

何湘湘, 姜伟, 刘凌丹, 等. 南海北部涠洲岛海域 Merulinidae 珊瑚文石骨骼和海水间微量元素分配系数: 来自珊瑚种属和瑞利分馏的影响[J]. 海洋学报, 2023, 45(8): 62–72, doi:10.12284/hyxb2023098

He Xiangxiang, Jiang Wei, Liu Lingdan, et al. Distribution coefficients of trace elements between Merulinidae coral aragonite skeletons and seawater in the Weizhou Island, the northern South China Sea: Species and Rayleigh dependencies[J]. Haiyang Xuebao, 2023, 45(8): 62–72, doi:10.12284/hyxb2023098

南海北部涠洲岛海域 Merulinidae 珊瑚文石骨骼和海水间微量元素分配系数: 来自珊瑚种属和瑞利分馏的影响

何湘湘¹, 姜伟^{1,2*}, 刘凌丹¹, 刘津¹, 刘雨纯¹, 余克服^{1,2}

(1. 广西大学海洋学院广西南海珊瑚礁研究重点实验室, 广西南宁 530004; 2. 南方海洋科学与工程广东省实验室(珠海), 广东珠海 519082)

摘要: 微量元素在珊瑚文石骨骼和海水间的分配过程是控制海水中微量元素进入珊瑚骨骼的关键环节, 表征该分配过程的分配系数 (K_D) 常用于时间序列上的海水微量元素含量重建。由于缺乏珊瑚和海水的原位研究, 我们对珊瑚文石骨骼与海水之间微量元素的分配行为的了解非常有限, 这严重阻碍了我们对于准确的海水化学定量数据的获取。本研究中, 我们选取了南海北部涠洲岛海域的两种典型的造礁石珊瑚种 (网状菊花珊瑚 (*Goniastrea retiformis*) 和八重山扁脑珊瑚 (*Platygyra yaeyamaensis*)) 和周围原位表层海水中的 5 种微量元素 (Cu、Zn、Pb、Cd 和 Cr) 进行研究, 估算了这些微量元素在珊瑚文石骨骼和海水之间的分配系数。研究结果表明: 各个微量元素在网状菊花珊瑚和八重山扁脑珊瑚文石骨骼和海水间的分配系数分别为 3.65 和 3.49 (Cu); 0.57 和 0.97 (Zn); 1.06 和 1.42 (Pb); 0.88 和 1.01 (Cd); 0.66 和 0.60 (Cr)。结合前人报道的各个种属珊瑚的分配系数, 我们发现不同珊瑚种属 Cu、Zn、Pb 和 Cd 的 K_D 值存在显著差异, 而 Cr 的 K_D 值差异则相对较小。此外, 微量元素 K_D 值还在一定程度上受到瑞利分馏的影响, 该影响与 K_D 值的大小有关。本研究为珊瑚文石骨骼和海水间分配系数提供了较为准确的 K_D 值, 为未来的珊瑚研究提供了重要的基础数据, 并扩展了我们对海洋生物成因矿物晶格的化学特征的认识。

关键词: 原位海水; 瑞利分馏; 微量元素; 裸肋珊瑚; 南海

中图分类号: P736; P595; P722.7

文献标志码: A

文章编号: 0253-4193(2023)08-0062-11

1 引言

热带海洋对全球气候系统的变化起着关键作用, 揭示热带海洋多尺度气候变化的规律对认识全球气候变化规律具有重要意义^[1]。广泛分布于热带、亚热带海域的珊瑚是目前最为理想的气候和环境高分辨率记录载体之一^[2-3], 其文石骨骼中微量元素被广泛

地应用于古气候学、古环境学以及对近代海洋环境的记录等^[4-5]。而珊瑚文石骨骼中大部分微量元素的环境气候记录功能主要基于其在珊瑚文石骨骼和海水间的分配行为特征: 微量元素进入珊瑚文石骨骼中的含量与它在海水中的可溶态含量成一定的比例^[6-9]。在珊瑚生长过程中, 微量元素进入其文石骨骼晶格的机制主要包括类质同象(微量元素替代 CaCO_3 中的

收稿日期: 2023-01-09; 修订日期: 2023-03-31。

基金项目: 国家自然科学基金(41976059, 42030502, 41603091); 南方海洋科学与工程广东省实验室(珠海)创新团队项目(311019006, 311020006); 大学生创新创业训练计划(S202110593175)。

作者简介: 何湘湘(2001—), 女, 广西壮族自治区容县人, 主要从事海洋地质方面研究。E-mail: 1055598523@qq.com

* 通信作者: 姜伟(1989—), 男, 河北省昌黎县人, 博士, 副教授, 主要从事海洋地质学与全球变化研究。E-mail: jianwe@gxu.edu.cn

Ca²⁺)和捕获^[10-11]。考虑到珊瑚和海水体系的特征,亨德森(Henderson)分配系数(K_D)常被用于表征微量元素在两相间的平衡。微量元素在珊瑚文石骨骼与海水之间的分配系数表达式^[12]为

$$K_D = (Me/Ca)_{\text{珊瑚}} / (Me/Ca)_{\text{海水}}, \quad (1)$$

式中, Me 表示微量元素的含量。海水中的钙浓度可以被认为恒定在 10.3 mmol/kg 左右^[13-14], 而其他参数可以通过采样测试来获取。根据前人的研究^[6-7]可知, 珊瑚生理过程(所谓的“生命效应”)是影响珊瑚文石骨骼和海水间微量元素 K_D 值的最重要因素之一。此外, 生物矿化过程中的瑞利分馏作用也影响着珊瑚骨骼中微量元素的掺入^[15-16]。

目前, 已有研究根据一些珊瑚和当地海水样本, 估计了各种珊瑚物种微量金属的 K_D 值。例如, 海水和珊瑚文石骨骼间微量金属(Sr、Ni、Fe、Ba、U、Sn、Cr、Cu、Cd、Pb、Zn、Co等)的 K_D 值大多在 0.3~3.5 之间^[4]。赤道东太平洋的柱形牡丹珊瑚(*Pavona clavus*) Cu 的 K_D 值为 0.3^[17], 而来自大西洋的各种珊瑚的 Cu 的 K_D 值为 0.3~7.2^[18]。Shen 和 Boyle^[7]报道了北大西洋脑珊瑚(*Pseudodiploria strigosa*) Zn 的 K_D 值为 1, 而来自大西洋的各种珊瑚 Zn 的 K_D 值为 0.3~15.9^[18]。Shen 和 Boyle^[7]估算了北大西洋西部脑珊瑚 Pb 的 K_D 值为 2.3。南太平洋柱形牡丹珊瑚 Cd 的 K_D 值为 0.7~1.3^[19], 北大西洋为 1^[7, 12], 巴拿马湾为 0.76^[20]。Jiang 等^[21]研究了南海北部涠洲岛海域 3 种珊瑚(帛琉腔星珊瑚(*Coelastrea palauensis*)、澄黄滨珊瑚(*Porites lutea*)和十字牡丹珊瑚(*Pavona decussata*))中 Cu 的 K_D 值分别为 4.4、2.7 和 3.0, Zn 的 K_D 值分别为 1.4、1.8 和 1.2, Pb 的 K_D 值分别为 1.0、0.6、1.2, Cd 的 K_D 值分别为 1.0、0.6 和 1.2, Cr 的 K_D 值分别为 0.6、0.5 和 0.6。根据类质同象规律和分配定律, 假设阳离子是通过无机取代钙而加入到珊瑚文石晶格中, 同一种珊瑚的 K_D 值应该是一致的^[19]。然而, 其他的一些非物种依赖性因素, 包括表面海水温度(Surface Sea Temperature, SST)也会影响微量元素从液相体系向固相体系的转移^[9]。因此, 如前文列举的数据所示, 任何给定珊瑚物种的 K_D 值都略有不同。

