

南海北部珊瑚 Sr/Ca 和 Mg/Ca 温度计及高分辨率 SST 记录重建尝试

韦刚健 余克服 李献华 赵建新 孙亚莉
孙 敏 聂宝符

(中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640; 中国科学院南海海洋研究所, 广州 510301;
香港大学地球科学系, 香港薄扶林道; 澳大利亚昆士兰大学, 布里斯班 Qld 4072)

摘要 利用全谱直读等离子体光谱 (ICP-AES) 的分析方法精确分析了南海珊瑚的 Sr/Ca 和 Mg/Ca 比值, 结合实测表层海水温度 (SST), 标定了海南岛南部三亚海域和西沙海域两个滨珊瑚的 Sr/Ca 和 Mg/Ca 温度计。在此基础上, 尝试对两个南海北部全新世时期的珊瑚进行 SST 记录重建。结果显示约 540aB. P. (小冰期) 西沙海域夏季月均 SST 较现代低约 1 °C, 而约 6 500aB. P. (大暖期) 海南岛三亚海域夏季月均 SST 则高出现代 1.0~1.5 °C。

主题词 造礁珊瑚 Sr/Ca 和 Mg/Ca 比值 SST 记录 南海
中图分类号 P736 **文献标识码** A

珊瑚是热带海洋高分辨率海水温度记录的最佳载体, 在高分辨率表层海水温度 (Sea Surface Temperature, 简称 SST) 重建研究中具有重要价值。高精度的 Sr/Ca 比值是较早成功建立的表层海水温度计^[1], 然而, 由于珊瑚 Sr/Ca 比值随温度变化的幅度不大, 需要获得极高的分析精度才能进行 SST 记录重建。经典的分析方法是热电离质谱结合同位素稀释法, 该方法不仅成本昂贵, 而且分析效率极低, 不适合于需要大量分析的研究的开展。随后发展起来 Mg/Ca 和 U/Ca 温度计^[2,3], 这两个比值随温度变化比较灵敏, 可以应用等离子体质谱 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, 简称 ICP-MS) 来进行分析, 显著提高了研究效率^[4~6]。近年来, 随着激光探针等离子体质谱 (Laser Probe ICPMS, 简称 LP-ICPMS) 技术的发展, 应用激光原位分析技术, 不仅大大提高了样品的分辨率, 还拓展了如 B/Ca、Na/Ca 等一些新的珊瑚温度替代指标^[7,8]。而全谱直读等离子体光谱 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, 简称 ICP-AES) 分析技术的不断完善, 使得高精度的 Sr/Ca 比值分析可以如 Mg/Ca

比值分析一样快捷, 大大推动了珊瑚 Sr/Ca 温度计的应用研究^[9,10]。

然而, 对珊瑚的微区成分分析表明, 珊瑚中的 Sr 基本是结合到文石晶格中并呈比较均匀的分布^[11], 而 Mg, Na 等元素中相当一部分则是以吸附的形式, 分布并不均匀, 而且经受不同化学处理过程时会有不同程度的损失^[12], 因而在这些元素比值中, Sr/Ca 比值是最可靠温度计, 其他的元素比值在严格的实验条件控制下, 可以作为 Sr/Ca 温度计的辅助。不过, 由于受珊瑚的生物活动特征以及海水化学组成变化的影响, Sr/Ca 温度计也是有严格适用性限制, 例如区域性差别、珊瑚种属差别等^[13,14], 所以在应用的时候必须要进行严格的标定和实验控制。

南海基于元素比值的高分辨率海水温度重建研究已经取得很大的进展, 在应用 Mg/Ca, U/Ca 比值以及 Sr 含量重建海水温度记录方面已经取得成功^[4~6,15]。然而由于分析技术的原因, 作为最重要的温度记录 Sr/Ca 温度计却一直未有成功的报道。本文利用全谱直读 ICP-AES 建立一种高效快速的珊瑚高精度 Sr/Ca 分析方法, 在此基础上标定南海

* 第一作者简介: 韦刚健 男 34 岁 副研究员 地球化学专业 E-mail: gjwei@gig.ac.cn
国家自然科学基金项目 (批准号: 49803003, 40028302 和 40231009) 资助
2003 - 04 - 30 收稿, 2003 - 10 - 30 收修改稿

1) Sun YL, Sun M, Nie B F. Strontium contents of a *Porites* coral collected from the Xisha Island, South China Sea: A proxy for sea surface temperature of the twentieth century. 2004

