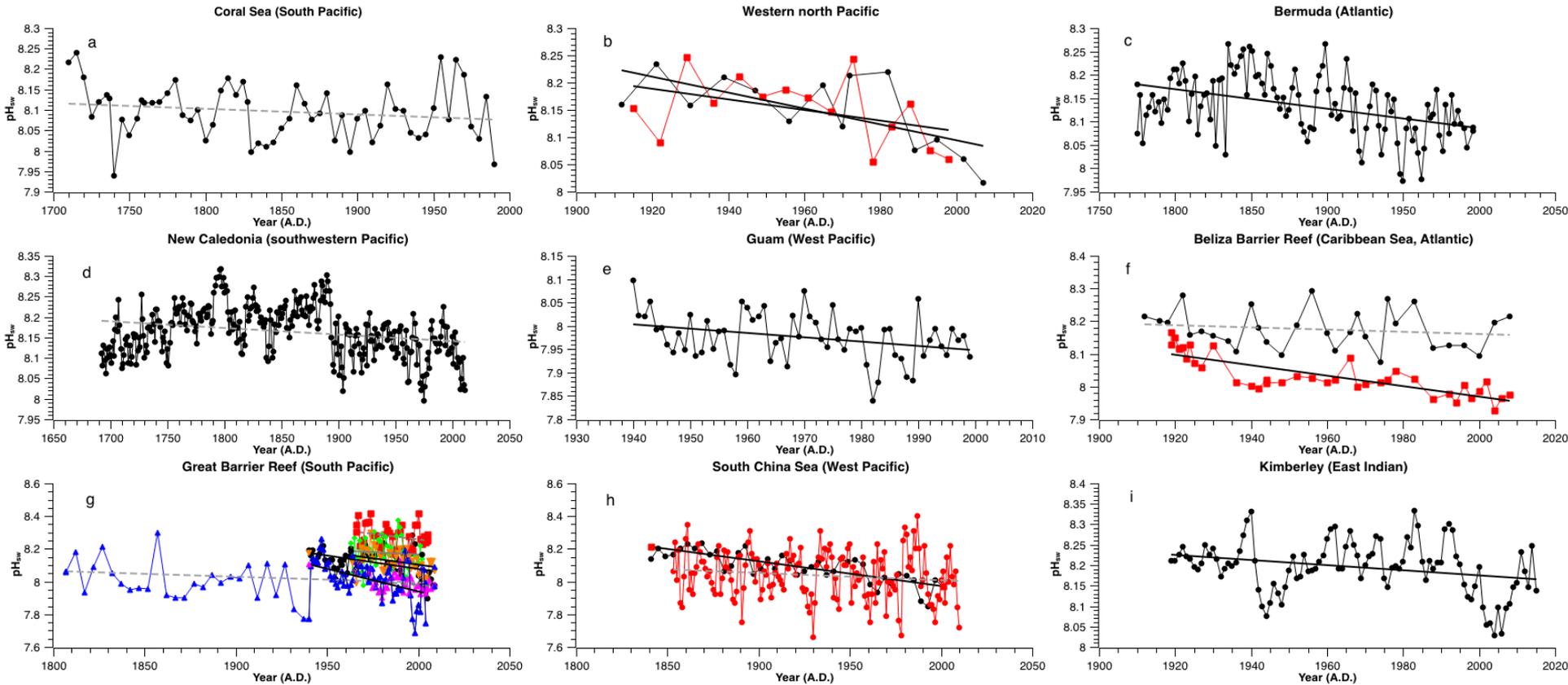
*(Shinjo et al., Marine
Geology, 2013)*

*(Wei et al., JGR-Oceans,
2015)*

*(Liu et al., Scientific
Reports, 2014)*

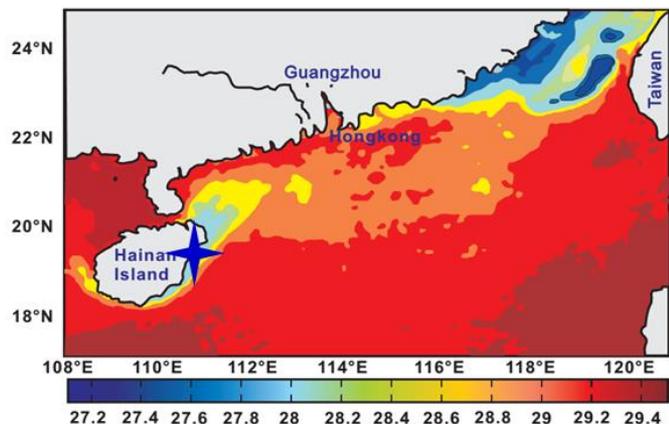


利用珊瑚重建近300年海水pH历史



(Pelejero et al., 2005; Kubota et al., 2017; Goodkin et al., 2015; Wu et al., 2018; Shinjo et al., 2013; Fowell et al., 2018; Wei et al., 2009; D'Olivo et al., 2015; Liu et al., 2014; Wei et al., 2015; Chen et al., 2019)

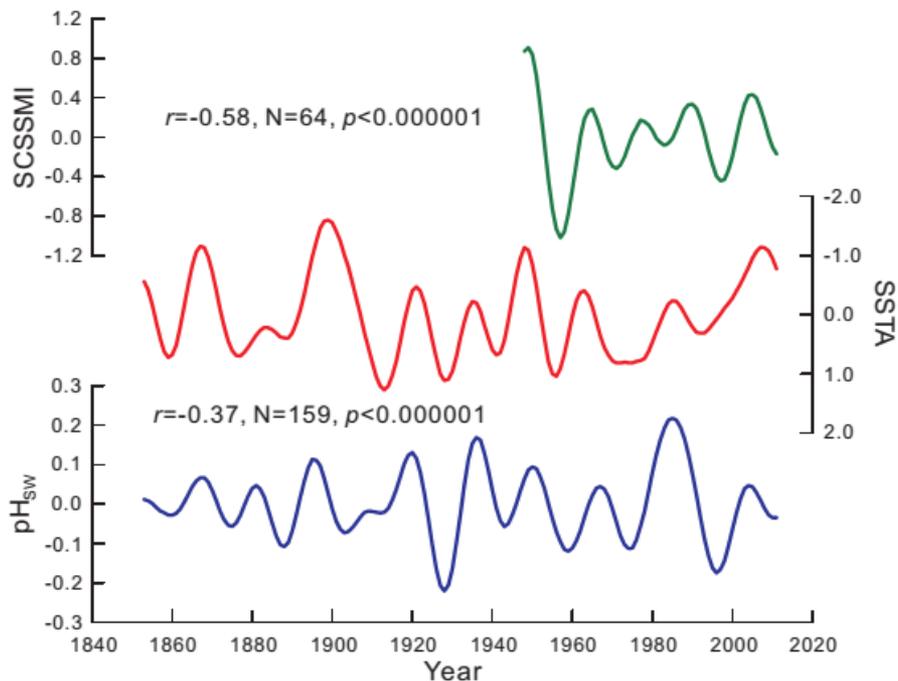
珊瑚 $\delta^{11}\text{B}$ 变化的内涵



夏季风强度 ↑
上升流 ↑
生产力 ↑
pH ↑

海南岛东部

信号低通滤波处理



(Wei et al., JRG-Oceans, 2015)

澳大利亚大堡礁中部



生物活动直接调控，
高生产力高 $\delta^{11}\text{B}$

PDO负位相，降雨↑

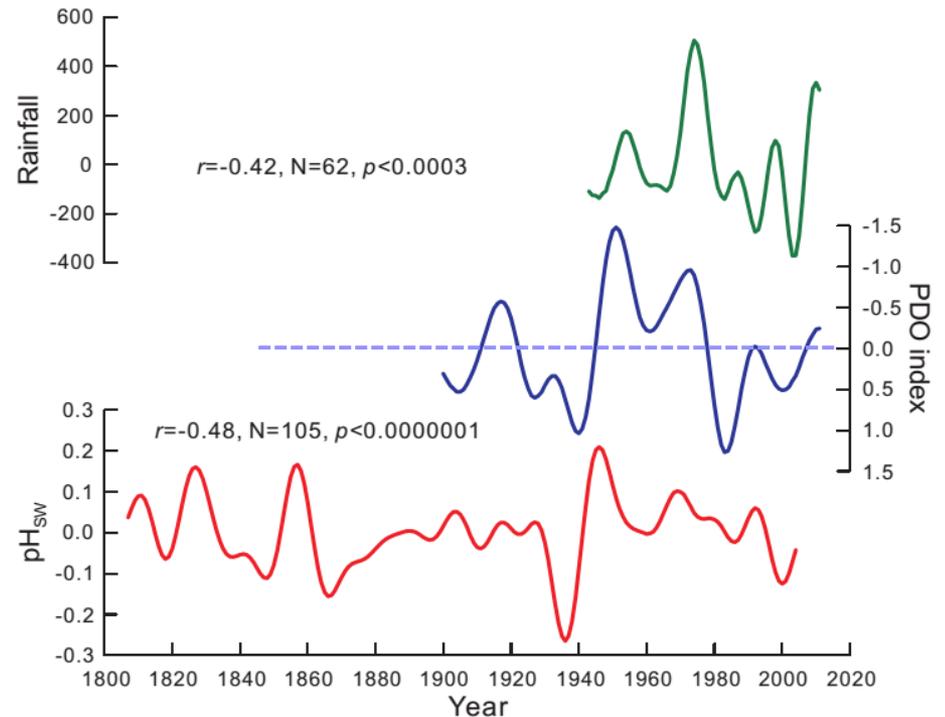
营养输入↑

生产力↑

pH↑

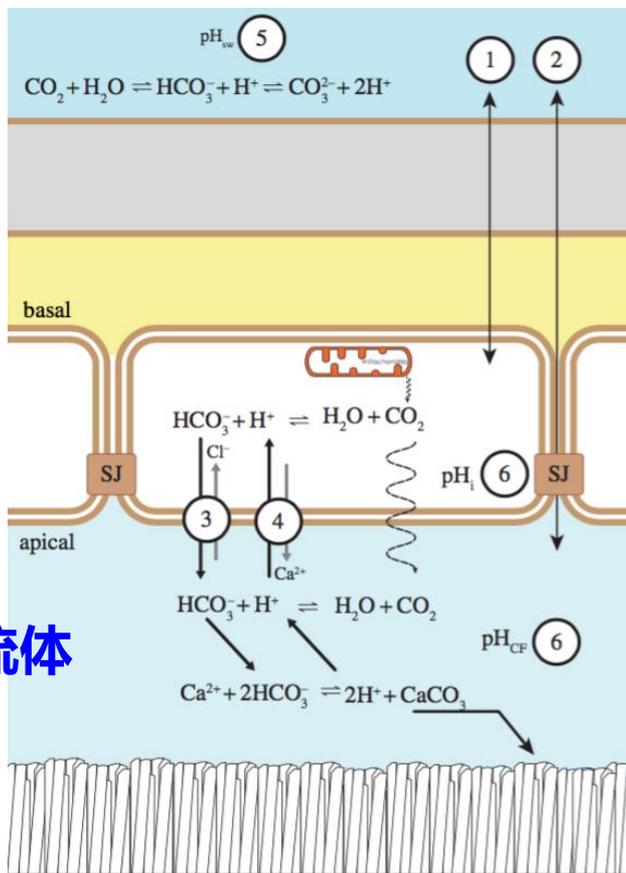
(Wei et al., GCA, 2009)

(Wei et al., JRG-Oceans, 2015)



