

南海砗磲壳体成分及生物有机特征分析

梅衍俊¹, 邵达¹, 刘文齐², 杨文卿¹, 杨仲康¹, 谢周清¹, 孙立广¹

(1. 中国科学技术大学地球和空间科学学院, 极地环境研究室 & 极地环境与全球变化安徽省重点实验室, 安徽合肥 230026;

2. 中国科学技术大学理化科学实验中心, 安徽合肥 230026)

摘要: 砗磲(*Tridacna* spp.)作为地质历史时期以来最大的海洋双壳类生物,因其碳酸盐壳体有明显的年纹层甚至日纹层,正逐渐成为一种重要的高分辨率古气候研究载体.在利用砗磲壳体进行古气候研究之前需要判断其碳酸盐壳体是否发生方解石化.对来自中国南海的5个砗磲壳体进行X射线衍射(XRD)测试,并对1个现代砗磲和1个古代砗磲进行差热-热重测试和顶空富集加相色谱/质谱联用分析.结果显示,砗磲内壳没有发生方解石化,为文石相;主要无机成分为CaCO₃,质量分数为96.5%~97.2%,有机成分质量分数在2.8%~3.5%,包括多种有机物,如十六烷及17种氨基酸.部分砗磲外壳发生了明显的方解石化.本研究提出了判别砗磲文石壳体是否方解石化的方法,并初步确定了砗磲壳体组分及含量,这是利用砗磲文石壳体研究气候环境变化的前提和依据.

关键词: 砗磲;南海;文石;碳酸盐;有机质;热重分析

中图分类号: P736 **文献标识码:** A doi: 10.3969/j.issn.0253-2778.2018.07.005

引用格式: 梅衍俊,邵达,刘文齐,等.南海砗磲壳体成分及生物有机特征分析[J].中国科学技术大学学报,2018,48(7):550-559.

MEI Yanjun, SHAO Da, LIU Wenqi, et al. Analysis of the components and biological organic characteristics of *Tridacna* spp. shells from South China Sea[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2018,48(7):550-559.

Analysis of the components and biological organic characteristics of *Tridacna* spp. shells from South China Sea

MEI Yanjun¹, SHAO Da¹, LIU Wenqi², YANG Wenqing¹,
YANG Zhongkang¹, XIE Zhouqing¹, SUN Liguang¹

(1. Institute of Polar Environment & Anhui Key Laboratory of Polar Environment and Global Change,
School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

2. Instruments' Center for Physical Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: The largest bivalve shell in the world, the marine bivalve, *Tridacna* spp., has hard and dense aragonite shells with annual or daily growth lines in its inner shell layers, and is becoming an ideal material for high-resolution paleoclimate reconstructions. However, identification of shell calcilization is necessary before using *Tridacnidae* as paleoclimate recorders. Five *Tridacnidae* specimens were collected from the South China Sea. The analysis results of X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry - thermo gravimetric analysis (DSC-TGA) and gas chromatography-mass spectrometer (GC-MS) showed

收稿日期: 2018-02-05; 修回日期: 2018-05-07

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(XDA11030104), 国家重点基础研究发展(973)计划(2013CB955700)资助.

作者简介: 梅衍俊,女,1990年生,博士生.研究方向:古气候学研究. E-mail: mayyu@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 孙立广,教授. E-mail: slg@ustc.edu.cn

that all the *Tridacna* spp.'s inner shells studied here are entirely made of aragonite, and shell calcilization does not occur. The main inorganic compound of the inner shells is CaCO_3 , with a content between 96.5% ~ 97.2%; the content of the organic matter, such as hexadecane and 17 kinds of amino acids, is between 2.8% ~ 3.5%. However, calcilization takes place in some outer shell layers. This study presents a method to identify the calcilization of *Tridacnidae* shell, and preliminarily determines composition and content in *Tridacnidae* shell. Results from this study provide a basis for such reconstruction using *Tridacnidae* shells.

Key words: *Tridacna* spp.; South China Sea; aragonite; carbonate; organic component; DSC-TGA

0 引言

中国南海作为热带西太平洋边缘海的典型^[1], 因对气候变化响应敏感, 其全新世以来的海洋环境变化过程受到了高度关注^[2-8]. 利用该地区的高分辨率气候记录不仅可以了解区域气候历史, 还可以研究厄尔尼诺-南方涛动(ENSO)活动并定量重建古温度和古海水 pH^[9-12].

砗磲(*Tridacna* spp.)是热带海洋最大的双壳类生物, 一般生长在浅水珊瑚礁中, 与虫黄藻共生^[13-14]. 砗磲存活时间较长, 通常为几十到上百年, 其碳酸盐壳体具有清晰的年纹层甚至日纹层^[15-18], 包含有形成时的气候环境信息, 是一种理想的高分辨率古气候研究载体. 有关砗磲壳体地球化学特征(如 $\delta^{18}\text{O}$, Sr/Ca, Mg/Ca 等)及其在古气候重建中应用的研究日渐兴起. 如壳体 $\delta^{18}\text{O}$ 序列中可分辨出季节性变化周期^[10, 17-23], 可以反映当地珊瑚礁环境的季节性海洋表面温度(SST)变化^[18]; Sr/Ca 元素比值可作为重建 SST 变化的替代性指标^[10, 20, 24-25]; 而砗磲内壳层的 Mg/Ca 比值因受生物因素影响而表现明显的生长趋势^[16, 20, 24], 且与 SST 之间存在较弱的正相关关系^[16].

砗磲壳体是典型的生物碳酸盐, 在分泌生长的过程中记录了古环境、古气候信息. 其壳体组成是文石矿物, 属于斜方晶系, 与方解石互为同质多象^[10-11, 26-27]. 已有研究表明方解石化的石笋和珊瑚记录的碳氧同位素信息发生了改变^[28-30], 因而猜测, 如果砗磲的文石壳体在长时间与外界相互作用的过程中也发生方解石化, 那么文石壳体中保存的气候记录很可能会丢失. 因而在对砗磲壳体样品, 特别是一些年代较久且风化作用明显的样品进行古气候研究之前, 需要确定样品没有方解石化, 以确保壳体中的古气候信息没有改变. 范德江等^[31]利用 X 射线衍射分析技术(XRD), 对黄东海常见的 9 种现代

双壳类壳体进行了物相分析, 结果表明这些双壳类壳体分别属于 3 种类型, 即文石质壳、方解石质壳、文石和方解石混合质壳. Watanabe^[22]对采自琉球群岛的砗磲壳体进行 XRD 测试, 发现没有产生次生方解石. 而有学者^[28-30]对方解石化的珊瑚及石笋研究发现其碳氧同位素比值发生改变, 且其记录的古气候变化信息已被破坏. 因此确定砗磲碳酸盐壳体是否方解石化对古环境研究具有重要意义.