的 Sr/Ca 温度计,并尝试重建南海北部全新世某些时段的 SST 记录。

1 材料及实验方法

标定 Sr/Ca 温度计的现代珊瑚样品分别取自海南岛南岸的三亚湾和西沙群岛的永兴岛,而尝试重建 SST 记录的珊瑚样品分别取自这两个现代珊瑚邻近的海域,所有的珊瑚均为澄黄滨珊瑚 (*Porites lutea*)。两个全新世样品已经有 TMS U-Th 年龄,其中取自三亚湾的样品标号为西 6-4,年龄为 $6513 \pm 65\text{aB.P.}^{[16]}$,取自永兴岛的样品标号为永兴 2-1,年龄为 $545 \pm 51\text{aB.P.}^{[1]}$;三亚湾的现代珊瑚选取 1992~1996 年间进行分析,而永兴岛的现代珊瑚样品则选取 1985~1988 年间进行分析。

所分析的珊瑚沿主生长轴切成薄片,然后选取一个最大生长轴,沿生长方向以 0.8~1.0mm 长度顺序分取样品^[5,6],这种取样方法的时间分辨率在月左右。在分取样品前,珊瑚薄片要分别使用 10% H_2O_2 , 0.1N HNO_3 和去离子水超声清洗,以除去表层吸附的物质。分取出来的微量珊瑚样品 (<1mg) 用 1% HNO_3 溶解,然后稀释到 10g 左右。

元素比值分析在中国科学院广州地球化学研究所同位素中心的 Varian Vista 型 ICP-AES 上进行,该仪器使用 CCD 检测器,可以同时检测分析波长范围内所有的信号,类似于质谱仪的静态接收方式。这种检测方式可以显著减少由于等离子源不稳定引起的信号波动,使得一般的单波长信号的测量精度可以好于 1%。我们分别选取 183.944nm, 285.213nm 和 407.771nm 波长来测量 Ca, Mg 和 Sr。为了提高分析精度,我们参照 1999 年 Schrag 的方法^[9],直接测量 Mg/Ca 和 Sr/Ca 比值,这样可以进一步同步消除由于信号波动引起的偏差,将 Mg/Ca 和 Sr/Ca 比值的精度分别提高到 0.5%~0.3% 和 0.3%~0.1%。而样品的 Mg/Ca 和 Sr/Ca 比值则通过分析一系列标准溶液以外部标准校正的方法获得。

为了监测仪器的稳定性,校正仪器漂移引起的偏差,我们还选取了一个现代滨珊瑚样品 SY96,取较大的样品量溶解并配制为监控标准溶液。测量时以 5 个样品为一组,在每组测量前后均测量一次 SY96,而每分析两组样品就重新测量一次外部标准溶液,并用最新的标准溶液结果计算样品的 Mg/Ca 和 Sr/Ca 比值,然后这些比值再根据前后测量 SY96