国内外对微量元素在珊瑚文石骨骼和海水间分配系数的研究较少, 并且大部分珊瑚的 K_D 值不是根据原位珊瑚和海水数据估算的, 这使得前人估算的 K_D 值存在较大误差。此外, 全球仅有的几个分配系数的研究主要集中在滨珊瑚(*Porites*)、蜂巢珊瑚(*Favia*)、牡丹珊瑚(*Pavona*)等珊瑚属上, 而对于其他造礁石珊瑚的研究较少。然而, 这些研究上的主流珊

瑚虽然分布广泛, 但仍旧难以覆盖所有的珊瑚礁区, 因此, 对于一些非传统主流珊瑚种属的研究也具有十分重要的意义^[22]。裸肋珊瑚科(Merulinidae)属于石珊瑚目, 是一种重要的造礁石珊瑚, 在南海广泛分布, 而对裸肋珊瑚相关的微量元素 K_D 值的研究对于我国珊瑚礁区环境地球化学研究具有十分重要的意义。但是, 目前关于裸肋珊瑚属相关的 K_D 值报道相对较少。

本研究在南海北部涠洲岛珊瑚礁海域的 5 个点位收集和分析了 2 种裸肋珊瑚科珊瑚物种(网状菊花珊瑚(*Goniastrea retiformis*)和八重山扁脑珊瑚(*Platygyra yaeyamaensis*))和相应的原位表层海水样品, 估算了 5 种主要微量元素(Cu、Zn、Pb、Cd 和 Cr)的 K_D 值, 并探索了珊瑚骨骼文石晶格中的化学特征及其可能的影响因素。此外, 还根据已报道的珊瑚数据, 讨论了 5 种珊瑚相关的 K_D 值的差异及其可能的影响因素(如, 珊瑚种属、SST、海水 pH 和瑞利分馏等)。

2 研究区域、材料和方法

2.1 研究区域及材料

涠洲岛位于南海北部(20°54′~21°10′N, 109°00′~109°15′E), 是我国最年轻的火山岛, 总面积约为 25 km²。涠洲岛在第四纪玄武岩岩浆喷发期间堆积在水中而形成, 经过复杂的地质变化后形成了以玄武岩、玄武质岩碎屑、凝灰岩为主的岩层^[23]。涠洲岛北部和东部沿岸珊瑚岸礁发育相当, 西南部发育较差而南部沿岸没有珊瑚礁存在。涠洲岛地区属于典型的热带海洋季风气候区, 岛周边浅海多年平均水温为 24.55℃, 年平均降水量 1 380.2 mm。根据 2015 年对涠洲岛珊瑚礁进行的野外生态调查可知, 涠洲岛造礁石珊瑚现有 11 科 22 属 41 种, 优势属正在由滨珊瑚和角蜂巢珊瑚(*Favites*)替代原来包括菊花珊瑚(*Goniastrea*)、鹿角珊瑚(*Acropora*)、牡丹珊瑚和蜂巢珊瑚等在内的珊瑚组合^[24]。

2015 年 10 月, 我们从 2~10 m 水深(平均约 5 m)的 6 个点位的 27 种珊瑚中收集了 67 个小标本(本研究所用珊瑚分布在其中 5 个点位)(图 1)。采集每个点位珊瑚样本的同时, 我们在该点位珊瑚生长的深度和位置使用采水器采集了两个原位表层海水样本。在珊瑚和海水样品的采集、运输和保存的过程中, 我们严格参照国家标准《海洋调查规范》(GB/T 12763)和《海洋检测规范》(GB 17378-2007)执行。我们从采集的样品中选择两种裸肋珊瑚(网状菊花珊瑚和八重山扁脑珊瑚)进行进一步研究(图 2)。上述两种裸肋珊瑚骨骼呈现多角形, 珊瑚杯浅而小为网状菊花珊

