

冰雪融化导致海水 pH 值和海平面变化的硼同位素证据

刘卫国¹, 肖军¹, HEMMING N G², 彭子城³, 肖应凯⁴, 安芷生¹

(1. 中国科学院地球环境研究所 黄土与第四纪地质国家重点实验室, 西安 710075; 2. Lamont-Doherty Earth Observatory of Columbia University, New York 10964, USA; 3. 中国科学技术大学 地球与空间学院, 合肥 230026;
4. 中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

摘要:采用热电离质谱(TIMS)对中国南海珊瑚硼同位素进行了测定,结果表明珊瑚 $\delta^{11}\text{B}$ 的变化范围为 22.2‰~25.5‰,珊瑚的 $\delta^{11}\text{B}$ 与硼浓度呈现正相关。在讨论珊瑚 $\delta^{11}\text{B}$ 与海水 pH 值、珊瑚硼浓度与年龄之间关系的基础上,重点讨论了极地冰雪融化对珊瑚礁硼同位素组成变化的可能影响,即,由于全球变暖导致的冰雪融化对海水 pH 值减小、海面上升的贡献。研究者认为:中国南海珊瑚硼同位素低值与 6000 年前高海平面相对应,具有低碱度的冰雪融水是海水 pH 值减小的因素之一,由于全球变暖导致的冰雪融化的贡献有可能是海水 pH 值和珊瑚硼同位素变化的一个重要影响因素。据此,提出南海珊瑚硼同位素组成有可能成为反映中国南海海平面变化的一个代用指标。

关键词:硼同位素;pH 值;高海平面;冰雪融化

中图分类号: P595 文献标志码: A 文章编号:1674-9901(2010)01-0043-05

Boron isotopic evidence for contribution of melting ice to ocean pH value and sea level during global warming

LIU Wei-guo¹, XIAO Jun¹, HEMMING N G², PENG Zi-cheng³, XIAO Ying-kai⁴, AN Zhi-sheng¹

(1. State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710075, China; 2. Lamont-Doherty Earth Observatory of Columbia University, New York 10964, USA;
3. Department of Earth and Space Science, University of Sciences and Technology of China, Hefei 230026, China;
4. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xi'ning 810008, China)

Abstract: Boron isotopic compositions and concentrations in corals from the South China Sea have been investigated by using thermal ionization mass spectrometry. The results show that the boron isotopic compositions ($\delta^{11}\text{B}$) of corals vary in a range from 22.2‰ to 25.5‰, having a positive relation with boron concentrations. The relations among $\delta^{11}\text{B}$, pH values, boron concentrations and age have been observed and discussed. In addition, another factor was discussed that the contributions of melt water derived from global warming reduced seawater pH as well as raised the sea level. The results show that the low $\delta^{11}\text{B}$ value of corals in South China Sea is consistent with high sea level at about 6000 years before present. A contribution of melting ice associated with global warming should be considered as a factor for variation of pH and $\delta^{11}\text{B}$.

Key words: Boron isotopes; pH value; high sea level; melting ice

海水 pH 值由碳酸盐平衡控制,大气 CO₂ 浓度被认为是控制海洋 pH 值变化的一个主要因素。大

气 CO₂ 浓度升高使更多的 CO₂ 溶于海洋表面,从而使得海洋 pH 值降低。利用海洋生物碳酸盐硼同位素

收稿日期:2010-07-11

基金项目:黄土与第四纪地质国家重点实验室项目(SKLLQG0909)

通讯作者:刘卫国,E-mail:liuwg@loess.llqg.ac.cn

素重建古海水 pH 值, 计算当时大气 CO₂ 含量, 进而推测古气候的变化已成为国际同位素地球化学界研究的热点问题之一(Spivack et al, 1993; Sanyal et al, 1995; Palmer et al, 1998; Pearson and Palmer, 1999, 2000)。利用海洋生物碳酸盐硼同位素重建古海水 pH 的理论基础为海水中硼的存在形式受海水 pH 值控制(Hemming et al, 1995; Sanyal et al, 2000), 并且海水中的 B 仅以 B(OH)₄⁻ 形式掺入到海洋生物碳酸盐(如有孔虫、珊瑚)中, 此时不发生硼同位素分馏或分馏很小(Hemming and Hanson, 1992; Zeebe, 2005; Wei et al, 2009)。因此 δ¹¹B_{carb} 值就是海水 B(OH)₄⁻ 的 δ¹¹B₄ 值, 硼同位素组成随着 pH 的变化而变化。因此海洋生物碳酸盐的珊瑚的硼同位素组成可以反映珊瑚生长时海水 pH 值的变化, 并可重建过去历史时期大气 CO₂ 含量变化。

