

doi:10.3969/j.issn.1003-2029.2019.03.011

## 南海海域珊瑚礁元素分析试验研究

王子玉, 范玉蝶, 徐秋阳, 李丽蓉, 公维杰

(海南热带海洋学院 生态环境学院, 海南 三亚 572022)

**摘要:** 由于珊瑚礁属于生物矿物, 其组成成分并不固定, 因此珊瑚礁成分变化往往对当地生态和矿产有一定的指示作用, 其元素分析对于珊瑚礁生态修复和海底探矿等具有重要作用。文中样品采自中国南海珊瑚岛礁, 采用能量色散 X 射线荧光光谱分析了南海海域的珊瑚礁样品, 确定其无机成分除 Ca 外也包括 Al, Fe, Sr 等元素, 其钙质含量占绝大多数, 为 97% 左右, 其次 Sr 的含量占 2.25%~2.75% 左右, S 占比 0.31%~0.40%, Al 占比 0.04%~0.13%, Fe 占比 0.08%~0.23%, 剩余为其他元素。同时, 分析了不同区域所取样品的元素组成, 发现其中一处所取样品存在 Co 元素。本次实验对于全面认识南海地区珊瑚礁的组成与南海海底矿藏指示具有实际意义。

**关键词:** 珊瑚礁; 无机成分; 能量色散 X 射线荧光光谱; 探矿

**中图分类号:** P741; Q178.53      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1003-2029(2019)03-0064-06

珊瑚礁是石珊瑚目动物形成的一种结构, 该结构可以影响其周围环境的物理和生态条件。目前, 对于珊瑚礁的研究主要集中在珊瑚礁生态功能、生态环境变化、珊瑚礁白化、珊瑚礁对环境历史的记录等。李颖虹等<sup>[1]</sup>对西沙永兴岛珊瑚礁与礁坪生物进行了生态学调查, 发现近 20 年该区域珊瑚礁有较明显的退化。考虑到遥感影像辐亮度值与水深具有很好的相关性, 王纪坤等<sup>[2]</sup>应用波段比值法和线性组合算法对珊瑚礁区水深反演进行研究。蔡玉林等<sup>[3]</sup>根据 2013—2016 年西沙群岛虚拟站的海表温度, 对该站周围海域的珊瑚礁进行白化监测分析, 研究表明, 西沙群岛站附近的珊瑚可能正在经历珊瑚白化甚至死亡。傅秀梅等<sup>[4]</sup>对中国珊瑚礁生物物种组成、资源状况、分布特征及其生态功能进行了调查和评价, 认为珊瑚礁作为一种生物资源, 生长极其缓慢, 其中包含大量有机质和无机元素。珊瑚礁生态系统通过 C, N, P, Si 参与地球化学循环, 同时固碳固钙, 具有极其重要的生态功能。林武辉, 余克服等<sup>[5]</sup>利用高纯锗  $\gamma$  谱仪测量南海岸礁和环礁的珊瑚礁区沉积物中的放射性核素进行研究, 发现

南海珊瑚礁区沉积物的辐射环境质量评价指数显著低于国际推荐值。Nabil A. AL-SHAWAFI 等<sup>[6]</sup>为了测定和评价也门红海珊瑚礁沉积物中微量元素的含量, 采用原子吸收光谱法对沉积物样品进行了 Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, IEAD, Fe, Zn 和 V 的采集、处理和分析。C Bastidas 等<sup>[7]</sup>测定了沉积速率和截留沉积物中的金属含量, 认为沉积速率与主要陆地沉积物源的距离成反比。刘羿等<sup>[8]</sup>指出珊瑚中的营养元素(Cd, Ba 和 Mn)、元素比(Sr/Ca、Mg/Ca)、重金属元素(Pb, Cu 和 Cr)对气候环境有指示作用。陈雪霏等<sup>[9]</sup>从金属元素、硼同位素以及钙同位素 3 个地球化学体系切入, 探索珊瑚中新型的元素和同位素体系的变化特征, 以及作为地球化学替代指标的应用前景。余克服等<sup>[10]</sup>对南海珊瑚礁的生态现状及其对全新世环境历史的记录与响应进行研究, 结果表明, 南海珊瑚礁总体处于退化之中, 主要表现为活珊瑚覆盖度的大幅度下降和珊瑚共生虫黄藻密度的降低, 并导致珊瑚钙化率和珊瑚礁碳酸钙生产力的下降, 这一现象是由全球气候变暖和人类活动的双重影响所致。考虑到遥感影像辐亮度值与水深具有很