生物质成因的文石靠生物生长作用而形成, 一些生物体生长生活所需的有机质成分也会参与到双壳类壳体的生物矿化过程^[32], 最终会有部分有机质残留在砗磲碳酸盐壳体中. 但目前对砗磲壳体有机质组成的研究不多, 对壳体有机质成分的认识尚不完全. 有部分学者对砗磲肉体组织进行了有机物种类及含量测定, 如 Hill 等^[33]首次对采自于帕劳的长砗磲、鳞砗磲、番红砗磲、砗蚝的内收肌、足丝、腮等软体组织中的各类甜菜碱和脱镁叶绿素进行含量测定, 发现砗磲组织中氨基戊酸甜菜碱和甘氨酸甜菜碱在甜菜碱代谢物中占主导, 其认为甜菜碱可改善砗磲的光合作用体系. Edmonds 等^[34]对采自西澳大利亚鲨鱼湾的长砗磲利用 X 射线衍射方法测定了砗磲肾脏中的一种含砷的糖类化合物结构, 其来源可能是与砗磲共生的藻类, 作者认为该化合物可能是海洋砷酸盐在藻类中的反映. 也有关于砗磲壳体结构的分析, Dreier 等^[35]发现在现代砗磲壳体纤维物质内部有丝状的微生物存在, 而对化石砗磲壳体研究发现壳体有机质在石化过程中会有降解损失. 近年来, 为了阐明有机基质在贝壳晶核形成、生长及晶型控制等方面的作用, 研究者将目光集中在有机基质中蛋白质序列结构和功能等方面^[36]. Hiong 等^[37]报告了鳞砗磲的 1 组谷氨酰胺合成酶(GS)的完整编码 cDNA 序列; Ip 等^[38]完成了鳞砗磲内壳的 Ca^{2+} -ATP 酶(PMCA)的完整编码 cDNA 序列. 关于砗磲壳体有机质组分的研究仍处

于初步阶段,大多是生物分析检测鉴定方面的研究^[35,37-38],对其所反映的气候环境指标信息方面的研究仍是空缺。

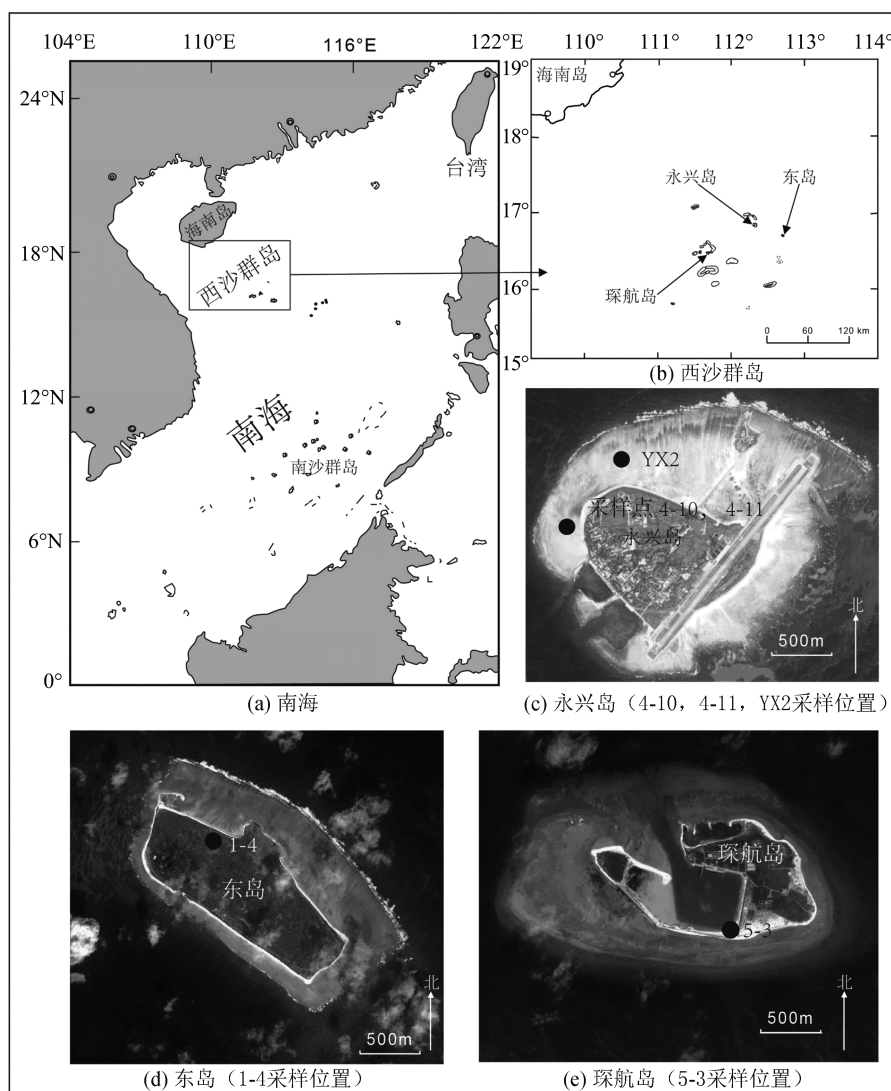
利用砗磲壳体研究碳循环或地质历史事件,都涉及砗磲壳体中的有机质组分,然而目前关于砗磲壳体中有机质的类型、不同部位有机质含量等信息都不明确.本研究利用 X 射线衍射方法对南海砗磲壳体的方解石化进行研究,并初步探讨砗磲碳酸盐壳体组成及有机质组分,确定其基础特征,为利用砗磲碳酸盐壳体研究气候变化和定量重建海洋古温度

提供依据。

1 实验

1.1 采样及前处理

本研究所涉及的 5 个砗磲是我们课题组自 2008 年以来在南海西沙群岛采集的.这些砗磲样品采自海滩边或胶结的珊瑚礁体中.5 个砗磲分别采自西沙群岛的永兴岛(4-10,4-11,YX2)、东岛(1-4)和琛航岛(5-3)(图 1)。



(c)~(e)地图根据 google earth.