瑚, 珊瑚杯深而大为八重山扁脑珊瑚, 采集的样品分布在 W1、W3、W4、W5 和 W6 共 5 个点位(图 1)。

本研究所涉及的珊瑚种属名称均采用最新的命名和分类^[25-26]。

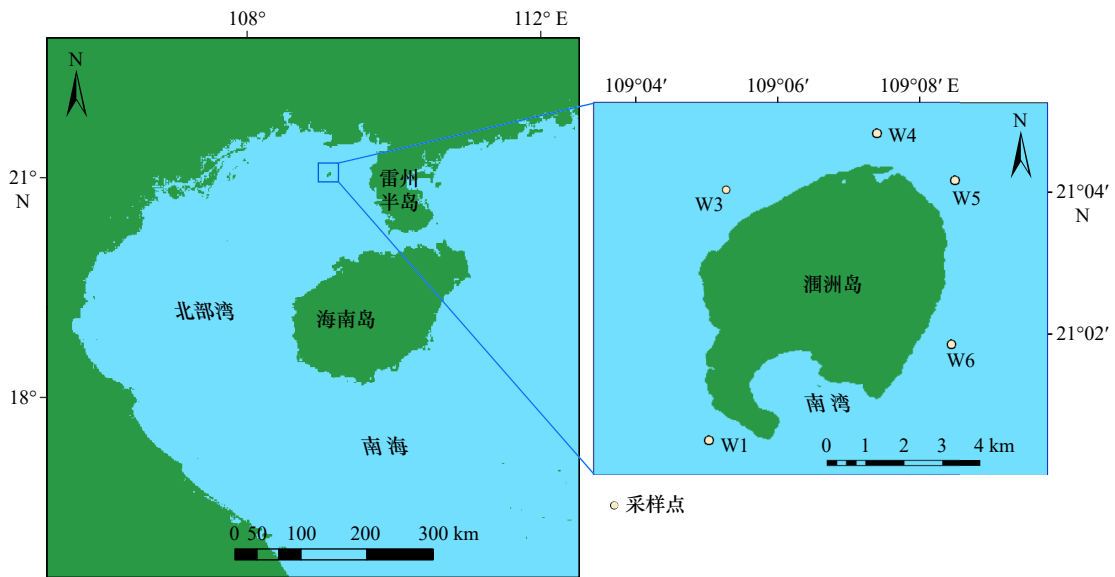


图 1 涠洲岛珊瑚礁区采样点分布

Fig. 1 Distribution of sampling sites of Weizhou Island coral reefs

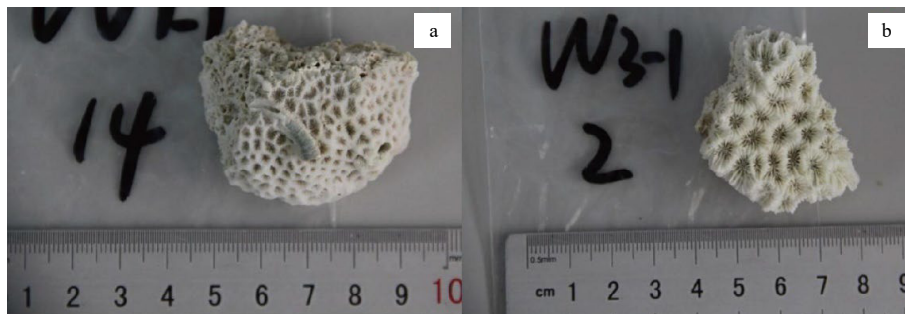


图 2 所采集涠洲岛珊瑚图片

Fig. 2 Coral pictures collected from Weizhou Island

a. 网状菊花珊瑚; b. 八重山扁脑珊瑚

a. *Goniastrea retiformis*; b. *Platygyra yaeyamaensis*

2.2 分析方法

采集的海水要经过孔径为 $0.45\ \mu\text{m}$ 的醋酸纤维膜分离, 使用硝酸溶液调节海水至 pH 小于 2, 之后经过 APDC-DDTC-MIBK-环己烷体系萃取富集的元素, 经硝酸及超纯水反萃取后, 使用原子吸收分光光度法 (AAS) 测定海水样品中的微量元素 (Cu、Zn、Pb、Cd、Cr) 含量, 实验过程中, 设置重复样, 并同步测试国家标准物质 (GBW(E)080040), 其重复测定平行样的相对标准偏差小于 5%, 标准物质的回收率在 90%~110% 之间。分析测试细节见参考文献 [27]。

在经过清水清洗后将所有珊瑚样品先放入 10% H_2O_2 中浸泡 48 h, 然后放入盛超纯水超声波浴中洗涤 3 次, 每次 30 min, 最后在 60°C 烤箱中风干 48 h。

将所有选定的标本切成薄片, 使用刀具沿着骨骼薄片的主生长轴根据珊瑚薄片切面的珊瑚纹层选取最新生长纹层的样品混合均匀。从完全均匀的样品中随机抽取约 3.0 mg 样品, 将其放入低密度聚乙烯 (Low Density Polyethylene, LDPE) 管, 用 10 mL 2% 的硝酸溶液进行溶解。所有的样品使用 ThermoFisher (ICAP-Qc) 电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 对微量元素 (Ca、Cr、Cu、Zn、Cd 和 Pb) 进行分析, 同时使用内标信号 (^{115}In 和 ^{187}Re) 来校正 Ca 的基体效应和仪器的漂移。采用质量保证和质量控制程序以确保分析数据的准确性和精密度, 其中包括使用空白样、重复样 (相对标准偏差小于 5%) 和国家标准物质 (GBW07129、GBW07133、GBW07135)。分析测试细节见参考文献 [21, 28]。

3 结果

一般来说,海水微量元素含量的空间差异和珊瑚种属差异是珊瑚文石骨骼微量元素含量差异的主要因素^[4]。涠洲岛表层海水微量元素含量的空间差异相对较小^[27],而本研究涉及的两种珊瑚属于同一个科且亲缘关系较近,因此,在理论上我们采集的珊瑚文石骨骼微量元素的含量差异不会太大。从表1可见

珊瑚文石骨骼的微量元素含量出现个别异常高值点(如W1-1点位Zn高出其他点位10倍以上),这显然不能用空间差异或种属差异来解释。考虑到珊瑚骨骼生长期间可能受到人为活动影响而出现异常值,我们绘制了每种微量元素含量的箱状分布图来识别这些异常值(图3)。由图3a可见,珊瑚文石骨骼Zn、Pb、Cd元素均出现了超出1.5倍四分位距(IQR)的异常值。为了排除这些异常值的影响,在本研究中我们将所有异常值移除(表1,图3b)。

表1 本研究采集的涠洲岛珊瑚文石骨骼微量元素含量(单位: $\mu\text{g/g}$)

Table 1 The contents of trace elements (unit: $\mu\text{g/g}$) in coral skeletons collected in Weizhou Island

珊瑚种类	位置	珊瑚采集点位	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr
网状菊花珊瑚 (<i>Goniastrea retiformis</i>)	W1	W1-1	3.40	<i>197.40</i>	1.08	0.11	0.35
	W3	W3-1a	3.33	6.71	1.37	0.14	0.49
		W3-2	2.60	5.63	0.69	0.12	0.90
		W3-1b	3.69	12.87	1.51	<i>0.29</i>	0.51
八重山扁脑珊瑚 (<i>Platygyra yaeyamaensis</i>)	W4	W4-2	1.45	5.26	0.85	0.05	0.28
	W5	W5-2	3.49	12.52	6.52	0.12	0.92
		W5-1	2.56	6.41	4.80	0.04	0.38
	W6	W6-1	3.89	10.29	1.21	0.12	0.68

注: 斜体为移除的异常值。

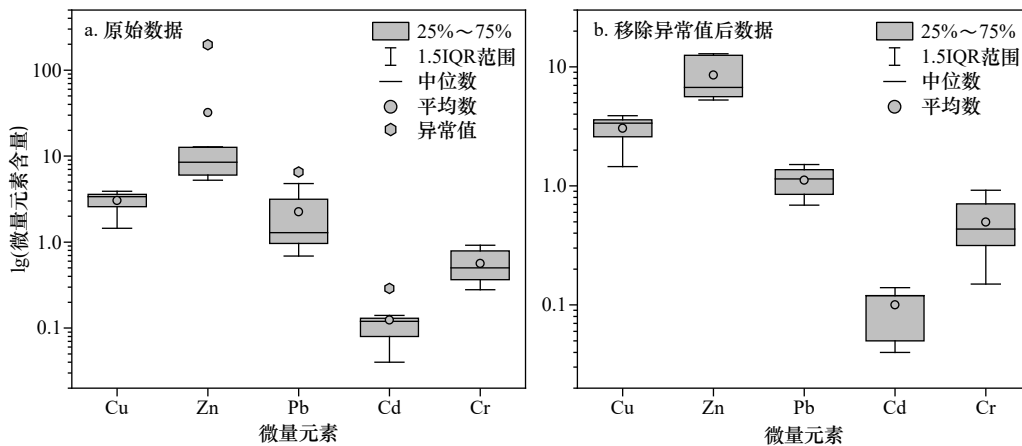


图3 涠洲岛珊瑚文石骨骼微量元素含量(单位: $\mu\text{g/g}$)箱状图

Fig. 3 Box charts of coral trace element contents (unit: $\mu\text{g/g}$) from Weizhou Island