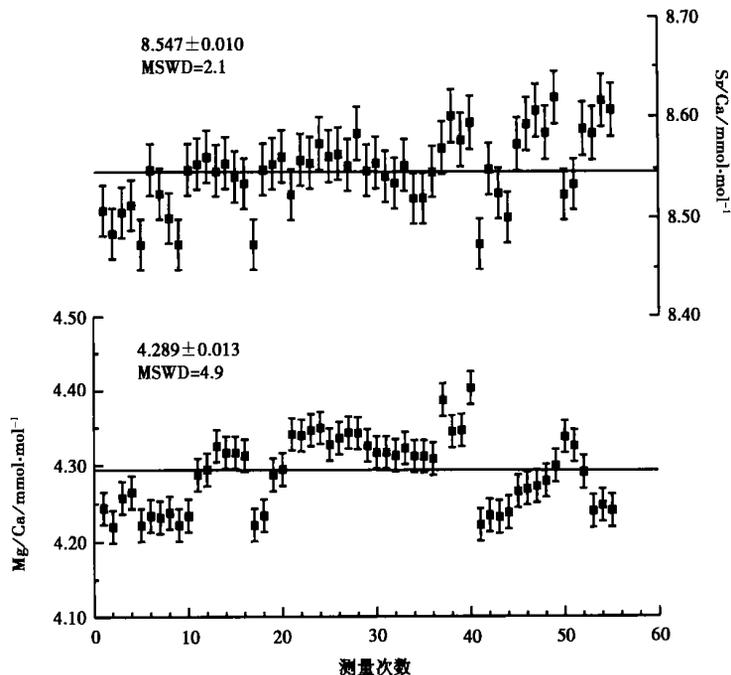


图 1 SY96 样品 Sr/Ca 和 Mg/Ca 比值长期分析结果
图中数字代表分析结果的加权平均值和相关系数 (MSWD) 值,所示误差为 2

Fig. 1 Reproducibility of the Sr/Ca and Mg/Ca ratios for SY96

1) 韦刚健. 南海造礁珊瑚地球化学研究及其气候环境意义探讨. 中国科学院广州地球化学研究所博士论文. 1997

的结果,再次校正到 SY96 的长期平均值上。这种标准-样品-标准的分析模式可以确保分析结果的外部精度达到 0.1% 左右^[9],与 Schrag 两个监控标准中间只分析一个样品不同的是,本文采用每两次 SY96 之间测量 5 个样品的方法,这样分析效率高出 5 倍,而且也可以达到同样的精度。图 1 所示为本文样品分析期间的 SY96 的分析结果,其加权平均结果为: Mg/Ca 为 $4.289 \pm 0.013 \text{ mmol/mol}$ (2 σ), Sr/Ca 为 $8.547 \pm 0.010 \text{ mmol/mol}$ (2 σ)。因此这种分析方法获得的外 Mg/Ca 比值的外部精度可达到 0.3% 左右,而 Sr/Ca 则达到 0.1% 左右。这样精度的结果用于 SST 记录

重建,分析误差引起的温度误差均小于 0.2 $^{\circ}\text{C}$,完全满足重建 SST 记录的要求。

2 Sr/Ca 和 Mg/Ca 温度计

将取自三亚湾和西沙的珊瑚元素比值结果(表 1)分别与邻近的水文站(莺歌海站和永兴岛站)实测海水温度进行对照^[5,6],即可获得这些样品的 Sr/Ca 和 Mg/Ca 比值与 SST 的对应关系(图 2a 和图 2b)。其中取自三亚的珊瑚 Sr/Ca 和 Mg/Ca 比值与 SST 均有很好的对应关系,利用线性拟合的方法可以获得以下关系:

表 1 珊瑚样品的 Sr/Ca 和 Mg/Ca 比值

Table 1 Sr/Ca and Mg/Ca ratios of the coral samples

样品号	Sr/Ca /mmol mol ⁻¹	Mg/Ca /mmol mol ⁻¹	样品号	Sr/Ca /mmol mol ⁻¹	Mg/Ca /mmol mol ⁻¹	样品号	Sr/Ca /mmol mol ⁻¹	Mg/Ca /mmol mol ⁻¹
三亚湾现代珊瑚			SY- 041	8.467	4.232	XH- 008	8.434	
SY- 001	8.535	4.322	SY- 042	8.533	4.039	XH- 009	8.564	
SY- 002	8.523	4.165	SY- 043	8.585	4.243	XH- 010	8.519	
SY- 003	8.608	3.981	SY- 044	8.646	3.999	XH- 011	8.702	
SY- 004	8.759	3.836	SY- 045	8.604	3.953	XH- 012	8.729	
SY- 005	8.462	4.274	SY- 046	8.692	3.840	XH- 013	8.775	
SY- 006	8.431	4.205	SY- 047	8.791	3.667	XH- 014	8.699	
SY- 007	8.439	4.256	SY- 048	8.682	3.675	XH- 015	8.692	
SY- 008	8.596	4.163	SY- 049	8.448	3.928	XH- 016	8.620	
SY- 009	8.479	4.224	SY- 050	8.418	3.937	XH- 017	8.610	
SY- 010	8.540	4.403	SY- 051	8.381	4.110	XH- 018	8.543	
SY- 011	8.531	4.176	SY- 052	8.365	4.386	XH- 019	8.452	
SY- 012	8.620	4.036	SY- 053	8.304	4.347	XH- 020	8.422	
SY- 013	8.604	4.003	SY- 054	8.360	4.404	XH- 021	8.453	
SY- 014	8.631	3.873	SY- 055	8.383	4.390	XH- 022	8.487	
SY- 015	8.701	3.924	SY- 056	8.367	3.986	XH- 023	8.471	
SY- 017	8.561	3.987	SY- 057	8.555	4.247	XH- 024	8.433	
SY- 018	8.510	3.962	SY- 058	8.685	4.030	XH- 025	8.658	
SY- 019	8.407	4.087	SY- 059	8.727	3.999	XH- 026	8.645	
SY- 020	8.441	4.147	SY- 060	8.685	3.971	XH- 027	8.713	
SY- 021	8.436	4.201	SY- 061	8.755	3.888	XH- 028	8.590	
SY- 022	8.479	4.263	SY- 062	8.756	3.958	XH- 029	8.658	
SY- 023	8.502	4.365	SY- 063	8.700	3.986	XH- 030	8.812	
SY- 024	8.586	4.200	SY- 064	8.624	4.257	XH- 031	8.847	
SY- 025	8.500	4.230	SY- 065	8.488	4.177	XH- 032	8.817	
SY- 026	8.474	4.220	SY- 066	8.484	4.211	XH- 033	8.750	
SY- 027	8.495	4.300	SY- 067	8.379	4.222	XH- 034	8.647	
SY- 028	8.603	4.299	SY- 068	8.568	4.320	XH- 035	8.540	
SY- 029	8.656	4.022	SY- 069	8.402	4.421	XH- 036	8.481	
SY- 030	8.783	3.893	SY- 070	8.338	4.348	XH- 037	8.510	
SY- 031	8.703	3.842	SY- 071	8.423	4.369	XH- 038	8.392	
SY- 032	8.634	4.127	SY- 072	8.305	4.331	XH- 039	8.490	
SY- 033	8.400	4.247	西沙永兴岛现代珊瑚			XH- 040	8.447	
SY- 034	8.425	4.316	XH- 001	8.421		XH- 041	8.445	
SY- 035	8.515	4.352	XH- 002	8.404		XH- 042	8.476	
SY- 036	8.445	4.361	XH- 003	8.396		XH- 043	8.485	
SY- 037	8.380	4.351	XH- 004	8.399		XH- 044	8.592	
SY- 038	8.449	4.200	XH- 005	8.420		XH- 045	8.636	
SY- 039	8.522	4.159	XH- 006	8.532		XH- 046	8.703	
SY- 040	8.491	4.251	XH- 007	8.479		XH- 047	8.710	