图 1 砗磲采样地图

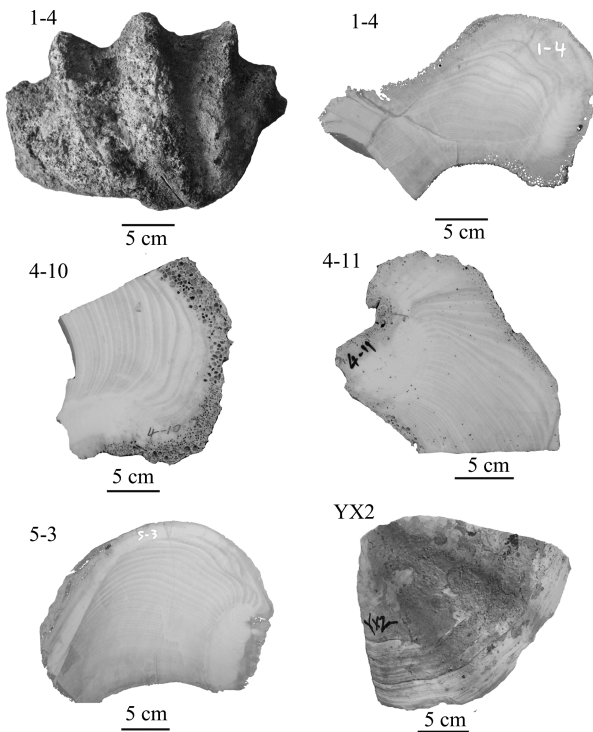
Fig.1 Sampling map of tridacna

砗磲样品带回实验室后,沿砗磲中间最长肋条部位将其切开,并沿砗磲截面切取了 1 个约 5 mm 厚的薄片以备分析(图 2).由于砗磲外壳部分没有明显的纹层且容易受到较为显著的侵蚀,因此本研究

选取砗磲内壳作为研究材料,这也是目前大部分砗磲古气候研究工作的做法^[9,22,24,39~43]。

1.2 砗磲样品定年

我们对采集的砗磲进行了加速器质谱 AMS¹⁴C



1-4 和 YX2 展示了外观图,1-4,4-10,4-11 和 5-3 展示了砗磲截面图,近似标注 5cm 的长度以供参考。

图 2 5 个南海砗磲样品图

Fig.2 The specimen photos of five tridacna samples of South China Sea

定年.从切片中部采集了大于 100 mg 的块状样品送到美国佐治亚理工大学应用同位素研究中心进行 AMS¹⁴C 测试.因现代砗磲测试得到的¹⁴C 年龄是正确的现代年龄,考虑到砗磲生存于浅水环境,能够与大气充分交换,在此不考虑海洋储库效应对年龄的影响,直接将测试得到的¹⁴C 年龄结果作为相应砗磲的定年结果.晏宏等^[43]对采自南海的 20 个现代砗磲进行定年,也发现砗磲样品基本不存在储库效应.

1.3 X 射线衍射测试

用于 XRD 测试的砗磲内壳样品是沿内壳层垂直生长纹层的方向取一长条,磨细至 200 目,混合均匀,即作为该砗磲的平均样品,在一次性离心管内封装 2g 左右的样品后编号送样.为了对比分析,本研究对 5 个砗磲外壳也进行同样前处理.砗磲内壳的 XRD 测试是在中国科学技术大学理化科学实验中心的日本理学电机公司生产的 TTR-III 样品水平型大功率 X 射线粉末衍射仪上进行.砗磲外壳的 XRD 测试是在中国科学技术大学理化科学实验中心的日本理学电机公司生产的 SmartLab(9) 多功能转靶 X 射线衍射仪上进行.测试使用混合单色仪测量,扫

描模式为 $2\theta/\theta$ 连续扫描, X 光功率为 40kV/200mA,每个样品扫描角度为 $10^\circ\sim 70^\circ$,步长 0.02° ,扫描速度为 $8^\circ/\text{min}$.

1.4 差热-热重分析及顶空富集加气相色谱/质谱联用分析

差热-热重分析(DSC-TGA)是在中国科学技术大学理化科学实验中心的 Shimadzu 公司生产的 DTG-60H 和 DSC-60 上进行.对于本实验分析的两个砗磲样品 1-4 和 YX2,根据实验仪器的具体要求处理成粉末状固体,控制初始质量在 22.3mg 左右,实验时对样品进行 $0\sim 1\ 000^\circ\text{C}$ 的测试,升温过程中以 10°C 为间隔.仪器称重准确度为 $\pm 1.0\%$,温度准确度为 $\pm 1.0^\circ\text{C}$,实验结果误差在 1% 以内.

顶空富集加气相色谱/质谱联用分析(GC-MS)是在中国科学技术大学理化科学实验中心的 Clarus SQ 8 气相色谱/质谱联用仪上进行.用于本实验分析的两个砗磲样品 1-4 和 YX2 是在备用切片中部切下部分样品并处理成粉末状固体,实验前将样品装入样品瓶,并加入 100 μL 的甲醇,使粉末状样品不会因扬起而堵住进样针头,另外甲醇可以气化,易将样品带出.实验中顶空进样器的温度设定为 80°C ,气相色谱/质谱联用仪温度设定为 150°C ,两个样品各进行 21 min.

2 结果与讨论

2.1 AMS¹⁴C 定年结果

5 个砗磲 AMS¹⁴C 定年结果如表 1 所示.YX2 样品采集时为活体砗磲样品,其年代即为采集的年代(2008 年,现代砗磲).

表 1 5 个砗磲 AMS¹⁴C 定年数据

Tab.1 Dating results of five tridacna samples

样品编号	材料	¹⁴ C 年龄, a BP
YX2	碳酸盐	现代
1-4	碳酸盐	2710 ± 25
4-11	碳酸盐	4160 ± 25
4-10	碳酸盐	6050 ± 30
5-3	碳酸盐	6720 ± 25

【注】均按生物碳酸盐送样,¹⁴C 年龄为原始定年数据, BP: 距今(1950).