表2列出了本研究所采集的珊瑚文石骨骼微量元素的平均含量,并且不完全统计了南海其他珊瑚礁区珊瑚骨骼微量元素的含量水平。由表2可见,涠洲岛网状菊花珊瑚和八重山扁脑珊瑚文石骨骼Cu、Pb、Cd和Cr的含量水平整体上与同样采自涠洲岛海域的帛琉腔星珊瑚、澄黄滨珊瑚和十字牡丹珊瑚相近,低于大亚湾和沙巴等近岸海域珊瑚,高于西沙群

岛等开阔海域的珊瑚。涠洲岛网状菊花珊瑚和八重山扁脑珊瑚文石骨骼Zn的含量水平相对较低,仅高于西沙群岛的澄黄滨珊瑚以及马来西亚沙巴的3种珊瑚。因此,本研究的2种珊瑚文石骨骼中微量元素的含量水平处在已报道的南海珊瑚文石骨骼微量元素的合理范围内(表2)。

由表3可见,5个点位表层海水的pH、表层海水

表 2 南海不同海域珊瑚骨骼微量元素平均含量 (单位: $\mu\text{g/g}$)Table 2 Average content of trace elements in coral skeletons in the South China Sea (unit: $\mu\text{g/g}$)

位置	珊瑚种类	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr	参考文献
广西涠洲岛	网状菊花珊瑚(<i>Goniastrea retiformis</i>)	3.11	6.17	1.05	0.12	0.58	本研究
	八重山扁脑珊瑚(<i>Platygyra yaeyamaensis</i>)	3.02	9.47	1.19	0.08	0.55	本研究
广西涠洲岛	澄黄滨珊瑚(<i>Porites lutea</i>)	2.70	19.23	1.58	0.09	0.72	文献[29]
	帛琉腔星珊瑚(<i>Coelastrea palauensis</i>)	3.74	27.71	1.52	0.16	0.98	文献[29]
	十字牡丹珊瑚(<i>Pavona decussata</i>)	2.52	17.6	2.51	0.15	0.54	文献[29]
西沙永兴岛	帛琉腔星珊瑚(<i>Coelastrea palauensis</i>)	2.34	21.11	—	0.09	—	文献[30]
	鹿角杯形珊瑚(<i>Pocillopora damicornis</i>)	3.81	26.41	—	0.14	—	文献[30]
西沙永兴岛	澄黄滨珊瑚(<i>Porites lutea</i>)	1.27	2.56	0.36	0.002 5	0.30	文献[31]
广东大亚湾	澄黄滨珊瑚(<i>Porites lutea</i>)	11.7	16.9	1.02	0.10	1.08	文献[32]
	小角刺柄珊瑚(<i>Hydnophora microconos</i>)	7.71	3.74	1.84	—	—	文献[33]
马来西亚沙巴	标准盘星珊瑚(<i>Favia speciosa</i>)	8.72	4.69	1.79	—	—	文献[33]
	团块滨珊瑚(<i>Porites lobata</i>)	6.97	4.12	1.37	—	—	文献[33]

注:“—”代表无数据。

表 3 从涠洲岛采集的海水 pH、SST (单位: $^{\circ}\text{C}$)、表层海水盐度 (SSS) 和溶解微量元素含量 (单位: $\mu\text{g/L}$), 以及基于高分辨率珊瑚数据的调整系数^[21]Table 3 The pH, SST (unit: $^{\circ}\text{C}$), surface sea salinity (SSS) and the contents (unit: $\mu\text{g/L}$) of dissolved trace elements of the seawater samples collected from Weizhou Island, as well as the adjustment coefficients based on the high resolution coral data^[21]

位置	pH	SST	SSS	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr
W1-1	8.42	27.6	32.0	0.96	10.66	0.92	0.11	0.90
W1-2	8.46	27.8	31.9	1.16	11.53	0.52	0.12	0.92
W3-1	8.37	27.1	32.6	0.93	8.41	0.69	0.068	0.70
W3-2	8.39	27.3	32.5	1.01	8.03	0.80	0.07	0.79
W4-1	8.88	27.3	32.2	0.40	3.25	0.19	0.021	0.67
W4-2	8.93	27.4	32.7	0.41	3.92	0.24	0.024	0.70
W5-1	8.45	27.2	32.4	0.88	4.83	0.24	0.046	0.58
W5-2	8.59	27.6	32.8	1.05	5.75	0.56	0.05	0.66
W6-1	8.43	27.6	31.9	0.55	8.35	1.23	0.042	0.99
W6-2	8.46	27.8	32.0	0.60	8.9	1.62	0.046	1.00
平均值	8.53	27.5	32.3	0.82	7.23	0.65	0.051	0.79
一类海水水质标准				5	20	1	1	50
调整系数				0.85	0.61	0.63	0.38	0.80

盐度和温度约一致,表明涠洲岛周边具有相近的海洋环境和气候特征。涠洲岛海域海水微量元素含量除了 W6 点位 Pb 略有超出以外,其他元素含量均低于我国海水一级质量标准^[27]。同一点位的两个表层海

水样本的微量元素含量基本一致,但不同点位表层海水微量元素含量存在一定差异。其中,处于涠洲岛西岸的 W1 和 W3 点位表层海水微量元素含量稍微高于其他点位。涠洲岛的西岸分布有大量石油终端处理

厂、石油码头、天然气厂等工业设施,同时也是餐饮、住宿以及客运码头的密集区域。这说明人类活动会对表层海水微量元素含量造成一定的影响。

本研究中表层海水为2015年10月采集,其微量元素含量可以代表涠洲岛海域秋季的表层海水微量元素含量,而珊瑚骨骼样品采集的是最新年生长纹层的样品,代表的是最近一年生长的珊瑚骨骼的微量元素的平均值。为了排除海水微量元素含量季节性变化的影响因素,我们根据已报道的调整系数(根据涠洲岛W3位置澄黄滨珊瑚2014–2015年月分辨率数据,由年平均金属含量与Ca含量比值除以可以代表最新生长月份的最顶层样品的金属含量与Ca含量比值计算获得,详见参考文献[21])对实测海水数据进行调整,以得到过去一年的海水微量元素平均含量数据,进而得到更加精确的 K_D 值。尽管仍旧存在各类不确定因素,如最顶层样品是否与现场采集的海水完全对应等问题,我们认为调整后微量元素数据可以更合理地描述涠洲岛周围海水的化学特征。表层海水化学的可变性可能会降低 K_D 值的准确性^[4]。鉴于涠

洲岛表层海水的化学特征在时空存在一定波动^[27,34],我们估算的 K_D 值在理论上存在一定偏差。但通过不同种属之间的比较,加之我们研究采用的是原位珊瑚和原位表层海水,我们认为本研究中所估算的网状菊花珊瑚和八重山扁脑珊瑚的微量元素 K_D 值是相对准确的。这一结论与Akagi等^[35]专门针对不同种属以及不同位置珊瑚与邻近海水间的稀土元素 K_D 值进行对比研究的结论是一致的。

