

文章编号 : 0379 - 1726(2001)01 - 0102 - 04

# 西沙珊瑚锶温度计: 便捷高精度海洋古水温代用指标

孙 敏<sup>1</sup>, 李太枫<sup>2</sup>, 孙亚莉<sup>1,3</sup>, 聂宝符<sup>4</sup>

(1. 香港大学 地球科学系, 香港 薄扶林道; 2. 台湾中央研究院 地球科学研究所, 台北; 3. 国土资源部 岩矿测试技术研究所, 北京 100037; 4. 中国科学院 南海海洋研究所, 广东 广州 510275)

**摘 要:** 西沙群岛现代滨珊瑚 1976 ~ 1994 年生长期间 Sr 含量的高精度热电离质谱测定结果表明, Sr 含量随季节发生周期性的变化, 并与当地同期实测海水月平均温度变化相吻合, 其 Sr 含量与实测海水温度相关系数为 -0.94。这 18 年冬夏季极端 Sr 含量与同期月温的相关系数可高达 -0.98。Sr 温度计误差小于 0.5 °C。

**关键词:** 锶温度计; 珊瑚; 西沙群岛

中图分类号: P595; P736.4 文献标识码: A

## 0 引 言

以珊瑚 Sr-Ca 温度计为代表的珊瑚微量元素温度计<sup>[1-4]</sup>是近年来地学研究的一个热点。它准确度高(温度不确定度小于 0.5 °C)<sup>[5,6]</sup>, 分辨率高(可达周分辨)<sup>[7,8]</sup>, 弥补了 O 同位素温度计的不足<sup>[9,10]</sup>, 极大地满足了全球变化研究中对过去短时间尺度上高分辨率古气候信息提取的迫切需要, 为在深层次上更详细地研究古气候变化提供了一种可靠的手段。

高精度测定珊瑚 Sr/Ca 比值是建立 Sr-Ca 温度计的前提。尽管珊瑚 Sr/Ca 比值的高精度测定经 10 多年的摸索在 1992 年终于得以实现<sup>[11]</sup>, 但其中有关 Ca 的测定条件要求很高, 不仅费时, 而且仅能在国外个别几个实验室中进行, 这限制了有关研究的广泛开展。近年来, 我们改进取样方法, 在对西沙群岛微量滨珊瑚样品准确称重的基础上, 实现了高精度直接测定样品中 Ca 的含量, 并发现滨珊瑚中 Ca 含量几乎没有变化, 与 Ca 的测定精度比, 滨珊瑚中 Ca 含量的变化可以忽略。这一结果意味着珊瑚 Sr-Ca 温度计的研究可以免去 Ca 的测定, 即 Sr-Ca 温度计可简化为 Sr 温度计<sup>[11]</sup>。

最近, 我们对南中国海西沙群岛现代滨珊瑚样品在过去连续 18 年生长期间(1976 ~ 1994 年)的 Sr

含量进行了系统的热电离质谱测定, 并与该地区已有的实测水温资料进行对比, 探讨其与水温记录之间的定量关系, 目的是建立适用于该海域的高精度的便捷珊瑚 Sr 温度计, 为本地区乃至相邻海域古气候研究奠定基础。

## 1 取样及分析方法

本文所用滨珊瑚 (*Porites*), 1994 年 6 月采自南中国海西沙群岛海域 (16°50'N, 112°19'E)。该滨珊瑚生长顶面距低潮面 20 m, 生长时间跨度为 1900 ~ 1994 年。水下采样时, 从珊瑚顶面中部往下钻取, 以保证沿最大生长方向钻取岩芯。在实验室先将岩芯从顶部到底部切成宽 50 mm、厚 7 mm 的薄片, 然后将薄片按顺序拍摄成 X 光片, 以确定珊瑚的生长时间及最大生长方向。参照 X 光片, 沿珊瑚最大生长方向用微样切割仪将薄片连续地切成 1 mm × 1 mm 的小方块。最后用手术刀将小方块取下, 每一小方块样品取样量约 0.5 mg, 用以进行 Sr 含量测定。由于该滨珊瑚平均生长率为 11 mm/a, 以此方法取样, 每一样品代表珊瑚过去大约 1 个月的生长期。