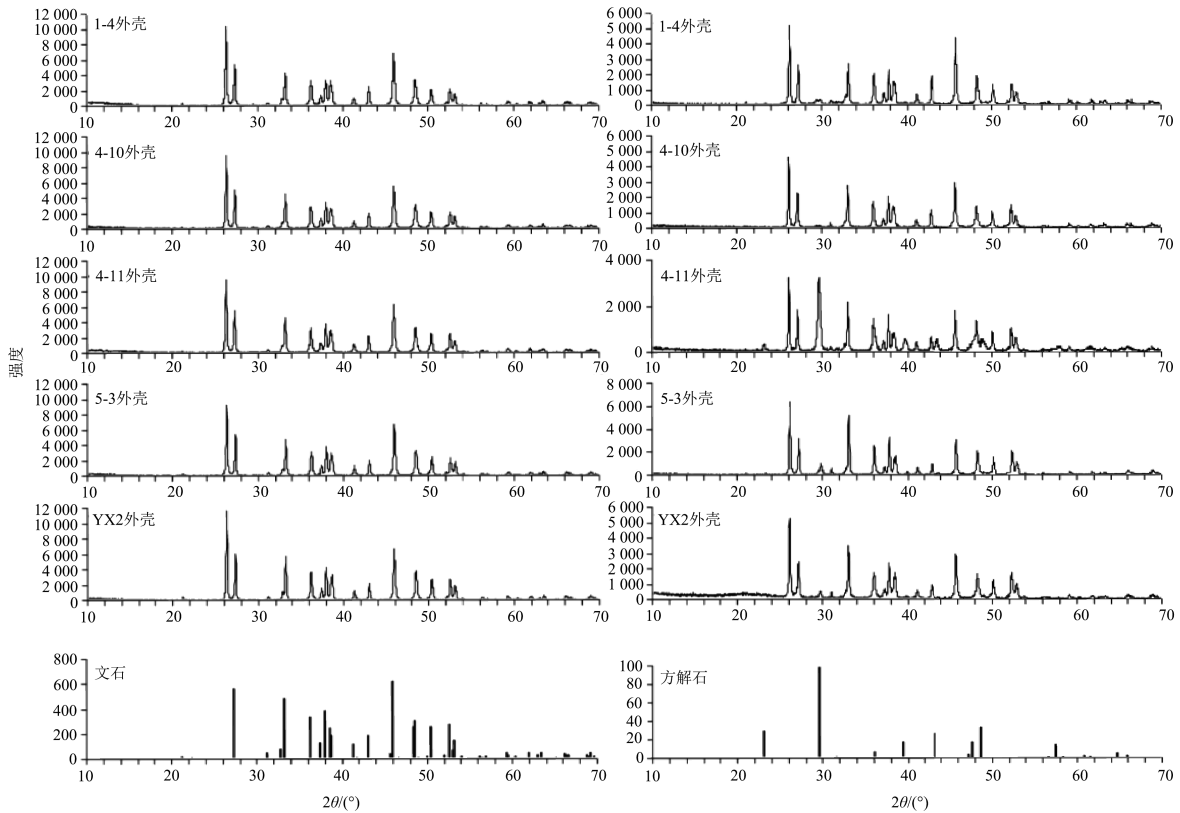
2.2 X 射线衍射测试结果

Watanabe^[22]利用 XRD 测试研究发现采自琉球群岛的砗磲壳体没有产生次生方解石; Yan

等^[1,10-12]利用南海砗磲壳体进行 Sr/Ca 比值和稳定氧同位素分析之前确定了砗磲壳体没有发生方解石化,但这些学者均未给出判定砗磲壳体方解石化的具体方法,本文尝试利用 XRD 分析方法给出鉴别砗磲碳酸盐壳体是否方解石化的方法。

5 个砗磲样品内壳及外壳的粉末 XRD 衍射图谱见图 3。这 5 个砗磲内壳的 XRD 图谱特征基本相

同,均为 26.3,45.9,27.3 和 33.2 等 4 个明显高峰和其余多个小峰。除强度略有不同外,几个砗磲的 XRD 图谱特征完全一样,证明几乎为同种晶质的矿物,而 5 个砗磲外壳的 XRD 图谱特征却不尽相同,其同砗磲内壳一样均在 26.2,45.8,27.2 和 33.1 处表现出 4 个明显高峰,但 4-11 砗磲外壳在 29.6 处表现明显特征峰。



自上而下分别为 1-4,4-10,4-11,5-3,YX2,文石和方解石。

图 3 5 个砗磲内外壳的 XRD 图谱及文石和方解石的标准图谱

Fig.3 XRD atlas of five tridacna inner and outer shells, and XRD standard atlas of aragonite and calcite

我们将所有砗磲的 XRD 图谱与文石和方解石的标准 XRD 图谱(图 3)对比后发现,砗磲内壳样品的图谱特征符合标准文石图谱,可以确认其无机成分为文石,即使是古砗磲(6720 a BP)的文石内壳也没有方解石化,因而其生长过程记录的环境气候信息可以留存在内壳层中。方解石典型特征为 29.4 附近的 1 个高峰,对比方解石的 XRD 标准图谱,这在砗磲 4-11 外壳样品的图谱中有显著体现,因而砗磲外壳发生了文石的方解石化。于津生等^[28]指出,珊瑚在方解石化过程中改变了其碳氧同位素比值。韦刚健等^[29]又对文石向方解石转变过程中的珊瑚样品进行了碳氧同位素和矿物组成分析,结果显示方解石化后珊瑚原有 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 比值大幅度降低,

但其主要的相对变化可基本保存,由 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 比值的相对变化所反映的气候环境信息在一定程度上可被解读,不过珊瑚在方解石化过程中氧碳同位素比值变化显著,在讨论其所代表的气候环境信息时应持谨慎态度。张会领等^[30]曾研究文石方解石化对文石石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 记录的影响,发现文石的方解石化会引起文石矿物中所赋存的铀元素流失,造成铀系年龄的倒转,并导致 $\delta^{18}\text{O}$ 的异常波动,使其未能记录末次冰消期其他中国南方石笋反映的气候事件,其认为文石石笋的方解石化过程可能会破坏原来文石石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 记录的古气候变化信息,使后期形成的文石方解石石笋氧同位素丧失记录古气候变化的能力,因此要谨慎对待文石-方解石石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 的解译。

以往关于珊瑚和石笋的文石方解石化研究表明,文石方解石化引起碳氧同位素组成的变化进而导致其记录的气候信息被破坏^[28-30],而对砗磲壳体方解石化带来的影响尚未有研究报道.本文研究的部分砗磲外壳样品中发生了文石的方解石化,但对方解石化后的砗磲是否仍能留存古气候环境信息尚无具体定论,为持谨慎态度需在古气候环境信息记录解读之前对砗磲文石壳体进行方解石化分析,对于砗磲壳体方解石化后环境气候信息的留存还需进一步的研究.