4 讨论

4.1 微量元素在珊瑚文石骨骼和海水间的分配系数

一般来说,同种珊瑚物种不同微量元素的 K_D 值差异反映了各个元素化学性质的差异,而不同珊瑚物种同种微量元素的 K_D 值差异反映了生理过程的影响^[6–7,36]。根据式(1)及相关元素数据,我们计算出的 K_D 值如表4所示。W6-1点位的八重山扁脑珊瑚的Cu的 K_D 值明显高于其他点位(均高出50%以上)。通过对比原位海水和珊瑚微量元素数据发现,W6-1的海水Cu含量处于相对低值,这导致了W6-1点位

表4 涠洲岛两种珊瑚中微量元素的分配系数及其他珊瑚种属参考值对比

Table 4 The comparison of calculated distribution coefficients for trace metals among two species of corals from Weizhou Island and reference values of other coral species

珊瑚物种		位置	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr
本研究	网状菊花珊瑚(<i>Goniastrea retiformis</i>)	W1-1	4.32	–	1.06	0.55	0.45
		W3-1	3.65	0.59	1.50	0.90	0.66
		W3-2	2.84	0.56	0.70	0.88	1.18
		平均值	3.60	0.57	1.08	0.78	0.76
		中值	3.65	0.57	1.06	0.88	0.66
		八重山扁脑珊瑚(<i>Platygyra yaeyamaensis</i>)	W3-1	3.49	0.96	1.42	–
	W4-2	3.55	0.97	2.64	1.01	0.38	
	W5-1	3.48	1.42	–	0.75	1.06	
	W5-2	3.22	1.52	–	1.01	1.27	
	W6-1	6.40	0.80	0.66	1.13	0.58	
	平均值	4.03	1.13	1.58	0.98	0.78	
	中值	3.49	0.97	1.42	1.01	0.60	
参考值	澄黄滨珊瑚(<i>Porites lutea</i>) ^[21]		2.70	1.76	1.11	0.60	0.53
	帛琉腔星珊瑚(<i>Coelastrea palauensis</i>) ^[21]		4.40	1.35	1.09	0.99	0.58
	十字牡丹珊瑚(<i>Pavona decussata</i>) ^[21]		3.04	1.21	1.93	1.24	0.59
	柱状牡丹珊瑚(<i>Pavona clavus</i>)		0.36 ^[17]			0.7~1.3 ^[19] , 1 ^[7,12] , 0.76 ^[20]	
	脑珊瑚(<i>Pseudodiploria strigosa</i>)			1 ^[7]	2.3 ^[12]		

估算的 K_D 值较大。同样, W5 站位的八重山扁脑珊瑚的 Zn 和 Cr 和 W4-2 点位八重山扁脑珊瑚的 Pb 的 K_D 值也出现类似情况。表 4 中还计算了每种珊瑚物种各个微量元素 K_D 值的平均值和中值, 结果显示珊瑚每种微量金属元素 K_D 值的平均值大部分高于中值。为了减少极值的影响, 我们选择了中值作为本研究最终确定的 K_D 值。我们估算的微量元素的 K_D 值均在前人总结的合理范围内^[4]。

4.2 珊瑚种属对 K_D 值的影响探讨

由表 4 可见, 不同珊瑚物种同一微量元素的 K_D 值存在差异。值得注意的是, 柱状牡丹珊瑚的 K_D 值仅为 0.36, 远低于其他珊瑚种属的 K_D 值(2.70~4.40)。特别地, 柱状牡丹珊瑚与十字牡丹珊瑚的 K_D 值差异明显大于其他属珊瑚的 K_D 值差异。考虑到该柱状牡丹珊瑚 Cu 的 K_D 值估算所使用的海水数据不是原位海水^[17], 因此, 本研究认为 Linn 等^[17] 报道的柱状牡丹珊瑚 Cu 的 K_D 值是不准确的, 应谨慎使用。

珊瑚种属是微量元素 K_D 值的最主要影响因

素^[6-7]。为了更加准确地判断不同珊瑚物种之间的亲缘关系, 我们绘制了基于珊瑚线粒体细胞色素酶 I 基因序列所构建的系统发育树(图 4)。其中, 八重山扁脑珊瑚没有做过细胞色素酶 I 基因序列, 由于理论上同一个属内部的物种亲缘关系更近, 因此用同属的肉质扁脑珊瑚(*Platygyra carnosa*)代表该珊瑚构建了系统发育树。从图 4 可见, 网状菊花珊瑚和肉质扁脑珊瑚具有最近的亲缘关系, 二者与帛琉腔星珊瑚也具有较近的亲缘关系, 三者均属于裸肋珊瑚科。然而, 澄黄滨珊瑚和十字牡丹珊瑚则与上述 3 种珊瑚的亲缘关系相对较远。

我们对涠洲岛的 5 种珊瑚各元素的 K_D 值进行了聚类分析, 发现聚类分析的结果与基于珊瑚线粒体细胞色素酶 I 基因序列所构建的系统发育树具有良好的对应关系。这说明珊瑚种属及亲缘关系对各元素的 K_D 值具有显著的影响。此外, 由图 5 可知, 各个元素在涠洲岛不同珊瑚种属之间 K_D 值的相对标准偏差大小依次为 Cu(58%)、Zn(40%)、Pb(33%)、Cd(21%)