进行样品 Sr 含量分析时, 先将样品用超微量天平 (感量 0.1 μg) 称重, 然后用 10 g 0.5 mol/L 的

收稿日期: 2000 - 08 - 05; 修订日期: 2000 - 12 - 05

基金项目: 香港 RGC 资助项目 (HUK510/96P)

作者简介: 孙敏 (1956 - ) 男, 副教授, 地球化学专业。

HCl 溶解,称取其中 1 g 与适量 <sup>84</sup>Sr 稀释剂混合,在控温电热板上蒸干,最后在 VG 354 质谱仪上测定 <sup>84</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 同位素比值,根据同位素稀释法原理,计算可得到 Sr 含量。本方法分析误差小于 0.1% (2σ),明显低于约 4% 的珊瑚 Sr 变化范围。全实验流程本底为 10 pg,与约 400 ng 的样品 Sr 绝对可测量相比可忽略不计。

## 2 结果及讨论

1976 ~ 1994 年连续 18 年间的样品 Sr 含量分析结果如图 1 所示。图中珊瑚 Sr 含量数据的时间序列是按常规办法建立的<sup>[8]</sup>:用 Sr 含量的最高值对应于当年的最低水温季节(一般是 1 月份),用 Sr 含量的最低值对应于当年的最高水温季节(一般是 6 月

份),由顶部样品往下逐一类推便可产生样品的时间序列。

由图 1 可看出,1976 ~ 1994 年间西沙滨珊瑚 Sr 含量呈现周期性变化,与西沙同期的实测海水温度资料(西沙水文站提供)进行对比,两者不论在曲线分布形式上还是在变化的幅度上均相互吻合。Sr 含量与实测海水温度相关系数达 -0.94 (图 2)。

在珊瑚 Sr-Ca 温度计研究中,Sr/Ca 比值与实测水温的相关系数一般为 -0.9(表 1),最好的可达 -0.98,不过这些均是取 3 ~ 5 a 数据线性回归的结果<sup>[5,6,8]</sup>。与 Sr-Ca 温度计回归系数相比,本研究中 Sr 温度计的回归系数较好,尽管未能达到 Sr-Ca 温度计的最高水平,但这是对 18 年珊瑚 Sr 数据与实测水温的回归结果,时间范围跨度长,这一统计结果对于研究过去或地质时期海洋古水温更具代表性。迄

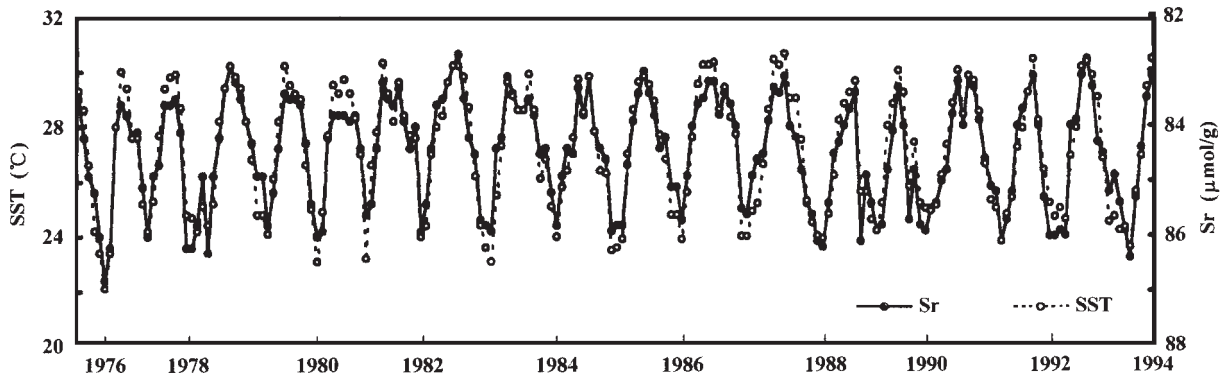


图 1 1976 ~ 1994 年间西沙滨珊瑚 Sr 含量与实测海水温度(SST)对比

Fig. 1 Comparison of Sr concentration in Xisha *Porites* coral with the measured SST in the period from 1976 to 1994