珊瑚 $\delta^{11}\text{B}$ 直接记录钙化流体pH

海水

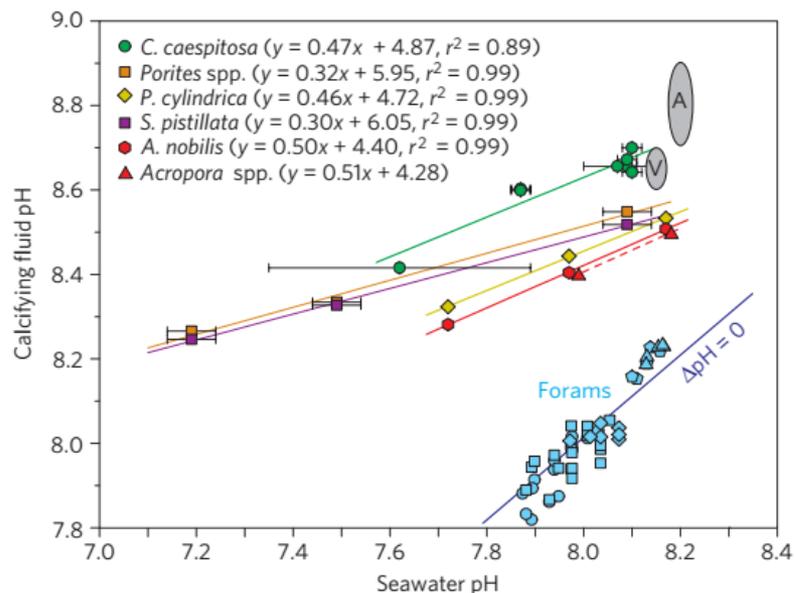


钙化流体

钙化流体pH较海水高0.3~0.6

Up-regulation

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{CF}} - \text{pH}_{\text{SW}}$$

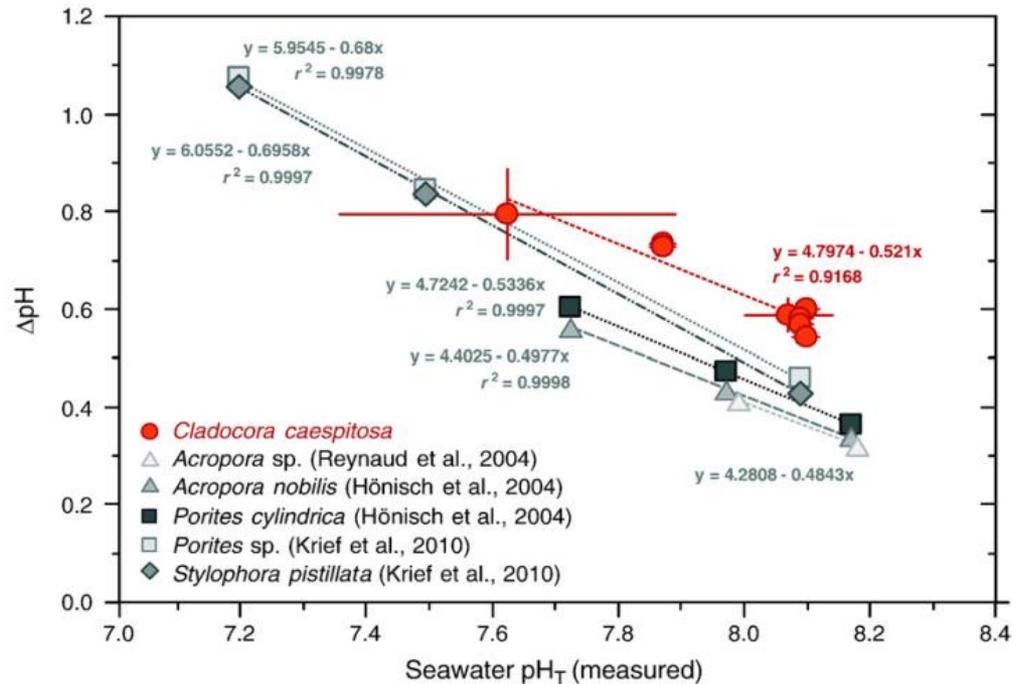


(McCulloch et al., Nature CC, 2012)

ΔpH 非恒定值

- 不同珊瑚种 ΔpH 差异明显
- ΔpH 是否随气候环境参数而变化?

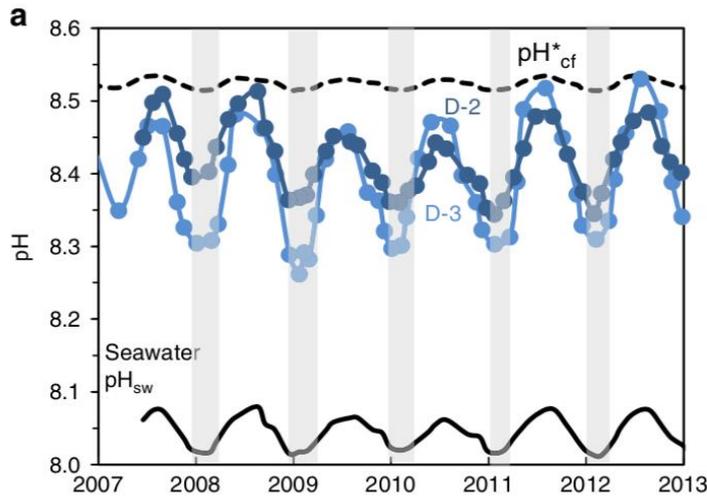
准确计算海水pH的前提条件



(Trotter et al., EPSL, 2011)

珊瑚 $\delta^{11}\text{B}$ & B/Ca

Biological control

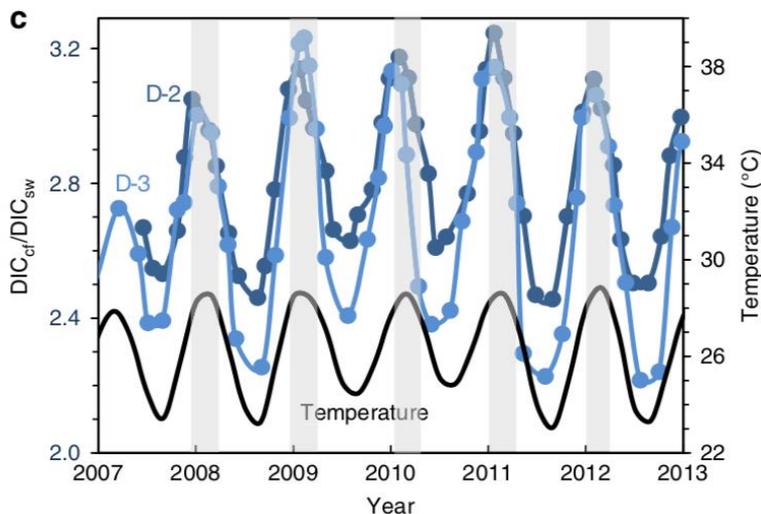


➤ 钙化流体碳酸盐系统组成

高pH (0.3~0.6 above pH_{sw})

高DIC ($\times 2 \sim 3$ DIC_{sw})

高 Ω (14~18) $G = k(\Omega - 1)^n$



➤ 珊瑚钙化的重要机制

➤ pH up-regulation: Ca^{2+} ATPase

➤ Metabolic CO_2 supply

(McCulloch et al., 2017, Nature Commu.)

Δ pH调控与环境参数的关系

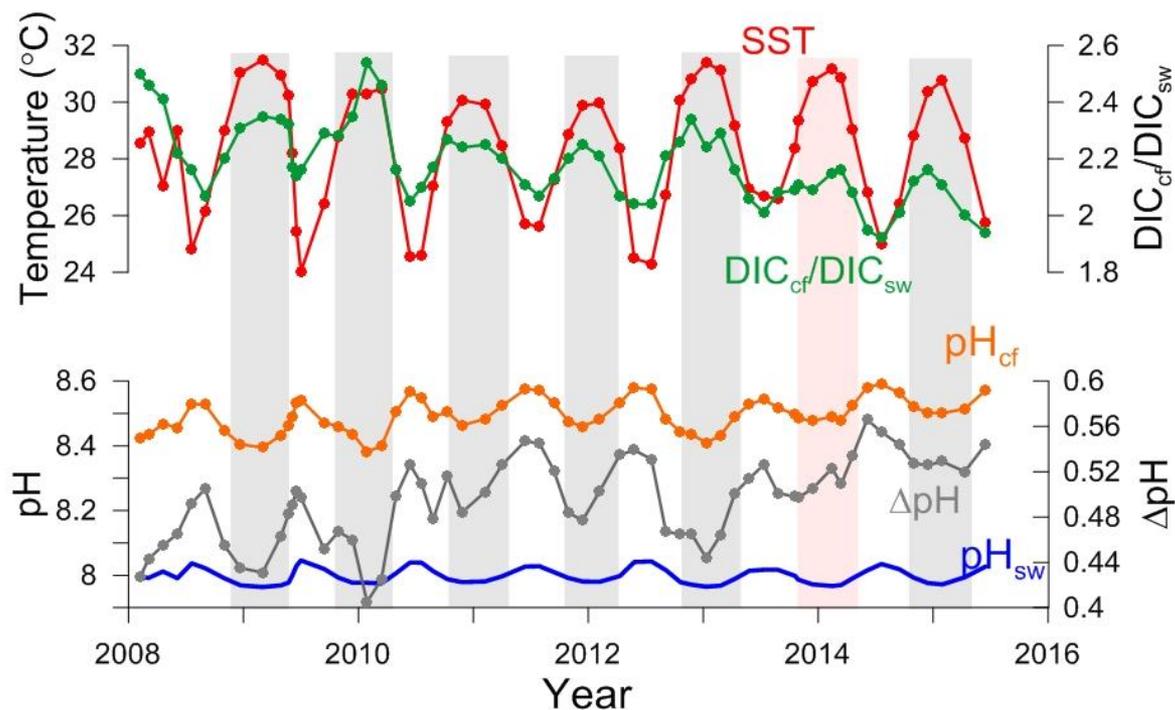
月分辨率

B/Ca~DIC

$\delta^{11}\text{B}$ ~pH

- Δ pH保持0.3~0.6
- 随温度变化明显

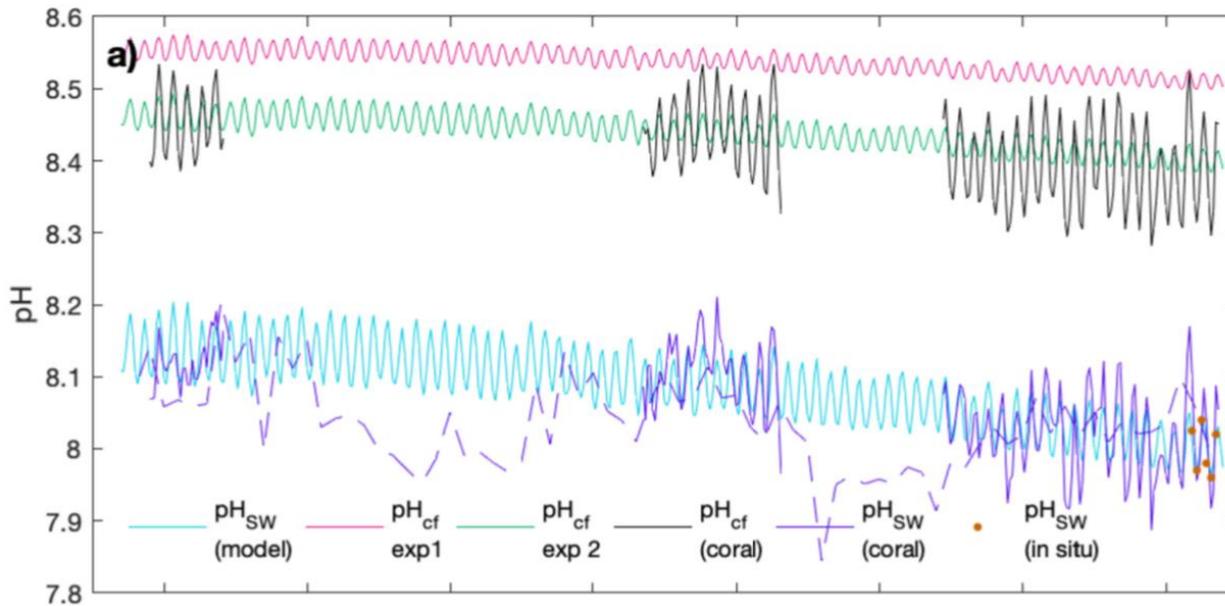
澳大利亚西北部Kimberley湾



(Chen et al., Palaeo-3, 2019)