2.3 差热-热重分析结果

图 4 为差热-热重分析得到的砗磲 1-4 和 YX2 温度和重量之间的关系.两个砗磲样品均在 197.37~349.81℃ 内出现 1% 左右的质量变化.该阶段主要是有机质的降解,可能是一部分蛋白质降解为二氧化碳、水,部分生成了硝酸盐、硫酸盐.相比自然界中碳酸钙分解温度在 800℃ 以上,生物碳酸盐的分解温度低很多,为 600℃ 左右.因而在 543.49~826.84℃ 出现的 42%~43% 的失重率,主要是由于砗磲壳体的主要成分碳酸钙分解为 CaO,并释放大量 CO₂.由于砗磲壳体中 Mg, Sr 元素含量极少,我们假设第 2 阶段的质量损失是由碳酸钙分解产生,根据 CO₂ 含量可反推出碳酸钙的含量,以此可以基本确定碳酸钙占砗磲壳体质量分数大约为 96.5%~97.2%,有机质质量分数在 2.8%~3.5% 左右.

蒋东^[44]对大砗磲贝壳韧带部分、后闭壳肌痕部位和后闭壳肌痕上方中心部位进行热重分析,将砗磲贝壳粉末的热重变化分为 3 个阶段:第 1 阶段为 30~130℃ 左右,质量变化为 0~1% 的吸附水的挥发;第 2 阶段为 230~570℃,质量变化为 2%~7% 的有机质的降解;第 3 阶段为碳酸钙吸热分解,出现 40.5%~44% 的质量变化.其通过假设反推碳酸钙含量及有机质与水的失重比,确定砗磲贝壳有机质含量在 3%~9%,这个有机质含量值比本研究的结果偏大很多,主要是因为蒋东^[44]的实验结果受到样品用量和颗粒大小的影响,导致其两批次实验结果有差异,其结果的准确性有待商榷.通过目前研究数据来看,砗磲壳体不同部位的有机质含量分布不均,甚至可能出现成倍的差异.Yan 等^[10]利用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)和激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法(LA-ICP-MS)两种方法分析南海砗磲 Sr/Ca 比值,发现两种测试结果出现明显差异,并猜测其原因可能是砗磲壳体中有机质的影响.

首先,LA-ICP-MS 测试时会将样品的碳酸盐晶体和有机质组分同时测定,而碳酸盐晶体和有机质组分中的某些元素(如 Mg 和 Sr)浓度有很大差别^[45].其次,砗磲壳体有机质含量分布不均匀也可能是原因之一,导致其测试结果可重复性较差^[10].确定砗磲壳体有机质组分及含量将增强对砗磲古气候环境指标的理解,可以更好地解释气候指标之间的差异.

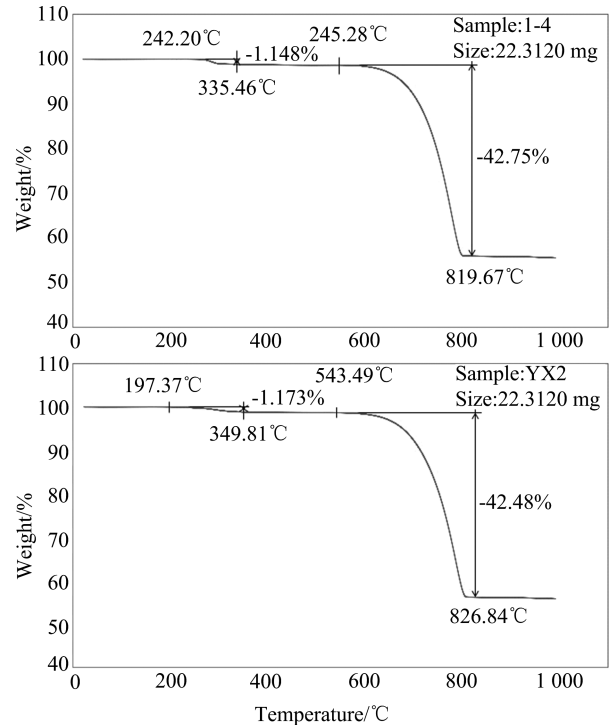


图 4 随温度变化砗磲样品 1-4 和 YX2 重量及失重情况图
Fig.4 The weight change of 1-4 and YX2 tridacna samples with change of temperature

2.4 顶空富集加气相色谱/质谱联用分析

古代砗磲 1-4 和现代砗磲 YX2 的 GC-MS 实验结果如图 5.将实验得到的物质峰谱图与 NZST 谱图库匹配鉴别出十六烷(图 5(c)).十六烷可存在于水生生物中,在砗磲幼虫时期摄食金藻并逐渐在体内构建虫黄藻系统,之后便完全利用虫黄藻营养进行生长^[46-47],与虫黄藻形成互利共生关系,因而砗磲在生长分泌形成内壳层的过程中可能有虫黄藻带来的十六烷的参与.另一种鉴别出来的物质是己酸甲酯(图 5(d)),但己酸甲酯的天然品存在于菠萝等中,显然砗磲壳体与之不符.由于贝壳中的生物大分子主要包括蛋白质、糖蛋白、多糖、磷脂等,有研究者^[44]利用全自动氨基酸分析仪对砗磲壳体进行有机质氨基酸分析,检测出 17 种氨基酸,分别是天冬氨酸、苏氨酸和丝氨酸等 17 种氨基酸.经分析查看,

己酸甲酯(分子量 130.1849)与部分氨基酸式量相近,如谷氨酸(分子量 129.0426)、赖氨酸(分子量 128.095),因而该物质很可能是某种氨基酸.但砗磲壳体蛋白质种类含量仍需进一步测试研究.贝壳的有机基质一般根据溶解性可分为可溶性有机基质(SM)和不溶性有机基质(IM).SM 在晶体的成核、

定向、生长、形态控制等方面起调控作用,同时可能还具有控制离子运输的功能;而 IM 则主要作为生物矿化的架构蛋白,为晶体的核化、生长提供结构支撑^[48].LaBarbera 等^[49]的研究证据表明,在磷砗幼体壳内的矿物晶体方向是由贝壳的有机质决定而不是由贝壳的钙化过程决定.