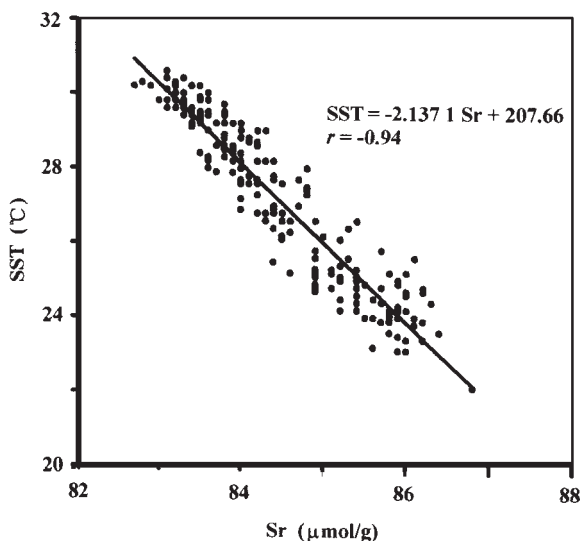


图 2 西沙滨珊瑚 Sr 含量与实测海水温度(SST)的相关关系

Fig. 2 Quantitative relationship between Sr concentration

表 1 珊瑚 Sr/Ca 比值与实测水温相关系数统计

Table 1 Comparison of correlation coefficients of Sr/Ca in corals with SST calibrations

相关系数	珊瑚生长时段	珊瑚生长海域	文献来源
-0.96	1990 ~ 1992	夏威夷	[5]
-0.97	1991 ~ 1992		[5]
-0.83	1971 ~ 1982	加拉帕戈斯群岛	[5]
-0.89	1978 ~ 1982		[12]
-0.88	1979 ~ 1982		[12]
-0.73	1980 ~ 1982		[12]
-0.95 ~ -0.98	1989 ~ 1993	台湾	[6]
-0.92 ~ -0.98	1990 ~ 1993	澳大利亚大堡礁	[8]
-0.94	1976 ~ 1994	西沙	本研究

今为止, Sr-Ca 温度计的建立是根据珊瑚随时间线性生长与同期温度进行匹配的, 实际上珊瑚在不同季节的生长速度是不均等的, 按这一假设进行 Sr-Ca 温度计研究存在一定的误差, 因此, 我们认为, 用 Sr 含量的最低值对应当年夏季的最高月水温, Sr 最高值对应冬季最低月水温进行 Sr 温度计研究更合理。其原因是最高最低月温容易获得, 能比较准确地与 Sr 含量对应。因而, 我们对这 18 年间 35 个 Sr 含量的冬夏季极端值与相应月温进行线性回归, 线性系数高达  $-0.98$  (图 3)。

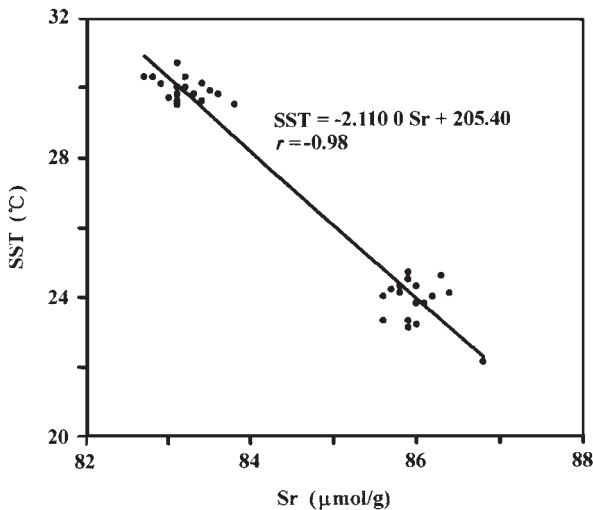


图 3 西沙滨珊瑚冬夏季 Sr 含量与实测海水温度(SST)的相关关系

Fig. 3 Relationship of maximum and minimum seasonal monthly Sr concentration in Xisha *Porites* coral and SST