续表 1

样品号	Sr/Ca /mmol mol ⁻¹	Mg/Ca /mmol mol ⁻¹	样品号	Sr/Ca /mmol mol ⁻¹	Mg/Ca /mmol mol ⁻¹	样品号	Sr/Ca /mmol mol ⁻¹	Mg/Ca /mmol mol ⁻¹
XH-048	8.684		X6-4-07	8.568	3.970	西沙永兴岛样品永兴2-1		
XH-049	8.751		X6-4-08	8.486	4.160	YX2-1-01	8.553	
XH-050	8.732		X6-4-09	8.438	4.434	YX2-1-02	8.545	
XH-051	8.648		X6-4-10	8.448	4.526	YX2-1-13	8.540	
XH-052	8.582		X6-4-11	8.414	4.482	YX2-1-14	8.496	
XH-053	8.523		X6-4-12	8.550	4.575	YX2-1-15	8.442	
XH-054	8.456		X6-4-13	8.448	4.522	YX2-1-16	8.471	
XH-055	8.402		X6-4-14	8.439	4.339	YX2-1-17	8.427	
XH-056	8.430		X6-4-15	8.567	4.232	YX2-1-18	8.442	
XH-057	8.549		X6-4-16	8.520	4.099	YX2-1-19	8.411	
XH-058	8.562		X6-4-17	8.803	3.632	YX2-1-20	8.364	
XH-059	8.511		X6-4-18	8.590	3.889	YX2-1-21	8.461	
XH-060	8.467		X6-4-19	8.661	3.962	YX2-1-22	8.602	
XH-061	8.446		X6-4-20	8.485	4.095	YX2-1-23	8.638	
XH-062	8.537		X6-4-21	8.437	4.259	YX2-1-24	8.532	
XH-063	8.647		X6-4-22	8.412	4.501	YX2-1-25	8.550	
XH-064	8.753		X6-4-23	8.399	4.573	YX2-1-26	8.454	
XH-065	8.709		X6-4-24	8.419	4.655	YX2-1-27	8.409	
XH-066	8.666		X6-4-25	8.361	4.450	YX2-1-28	8.455	
三亚湾样品西6-4			X6-4-26	8.570	4.467	YX2-1-29	8.434	
X6-4-01	8.487	4.145	X6-4-27	8.564	4.684	YX2-1-30	8.398	
X6-4-02	8.572	3.906	X6-4-28	8.438	4.626	YX2-1-31	8.414	
X6-4-03	8.743	3.761	X6-4-29	8.346	4.622	YX2-1-32	8.365	
X6-4-04	8.670	3.610	X6-4-30	8.339	4.501	YX2-1-33	8.421	
X6-4-05	8.644	3.711	X6-4-31	8.516	4.314	YX2-1-34	8.560	
X6*-4-06	8.681	3.710				YX2-1-35	8.710	