收稿日期: 2018-11-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41602322); 海南省重点研发项目资助(ZDYF2017100); 海南省高等学校科学研究一般项目资助(7-663); 学科带头人和博士研究生科研启动经费资助项目(RHDXB201614)

作者简介: 王子玉(1979-), 女, 工学博士, 主要从事特殊土路基振动特性、钙质砂力学性质研究。E-mail: iamwziyu@163.com

好的相关性,由于海水组成相对恒定,许多元素的变化往往指示着周边环境的变化。珊瑚骨骼对周边海水环境的温度、盐度、降水以及污染等改变极其敏感,微量元素会通过吸附作用保留在珊瑚礁内<sup>[1]</sup>。但由于海水的交换作用,深海海域的海水非常量元素变动大,因而珊瑚礁中非常量元素对珊瑚礁周边环境具有指示意义<sup>[12]</sup>。

鉴于此,本文采用室内试验方法分析采自深海珊瑚礁成分,其研究成果既是对珊瑚礁元素组成成分研究的必要补充,同时可以为海底矿藏开发提供依据。

## 1 珊瑚礁元素分析

### 1.1 样品来源与制备

本实验中珊瑚礁由中国科学院武汉岩土力学研究所南海两个不同珊瑚岛礁取样,分别标记为 SNO.1 和 SNO.2 批次。

将珊瑚礁样品采用铬钢振动磨盒粉碎,过 300 目筛,然后采用硼酸镶边-衬底技术制样,压样最大压力为 36 T,见图 1。采用 X 射线荧光分析样品,将 SNO.1 和 SNO.2 批次分别制作 6 个样品,编号为 A, B, C, D, E, F。其中, SNO.2 批次 F 样品测出 Fe 元素异常高,超出一般珊瑚礁含铁量,怀疑样品混入含 Fe 杂质故不采用。采用能量色散 X 射线荧光光谱分析其中元素,结果表明最大吸收峰为 Ca 元素,其次为 Sr 元素。

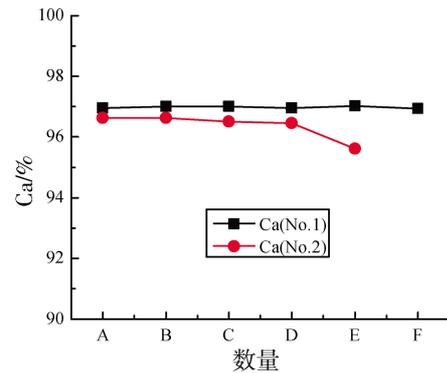


图 1 珊瑚礁元素分析试样

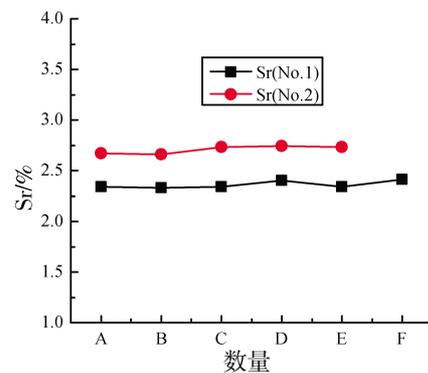
Fig.1 Coral reef elemental analysis sample

实验前期采用铬钢震动磨盒,考虑到可能引入金属误差。后期采用氧化锆球磨,但事实上发现由粉碎仪器引入的误差极小,因而元素误差有可能来自于珊瑚礁包裹的海底沉积物。此外还对珊瑚礁破碎颗粒的水提液进行了 TOC、IC 和 TN 的分析,大致判定了珊瑚礁中 C、N 元素的存在形式,发现珊瑚礁中含有大量有机物,其中含氮有机物推测主要为