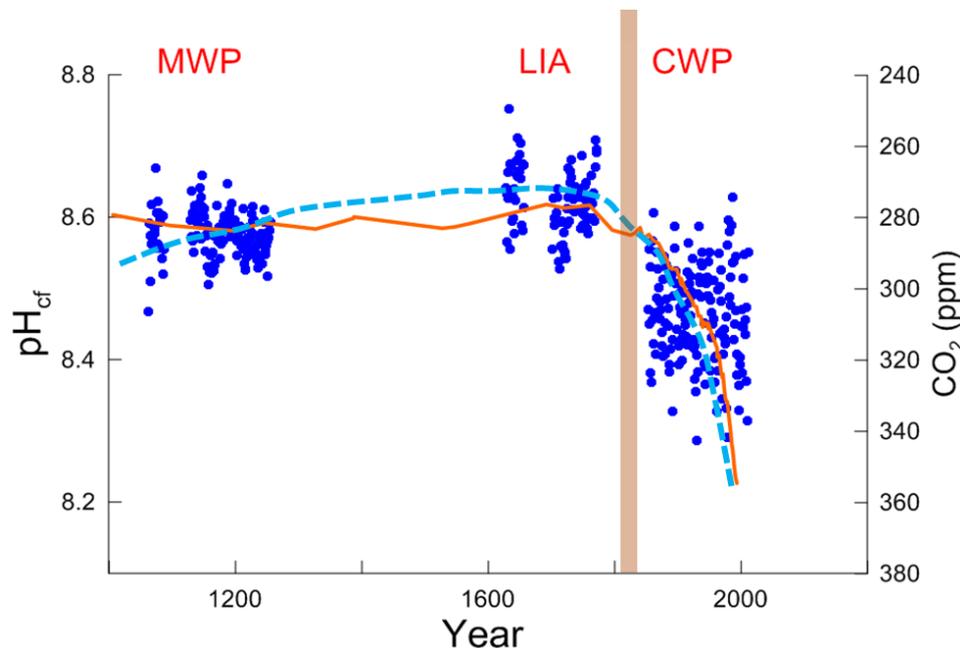
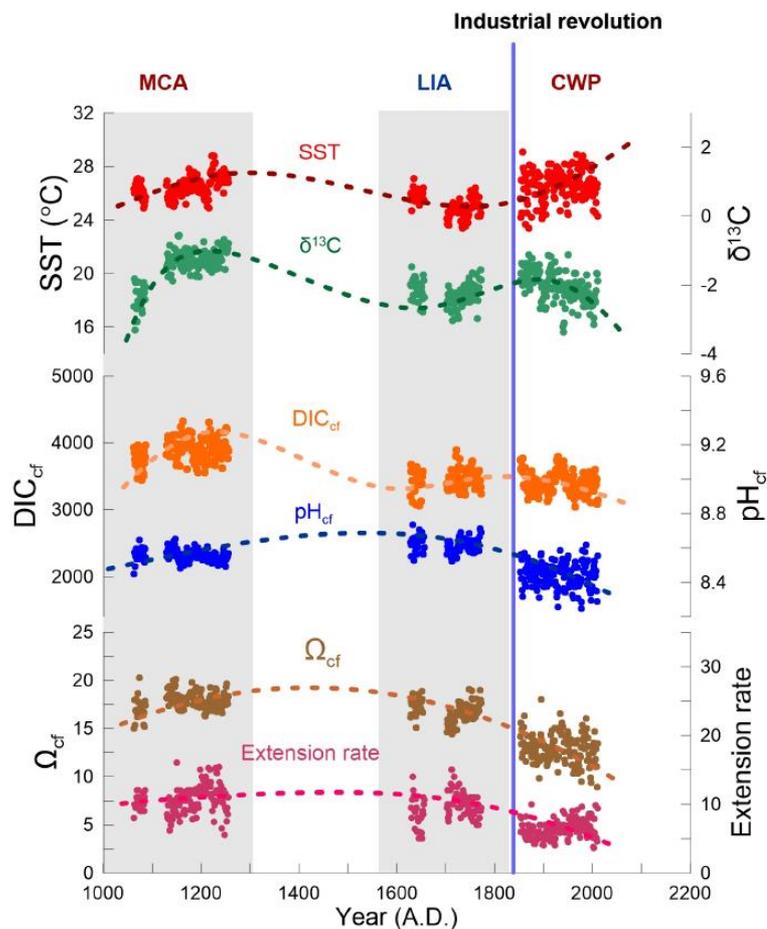
珊瑚 $\delta^{11}\text{B}$ 的真实物理含义

- 直接记录钙化流体的pH
- 受影响珊瑚调控内部pH能力的气候环境要素影响
- 长期趋势上反映海水pH的总体变化



$$\text{pH}_{\text{sw}} = \frac{\text{pH}_{\text{cf}} + 0.03 \cdot \text{SST} - 5.47}{0.46}$$

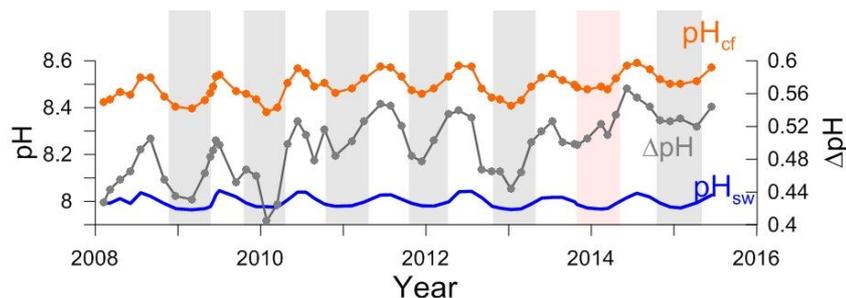
最近1000年南海北部海水pH演变



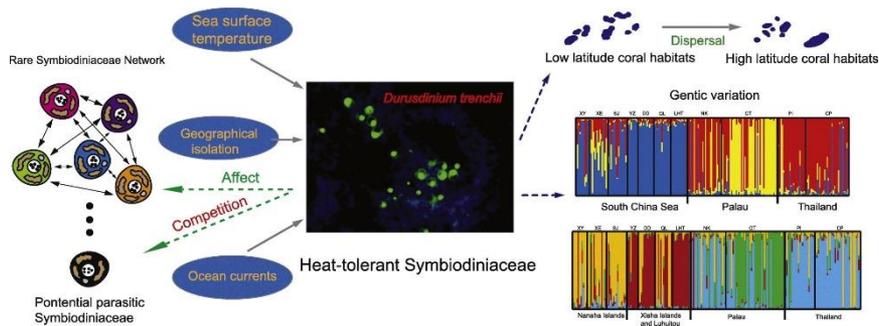
- 钙化流体 pH_{cf} 下降早于工业革命, 海洋酸化存在自然控制因素
- 升温提高钙化流体DIC, 部分抵消海洋酸化的影响
- 钙化流体碳酸钙饱和度和钙化速率持续下降, 显示海洋酸化的影响

珊瑚对气候变化的适应性

- 上调钙化流体的pH, 应对海洋酸化



- 用更耐热的Clade D虫黄藻替代常见的Clade C型虫黄藻



- 珊瑚群落向高纬度拓展

福建东山岛 23.70 °N



如何识别珊瑚的适应性调控过程？

Element	Notation	Ratio
Magnesium	$\delta^{26}\text{Mg}$	$^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$
Silicon	$\delta^{30}\text{Si}$	$^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$
Calcium	$\delta^{44/40}\text{Ca}$	$^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$
Chromium	$\delta^{53}\text{Cr}$	$^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$
Iron	$\delta^{56}\text{Fe}$	$^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$
Copper	$\delta^{65}\text{Cu}$	$^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$
Zinc	$\delta^{66}\text{Zn}$	$^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$
Molybdenum	$\delta^{98/95}\text{Mo}$	$^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$
Cadmium	$\delta^{114/110}\text{Cd}$	$^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$
Barium	$\delta^{137/134}\text{Ba}$	$^{137}\text{Ba}/^{134}\text{Ba}$

生源要素同位素体系

□ Nutrient-like elements:

生物重要组成元素
参与生物活动

□ 有分馏，且能够被珊瑚记录

钙同位素

$$\delta^{44/40}\text{Ca} = \left(\frac{{}^{44}\text{Ca}/{}^{40}\text{Ca}_{\text{sample}}}{{}^{44}\text{Ca}/{}^{40}\text{Ca}_{\text{SRM915a}}} - 1 \right) \times 1000$$