由于西沙海域的两个珊瑚样品(西沙现代珊瑚和永兴2-1)的Mg/Ca比值年周期较乱,表中没有列出其结果

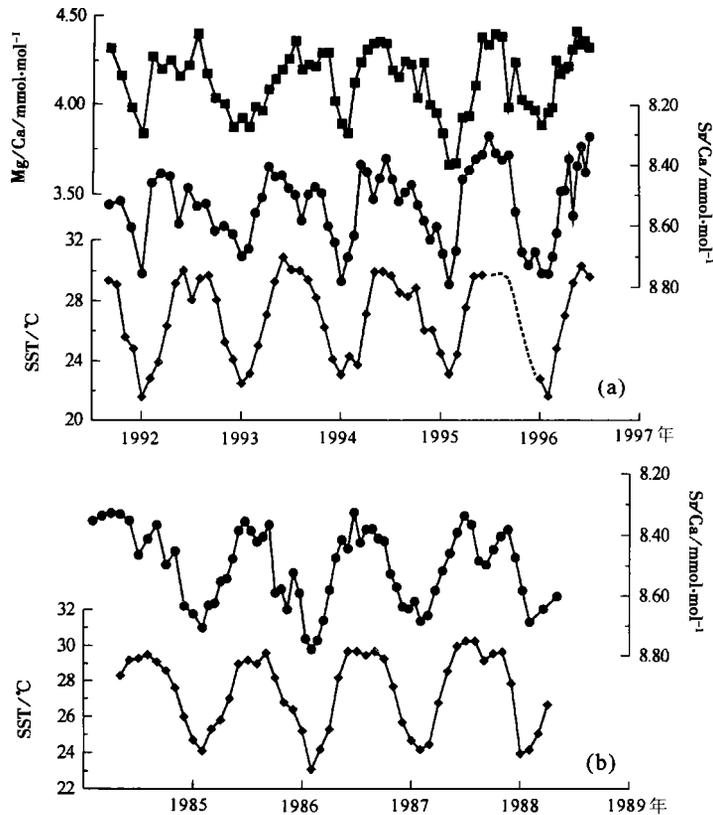


图2 三亚湾和西沙的现代珊瑚 Sr/Ca 和 Mg/Ca 比值与实测月平均 SST 的对照

- (a) 三亚湾, 实测 SST 记录取自莺歌海水文站, 其中 1995 年 6 月至 12 月记录未收集到, 图中用虚线表示
- (b) 西沙群岛, 实测 SST 记录取自永兴岛水文站; 横坐标标注的时间对应当年的 1 月

Fig. 2 Comparison between monthly average SST and Sr/Ca and Mg/Ca ratios of the modern *Porites* from Sanya and Xisha Islands

$$T(^{\circ}\text{C}) = 17.9 \times 10^3 [\text{Mg}/\text{Ca}] - 46.9 \quad r = 0.95$$

$$T(^{\circ}\text{C}) = -27.2 \times 10^3 [\text{Sr}/\text{Ca}] + 260 \quad r = 0.92$$

公式中 $[\text{Mg}/\text{Ca}]$ 和 $[\text{Sr}/\text{Ca}]$ 分别代表珊瑚的 Mg/Ca 和 Sr/Ca 比值,单位为 mol/mol。

然而,取自西沙的珊瑚 Mg/Ca 比值的年变化周期比较紊乱,很难与实测的 SST 记录对照起来,不过其 Sr/Ca 比值则很好地反映了 SST,拟合的 Sr/Ca 比值对 SST 的关系为:

$$T(^{\circ}\text{C}) = -16.7 \times 10^3 [\text{Sr}/\text{Ca}] + 169 \quad r = 0.95$$

珊瑚的 Sr/Ca 比值随温度的相对变化幅度比较小,所以珊瑚的 Sr/Ca 温度计受珊瑚的生命活动、海区的水文条件等多种因素的影响严重^[13,14],导致不同海域或者同一海域由不同珊瑚种属建立起来的 Sr/Ca 温度计都会有明显的差别^[13]。本文西沙和三亚湾的两个珊瑚 Sr/Ca 温度计在 22~28 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内以同样的 Sr/Ca 比值计算出来的温度结果差别小于 1 $^{\circ}\text{C}$,但在 <22 $^{\circ}\text{C}$ 和 >28 $^{\circ}\text{C}$ 时(即冬夏季节里)的

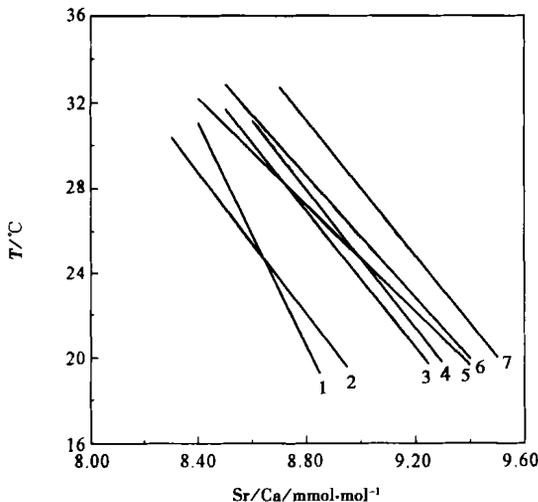


图3 主要珊瑚 Sr/Ca 温度计的对比

1. 三亚湾 2. 西沙 3. New Caledonia^[11] 4. 琉球^[2]
5. Hawaiian^[13] 6. 澳大利亚大堡礁^[7] 7. 日本四国^[8]