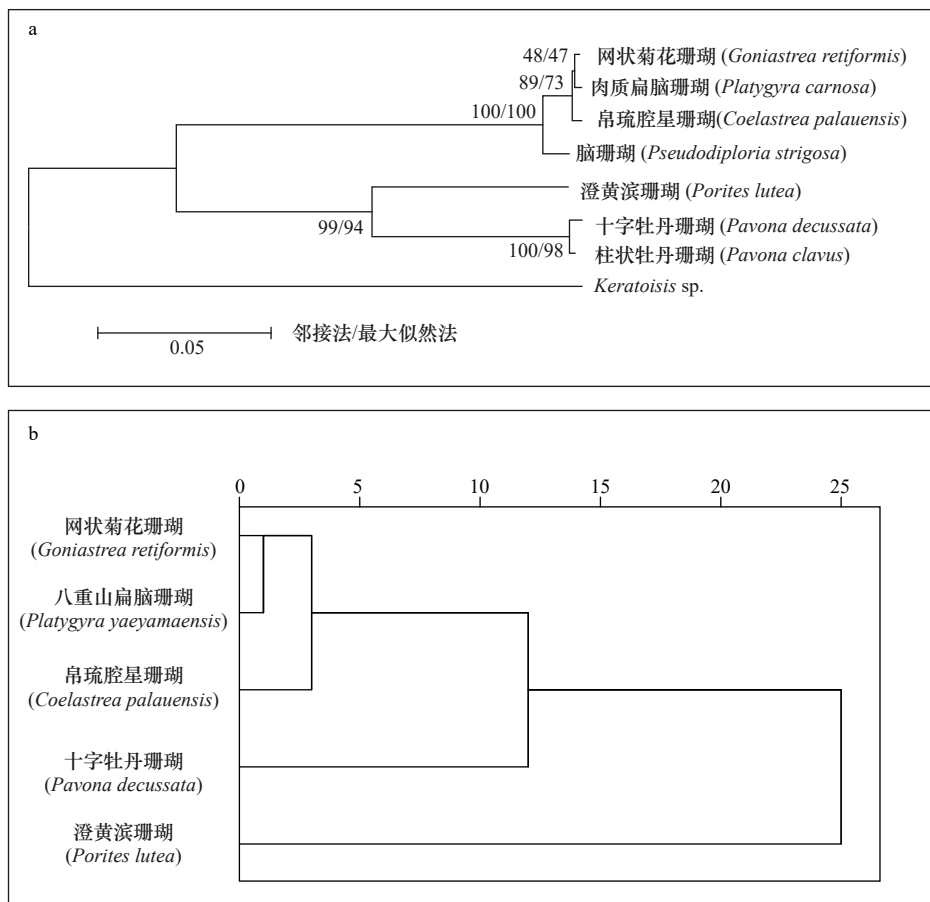


图 4 基于珊瑚线粒体细胞色素酶 I 基因序列所构建的系统发育树(a)和基于主要珊瑚种属不同微量元素 K_D 值的聚类分析图(b)

Fig. 4 Phylogenetic tree based on cytochrome enzyme I gene sequence of coral mitochondria (a) and cluster analysis based on K_D values of trace elements in main coral species (b)

和Cr(4%), 这在一定程度说明各元素 K_D 值在不同珊瑚种属间差异的大小。一般来说, 相对标准偏差小于5%代表样本的离散程度非常小。由此可见, 微量元素在珊瑚文石骨骼与海水之间的分配, 似乎受到包括代谢活动在内的生理过程的影响 [6, 12, 22, 37-39], 其中Cu、Zn、Pb和Cd受到珊瑚生理过程的影响相对显著, 而Cr受到的影响相对较小。

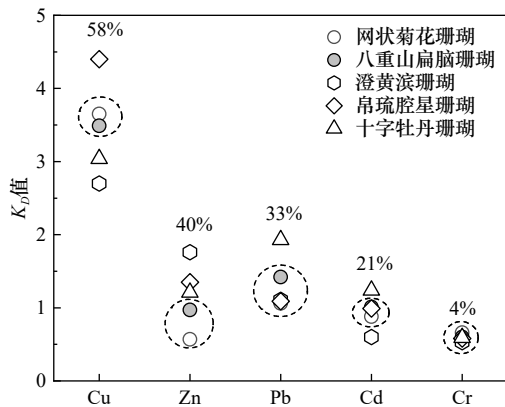


图5 涠洲岛海域不同种属珊瑚微量元素的 K_D 值
Fig. 5 Distribution coefficients K_D of trace elements for various species of corals from the seawater in the Weizhou Island

虚线圈标记了本研究估算的珊瑚属 K_D 值位置, 数字为相对标准偏差

The broken circles represent the distribution coefficients K_D of *Pavona* corals, and the numbers are relative standard deviations

4.3 瑞利分馏可能造成的影响

由表4可见, 同种珊瑚各元素 K_D 值的计算值也存在一定的差异, 这种差异可能与微量元素掺入珊瑚文石的钙化过程中的瑞利分馏效应有关 [40-41]。当珊瑚从海水提供的孤立或半孤立的钙化液中沉淀出骨骼, 随后被冲洗和补充时 [40], 相对于孤立钙化液中的Ca, K_D 值(大于1)相对较高的微量金属会被迅速消耗殆尽 [15-16]。当沉淀效率较低时, 剩余钙化液中的金属含量与钙含量比率以及从剩余液中析出的珊瑚骨骼的金属含量与钙含量比率都很高。在Inoue等 [42] 和Liu等 [15] 的研究基础上, Zhang等 [16] 基于封闭的瑞利分馏系统对澄黄滨珊瑚的Cu/Ca比值的变化的变化进行了建模:

$$Cu/Ca_{珊瑚} = Cu/Ca_{钙化液} \times (1 - f^{K_D}) / (1 - f), \quad (2)$$

式中, $Cu/Ca_{珊瑚}$ 为珊瑚骨骼的模拟Cu/Ca值; $Cu/Ca_{钙化液}$ 为钙化液的初始Cu/Ca值; f 为沉淀结束后钙化液中剩余Ca的比例。这些结果证实, 该模型可以在很大程度上解释珊瑚Cu/Ca的变化。同时, Zhang等 [16] 也报道了滨珊瑚属珊瑚文石与表层海水之间Zn的高 K_D 值与钙化过程中瑞利分馏的耦合应该是珊瑚骨骼Zn/Ca比值变化的原因。

为了验证瑞利分馏可能的影响, 我们将涠洲岛海域网状菊花珊瑚和八重山扁脑珊瑚各微量元素 K_D 值的平均值及其标准偏差。如图6所示, 可以发现除了个别元素以外, 各元素 K_D 值均存在平均值越大, 标准偏差也越大的显著规律。八重山扁脑珊瑚Cr的 K_D 值平均值小于Cd的而标准偏差大于Cd的, 我们认为Cd的样品量更少以及二者的平均值比较相近且均小于1可能是造成这种情况的主要原因。此外, 我们还发现主要珊瑚种属(例如澄黄滨珊瑚、帛琉腔星珊瑚、十字牡丹珊瑚) K_D 值也基本上存在上述现象 [21]。因此, 我们认为微量元素在珊瑚/海水间的 K_D 值受到了瑞利分馏的影响。

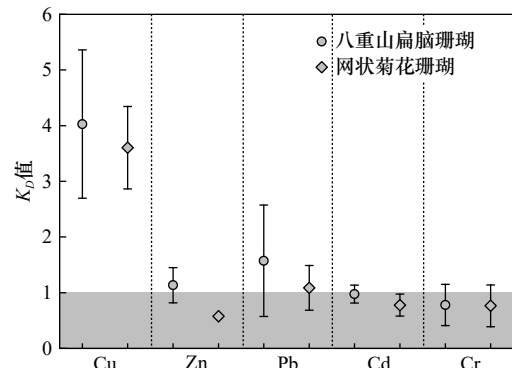


图6 涠洲岛海域网状菊花珊瑚和八重山扁脑珊瑚微量元素 K_D 值的平均值及标准偏差对比

Fig. 6 Comparison of distribution coefficients K_D of trace elements for *Goniastrea retiformis* and *Platygyra yaeyamaensis* from the seawater in the Weizhou Island

5 结论

本研究选取涠洲岛珊瑚礁区不同位置采集的珊瑚和原位表层海水样品, 测定了两种Merulinidae珊瑚(网状菊花珊瑚和八重山扁脑珊瑚)以及原位表层海水中的5种微量金属(Cu、Zn、Pb、Cd和Cr)的含量, 并估算了 K_D 值。相比于采用全球大洋和区域海洋表层海水元素数据和单个珊瑚骨骼样本数据估算 K_D 值的研究, 本研究采用原位海水数据和综合多个珊瑚骨骼样本数据估算的 K_D 值更加准确。此外, 本研究还综合珊瑚种属和亲缘关系以及各微量元素 K_D 值的差异讨论了 K_D 值的主要影响因素。主要研究结果如下:

(1) 各个微量元素在网状菊花珊瑚和八重山扁脑珊瑚文石骨骼和海水间的分配系数 K_D 值分别为3.65和3.49(Cu); 0.57和0.97(Zn); 1.06和1.42(Pb); 0.88和1.01(Cd); 0.66和0.60(Cr)。

(2) 不同微量元素的 K_D 值在珊瑚文石骨骼与表层海水之间表现出明显不同的特征。研究表明, 珊瑚

种属及亲缘关系对珊瑚文石骨骼和海水间 Cu、Zn、Cd 和 Pb 的分配有显著影响,而对 Cr 的影响相对有限。

(3)对于本研究讨论的主要珊瑚种(如网状菊花珊瑚、八重山扁脑珊瑚、澄黄滨珊瑚、帛琉腔星珊瑚和十字牡丹珊瑚),多个样本的各微量元素 K_d 值均存在平均值越大,标准偏差也越大的显著规律。我们认为微量元素在珊瑚和海水间的 K_d 值可能受到了瑞利分馏的影响,其中,高 K_d 值的微量元素比低 K_d 值的受瑞利分馏的影响更加显著。

本研究为对珊瑚感兴趣的海洋地球化学和古海

洋学领域学者提供了较为准确的微量元素在珊瑚文石骨骼和海水间分配系数 K_d ,为珊瑚礁研究提供了重要的基础数据。结果表明,珊瑚 K_d 值与珊瑚种属具有密切联系,此外,还在一定程度上与瑞利分馏作用有关。由于本研究采集的海域比较单一、涉及的珊瑚种属较少以及原位海水采集频次较低,因此,要想获得更加准确和稳定的 K_d 值还需要在更多海域开展相关的研究。

致谢: 感谢两位审稿人的专业意见,感谢陈飏博士帮助完成了图 4a 的绘制。

参考文献:

- [1] Forget G, Ferreira D. Global ocean heat transport dominated by heat export from the tropical Pacific[J]. *Nature Geoscience*, 2019, 12(5): 351–354.
- [2] Gagan M K, Ayliffe L K, Beck J W, et al. New views of tropical paleoclimates from corals[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2000, 19(1/5): 45–64.
- [3] Thompson D M. Environmental records from coral skeletons: a decade of novel insights and innovation[J]. *WIREs Climate Change*, 2022, 13(1): e745.
- [4] Saha N, Webb G E, Zhao J X. Coral skeletal geochemistry as a monitor of inshore water quality[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 566–567: 652–684.
- [5] Yu Kefu. Coral reefs in the South China Sea: their response to and records on past environmental changes[J]. *Science China Earth Sciences*, 2012, 55(8): 1217–1229.
- [6] Shen G T. Lead and cadmium geochemistry of corals: reconstruction of historic perturbations in the upper ocean[D]. Cambridge, Mass, United States: Massachusetts Institute of Technology, 1986.
- [7] Shen G T, Boyle E A. Determination of lead, cadmium and other trace metals in annually-banded corals[J]. *Chemical Geology*, 1988, 67(1/2): 47–62.
- [8] Sholkovitz E, Shen G T. The incorporation of rare earth elements in modern coral[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(13): 2749–2756.
- [9] Wyndham T, McCulloch M, Fallon S, et al. High-resolution coral records of rare earth elements in coastal seawater: biogeochemical cycling and a new environmental proxy[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(9): 2067–2080.
- [10] Barnard L A, Macintyre I G, Pierce J W. Possible environmental index in tropical reef corals[J]. *Nature*, 1974, 252(5480): 219–220.
- [11] Hanna R G, Muir G L. Red sea corals as biomonitors of trace metal pollution[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 1990, 14(2/3): 211–222.
- [12] Shen G T, Boyle E A. Lead in corals: reconstruction of historical industrial fluxes to the surface ocean[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1987, 82(3/4): 289–304.
- [13] Kelly A E, Reuer M K, Goodkin N F, et al. Lead concentrations and isotopes in corals and water near Bermuda, 1780–2000[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 283(1/4): 93–100.
- [14] Quinby-Hunt M S, Turehian K K. Distribution of elements in sea water[J]. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 1983, 64(14): 130.
- [15] Liu Yi, Li Xiaohua, Zeng Zhen, et al. Annually-resolved coral skeletal $\delta^{138/134}\text{Ba}$ records: a new proxy for oceanic Ba cycling[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 247: 27–39.
- [16] Zhang Ting, Sun Ruoyu, Liu Yi, et al. Copper and Zinc isotope signatures in scleratinian corals: implications for Cu and Zn cycling in modern and ancient ocean[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2022, 317: 395–408.
- [17] Linn L J, Delaney M L, Druffel E R M. Trace metals in contemporary and seventeenth-century Galapagos coral: records of seasonal and annual variations[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54(2): 387–394.
- [18] Livingston H D, Thompson G. Trace element concentrations in some modern corals[J]. *Limnology and Oceanography*, 1971, 16(5): 786–796.
- [19] Shen G T, Sanford C L. Trace element indicators of climate variability in reef-building corals[J]. *Elsevier Oceanography Series*, 1990, 52: 255–283.
- [20] Grottooli A G, Matthews K A, Palardy J E, et al. High resolution coral Cd measurements using LA-ICP-MS and ID-ICP-MS: calibration and interpretation[J]. *Chemical Geology*, 2013, 356: 151–159.