分子蛋白,实验还发现珊瑚礁中所含有机物多为水溶性差的物质,可能是珊瑚死亡后在海水冲击下,水溶性物质逐渐流失的结果。对比两批次样品,其中均包括 Al, S, Cl, K, Ca, Fe, Sr 元素,绝大多数为钙质,其含量占到 97% 左右,符合文献[13]报道,其次含量最高的为 Sr 元素,约为 2.5% 左右,如图 2 所示。



(a) Ca 含量图



(b) Sr 含量图

图 2 两批珊瑚礁样品 Ca 和 Sr 含量图

Fig.2 Ca and Sr contents of two group of coral reef samples

### 1.2 南海不同珊瑚岛礁取样品元素分析

将珊瑚礁样品 SNO.1 经初步水冲洗粉碎筛选颗粒后,制样经 BRUKER S2 PUMA 型号能量色散 X 射线荧光光谱分析仪分析,发现其中除 C, H, O, Ca, Sr 以外的其他无机元素如图 3 (a) 所示,其中 S 元素占主要成分,其它元素组成也相对稳定, S 元素占比 0.31%~0.32%, Al 元素占比 0.04%~0.12%, Cl 元素占比 0.08% 左右, K 元素占比 0.03% 左右, Fe 元素占比 0.08%, Zn 元素占比 0.01% 左右, Co 元素占比 0.05% 左右。但由于能量色散 X 射线荧光光谱分析的局限 Zn 元素占比只能作为参考量。第一批样品中的 D、F 样品中还发现了 0.03% 的 W 元素,由于后期实验确定并非由仪器中的 W 元素引起,因而推测与珊瑚礁中包裹的海底沉积物有关。

珊瑚礁样品 SNO.2 采用氧化锆球磨,同样发现了 Fe 元素,因而确定铁元素误差并非由仪器误差引起。但第二批样品中完全没有检测到 Zn,Co,W 元素,考虑到第一批样品中 Co 含量较高,且实验过程中没有引入 Co 元素,而两批珊瑚礁来自不同地点,因此大胆猜测第一批珊瑚礁的附近必定有 Co 矿藏。第二批珊瑚礁样品中也检测到除 C,H,O,Ca,Sr 的其他元素,Al 元素占比在 0.1%~0.15%之间,S 元素占比 0.4%左右,Cl 元素占比 0.03%,K 元素占比 0.04%左右,Fe 元素占比 0.1%~0.23%之间,如图 3 (b)所示。

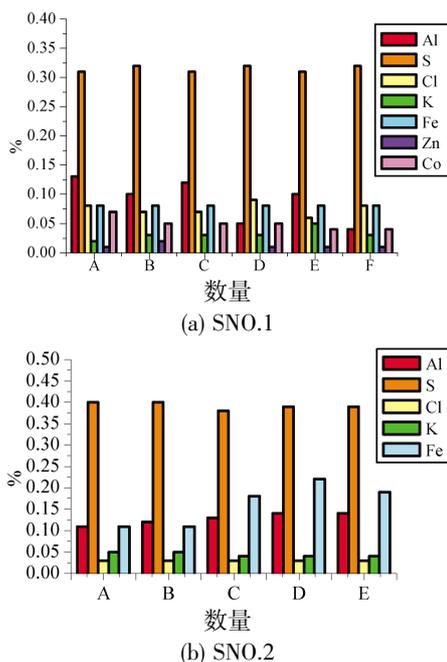


图 3 中国南海珊瑚礁微量元素含量

Fig.3 The microelement content of coral reefs in the South China Sea

对比两次样品,其中均含有 Al,S,Cl,K,Ca,Fe,Sr 元素,Cl,K,Fe,Zn,Co,W 元素含量有较大差别,Cl,K 元素主要来自于海水的影响,其他元素则主要来自海底沉积物或矿藏的影响。