${}^{40}\text{Ca}$: 96.94%

${}^{42}\text{Ca}$: 0.647%

${}^{43}\text{Ca}$: 0.135%

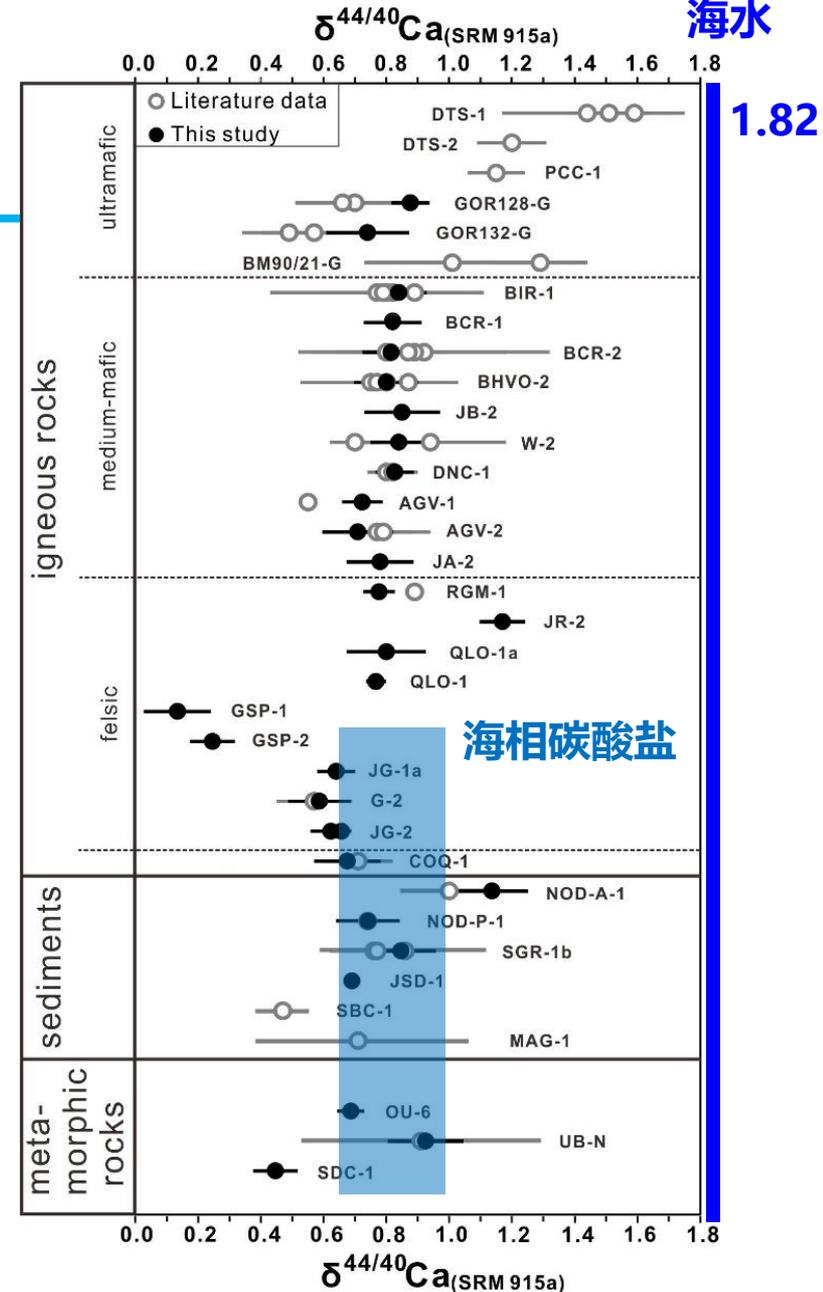
${}^{44}\text{Ca}$: 2.08%

${}^{46}\text{Ca}$: 0.004%

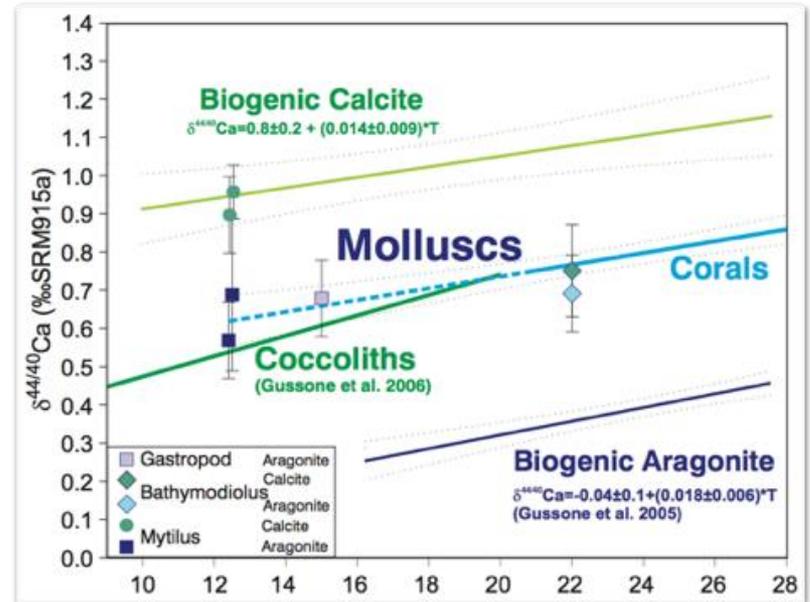
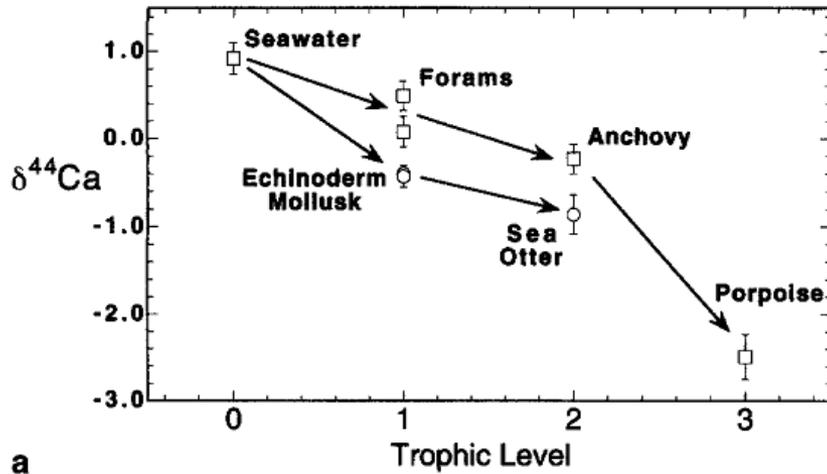
${}^{48}\text{Ca}$: 0.187%

- $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 变化范围小
- 较海水偏低

Zhu et al., GGR, 2016



生物碳酸盐 $\delta^{44/40}\text{Ca}$



- 随食物链传输变轻
- 分馏受温度影响，但很不敏感， $\sim 0.02\text{‰}/\text{°C}$

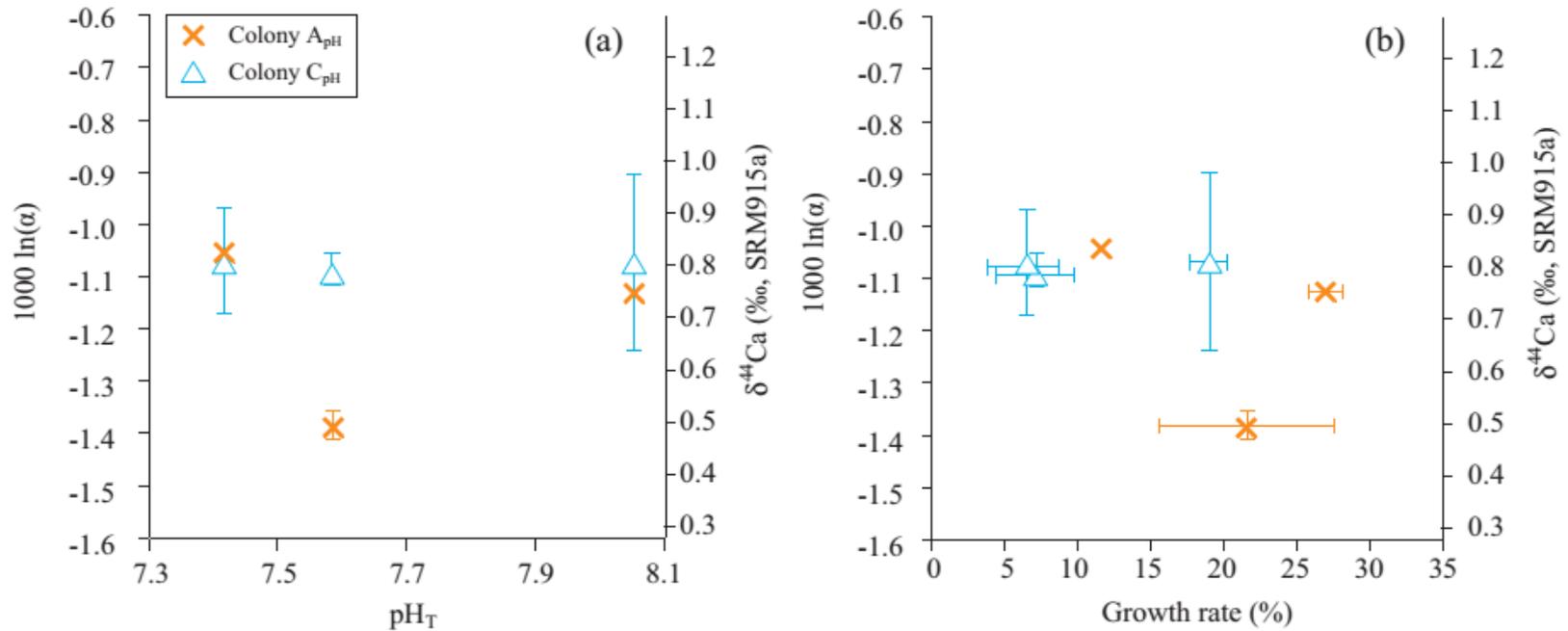
Skulan et al., GCA, 1997

Bohm et al., GCA, 2006

Pretet et al., CG, 2013

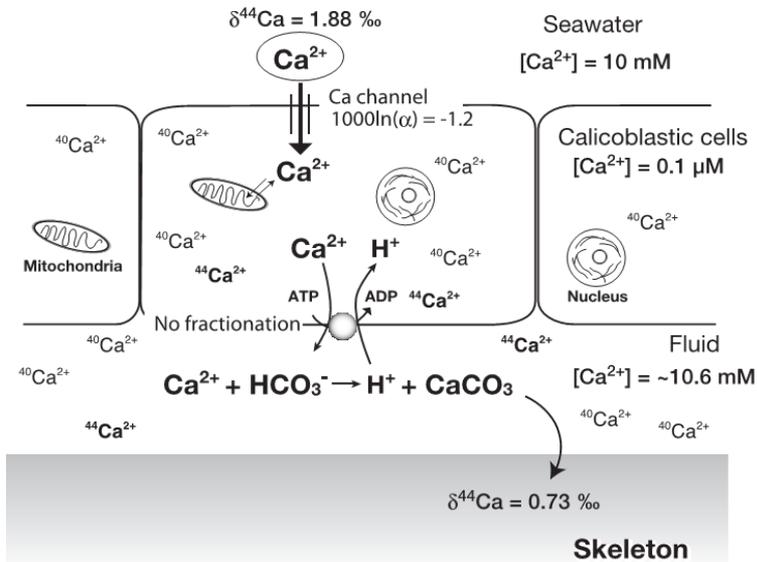
Inoue et al., GCA, 2015

$\Delta^{44/40}\text{Ca}$ 分馏受pH、生长速率影响不大

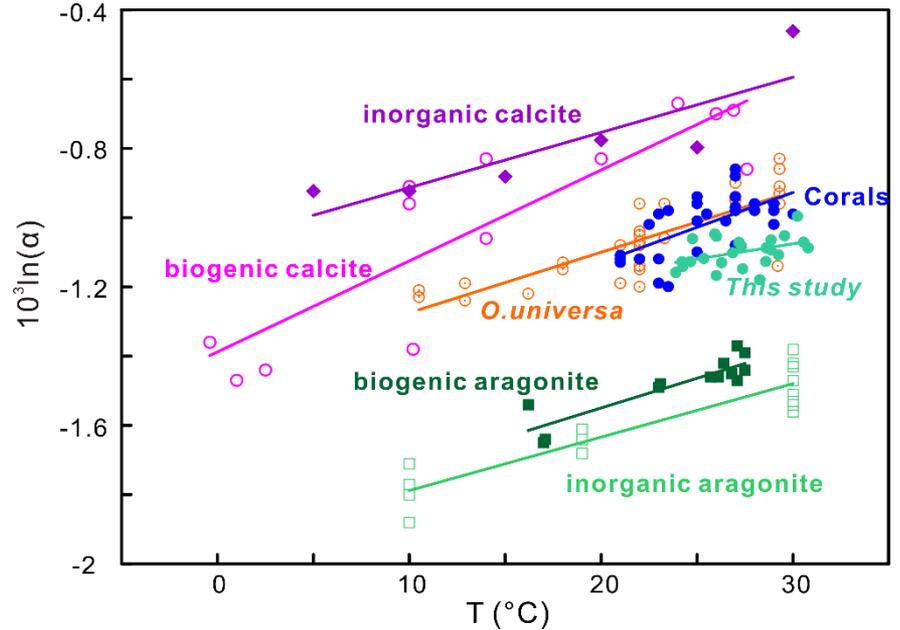


(Inoue et al., GCA, 2015)