Fig. 3 Diagram showing the main coral Sr/Ca thermometers

差别仍然是比较明显的(图3)。三亚湾的珊瑚 Sr/Ca 比值随温度变化较小,可能与三亚湾海域海水 Sr/Ca 比值受陆源输入影响较大有关^[6]。与目前国际上主要的 Sr/Ca 温度计建立的珊瑚载体相比,本文的两个珊瑚 Sr/Ca 比值要低一些,可能反映这些海域海水 Sr/Ca 比值与开放大洋有所不同^[6]。不过,西沙的珊瑚 Sr/Ca 比值随温度变化的幅度(见图2中的斜率)与开放大洋的结果基本一致(见图3)。

国际上对 Mg/Ca 温度计的研究相对要少一些,虽然珊瑚 Mg/Ca 比值随温度变化比 Sr/Ca 比值灵敏

得多,但研究发现 Mg 在珊瑚骨骼中的分布并不像 Sr 一样均匀,其相当一部分是以吸附的形式存在^[7,12],尤其是经不同的化学处理导致的 Mg 损失量并不相同,所以不同的实验室获得的 Mg/Ca 温度计很难进行对比^[12]。在应用 Mg/Ca 温度计时,不仅需要考虑珊瑚种属的差别(影响到 Mg 的赋存形式),还要考虑实验过程的差别,因此,其应用条件较 Sr/Ca 温度计应该更加严格。

3 珊瑚的 SST 记录

南海分布在现代海平面高度上的全新世滨珊瑚,其生长时间跨度包括了自过去 7 000 多年以来的大部分时期。这一时期我国的气温变化以 8.5~3.0kaB. P. 之间的大暖期和 15 世纪~19 世纪的小冰期这两个时段的变化比较显著,前者较 20 世纪要暖,而后者相对偏冷^[17]。在此我们分别选取生长于这两个时期的两个珊瑚样品进行分析,以检验基于 ICP-AES 分析技术的 Sr/Ca 温度记录是否可以反映这些特征时期南海的 SST 变化。

永兴 2-1 样品与西沙的现代珊瑚样品取自同一海域,所进行的化学处理过程和分析测试过程也完全一样。与现代珊瑚相似的是,其 Mg/Ca 比值也没有呈现很好年周期变化。不过,其 Sr/Ca 比值的年变化则比较明显,利用西沙珊瑚建立起来的 Sr/Ca 温度计,可以计算出永兴 2-1 样品的生长时期的 SST 记录(图 4a)。结果显示,这一时段冬季温度为 23.5~25.0 $^{\circ}\text{C}$ 左右,而夏季则在 29.0~29.5 $^{\circ}\text{C}$ 左右。这些样品的时间分辨率为 12 个/年左右,这些记录也大体相当于月平均温度。与永兴岛现代的月平均 SST 相比,冬季温度基本一致,但夏季温度相对偏低 1 $^{\circ}\text{C}$ 左右。从年代推算,这个珊瑚生长时期是在 16 世纪中,处于北半球陆地气温相对偏冷小冰期时期^[18],其稍微偏低的夏季温度记录与此相一致。考虑到季风是该区气候控制性因素,这种夏季温度稍低的现象可能意味着这个时期夏季风强度相对偏弱。

西 6-4 样品生长于大暖期,其 Sr/Ca 和 Mg/Ca 比值均呈现出同步的年周期变化,用邻近的三亚湾现代珊瑚构建的温度计来计算,可以获得其 SST 记录(图 4b)。结果显示,这两种温度计计算出来的 SST 记录有所不同: Sr/Ca 比值记录的冬季月均温度在 20.5~22.0 $^{\circ}\text{C}$,夏季月均温度为 30.0~32.7 $^{\circ}\text{C}$,与现代该海域的 SST 相比基本一致,但夏季的最高温度大约高于现代最高月平均温度 1.5 $^{\circ}\text{C}$ 左右。而 Mg/Ca 记录的季节温差则大得多,其记录的冬季月均

温度在 18 左右,比现代低了约 2,而夏季则高达 35~37,较现代高了 4~6。这样高的温度已经不适合珊瑚生长了,所以 Mg/Ca 比值记录的 SST 可能是一种被珊瑚放大的记录。考虑到 Mg 在珊瑚中的分布不均匀,Mg/Ca 温度记录更多是作为 Sr/Ca 温度记录的一种补充,而 Sr/Ca 温度更接近实际的记录。从西 6-4 的两种 SST 记录看,大体上指示一种较现代温暖的气候,这与其生长的时期(全新世大暖期^[17])是相一致的。