对中国南海珊瑚礁的硼同位素研究发现, 该地区过去 7000 年以来的珊瑚礁硼同位素组成与海平面变化有关(刘卫国等, 1999)。随后, 在 2000 年, 又测定了更多的南海珊瑚礁的硼同位素组成, 希望进一步讨论南海珊瑚礁硼同位素组成与海平面变化的关系。而后, Liu et al(2009)根据这些硼同位素结果讨论了冬、夏季风对 6000 年以来南海珊瑚硼同位素组成和 pH 值升高的影响。

为此, 根据已经发表的中国南海珊瑚礁硼同位素组成结果(刘卫国等, 1999; Liu et al, 2009), 结合海水和极地冰雪 pH 值变化特征, 作者有必要重新讨论南海珊瑚的硼同位素组成与过去海平面的变化的关系及可能的机理, 进一步论证由于冰雪融化导致海平面变化对珊瑚礁硼同位素的可能影响, 为理解海洋生物碳酸盐硼同位素古环境意义提供新认识, 同时也为利用硼同位素研究全球海平面变化提供新思路。

1 采样及其前处理

珊瑚样品采自中国南海的不同岛屿, 样品先用超纯水清洗, 然后用 H₂O₂ 浸泡除去盐分和有机质。烘干后, 将样品粉碎至过 100~200 目筛, 粉末样品用来做元素和硼同位素分析。

取 200 mg 粉末样品, 用 0.5 mol·L⁻¹ HCl 溶解, 然后用 1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 中和至 pH = 7。将溶液过 IRA 743 硼特效树脂, 并用 2 mol·L⁻¹ 的

NH₄OH 和无硼水淋洗去除阳离子, 然后用 0.1 mol·L⁻¹ 的 HCl 淋洗硼。硼同位素的测定采用目前硼同位素分析普遍采用的石墨涂样技术(Xiao et al, 1988)。

用单聚焦 VG354 型热电离质谱仪进行硼同位素测定。标准物质为 NIST SRM 951, 其¹¹B/¹⁰B 推荐值为 4.04362 ± 0.00137 (Sanyal et al, 2000), 而实测值为 4.0493 ± 0.0006 (2σ m), 样品的重复性达到 0.15‰ (n = 10)。样品硼浓度用甲亚胺-H 法测定(Kiss, 1988), 测定精度为 2%。

2 实验结果

珊瑚的硼浓度的变化范围为 39~60 μg·g⁻¹, δ¹¹B 的变化范围为 22.2‰~25.5‰(图 1)。从图 1 可知珊瑚的 δ¹¹B 值和 pH 值与硼浓度都呈正相关, 相关系数都为 0.7。

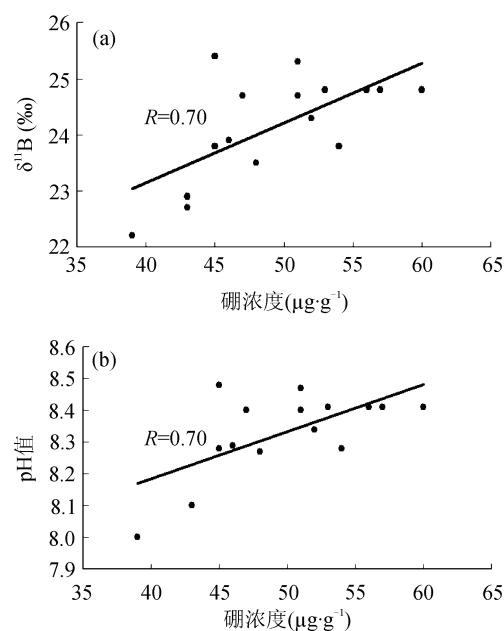


图 1 中国南海珊瑚硼浓度变化及 pH 值的关系

a. 中国南海珊瑚礁 δ¹¹B 和 B 含量变化关系
b. 中国南海珊瑚礁 B 含量与计算的海水 pH 值的关系

Hemming et al(1995)认为海水中只有 B(OH)₄⁻ 与生长珊瑚的表面发生反应, 而海水中 B(OH)₄⁻ 的比例与 δ¹¹B 值随着海水 pH 值的升高而增大。取海水的 δ¹¹B = 39.8‰, 海水的 pH 值可按下式计算:

$$\text{pH} = 8.90 - \log [(\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}} - \delta^{11}\text{B}_4) / (\alpha^{-1} \delta^{11}\text{B}_4 - \delta^{11}\text{B}_{\text{sw}} + 103(\alpha^{-1} - 1))]$$