### 1.3 沉积型与自然生长型珊瑚礁样品元素对比分析

珊瑚礁的形成除了自然生长外,还有相当一部分因海水中钙质沉积形成。取第一批样品的一整块珊瑚礁的自然生长型珊瑚礁和底部沉积型珊瑚礁粉碎过 300 目筛,然后采用硼酸镶边-衬底技术进行制样,同样采用能量色散型 X 射线荧光分析。如表 1 所示,沉积型珊瑚礁与自然生长型珊瑚礁的元素差别主要来自 Al,Fe,Cl,沉积型珊瑚礁中这 3 种元素含量明显较低,推测差别来自于自然生长型珊

瑚礁主要靠珊瑚虫富集作用,从而含金属元素较多。这方面还需要后期实验进一步证明珊瑚虫对 Al,Fe,Cl 是否有选择性吸收。但从 P 元素的出现说明沉积型珊瑚礁主要由海洋生物碎屑构成。

表 1 不同沉积形态珊瑚礁元素分析

Tab.1 Analysis of different form types of coral reef elements

元素类型	生长型/%	沉积模式/%
Al	0.24	0.11
P	0	0.02
S	0.33	0.35
Cl	0.13	0.04
K	0.03	0.03
Ca	96.51	96.72
Fe	0.13	0.05
Co	0.03	0.02
Sr	2.56	2.57

### 1.4 南海珊瑚礁样品烧结物氧化物分析

X-Ray 粉末压片样品并不能完全消除基体效应和颗粒效应<sup>[14]</sup>,但通过进一步处理可以明显提高精度。实验参考玻璃熔片法,但考虑到样品实际主要成分为碳酸盐,故未加助熔剂进行助熔,且考虑到珊瑚礁中大量的碳酸根和水分会缩小部分微量元素信号,实验对第一批样品设置梯度温度多组进行数次烧结处理。并且已知在 800 °C 左右有机碳能完全燃烧,因此通过烧结灰化释放出被有机物螯合的金属离子。实验先对烧结产物稳定性进行研究,发现烧结两次后烧结完全,并发现样品在 4 g 左右维持 1 000 °C 烧结产物最为稳定,如图 4。因此设置条件为 1 000 °C 保温 300 min,样品质量为 4 g 时所得样品烧结物最为稳定。

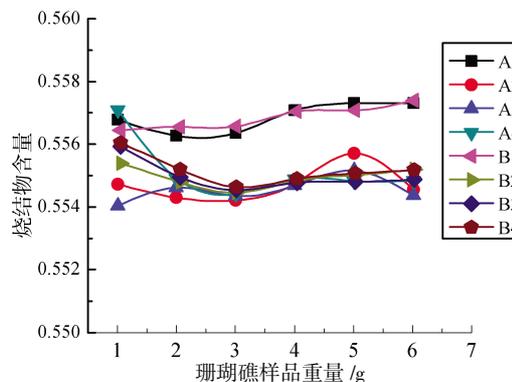


图 4 珊瑚礁样品烧结质量图

Fig.4 Quality map of sintering products of coral reef samples

取样品量为 4 g 时的烧结产物分析,通过能量色散 X 射线荧光光谱分析烧结后产物的氧化物含

量,发现出现了 Cu 元素,如表 2 所示,且部分元素比例有变动,分析由于样品被充分氧化,部分被有机物结合的金属离子被释放出来,且由于碳酸根与水分的干扰被消除,部分微量元素的信号得到放大。但烧结后产物并未检测出 Zn 元素,因而第一批样品中检测出的 Zn 元素应当是受其他金属元素能级干扰造成的仪器误差。

表 2 珊瑚礁样品的烧结组成(SNO.1)

Tab.2 Sinter composition of the first batch of coral reef samples

氧化物	含量/%
CaO	97.51
SrO	1.52
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.17
SO <sub>3</sub>	0.48
Cl	0.06
K <sub>2</sub> O	0.16
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.11
CoO	0.01
CuO	0.03