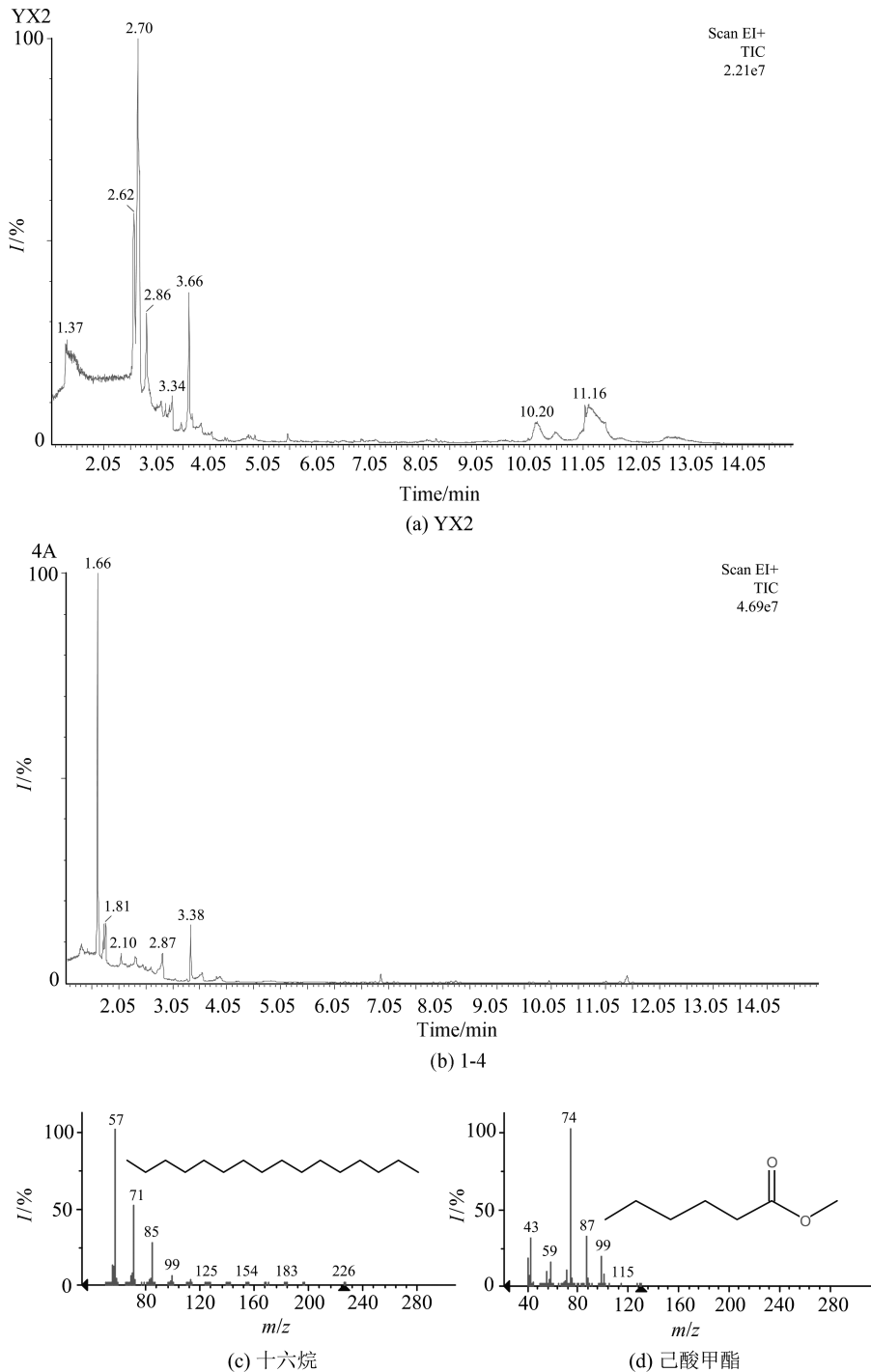


图 5 砗磲样品 GC-MS 分析结果图

Fig.5 The GC-MS analysis results of tridacna samples

总之,目前关于砗磲有机质的研究还不甚清楚,砗磲有机质可能受到自身代谢、虫黄藻共生系统、光照强度等因子的影响。如砗磲与虫黄藻共生,砗磲生长发育所需的大部分营养和能量与虫黄藻光合作用参与的有机碳有关,而光合作用依靠太阳光能,随季节性光照强度的变化而变化^[39,50]。探究砗磲壳体有机质种类与来源有利于深刻理解砗磲与虫黄藻共生系统及砗磲壳体生长机制,从而更好地解释砗磲壳体作为环境气候载体所记录的信息。

3 结论

本研究利用 XRD 分析方法给出鉴别砗磲碳酸盐壳体是否方解石化的方法,结果表明部分砗磲碳酸盐外壳层发生了文石的方解石化,但其内壳层均没有明显的方解石化,为文石相,可以保存古气候信息,为利用砗磲文石壳体作为古气候研究载体提供了可靠依据。同时本文初步确定了砗磲壳体组分及含量,主要无机成分为 CaCO_3 ,占砗磲壳体质量分数大约为 96.5%~97.2%,有机质质量分数在 2.8%~3.5%左右,砗磲内壳层含有多种有机质,如十六烷及 17 种氨基酸。了解砗磲碳酸盐壳体组成及其有机质组分有利于理解砗磲与虫黄藻共生系统及砗磲壳体生长机制,可以更好地解释砗磲壳体作为环境气候载体所记录的信息及古气候环境指标之间的差异。

参考文献(References)