此处, α 取 0.981, 为海水中 B(OH)₄⁻ 和 B(OH)₃ 间的硼同位素分馏系数(Kakihane et al,

1977)。 $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}}$ 和 $\delta^{11}\text{B}_4$ 分别为海水和碳酸盐的硼同位素组成。由珊瑚的 $\delta^{11}\text{B}$ 值通过上式计算得出海水的 pH 值的变化范围为 8.0 ~ 8.47(图 1)。

上式的计算表明珊瑚高的 $\delta^{11}\text{B}$ 值与海水的高 pH 值对应,这就意味着珊瑚的 $\delta^{11}\text{B}$ 值与海水的碱度也就是海水的 pH 值有联系。最近的研究中,生物碳酸盐(有孔虫和珊瑚)的硼同位素组成常被用来反应过去海洋中大气 CO_2 的变化(Spivack et al, 1993; Gaillardet and Allegre, 1995; Hemming et al, 1995; Sanyal et al, 1995; Pearson and Palmer, 2000)。研究结果显示(图 2),中国南海珊瑚礁的硼同位素组成与西太平洋海洋有孔虫硼同位素 7000 a 来变化(Palmer and Pearson, 2003)基本相同。这就使我们更加确信中国南海珊瑚礁硼同位素值可以作为该地区古气候的代用指标。

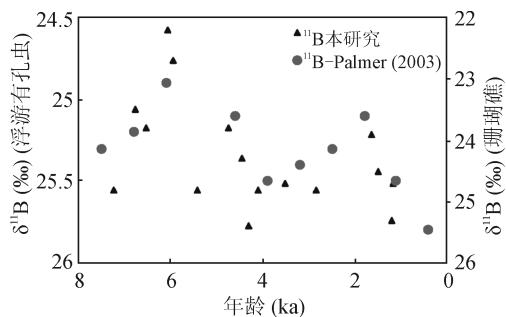


图 2 中国南海珊瑚礁硼同位素组成与西太平洋浮游有孔虫硼同位素组成对比(Palmer and Pearson, 2003)
结果表明二者的硼同位素组成有很好的一致变化

3 讨论

已有研究表明,冰期和间冰期浮游有孔虫和珊瑚的硼同位素值与海水 pH 值和海洋与大气 CO_2 交换有关(Spivack et al, 1993; Gaillardet and Allegre, 1995; Sanyal et al, 1995; Palmer et al, 1998; Palmer and Pearson, 2003)。首先,我们对该研究的珊瑚 $\delta^{11}\text{B}$ 值与全新世冰心记录的大气 CO_2 进行了对比。由珊瑚硼同位素组成计算的过去 7000 a 来中国南海海水 pH 值的变化见图 3,结果表明珊瑚的 $\delta^{11}\text{B}$ 值在 6000 a 前达到峰值。但是,图 3 的结果表明珊瑚的硼同位素组成的变化与由冰心气泡记录的 8000 a 来大气 CO_2 浓度一致升高的变化趋势不一致(Indermuhle et al, 1999)。因此需要对使珊瑚 $\delta^{11}\text{B}$ 和海水 pH

产生变化的其他因素进行考虑。

我们发现过去 7000 a 来中国南海珊瑚硼同位素组成的变化与记录的高海平面相对应(图 4)(黄镇国等, 1986)。中全新世期间,全球气候变暖导致极地区冰盖和陆地冰川的融化。从 8000 a 前开始,海平面开始上升。到 6000 a 时,中国南海的海平面在全新世期间第一次达到高值,当时的海平面高出现在的海平面 3 m(刘以宣等, 1993)。全新世时期由于全球变暖导致的高海平面事件在世界的其他地方也有记录(Peltier, 1994),现已证实高的海平面是由全球变暖时期南极和北极冰盖融化引起(Havidberg, 2000)。有孔虫的硼同位素组成同样揭示出末次冰期到全新世时期,珊瑚的 $\delta^{11}\text{B}$ 值是变化的,并表明冰期时热带大西洋和太平洋的有孔虫 $\delta^{11}\text{B}$ 值和海水的 pH 值要比全新世时的高(Sanyal et al, 1995)。这就表明,在全球变暖时期,冰雪融水稀释海水盐度并降低海洋 pH 值或碱度是可能的。