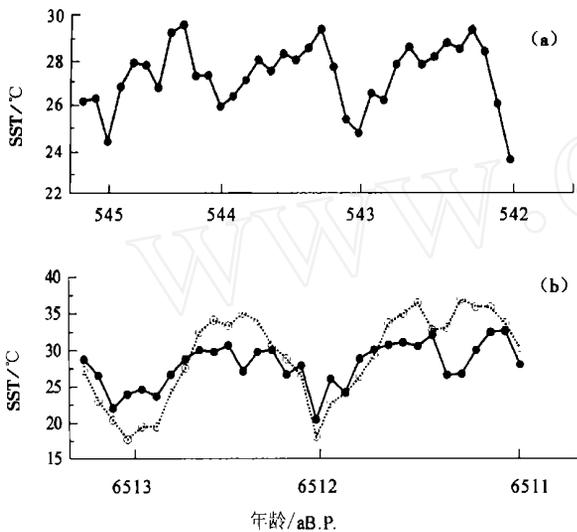


图 4 永兴 2-1 和西 6-4 样品后报 SST 记录
(a) 永兴 2-1 样品 (b) 西 6-4 样品(实线为 Sr/Ca 比值的后报结果,虚线为 Mg/Ca 比值结果)

Fig. 4 The SST records calculated from Sr/Ca and Mg/Ca ratios of the Yongxing 2-1 and Xi 6-4 *Porites* samples

由于珊瑚的生长对环境的变化会有一个适应的过程,珊瑚记录的环境变化往往会在一定程度出现压制或者放大的作用^[10],所以具有较长持续时间(>30 年)珊瑚的古气候记录,往往比短时间的气候记录更可靠。本文尝试重建的 SST 记录持续时间比较短,其结果可能有一定的偏差。不过从这短短的几年的记录看,与其他气候替代指标获得的结果是一致的,说明珊瑚的 Sr/Ca 比值在南海海域也是一种有效的重建 SST 记录的工具,更深入的工作和更长的 Sr/Ca 记录将有助于了解高分辨率的 SST 演变特征。

4 结论

本文利用全谱直读的 ICP-AES 分析方法,建立起高效的高精度珊瑚 Mg/Ca 和 Sr/Ca 分析方法,为大规模的利用珊瑚元素比值重建高分辨率 SST 记录

提供了技术基础。利用这种分析方法,分析了取自海南岛三亚和西沙群岛的永兴岛的现代滨珊瑚的 Mg/Ca 和 Sr/Ca,标定了两地的 Sr/Ca (或 Mg/Ca) 温度计。在此基础上,尝试对这两个海域的两个全新世珊瑚进行 SST 记录重建,结果显示约 6 500aB. P. 多年前海南岛南岸夏季 SST 月均温较现代高 1.0~1.5,而约 540aB. P. 前西沙夏季 SST 月均温则低 1 左右。这些珊瑚 Sr/Ca 温度记录与这些时期的气候特征相吻合,表明利用珊瑚的元素比值重建南海高分辨率 SST 记录是可行的,其结果也是可靠的。

致谢 中国科学院广州地球化学研究所的刘颖、马金龙协助了 ICP-AES 的分析工作,中国科学院南海海洋研究所的陈特固研究员提供了部分水文资料,在此表示感谢。

参考文献 (References)

- 1 Beck J W, Edwards R L, Ito E *et al.* Sea-surface temperature from coral skeletal strontium/calcium ratios. *Science*, 1992, **257**: 644~647
- 2 Mitsuguchi T, Matsumoto E, Abe O *et al.* Mg/Ca thermometry in coral skeletons. *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. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, **59**: 2 025~2 042
- 4 韦刚健,李献华,刘海臣等. 珊瑚中微量铀的 ID-ICP-MS 高精度测定及其在珊瑚 U/Ca 温度计研究中的应用. *地球化学*, 1998, **27**(2): 125~131
Wei Gangjian, Li Xianhua, Liu Haichun *et al.* Analyses of trace uranium of coral samples by ID-ICP-MS method and applications to high resolution U/Ca thermometer. *Geochimica*, 1998, **27**(2): 125~131
- 5 韦刚健,李献华,聂宝符等. 南海北部滨珊瑚高分辨率 Mg/Ca 温度计. *科学通报*, 1998, **43**(15): 1 658~1 661
Wei Gangjian, Li Xianhua, Nie Baofu *et al.* High resolution *Porites* Mg/Ca thermometer for the North of the South China Sea. *Chinese Science Bulletin*, 1998, **44**(3): 273~276
- 6 Wei G J, Sun M, Li X H *et al.* Mg/Ca, Sr/Ca and U/Ca ratios of a *Porites* coral from Sanya Bay, Hainan Island, South China Sea and their relationships to sea surface temperature. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2000, **162**: 59~74
- 7 Sinclair D J, Kinsley L P J, McCulloch T. High resolution analysis of trace elements in corals by laser ablation ICP-MS. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, **62**: 1 889~1 901
- 8 Fallon S J, McCulloch T, van Woerk R *et al.* Corals at their latitudinal limits: Laser ablation trace element systematics in *Porites* from Shirigai Bay, Japan. *Earth and Planetary Science Letters*, 1999, **172**: 221~238
- 9 Schrag D P. Rapid analysis of high-precision Sr/Ca ratios in corals and other marine carbonates. *Paleoceanography*, 1999, **14**(21): 97~102
- 10 Linsley B K, Wellington G M, Schrag D P. Decadal sea surface temperature variability in the subtropical South Pacific from 1726 to 1997