### 1.5 其他分析

实验在能量色散 X 射线荧光光谱分析中没有检测到 N,P 元素,推测由于它们处于有机物化合态。为验证这一猜想,实验还利用赛默菲 ICS-900 离子色谱、multiN/C 3100 仪对珊瑚礁水提液进行了分析。实验取少量珊瑚礁加盐酸消解震荡然后离心取上清液稀释至盐度降低至 1‰ 左右,然后发现其中含有大量 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>,珊瑚礁水提取液中也发现高含量的有机碳,如图 5~图 6 所示。

实验取少量珊瑚礁粉末加水浸提 1 周然后离心取上清液得珊瑚礁水提液,A1,B1 样品由吸取自静置后珊瑚礁水提液不同液层,各 100 μL 稀释至 100 mL,A2,B2 样品由吸取自静置后珊瑚礁水提液不同液层,各 200 μL 稀释至 100 mL,然后利用 multiN/C 3100 仪分析。其中,综合指标反映珊瑚礁水提液中有机物含量较高,且由图 5 等比稀释下的珊瑚礁水提液 TOC 变化波动明显且与稀释浓度不相关,知其中有机物在珊瑚礁水提液中分布不均匀,也侧面反映了其中有机物亲水性较差。其中有机碳和总氮波动较大而无机碳波动较小,其中无机碳主要为微溶于水的碳酸盐,有机碳和氮元素主要来自于珊瑚礁中的有机物包括生物碱、萜类、甾类。由于相较无机碳,TOC 的含量更高,因此 TC 图像主要由 TOC 含量主导。最终通过珊瑚礁水提液中溶解

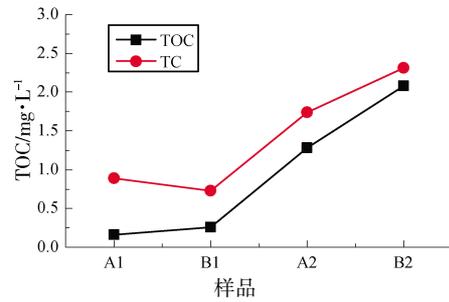


图 5 珊瑚礁样品水提取物 TOC/TC 分析图

Fig.5 TOC/TC analysis figure for water extract sample of coral reef

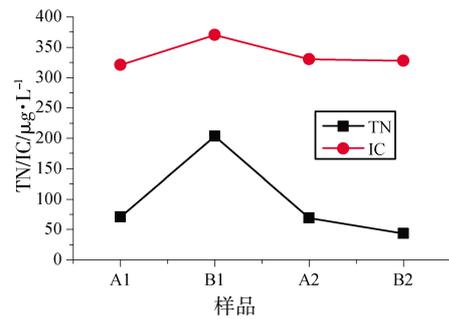


图 6 珊瑚礁样品水提取物 TN/IC 分析图

Fig.6 TN/IC analysis figure for water extract sample of coral reef

态的氮、有机碳无机碳等的分布,可以间接反映珊瑚礁中主要有机物的基本物理性质为难溶于水。

在烧结珊瑚礁时在坩埚壁上也发现黄色残留物,用 1+1 盐酸洗脱并通过能量色散 X 射线荧光光谱分析同样发现有 P 元素存在,从而确定了珊瑚礁中确实含有 N,P 元素,且其以有机物形式存在,至于其是否属于生物分子蛋白、有机胺、甾类等还有待进一步分析。

## 2 讨论

珊瑚礁作为生物资源十分宝贵,全面了解其元素组成成分有利于合理开发和保护。实验发现,南海海域珊瑚礁元素组成随所处环境变化而变化,因而珊瑚礁中微量元素亦有可能作为海底探矿的标识以便人们更好地开发海洋资源。

由于珊瑚虫的滤食作用,周边水质中大量无机元素会随钙质一起沉积在珊瑚虫积基板上,最终一些重金属元素会通过珊瑚吸收反映在珊瑚礁的无机组成中,这些重金属元素可能来自水体污染也可能由于附近矿藏引起<sup>[12-13]</sup>。当水体中一些重金属离子含量偏高时,珊瑚虫的自我保护反应则会加速代