珊瑚骨骼 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 分馏受生命效应影响



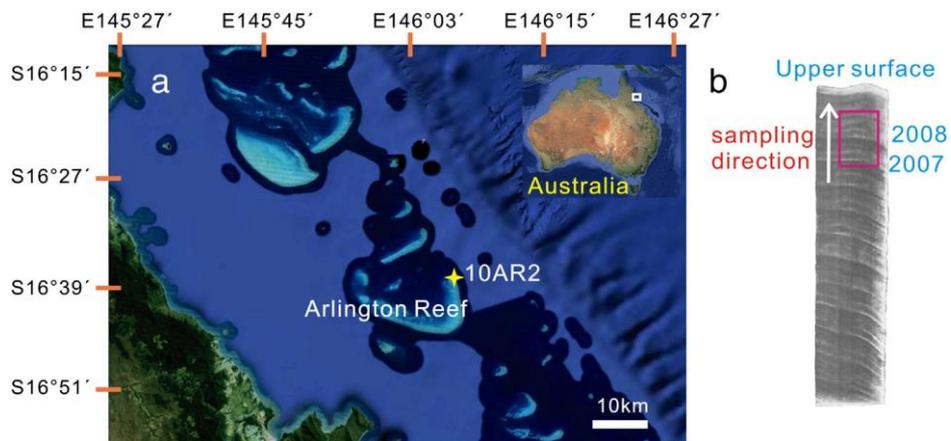
(Inoue et al., 2015, GCA)



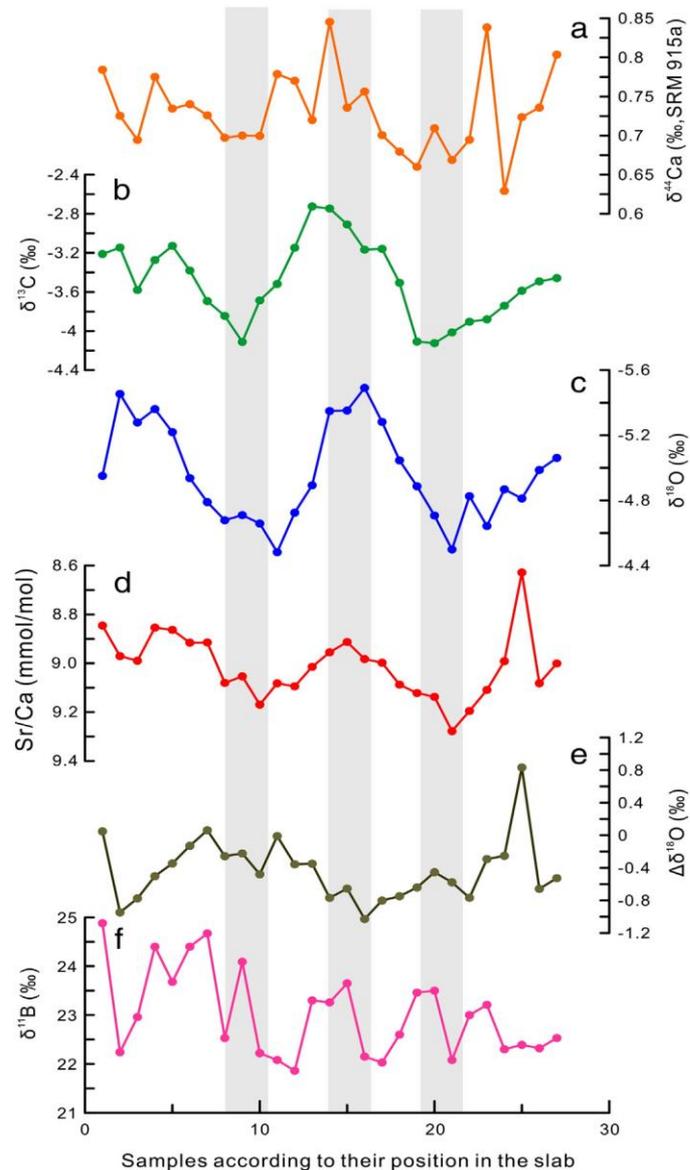
(Chen et al., 2016, CG)

- 骨骼钙化过程复杂，包含多个生物过程
- 不同种属珊瑚骨骼钙同位素分馏差异较大

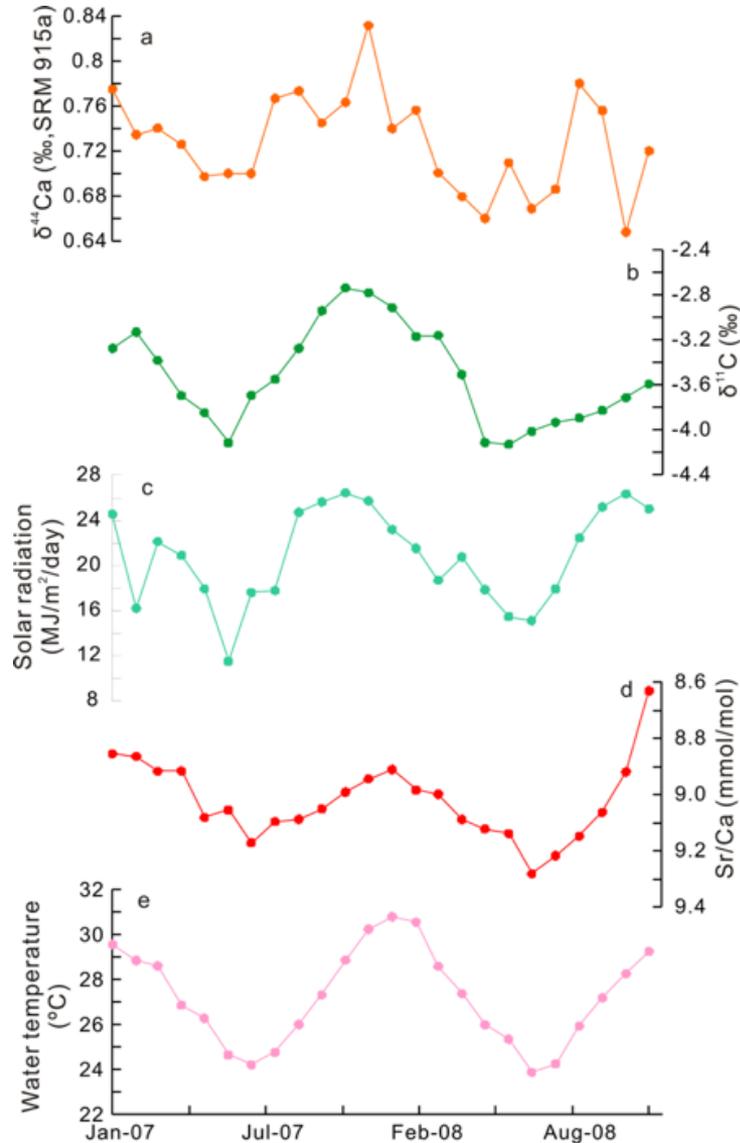
大堡礁珊瑚骨骼 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 记录



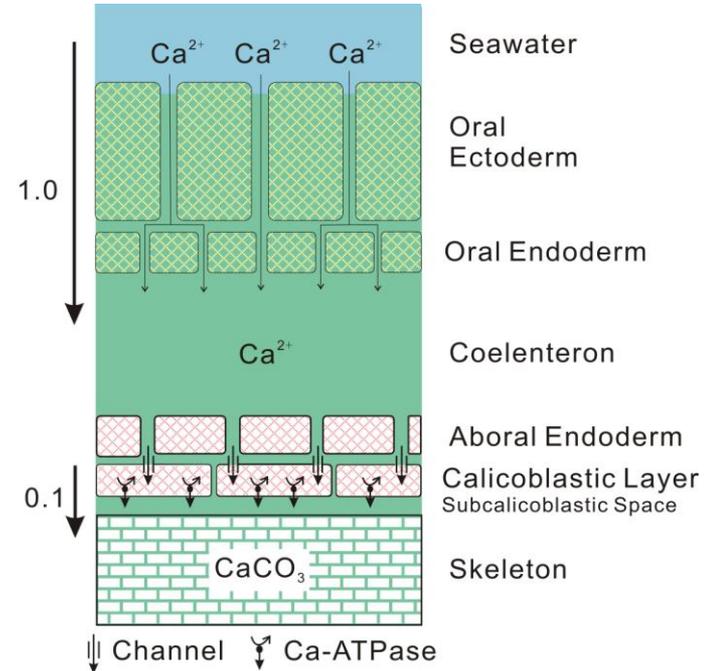
	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	Sr/Ca	$\delta^{11}\text{B}$
$\delta^{44/40}\text{Ca}$	0.46	-0.19	-0.27	0.19
$\delta^{13}\text{C}$		-0.65	-0.48	0.01
$\delta^{18}\text{O}$			0.47	-0.09
Sr/Ca				-0.37



插值后结果对比



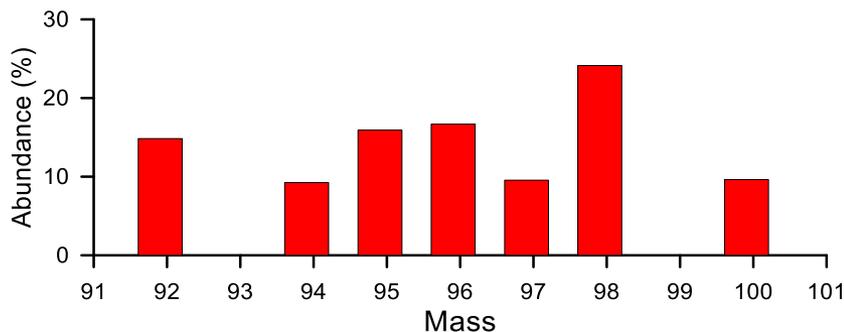
钙化模型



- $\delta^{40/44}\text{Ca}$ 与 $\delta^{13}\text{C}$ 、光照、温度正相关，体现生物调控
- Ca被虫黄藻摄取，优先利用轻同位素，光合作用增强， $\delta^{40/44}\text{Ca}$ 正偏

(Chen et al., 2016, Chem. Geol.)