- A. D. *Science*, 2000, **290**: 1 145 ~ 1 148
- 11 Allison N, Finch A A, Sutton S R *et al.* Strontium heterogeneity and speciation in coral aragonite: Implications for the strontium paleothermometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, **65**: 2 669 ~ 2 676
- 12 Mitsuguchi T, Uchida T, Matsumoto E *et al.* Variations in Mg/Ca, Na/Ca, and Sr/Ca ratios of coral skeletons with chemical treatments: Implications for carbonate geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, **65**: 2 865 ~ 2 874
- 13 de Villiers S, Shen G T, Nelson B K. The Sr/Ca-temperature relationship in coralline aragonite: Influence of variability in $(\text{Sr}/\text{Ca})_{\text{seawater}}$ and skeletal growth parameters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, **58**: 197 ~ 208
- 14 Cohen A L, Kathryn E, Graham D *et al.* The effect of algal symbionts on the accuracy of Sr/Ca paleotemperatures from coral. *Science*, 2002, **296**: 331 ~ 333
- 15 孙 敏,李太枫,孙亚莉等. 西沙珊瑚锶温度计:便捷高精度海洋古水温代用指标. *地球化学*, 2001, **30**(1): 102 ~ 105
Sun Min, Lee Typoon, Sun Yali *et al.* Sr thermometer from modern coral Xisha Islands: A practically precise proxy for paleotemperature of sea water. *Geochimica*, 2001, **30**(1): 102 ~ 105
- 16 韦刚健,李献华,李惠民等. 热电离质谱(TIMS)U-Th 年龄测定及其应用研究初探. *地球化学*, 1997, **26**(2): 68 ~ 74
Wei Gangjian, Li Xianhua, Li Huimin *et al.* Preliminary study on TIMS U-Th dating technique and their application. *Geochimica*, 1997, **26**(2): 68 ~ 74
- 17 王绍武,龚道溢. 全新世几个特征时期的中国气温. *自然科学进展*, 2000, **10**(4): 325 ~ 332
Wang Shaowu, Gong Daoyi. Climate in China during the fore special periods in Hlocene. *Progress in Natural Science*, 2000, **10**(4): 325 ~ 332

CORALLINE Sr/Ca and Mg/Ca THERMOMETER FOR THE NORTHERN SOUTH CHINA SEA: CALIBRATION AND PRIMARY APPLICATION ON HIGH RESOLUTION SST RECONSTRUCTING

Wei Gangjian Yu Kefu Li Xianhua Zhao Jianxin
Sun Yali Sun Min Nie Baofu

(Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640; South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301; Earth Science Department, the University of Hongkong, Pokfulam Rd., Hongkong; Earth Science Department, the University of Queensland, Brisbane, Qld 4072, Australia)

Abstract

The method for precisely and simultaneously measuring the coralline Sr/Ca and Mg/Ca ratios was established using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). Using this method, the high-resolution Sr/Ca and Mg/Ca ratios of two *Porites lutea* from Sanya, South Hainan Island and Xisha Islands were measured. By comparing to the instrumentally measured sea surface temperatures in these two areas, the coralline Sr/Ca thermometer and the Mg/Ca thermometer were calibrated. These two thermometers can provide SST records with an error bar < 0.2 , and they are suitable for high-resolution SST reconstructions in these areas. Based on these two thermometers, two short SST records were reconstructed from two Hlocene *Porites* corals of the northern South China Sea. The results indicated that the monthly summer SSTs in Xisha Islands at about 540 years ago (the Little Ice Age) were 1 lower than that at present, and the monthly summer SSTs in Sanya, southern Hainan Island at 6 500 years ago (the Megathermal) were about 1 to 1.5 higher than that at present.

Key words *Porites*, Sr/Ca and Mg/Ca ratios, SST record, South China Sea