- [1] YAN H, WANG Y, SUN L. High resolution oxygen isotope and grayscale records of a medieval fossil giant clam (*Tridacna gigas*) in the South China Sea: Physiological and paleoclimatic implications [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2014, 33(8): 18-25.
- [2] HE X, LIU D, PENG Z, et al. Monthly sea surface temperature records reconstructed by $\delta^{18}\text{O}$ of reef-building coral in the east of Hainan Island, South China Sea [J]. *Science in China Series B: Chemistry*, 2002, 45(1): 130-136.
- [3] PENG Z, CHEN T, NIE B, et al. Coral $\delta^{18}\text{O}$ records as an indicator of winter monsoon intensity in the South China Sea [J]. *Quaternary Research*, 2003, 59(3): 285-292.
- [4] WEI G, DENG W, YU K, et al. Sea surface temperature records in the northern South China Sea from mid - Holocene coral Sr/Ca ratios [J]. *Paleoceanography*, 2007, 22(3): PA3206; doi: 10.1029/2006PA001270.
- [5] WEI G, YU K, ZHAO J. Sea surface temperature variations recorded on coralline Sr/Ca ratios during Mid-Late Holocene in Leizhou Peninsula [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2004, 49(17): 1876-1881.
- [6] SUN D, GAGAN M K, CHENG H, et al. Seasonal and interannual variability of the Mid-Holocene East Asian monsoon in coral $\delta^{18}\text{O}$ records from the South China Sea [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 237(1): 69-84.
- [7] YU K F, ZHAO J X, WEI G J, et al. Mid-late Holocene monsoon climate retrieved from seasonal Sr/Ca and $\delta^{18}\text{O}$ records of *Porites lutea* corals at Leizhou Peninsula, northern coast of South China Sea [J]. *Global and Planetary Change*, 2005, 47(2): 301-316.
- [8] YU K F, ZHAO J X, SHI Q, et al. Reconstruction of storm/tsunami records over the last 4000 years using transported coral blocks and lagoon sediments in the southern South China Sea [J]. *Quaternary International*, 2009, 195(1/2): 128-137.
- [9] YAN H, LIU C, ZHANG W, et al. ENSO variability around 2000 years ago recorded by *Tridacna gigas* $\delta^{18}\text{O}$ from the South China Sea [J]. *Quaternary International*, 2017, 452: 148-154.
- [10] YAN H, SHAO D, WANG Y, et al. Sr/Ca profile of long-lived *Tridacna gigas* bivalves from South China Sea: A new high-resolution SST proxy [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 112: 52-65.
- [11] YAN H, SHAO D, WANG Y, et al. Sr/Ca differences within and among three *Tridacnidae* species from the South China Sea: Implication for paleoclimate reconstruction [J]. *Chemical Geology*, 2014, 390: 22-31.
- [12] YAN H, SHAO D, WANG Y H, et al. High resolution Sr/Ca profile of *Tridacna gigas* from Xisha Islands of South China Sea and its potential application on sea surface temperature reconstruction [J]. *Journal of Earth Environment*, 2011, 2(2): 381-386.
- [13] ROSEWATER J. The family *Tridacnidae* in the indo-pacific [M]. [S.l.]: [s.n.], 1965: 347-396.
- [14] YONGE C M. Mode of life, feeding, digestion and symbiosis with zooxanthellae in the *Tridacnidae* [M]. London: British Museum, 1936.
- [15] WARTER V, MÜLLER W. Daily growth and tidal rhythms in Miocene and modern giant clams revealed via ultra-high resolution LA-ICPMS analysis—A novel methodological approach towards improved sclerochemistry [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2017, 465: 362-375.
- [16] SANO Y, KOBAYASHI S, SHIRAI K, et al. Past

- daily light cycle recorded in the strontium/calcium ratios of giant clam shells [J]. *Nature Communications*, 2012, 3(2): 761.
- [17] PÄTZOLD J, HEINRICHS J, WOLSCHEENDORF K, et al. Correlation of stable oxygen isotope temperature record with light attenuation profiles in reef-dwelling *Tridacna* shells [J]. *Coral Reefs*, 1991, 10(2): 65-69.
- [18] WATANABE T, OBA T. Daily reconstruction of water temperature from oxygen isotopic ratios of a modern *Tridacna* shell using a freezing microtome sampling technique [J]. *Journal of Geophysical Research, Oceans*, 1999, 104(C9): 20667-20674.
- [19] AUBERT A, LAZARETH C E, CABIOCH G, et al. The tropical giant clam *Hippopus hippopus* shell, a new archive of environmental conditions as revealed by sclerochronological and $\delta^{18}\text{O}$ profiles [J]. *Coral Reefs*, 2009, 28(4): 989-998.
- [20] ELLIOT M, WELSH K, CHILCOTT C, et al. Profiles of trace elements and stable isotopes derived from giant long-lived *Tridacna gigas* bivalves; Potential applications in paleoclimate studies [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2009, 280(1): 132-142.
- [21] BATENBURG S J, REICHART G J, JILBERT T, et al. Interannual climate variability in the Miocene: High resolution trace element and stable isotope ratios in giant clams [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2011, 306(1): 75-81.
- [22] WATANABE T, SUZUKI A, KAWAHATA H, et al. A 60-year isotopic record from a mid-Holocene fossil giant clam (*Tridacna gigas*) in the Ryukyu Islands; Physiological and paleoclimatic implications [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2004, 212(3): 343-354.
- [23] WANAMAKER A D, KREUTZ K J, SCHÖNE B R, et al. Gulf of Maine shells reveal changes in seawater temperature seasonality during the Medieval Climate Anomaly and the Little Ice Age [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2011, 302(1): 43-51.
- [24] AYLING B F, CHAPPELL J, GAGAN M K, et al. ENSO variability during MIS 11 (424-374 ka) from *Tridacna gigas* at Huon Peninsula, Papua New Guinea [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2015, 431: 236-246.
- [25] HORI M, SANO Y, ISHIDA A, et al. Middle Holocene daily light cycle reconstructed from the strontium/calcium ratios of a fossil giant clam shell [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 8734.
- [26] 晏宏, 邵达, 王玉宏, 等. 南海西沙大砵礁高分辨率 Sr/Ca 温度计及其意义 [J]. *地球环境学报*, 2011, 2(2): 381-386.
- YAN Hong, SHAO Da, WANG Yuhong, et al. High resolution Sr/Ca profile of *Tridacna gigas* from Xisha Islands of South China Sea and its potential application on sea surface temperature reconstruction [J]. *Journal of Earth Environment*, 2011, 2(2): 381-386.
- [27] 邵达, 晏宏, 王玉宏, 等. 砵礁高分辨率 Sr/Ca 温度计: 3 种物种的对比分析 [J]. *中国科学技术大学学报*, 2012, 42(1): 1-9.
- SHAO Da, YAN Hong, WANG Yuhong, et al. High resolution Sr/Ca profiles of three *Tridacna* specimens and their potential as sea surface temperature proxy [J]. *Journal of University of Science and Technology of China*, 2012, 42(1): 1-9.
- [28] 于津生, 陈毓蔚, 桂训唐, 等. “南永 1 井” 礁相碳酸盐 C, O, Sr, Pb 同位素组成及其古环境意义探讨 [J]. *中国科学 (B 辑)*, 1994, 7: 757-765.
- [29] 韦刚健, 于津生. 蚀变珊瑚的氧碳同位素组成的环境意义探讨: 以“南永一井”为例 [J]. *中国科学: D 辑*, 1998, 28(5): 448-452.
- [30] 张会领, 余克服, 赵建新, 等. 文石方解石化对文石石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 记录的影响 [J]. *热带地理*, 2016, 36(3): 457-467.
- ZHANG Huiling, YU Kefu, ZHAO Jianxin, et al. Process of calcitization of aragonite altering $\delta^{18}\text{O}$ records of aragonite stalagmites [J]. *Tropical Geography*, 2016, 36(3): 457-467.
- [31] 范德江, 刘升发, 张爱滨, 等. 九种现代双壳类壳体物相组成的对比研究 [J]. *沉积学报*, 2005, 23(3): 475-482.
- FAN Dejiang, LIU Shengfa, ZHANG Aibin, et al. Comparison study on the shell mineralogy of 9 species of modern bivalves living in Yellow Sea [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2005, 23(3): 475-482.
- [32] VEIS A. Mineralization in organic matrix frameworks [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2003, 54(1): 249-289.
- [33] HILL R W, ARMSTRONG E J, FLORN A M, et al. Abundant betaines in giant clams (*Tridacnidae*) and western Pacific reef corals, including study of coral betaine acclimatization [J]. *Marine Ecology Progress Series*, 2017, 576: 27-41.
- [34] EDMONDS J S, FRANCESCONI K A, HEALY P C, et al. Isolation and crystal structure of an arsenic-containing sugar sulphate from the kidney of the giant clam, *Tridacna maxima*. X-Ray crystal structure of (2S)-3-[5-deoxy-5-(dimethylarsinoyl)- β -D-ribofuranosyloxy]-2-hydroxypropyl hydrogen sulphate