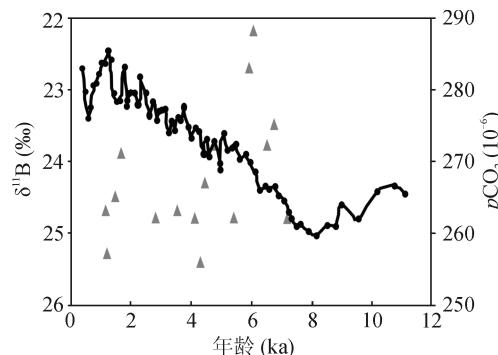


图 3 比较珊瑚礁硼同位素组成与 Taylor Dome 冰心记录的全球大气 CO_2 变化
显示中国南海珊瑚礁过去 7000 a 以来的硼同位素组成变化并不响应冰心记录的大气 CO_2 浓度变化

Bond et al(1992)的研究表明低的海表盐度可能由浮冰的融化所引起。但冰雪融化真的可以稀释海洋表层海水和减小海水碱度或者 pH 值吗?众所周知,现在海洋的 pH 值为 8.2,但是现代的南极冰山的 pH 值为 5.7 ~ 6.2(秦大河, 1995),低于现代海水的 pH 值(图 5)。由于极地冰雪融水的 pH 值低于海水的,因此我们推测全球变暖时的冰雪融水稀释海水盐度,这也许是海洋 pH 值降低的一个重要因素。这将会导致海洋碱度降低,使海水的 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 组分减少,从而使其 $\delta^{11}\text{B}$ 降低。

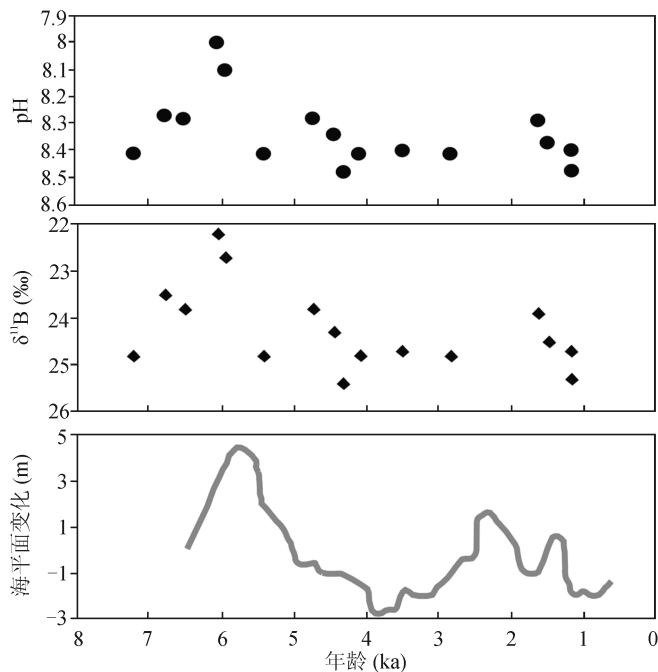


图4 珊瑚礁硼同位素组成和计算的海水pH值随年代的变化
最低的硼同位素值对应中全新世南海高海平面(黄镇国等,1986),珊瑚礁低的硼同位素组成可能记录过去的高海平面事件

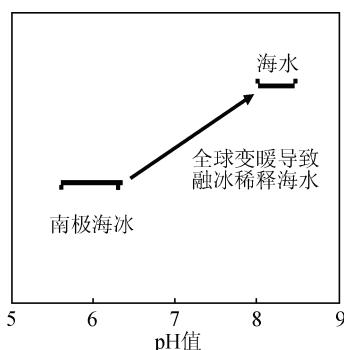


图5 海洋水和极地融冰pH值的两端元混合模式示意

冰雪低pH值端元为5.7~6.2,海水高pH值端元为8.0~8.47。当全球变暖引起海平面上升,极地冰雪大量融化,其将大量具有低pH的淡水带入到海洋中,导致海水的pH值降低,并造成珊瑚礁硼同位素组成的降低。

4 结论

大气CO₂浓度变化和海洋上升流可以影响表层海水的pH值及珊瑚的硼同位素组成。这里,本文作者强调另外一个使它们发生变化的可能因素,那就是具有低碱度的冰雪融水的贡献。我们的解释是:全球变暖时期,极地冰雪中具有低碱度融水的加入使得海平面升高的同时降低了海水的pH值。因此,在高海平面时期,由于融水的加入使得海洋的碱度降低,引起海水的pH值降低,同时海水中