谢部分离子或者通过分泌粘液减少吸收部分离子。珊瑚礁保留某一时期的产物就如同沉积物记录某个时间段的地质信息一样。因而,从实验分析的两批由中国科学院武汉岩土力学研究所从南海打捞的珊瑚礁样品的无机元素组成成分来看,前后两批珊瑚礁样品尤其在 Co 元素的极大差异极有可能是由于第一批珊瑚礁样品周围存在钴矿藏所引起的。第一批样品中还出现了 Cr, Zn 元素,但由于能量色散 X 射线荧光光谱分析的局限性,这两个元素仅能作为参考。实验后期通过反复实验排除了由于材料引入的误差,因此样品中非常量元素的变动更多来自环境因素。

### 3 结论

文中通过能量色散 X 射线荧光光谱、离子色谱等多种手段对南海不同位置取回的珊瑚礁元素组

成进行分析,得出以下结论:

(1) H, C, N, O, Al, S, Cl, K, Ca, Fe, Sr 为南海珊瑚礁固定组成。其中 Ca 为主要元素,占 97%左右,其次 Sr 元素占 2.5%左右,再次 S 元素占到 0.3%~0.4%左右,其它元素占极少量且随环境变化有所变化。

(2) 在南海不同位置所取珊瑚礁中部分元素的变化对周边海域环境有指示作用。本次在南海海域打捞的珊瑚礁中发现的 Co 元素极有可能代表着该区域附近有 Co 矿存在。

(3) 沉积型珊瑚礁与自然生长珊瑚礁组成有所不同,沉积型珊瑚礁含大量海洋生物碎屑,且由组成看,珊瑚虫可能对于 Al, Fe, Cl 元素有选择吸收作用。

(4) 考虑到制样过程可能引入其他元素干扰,采用氧化锆球磨制样进行对比,以期评价是否由于模具选择误引入其他元素。

#### 参考文献:

- [1] 李颖虹, 黄小平, 岳维忠, 等. 西沙永兴岛珊瑚礁与礁坪生物生态学研究[J]. 海洋与湖沼, 2004, 35(02): 176-182.  
Li Yinghong, Huang Xiaoping, Yue Weizhong, et al. Bioecology of coral reef and reef flat in Yongxing Island, Xisha [J]. Oceanologia Etlimnologia Sinica, 2004, 35(02): 176-182.
- [2] 王纪坤, 陈正华, 余克服, 等. 珊瑚礁区多光谱遥感水深反演研究[J]. 遥感技术与应用, 2018, 33(1): 62-67.  
Wang Jikun, Chen Zhenghua, Yu Kefu, et al. Water depth information extraction with multi-spectral remote sensing in coral reefs region[J]. Remote Sensing Technology and Application, 2018, 33(1): 62-67.
- [3] 蔡玉林, 孙旋, 索琳琳, 等. 基于西沙群岛虚拟站的珊瑚礁白化监测分析[J]. 山东科技大学学报(自然科学版), 2018, 37(5): 11-17.  
Cai Yulin, Sun Xuan, Suo Linlin, et al. Analysis of coral reef bleaching monitoring based on Xisha Islands virtual Station [J]. Journal of Shandong University of Science and Technology: Natural Science, 2018, 37(5): 11-17.
- [4] 傅秀梅, 王长云, 邵长伦, 等. 中国珊瑚礁资源状况及其药用研究调查 I. 珊瑚礁资源与生态功能[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2009, 39(04): 676-684.  
Fu Xiumei, Wang Changyun, Shao Changlun, et al. Investigation on the status of coral reef resources and medicinal research in China I. Coral reef resources and ecological functions [J]. Journal of Ocean University of China: Natural Science Edition, 2009, 39(04): 676-684.
- [5] 林武辉, 余克服, 王英辉, 等. 罕见的地表低辐射水平区域: 珊瑚礁区[J]. 辐射防护, 2018, 38(4): 287-292.  
Lin Wuhui, Yu Kefu, Wang Yinghui, et al. Rare low-level areas of surface radiation: coral reefs [J]. Radiation Protection, 2018, 38(4): 287-292.
- [6] Nabil A Al-Shawafi, Abdulhakeem Al-Kholidi, Aref M O Al-Jabali. Heavy metal content in coral reef sediments from Red Sea of Yemen and its significance on marine environment[J]. Global Geology, 2009(2): 1673-9736.
- [7] C Bastidas, D Bone, E M García. Sedimentation rates and metal content of sediments in a Venezuelan coral reef [J]. Marine Pollution Bulletin, 1999, 38(1): 16-24.
- [8] 刘羿, 彭子成, 韦刚健, 等. 海南岛近岸滨珊瑚稀土元素的年际变化与海平面等因素的相关性探讨[J]. 热带海洋学报, 2009, 28(02): 55-61.  
Liu Yi, Peng Zi-Cheng, Wei Gang-Jian, et al. Interannual variability of rare earth elements in coastal porites lutea from Hainan Island and its relationship to sea level and other factors[J]. Journal of Tropical Oceanography, 2009, 28(02): 55-61.