- [J]. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1, 1982, 14(13):2989-2993.
- [35] DREIER A, LOH W, BLUMENBERG M, et al. The isotopic biosignatures of photo - vs. thiotrophic bivalves: Are they preserved in fossil shells? [J]. Geobiology, 2014, 12(5): 406-423.
- [36] 李凤敏. 贝壳材料的结构特征和力学性能分析 [D]. 大连:大连理工大学, 2005.
- [37] HIONG K C, CHOO C Y L, BOO M V, et al. A light-dependent ammonia-assimilating mechanism in the ctenidia of a giant clam [J]. Coral Reefs, 2017, 36 (1): 311-323.
- [38] IP Y K, HIONG K C, GOH E J K, et al. The whitish inner mantle of the giant clam, *Tridacna squamosa*, expresses an apical Plasma Membrane Ca^{2+} -ATPase (PMCA) which displays light-dependent gene and protein expressions [J]. Frontiers in Physiology, 2017, 8: 781.
- [39] YAMANASHI J, TAKAYANAGI H, ISAJI A, et al. Carbon and oxygen isotope records from *Tridacna derasa* shells: Toward establishing a reliable proxy for sea surface environments [J]. PloS One, 2016, 11 (6): e0157659.
- [40] WELSH K, ELLIOT M, TUDHOPE A, et al. Giant bivalves (*Tridacna gigas*) as recorders of ENSO variability [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2011, 307(3): 266-270.
- [41] YAN H, SUN L, SHAO D, et al. Higher sea surface temperature in the northern South China Sea during the natural warm periods of late Holocene than recent decades [J]. Chinese Science Bulletin, 2014, 59(31): 4115-4122.
- [42] DRISCOLL R, ELLIOT M, RUSSON T, et al. ENSO reconstructions over the past 60 ka using giant clams (*Tridacna* sp.) from Papua New Guinea [J]. Geophysical Research Letters, 2014, 41 (19): 6819-6825.
- [43] 晏宏, 刘成程. 砗磲地球化学与古气候学研究进展 [J]. 第四纪研究, 2017, 37(5): 1077-1090.
- YAN Hong, LIU Chengcheng. Review on *Tridacna* geochemistry and paleoclimate research [J]. Quaternary Sciences, 2017, 37(5): 1077-1090.
- [44] 蒋东. 砗磲的宝石学特征研究 [D]. 北京:中国地质大学(北京), 2016.
- [45] SCHÖNE B R, ZHANG Z, JACOB D, et al. Effect of organic matrices on the determination of the trace element chemistry (Mg, Sr, Mg/Ca, Sr/Ca) of aragonitic bivalve shells (*Arctica islandica*)—Comparison of ICP-OES and LA-ICP-MS data [J]. Geochemical Journal, 2010, 44(1): 23-37.
- [46] 张跃环, 肖述, 李军, 等. 鳞砗磲的人工繁育和早期发生 [J]. 水产学报, 2016, 40(11): 1713-1723.
- ZHANG Yuehuan, XIAO Shu, LI Jun, et al. The artificial breeding and early development of the fluted giant clam (*Tridacna squamosa*) in South China Sea [J]. Journal of Fisheries of China, 2016, 40 (11): 1713-1723.
- [47] 张跃环, 肖述, 李军, 等. 砗蚝 (*Hippopus hippopus*) 的人工繁育 [J]. 海洋与湖沼, 2017, 48 (5): 1030-1035.
- ZHANG Yuehuan, XIAO Shu, LI Jun, et al. Artificial breeding of horse's hoof clam *Hippopus hippopus* in South China Sea [J]. Oceanologia Et Limnologia Sinica, 2017, 48(5): 1030-1035.
- [48] KAPLAN D L. Mollusc shell structures: novel design strategies for synthetic materials [J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 1998, 3 (3): 232-236.
- [49] LABARBERA M. Calcification of the first larval shell of *Tridacna squamosa* (Tridacnidae: Bivalvia) [J]. Marine Biology, 1974, 25(3): 233-238.
- [50] MCCONNAUGHEY T. ^{13}C and ^{18}O isotopic disequilibrium in biological carbonates: I. Patterns [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1989, 53 (1): 151-162.