根据回归结果, 连续 18 年 Sr 回归温度计表达式为:

$$\text{SST} = -2.137 1 \text{ Sr} + 207.66 \quad (1)$$

18 年冬夏季节 Sr 回归温度计为:

$$\text{SST} = -2.110 0 \text{ Sr} + 205.40 \quad (2)$$

式中: SST 为海水表面温度 ( $^{\circ}\text{C}$ ), Sr 为珊瑚 Sr 含量 ( $\mu\text{mol/g}$ )。两温度计斜率及截距相近, 温度计 (2) 比温度计 (1) 平均略低  $0.15^{\circ}\text{C}$ , 未超出  $0.5^{\circ}\text{C}$  温度计误差范围。与其他海域珊瑚 Sr 温度计 (按珊瑚有相同的 Ca 含量:  $9.52 \text{ mmol/g}$ <sup>[11]</sup> 换算得到) 相比, 温度计 (1) 低温区与夏威夷<sup>[5]</sup>、澳大利亚大堡礁<sup>[8]</sup>珊瑚 Sr 温度计模型相近, 高温区介于台湾<sup>[6]</sup>和夏威夷<sup>[5]</sup>等地珊瑚 Sr 温度计模型之间 (图 4)。有关不同海域珊瑚 Sr-Ca 温度计之间的明显差异至今仍是一个不完全清楚的问题, 这可能与生物作用等因素有

所成功建立的 Sr 含量与温度的直接关系为研究热带海洋古水温带来了便捷, 它可以在国内许多实验室进行, 为国内多年来一直因高精度测 Ca 难题而困扰的 Sr-Ca 温度计研究开辟了一条新途径, 对于古气候演化的研究具有重要的科学意义。而且可以使更直接地研究海水 Sr 变化对珊瑚 Sr 温度计的潜在影响。Sr 温度计的建立可能意味着不同海域 Sr 温度计的差异将会被降低。因为珊瑚 Sr 来源于海水, 不同海域海水 Sr 因受降雨、河水注入及蒸发等因素的影响而有所不同。因此, 当前的目标之一将是对不同海域 Sr 温度计与海水 Sr 背景值进行比较, 探索海水 Sr 对珊瑚 Sr 温度计的贡献。

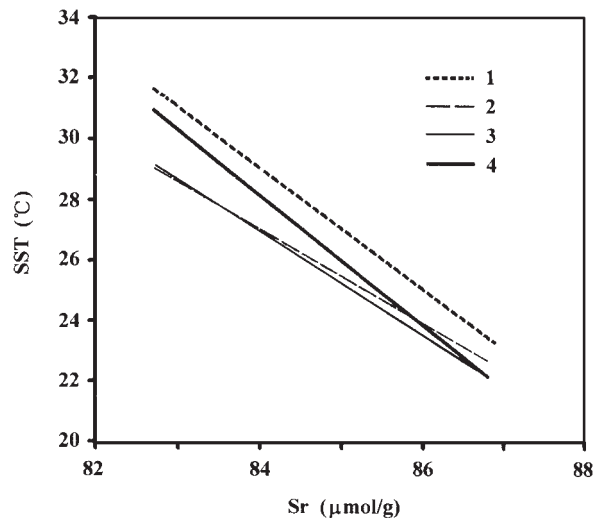


图 4 不同海域珊瑚 Sr 温度计之间的比较

Fig. 4 Comparison of Sr thermometers from different sea regions  
1. 台湾<sup>[6]</sup>; 2. 夏威夷<sup>[5]</sup>; 3. 澳大利亚大堡礁<sup>[8]</sup>; 4. 本研究。

在本研究中珊瑚 Sr 含量与实测海水温度仍存在不完全一致的地方 (图 1), 主要是有些年份 Sr 含量所反映的高温或低温与当年实测海水温度的月高温或月低温存在差异, 表现为一些年份 Sr 含量所反映的高温点总是比实测海水的高温值要稍低一些, 最多可低  $1^{\circ}\text{C}$  (1981 年夏), 而 Sr 含量所反映的低温点几乎都是比实测海水的低温值要稍高, 最多可高出  $1^{\circ}\text{C}$  (1981 年冬)。有关这方面的原因我们将结合南中国海环境因素如台风、El Nino 事件等进行研究。