- [9] 陈雪霏. 造礁珊瑚新型元素和同位素体系研究及其对生物活动的记录[D]. 广州:中国科学院大学(中国科学院广州地球化学研究所), 2017.
- [10] 余克服. 南海珊瑚礁及其对全新世环境变化的记录与响应[J]. 中国科学: 地球科学, 2012, 42(08): 1160–1172.  
Yu Kefu. Coral reefs in the South China Sea and their records and responses to Holocene environmental changes [J]. Science China Press, 2012, 42(08): 1160–1172.
- [11] Yang H, Wang C, Li W, et al. Research on the sedimentary and paleoclimate environment of the Xiaohaba formation in southeastern Sichuan based on the trace elements ratio method[J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36 (3 ): 289–296.
- [12] 姜伟, 余克服, 王英辉, 等. 稀土元素地球化学在珊瑚礁环境记录中的研究进展[J]. 热带海洋学报, 2016, 35(05): 62–74.  
JIANG Wei, YU Kefu, WANG Yinghui, et al. Recent development in the research of REE Geochemistry in coral reef environmental record[J]. Journal of Tropical Oceanography, 2016, 35(05): 62–74.
- [13] 林学辉, 刘昌岭. 单道扫描电感耦合等离子体发射光谱法测定珊瑚礁中主量和微量元素[J]. 岩矿测试, 2003(03): 225–227.  
Lin Xuehui, Liu Cangling. Determination of main and trace elements in coral reef by single-channel scanning inductive coupling plasma emission spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2003(03): 225–227.
- [14] 吴伟男, 刘希军, 时毓, 等. 利用 XRF 对地质样品进行压片法与熔片法对比研究[J]. 矿物学报, 2015, 35(S1): 1115–1116.  
Wu Weinan, Liu Xijun, Shi yu, et al. Using XRF to compact geological samples comparative study of melting sheet method[J]. Mineralogical Journal, 2015, 35(S1): 1115–1116.

## Analysis of Coral Reef Elements in the South China Sea and Its Instruction Significance

WANG Zi-yu, FAN Yu-die, XU Qiu-yang, LI Li-rong, GONG Wei-jie

*School of Ecological Environment, Hainan Tropical Ocean University, Sanya 572022, Hainan Province, China*

**Abstract:** Coral reefs belong to biominerals and their composition is not fixed, so changes in coral reef composition often have certain indicative effect on local ecology and minerals, and their element analysis plays an important role in the ecological restoration of coral reefs and seabed prospecting. In this paper, samples were collected from the South China Sea near an island reef. The energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy was used to analyze the coral reef samples. It was determined that the inorganic components include Al, Fe, Sr and other elements besides Ca. The calcium content accounts for about 97%, followed by the content of Sr accounting for 2.25%–2.75%, S for 0.31%–0.40%, Al and Fe for 0.04%–0.13% and 0.08%–0.23%, respectively, and the rest are other elements. At the same time, the analysis of sample elements taken from different regions shows that one of the samples contains a large amount of Co. This experiment has practical significance for the comprehensive understanding of the composition of coral reefs in the South China Sea and the indication of mineral deposits in the South China Sea.

**Key words:** coral reefs; inorganic components; X-ray fluorescence; submarine mineral exploration