- [21] Jiang Wei, Yu Kefu, Wang Ning, et al. Distribution coefficients of trace metals between modern coral-lattices and seawater in the northern South China Sea: species and SST dependencies[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2020, 187: 104082.
- [22] Sadler J, Webb G E, Nothdurft L D, et al. Geochemistry-based coral palaeoclimate studies and the potential of ‘non-traditional’ (non-massive *Porites*) corals: recent developments and future progression[J]. *Earth-Science Reviews*, 2014, 139: 291–316.
- [23] 樊祺诚, 孙谦, 龙安明, 等. 北部湾涠洲岛及斜阳岛火山地质与喷发历史研究[J]. *岩石学报*, 2006, 22(6): 1529–1537.
Fan Qicheng, Sun Qian, Long Anming, et al. Geology and eruption history of volcanoes in Weizhou Island and Xieyang Island, Northern Bay[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2006, 22(6): 1529–1537.
- [24] 王文欢, 余克服, 王英辉. 北部湾涠洲岛珊瑚礁的研究历史、现状与特色[J]. *热带地理*, 2016, 36(1): 72–79.
Wang Wenhuan, Yu Kefu, Wang Yinghui. A review on the research of coral reefs in the Weizhou Island, Beibu Gulf[J]. *Tropical Geography*, 2016, 36(1): 72–79.
- [25] 黄林韬, 黄晖, 江雷. 中国造礁石珊瑚分类厘定[J]. *生物多样性*, 2020, 28(4): 515–523.
Huang Lintao, Huang Hui, Jiang Lei. A revised taxonomy for Chinese hermatypic corals[J]. *Biodiversity Science*, 2020, 28(4): 515–523.
- [26] Hoeksema B W, Cairns S. World list of scleractinia, 2020[EB/OL]. [2023-01-01]. <http://www.marinespecies.org/aphia.php?p=taxdetails&id=1363>.
- [27] 杨华, 王少鹏, 余克服, 等. 南海北部珊瑚生长区海水重金属污染特征[J]. *生态环境学报*, 2017, 26(2): 253–260.
Yang Hua, Wang Shaopeng, Yu Kefu, et al. Pollution characteristics of heavy metals in seawater of coral growing regions in the northern South China Sea[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2017, 26(2): 253–260.
- [28] Xie Sirong, Jiang Wei, Sun Yinan, et al. Interannual variation and sources identification of heavy metals in seawater near shipping lanes: evidence from a coral record from the northern South China Sea[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 854: 158755.
- [29] 王宁, 余克服, 王英辉, 等. 涠洲岛珊瑚骨骼重金属水平及其生物富集效应[J]. *广西大学学报(自然科学版)*, 2019, 44(2): 570–579.
Wang Ning, Yu Kefu, Wang Yinghui, et al. Concentrations and bioaccumulation effects of heavy metals in coral skeletons from Weizhou Island[J]. *Journal of Guangxi University (Natural Science Edition)*, 2019, 44(2): 570–579.
- [30] 彭加喜, 刘金铃, 徐向荣, 等. 西沙永兴岛珊瑚重金属水平及其富集效应[J]. *海洋环境科学*, 2014, 33(6): 848–853.
Peng Jiayi, Liu Jinling, Xu Xiangrong, et al. Heavy metal levels in coral skeletons from Yongxing Island and their enrichment effects[J]. *Marine Environmental Science*, 2014, 33(6): 848–853.
- [31] Song Yinxian, Yu Kefu, Zhao Jianxin, et al. Past 140-year environmental record in the northern South China Sea: evidence from coral skeletal trace metal variations[J]. *Environmental Pollution*, 2014, 185: 97–106.
- [32] 彭子成, 刘军华, 刘桂建, 等. 广东省电白县大放鸡岛滨珊瑚的重金属含量及其意义[J]. *海洋地质动态*, 2003, 19(11): 5–12.
Peng Zicheng, Liu Junhua, Liu Guijian, et al. Interannual variability of the heavy metal contents in the *porites lutea* coral from Dafangji Island of Dianbai county and their implications[J]. *Marine Geology Letters*, 2003, 19(11): 5–12.
- [33] Mokhtar M B, Praveena S M, Aris A Z, et al. Trace metal (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni and Zn) accumulation in Scleractinian corals: a record for Sabah, Borneo[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2012, 64(11): 2556–2563.
- [34] 徐轶肖, 谢谊, 赵鹏, 等. 北部湾涠洲岛海水重金属污染现状研究[J]. *生态环境学报*, 2018, 27(5): 908–915.
Xu Yixiao, Xie Yi, Zhao Peng, et al. Heavy metal pollution of seawater in Weizhou Island, Beibu Gulf of Guangxi[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2018, 27(5): 908–915.
- [35] Akagi T, Hashimoto Y, Fu Fengfu, et al. Variation of the distribution coefficients of rare earth elements in modern coral-lattices: species and site dependencies[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(10): 2265–2273.
- [36] Reuer M K, Boyle E A, Cole J E. A mid-twentieth century reduction in tropical upwelling inferred from coralline trace element proxies[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 210(3/4): 437–452.
- [37] Nothdurft L D, Webb G E, Kamber B S. Rare earth element geochemistry of Late Devonian reefal carbonates, Canning Basin, western Australia: confirmation of a seawater REE proxy in ancient limestones[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(2): 263–283.
- [38] Zhong Shaojun, Mucci A. Partitioning of rare earth elements (REEs) between calcite and seawater solutions at 25°C and 1 atm, and high dissolved REE concentrations[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(3): 443–453.
- [39] Kuffner I B, Jokiel P L, Rodgers K S, et al. An apparent “vital effect” of calcification rate on the Sr/Ca temperature proxy in the reef coral *Montipora capitata*[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2012, 13(8): Q08004.
- [40] Gaetani G A, Cohen A L. Element partitioning during precipitation of aragonite from seawater: a framework for understanding paleoproxies[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(18): 4617–4634.
- [41] Gagnon A C, Adkins J F, Erez J. Seawater transport during coral biomineralization[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, 329–330: 150–161.
- [42] Inoue M, Gussone N, Koga Y, et al. Controlling factors of Ca isotope fractionation in scleractinian corals evaluated by temperature, pH and light controlled culture experiments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 167: 80–92.

Distribution coefficients of trace elements between Merulinidae coral aragonite skeletons and seawater in the Weizhou Island, the northern South China Sea: Species and Rayleigh dependencies

He Xiangxiang¹, Jiang Wei^{1,2}, Liu Lingdan¹, Liu Jin¹, Liu Yuchun¹, Yu Kefu^{1,2}

(1. Guangxi Laboratory on the Study of Coral Reefs in the South China Sea, School of Marine Sciences, Guangxi University, Nanning 530004, China; 2. Southern Marine Science and Engineering Guangdong Laboratory (Zhuhai), Zhuhai 519082, China)

Abstract: The distribution process of trace elements between coral aragonite skeletons and seawater is a key link to control the incorporating of trace elements in seawater into coral skeletons. The distribution coefficient (K_D) characterizing this distribution process is often used to reconstruct the contents of trace elements in seawater in time series. Lacking of *in situ* research on corals and seawater, the limited knowledge related to the distribution behavior of trace elements between coral aragonite skeletons and seawater seriously hindered our acquisition of accurate chemical quantitative data on seawater. In this study we selected two typical reef-building coral species (*Goniastrea retiformis* and *Platygyra yaeyamaensis*) and five trace elements (Cu, Zn, Pb, Cd and Cr) in the surrounding *in-situ* surface seawater of Weizhou Island in the northern South China Sea, and estimated the distribution coefficients of these trace elements between the coral aragonite skeleton and seawater. Results revealed that the K_D value of *G. retiformis* for Cu, Zn, Pb, Cd, Cr was 3.65, 0.57, 1.06, 0.88, 0.66 respectively; the K_D value of *P. yaeyamaensis* was 3.49, 0.97, 1.42, 1.01, 0.60 respectively. We found a significant difference among different coral species in the K_D values of Cu, Zn, Pb and Cd, but no significant difference for Cr. The results indicate that the K_D values of trace elements are affected by the Rayleigh fractionation, which is related to the numerical values of K_D . The study provided relatively accurate K_D values for coral aragonite skeleton and seawater, represented important basic data for future research on coral reefs, and expanded our knowledge of chemical signature in biogenic lattices associated with marine organism.

Key words: *in situ* seawater; Rayleigh fractionation; trace element; Merulinidae coral; South China Sea