谨以此文纪念我们的良师益友陈文寄女士。

参考文献:

[1] Beck J.W., Edwards R.L., Ito E., et al. Sea-surface temperature

- from coral skeletal strontium/calcium ratios [J]. *Science*, 1992, 257: 644 ~ 647.
- [2] Mitsuguchi T, Matsumoto E, Abe O, *et al.* Mg/Ca thermometer in coral skeletons [J]. *Science*, 1996, 274: 961 ~ 963.
- [3] Min G R, Edwards R L, Taylor F W, *et al.* Annual cycles of U/Ca in coral skeletons and U/Ca thermometry [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 2 025 ~ 2 042.
- [4] 韦刚健, 李献华, 孙敏, 等. 南海北部珊瑚 Ba/Ca 比值的季节性变化及其环境意义 [J]. *地球化学*, 2000, 29(1): 67 ~ 72.
- [5] de Villiers S, Shen G, Nelson B. The Sr/Ca-temperature relationship in coralline aragonite: Influence of variability in  $(\text{Sr}/\text{Ca})_{\text{seawater}}$  and skeletal growth parameters [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58: 197 ~ 208.
- [6] Shen C C, Lee T, Chen C Y, *et al.* The calibration of D[Sr/Ca] versus sea surface temperature relationship for *Porites* corals [J]. *Geochem Cosmochim Acta*, 1996, 60: 3 849 ~ 3 858.
- [7] McCulloch M T, Gagan M K, Mortimer G E, *et al.* A high-resolution Sr/Ca and  $\delta^{18}\text{O}$  coral record from the Great Barrier Reef, Australia, and the 1982 ~ 1983 El Nino [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58: 2 747 ~ 2 754.
- [8] Alibert C, McCulloch M. Strontium/calcium ratios in modern *Porites* corals from the Great Barrier Reef as a proxy for sea surface temperature: Calibration of the thermometer and monitoring of El Niño [J]. *Paleoceanog*, 1997, 12: 345 ~ 363.
- [9] Swart P K, Coleman M L. Isotopic data for scleractinian corals explain their paleotemperature uncertainties [J]. *Nature*, 1980, 283: 557 ~ 559.
- [10] Cole J E, Fairbank R G. The Southern Oscillation recorded in the oxygen isotopes of corals from Tarawa Atoll [J]. *Paleoceanog*, 1990, 5: 669 ~ 683.
- [11] 孙敏, 李太枫, 邱景星, 等. 珊瑚锶温度计的初步研究——锶-钙温度计中钙的免测 [J]. *自然科学进展*, 2000, 10(9): 856 ~ 861.
- [12] de Villiers S, Nelson B K, Chivas A R. Biological controls on coral Sr/Ca and  $\delta^{18}\text{O}$  reconstructions of sea surface temperatures [J]. *Science*, 1995, 269: 1 247 ~ 1 249.

## Sr thermometer from modern coral in Xisha Islands: A practically precise proxy for paleotemperature of sea water

SUN Min<sup>1</sup>, LEE Typhoon<sup>2</sup>, SUN Ya-li<sup>1,3</sup>, NIE Bao-fu<sup>4</sup>

(1. Department of Earth Sciences, The University of Hong Kong, Pokfulam Road, Hong Kong, China; 2. Institute of Earth Sciences, Academia Sinica, Taipei, China; 3. Institute of Rock and Mineral Analysis, Beijing 100037, China; 4. South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510275, China)

**Abstract:** Strontium concentrations in modern *Porites* coral from Xisha Islands were determined by precise thermal ionization mass spectrometry. The coral skeleton grew in the period from 1976 to 1994. The results indicate that the variability of coral Sr is periodically at annual cycles, and is in agreement with in situ measured sea surface temperature (SST). The calibration of Sr and SST with correlation coefficient  $r = -0.94$  has been developed at monthly sampling resolution. In addition, maximum and minimum seasonal monthly Sr and SST values were also regressed for the 18-year interval, and the correlation coefficient is  $-0.98$ . The error of this Sr thermometer is better than  $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Key words:** Sr thermometer; coral; Xisha Islands