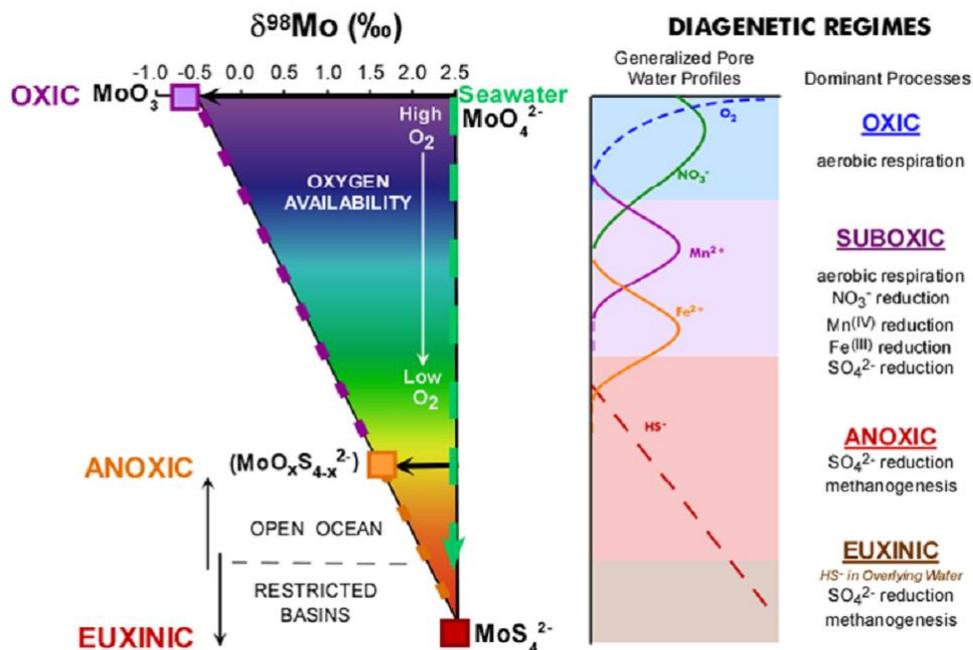
钼同位素



$$\delta^{98/95}Mo = \left[\frac{(^{98}Mo/^{95}Mo)_{sample}}{(^{98}Mo/^{95}Mo)_{NIST3143}} - 1 \right] \times 1000$$

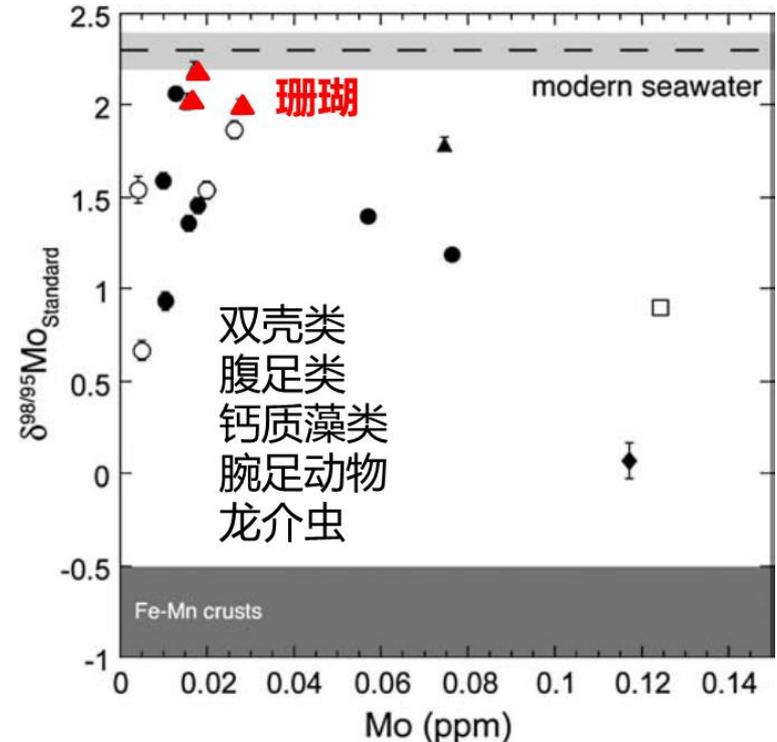
- $\delta^{98/95}Mo$ 变化范围大
- 对氧化还原条件极其敏感

(Poulson et al., G-3, 2009)



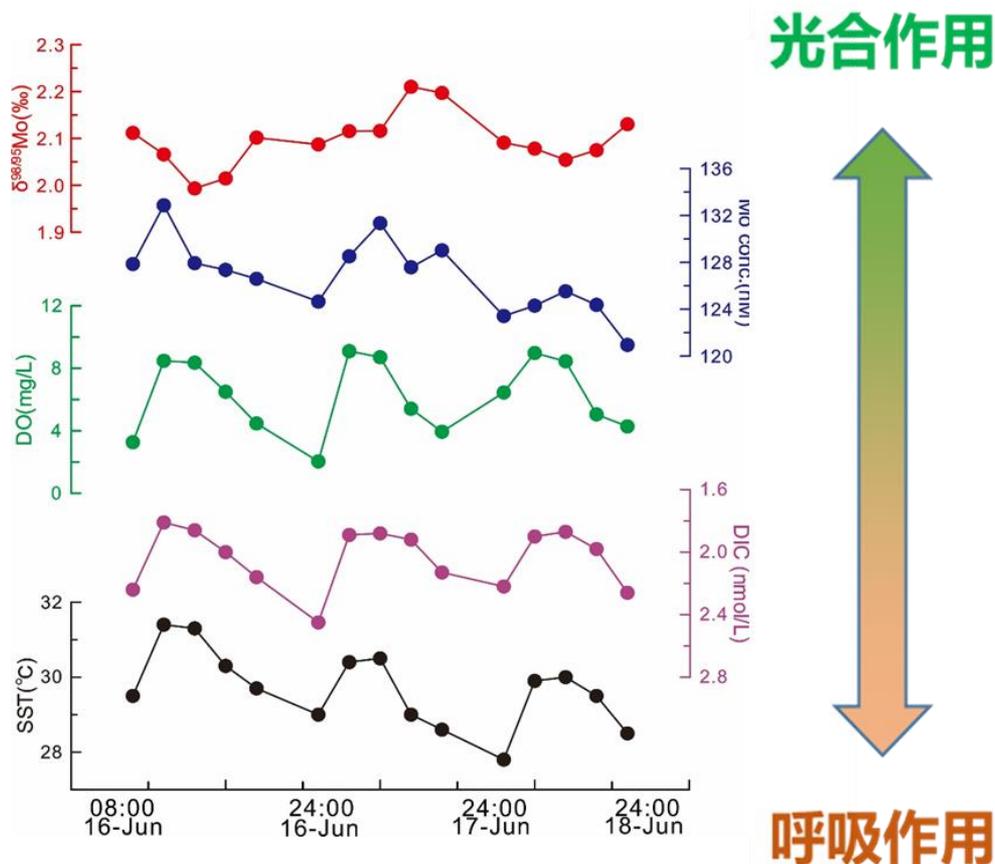
Mo具有极高生物活性

- 固氮/硝化/反硝化酶的重要组份
- 碳酸盐中含量极低
- 不同类型碳酸盐 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 差异明显
- 珊瑚 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 接近海水?
- 钙化过程受生物活动影响明显



(Voegelin et al., Chem. Geol., 2009)

珊瑚礁区海水 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 和其他指标的关系



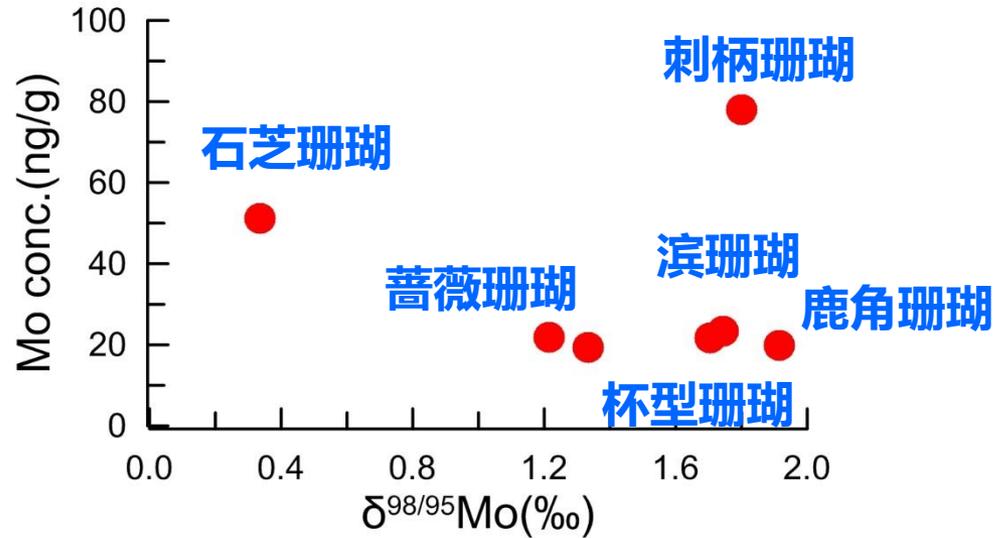
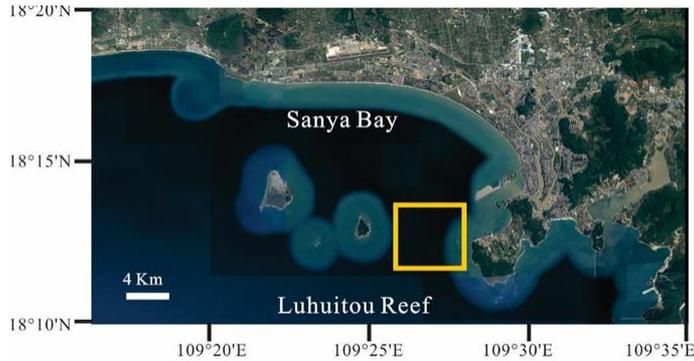
海南三亚鹿回头珊瑚礁

- 白天：光合作用占主导地位（DO高，DIC低），Mo含量高， $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 低
- 晚上：呼吸作用占主导地位（DO低，DIC高），Mo含量低， $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 高

藻类等对Mo的利用主要发生在呼吸作用过程中，
且优先利用轻质量数的Mo

(Wang et al., GCA, 2020)

珊瑚骨骼 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 的种间差异



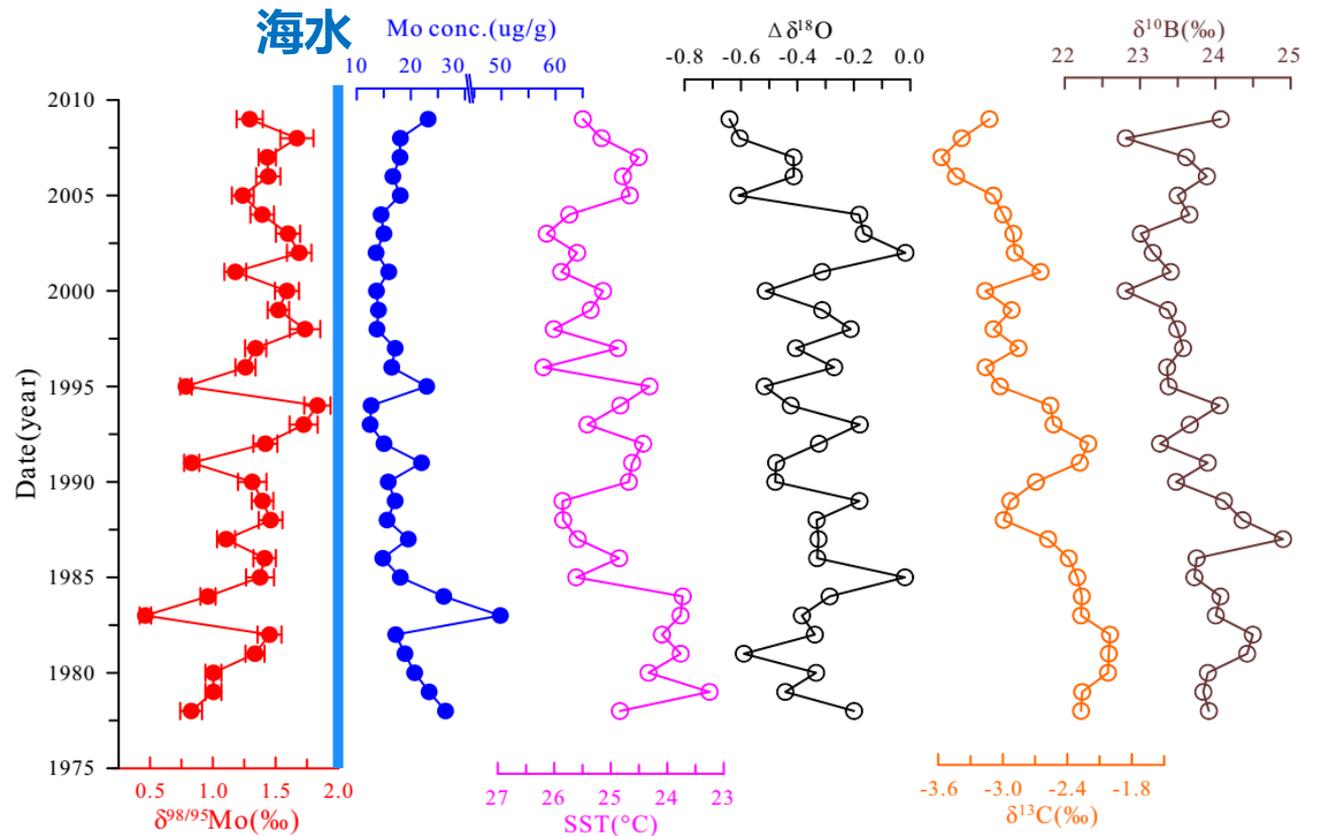
- 不同种类珊瑚骨骼 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 差异大
- 光合作用效率高的种 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 偏正