B(OH)₄⁻组分减少,珊瑚中同位素值相应变低。全球变暖时期,融水的贡献应该是引起pH值和硼同位素变化的一个原因。因此,珊瑚礁硼同位素组成的变化可能是过去海平面变化的一个示踪指标。

致谢:感谢南海海洋所聂宝福研究员为本研究提供的珊瑚样品和¹⁴C年代及何学贤博士在TIMS测²³⁴U-²³²Th过程中提供的帮助。

参考文献

- 黄镇国,李平日,张仲英,等. 1986. 华南晚更新世以来的海平面变化 [M] // 国际地质对比计划第200号项目中国工作组. 中国海平面变化. 北京:海洋出版社, 178-194.
- 刘卫国,彭子成,肖应凯,等. 1999. 南海珊瑚礁硼同位素组成及地球化学意义 [J]. 地球化学, 28(6):534-541.
- 刘以宣,詹文欢,陈欣树,等. 1993. 南海晚近海平面变化与构造升降初步研究 [J]. 热带海洋, 12(8):24-30.
- 秦大河. 1995. 南极冰盖表层雪内的物理过程和现代气候及环境记录 [M]. 北京:科学出版社.
- Bond G, Heinrich H, Broecker W, et al. 1992. Evidence for massive discharges of icebergs into the North Atlantic ocean during the last glacial period [J]. Nature, 360:245-249.
- Gaillardet J, Allegre C J. 1995. Boron isotopic compositions of corals: Seawater or diagenesis record? [J]. Earth Planet Sci Letts, 136:665-676.

- Havidberg C S. 2000. When Greenland ice melts [J]. *Nature*, 404:551-552.
- Hemming N G, Hanson G N. 1992. Boron isotopic composition and concentration in modern marine carbonates [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 56:537-543.
- Hemming N G, Reeder R J, Hanson G N. 1995. Mineral-fluid and isotopic fractionation of boron in synthetic calcium carbonate [J]. *Geochim Cosmochim*, 59:371-379.
- Indermühle A, Stocker T F, Joos F, et al. 1999. Holocene carbon cycle dynamics based on CO₂ trapped in ice at Taylor Dome, Antarctica [J]. *Nature*, 398:121-126.
- Kakihane H, Kotaka M, Satoh S. 1977. Fundamental studies on the ion-exchange separation of boron isotopes [J]. *Chemical Society of Japan Bulletin*, 50:158-163.
- Kiss E. 1988. Ion-exchange separation and spectrophotometric determination of boron in geological materials [J]. *Anal Chim Acta*, 211:243-256.
- Liu Y, Liu W G, Peng Z C, et al. 2009. 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*, 73(5):1264-1272.
- Palmer M R, Pearson P N, Cobb S J. 1998. Reconstructing past ocean pH-depth profiles [J]. *Science*, 282:1468-1471.
- Palmer M R, Pearson P N. 2003. A 23,000-year record of surface water pH and pCO₂ in the Western Equatorial Pacific Ocean [J]. *Science*, 300:480-482.
- Pearson P N, Palmer M R. 2000. Atmospheric carbon dioxide concentrations over the past 60 million years [J]. *Nature*, 284:1824-1826.
- Pearson P N, Palmer M R. 1999. Middle Eocene seawater pH and atmospheric carbon dioxide concentration [J]. *Science*, 284:1824-1826.
- Peltier W R. 1994. Ice Age Paleotopography [J]. *Science*, 265:195-201.
- Sanyal A, Hemming N G, Hanson G N, et al. 1995. Evidence for a higher pH in the glacial ocean from boron isotopes in foraminifera [J]. *Nature*, 373:234-236.
- Sanyal A, Nugent M, Reeder R J, et al. 2000. Seawater pH control on the boron isotopic composition of calcite: evidence from inorganic calcite precipitation experiments [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 64:1551-1555.
- Spivack A J, You C F, Smith J. 1993. Foraminiferal boron isotope ratios as a proxy for surface ocean pH over the past 21 Myr [J]. *Nature*, 363:149-151.
- Wei G J, McCulloch M T, Mortimer G, et al. 2009. Evidence for ocean acidification in the Great Barrier Reef of Australia [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 73:2332-2346.
- Xiao Y K, Beary E S, Fassett J D. 1988. An improved method for the high precision isotopic measurement of boron by thermal ionization [J]. *Int Mass Spectro and Ion Proc*, 85:203-213.
- Zeebe R E. 2005. Stable boron isotope fractionation between dissolved B(OH)₃ and B(OH)₄ [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 69:2753-2766.