(Wang et al., GCA, 2020)

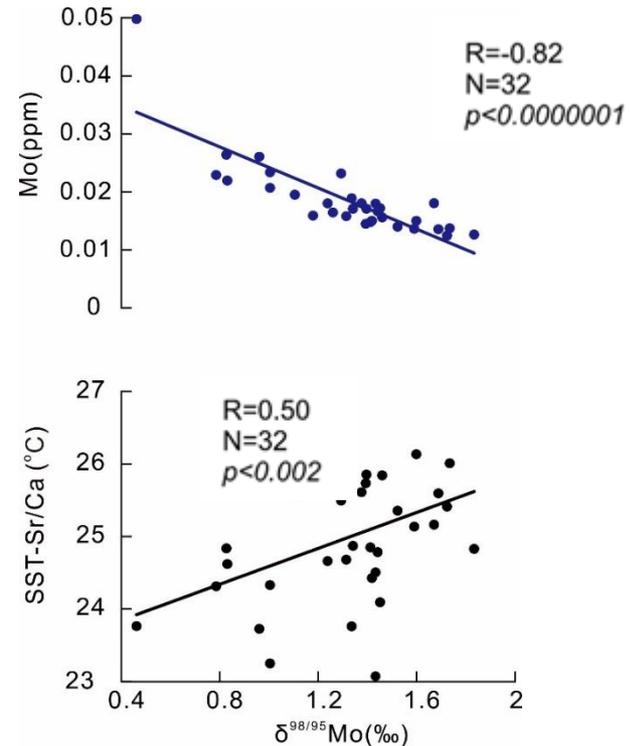
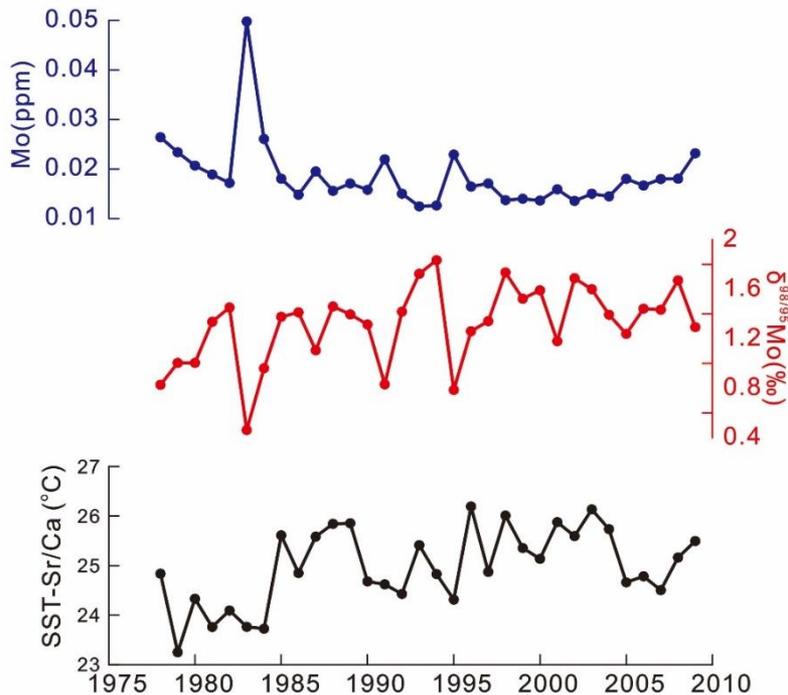
珊瑚骨骼 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 的时间序列

澳大利亚大堡礁Arlington Reef滨珊瑚

- $\delta^{98}\text{Mo}$ 均低于海水
- 存在明显的年际
- 变化与环境因素有关



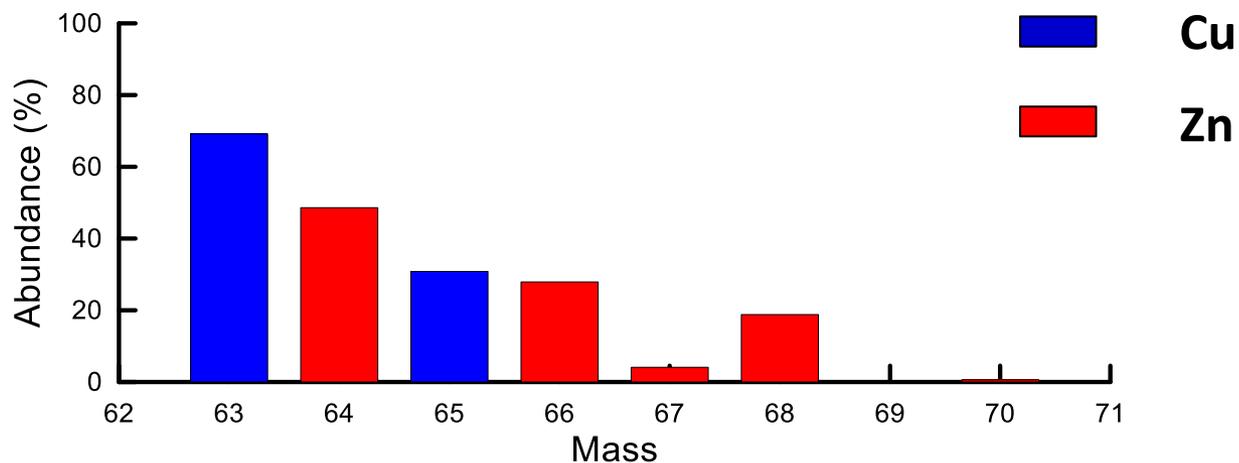
珊瑚骨骼 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 变化控制因素



- 合适的温度范围内，温度升高促进藻类新陈代谢，藻类呼吸作用增强，导致对轻质量数Mo的利用增多，而使珊瑚骨骼富集 ^{98}Mo

(Wang et al., GCA, 2020)

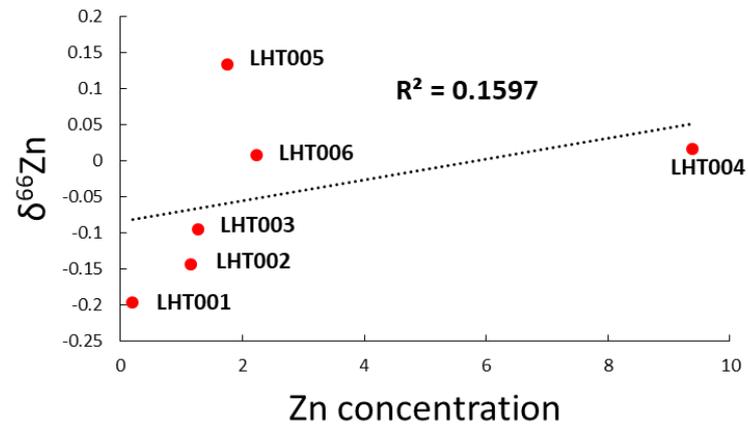
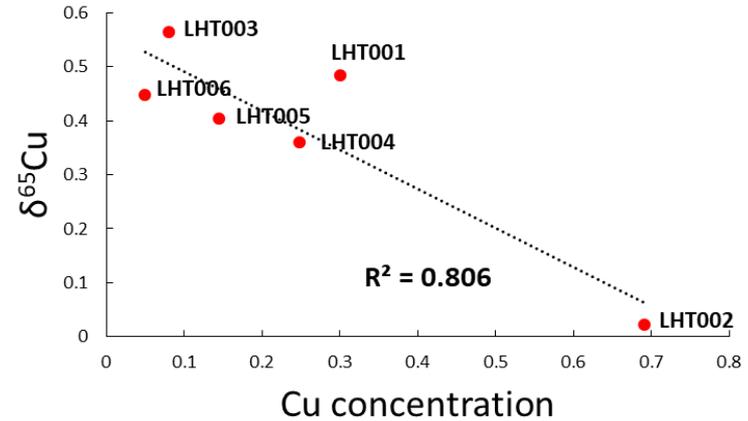
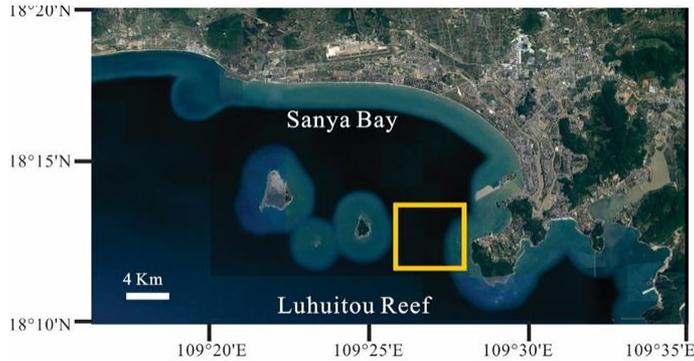
铜锌同位素



$$\delta^{65}\text{Cu} = \left[\frac{(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{sample}}}{(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{NIST 976}}} - 1 \right] \times 1000$$

$$\delta^{66}\text{Zn} = \left[\frac{(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{sample}}}{(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{JMC_Lyon}}} - 1 \right] \times 1000$$

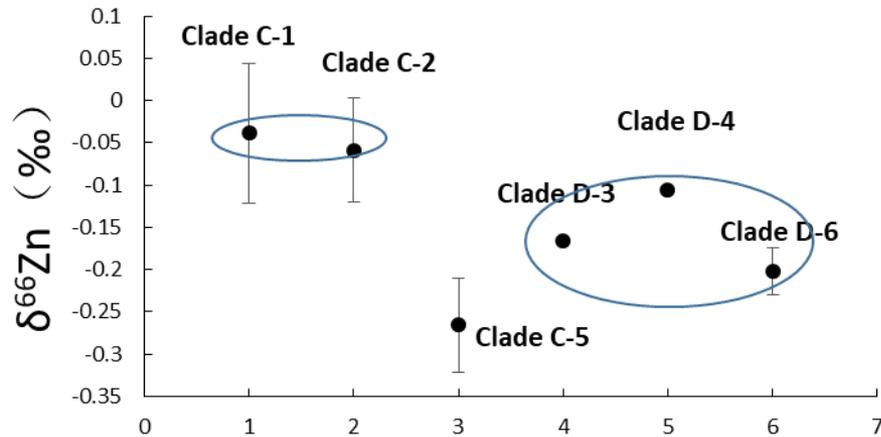
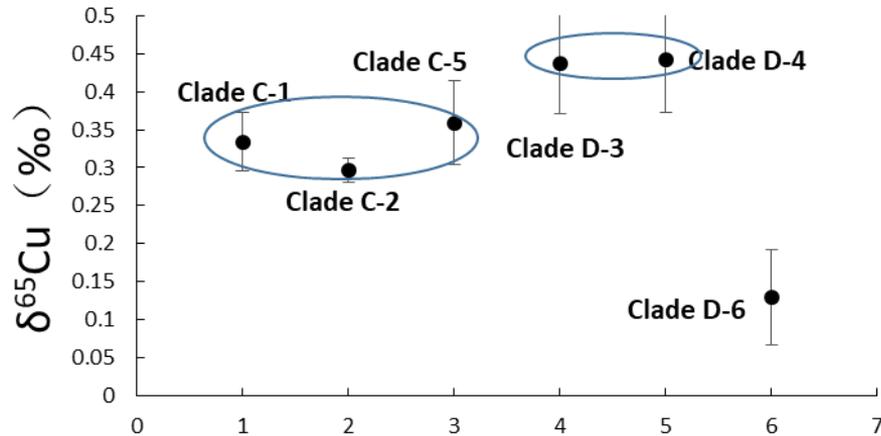
珊瑚骨骼Cu-Zn同位素的种间差异



- 生物活动对 $\delta^{65}\text{Cu}$ 和 $\delta^{66}\text{Zn}$ 有影响

不同虫黄藻类型骨骼Cu-Zn同位素差异

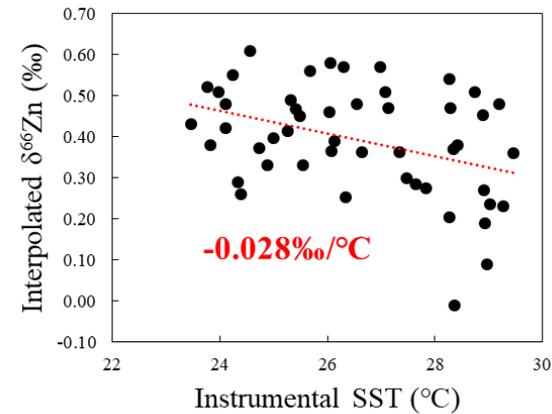
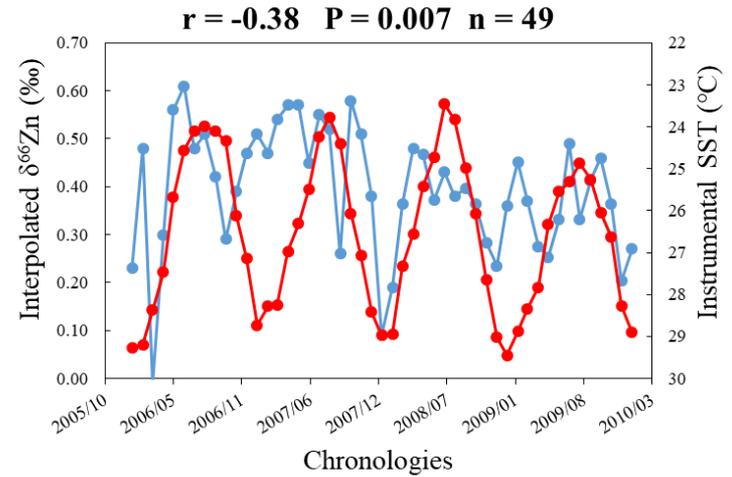
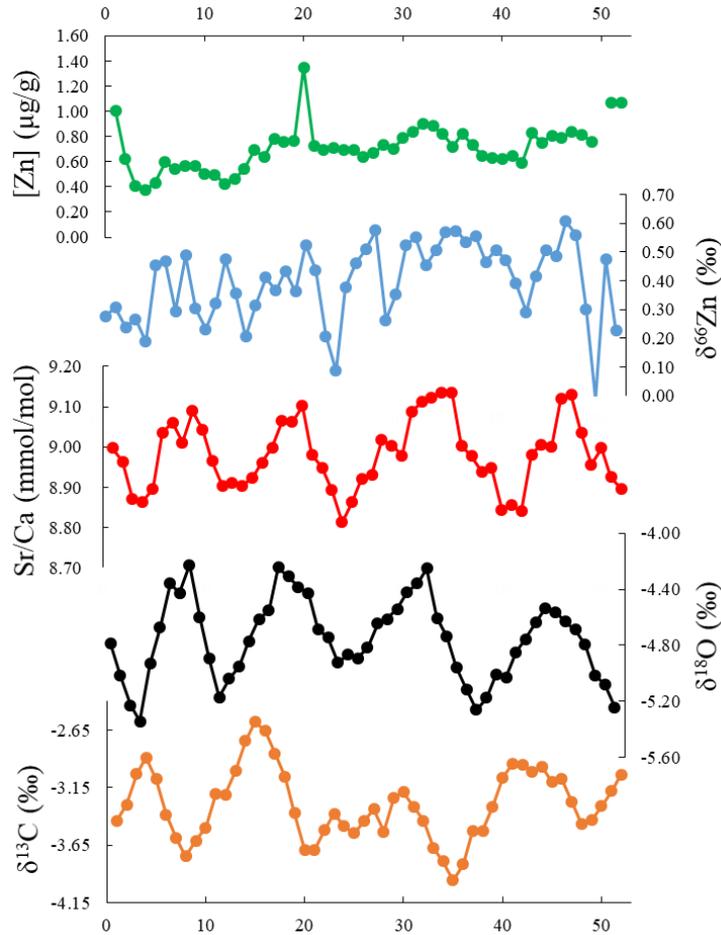
Pocillopora damicornis



室内控制培养

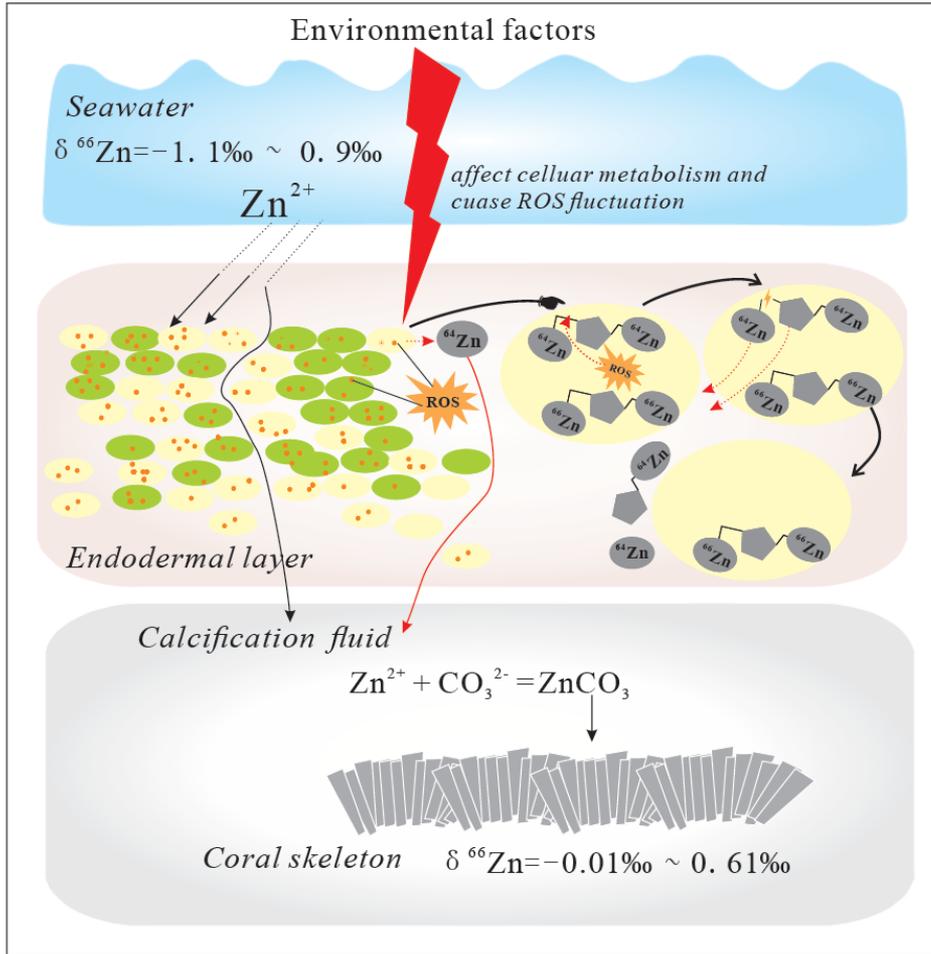
- 具有不同虫黄藻类型的同一种珊瑚骨骼 $\delta^{65}\text{Cu}$ 和 $\delta^{66}\text{Zn}$ 有明显差异

珊瑚骨骼时间序列

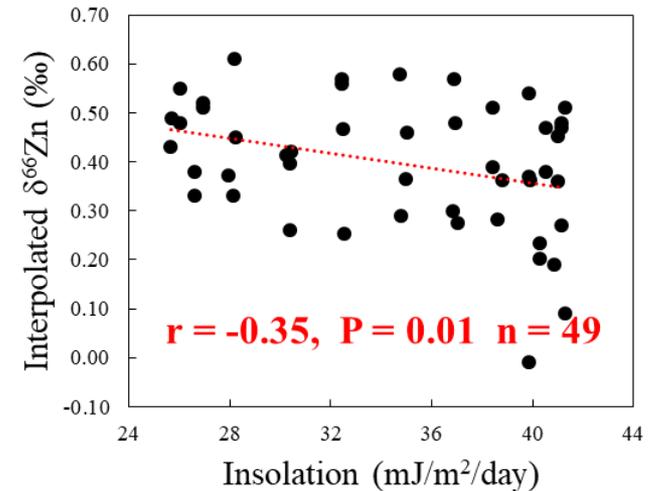


- SST只能解释部分骨骼 $\delta^{66}\text{Zn}$ 分馏

生物活动控制珊瑚骨骼 $\delta^{66}\text{Zn}$ 的变化



- 珊瑚骨骼的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 的季节性主要来自于虫黄藻和珊瑚组织代谢强度的变化。
- $\delta^{66}\text{Zn}$ 与SST的关系，可能来自于SST介导了珊瑚虫和虫黄藻的代谢过程



主要认识

- 珊瑚骨骼中硼、钙、钼、铜和锌同位素组成普遍受生物活动控制
- $\delta^{11}\text{B}$ 反映钙化流体的pH，其主要反映珊瑚调控钙化效率能力的变化，受温度等环境因素控制
- 钙在光合作用中被利用，钼则在呼吸作用中被利用， $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 、 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 、 $\delta^{65}\text{Cu}$ 和 $\delta^{66}\text{Zn}$ 主要反映共生藻新陈代谢的状况的变化

硼钙钼铜锌同位素具备反演珊瑚生物活动演变的潜力



2015年9月•西沙七连屿

谢谢！ 敬请批评指正！