

·环境矿物学·

白洋淀和密云水库野生鲤鱼耳石热释光特征研究

曹 焯, 李胜荣, 杨良锋, 佟景贵, 高永华, 罗军燕

(中国地质大学 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083; 中国地质大学 岩石圈构造、深部过程及探测技术教育部重点实验室, 北京 100083)

摘要: 鱼耳石的主体由生命矿物文石组成, 其研究在过去二三十年中已取得了不少成果, 但是将热释光技术用于鱼耳石的研究未见报道。本文对生长在河北白洋淀和北京密云水库的野生鲤鱼耳石的热释光曲线特征进行了研究, 分析了两水域野生鲤鱼耳石中陷阱深度(E)值的差别。热释光测试结果显示, 白洋淀10颗鲤鱼耳石样品热释光曲线的峰点温度(T)、发光强度(I)、积分强度(S)和半高宽(W)的均值大于密云水库, 而且前者热释光曲线各参数值和 E 值的稳定程度均不如后者。分析还表明白洋淀鱼耳石在不同温度下的电子和空穴的逃逸几率(α)均大于密云水库。据调查, 白洋淀各水体较密云水库水体的环境复杂, 污染程度高。研究结果表明, 鱼耳石的热释光曲线特征对鱼所生长的水体水质和水环境相当敏感, 通过更深入研究, 可能成为水质和水环境的重要标型。

关键词: 鱼耳石, 热释光, 水环境, 矿物标型, 白洋淀, 密云水库

中图分类号: P578.6⁺1; P574.1⁺9

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2006)04-0449-06

Thermoluminescence characteristics of otoliths of wild carps (*cyprinoid*) in the Baiyangdian Lake and the Miyun Reservoir

CAO Ye, LI Sheng-rong, YANG Liang-feng, TONG Jing-gui, GAO Yong-hua and LUO Jun-yan
(State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; Key Laboratory of Lithospheric Tectonics and Lithoprobng Technology, China University of Geosciences, Ministry of Education, Beijing 100083, China)

Abstract: The major composition of otoliths is biomineral aragonite. In the past two or three decades, quite a few achievements have been made in the study of fish otoliths, but no advances in researches on the thermoluminescence characteristics of the fish otoliths have been reported in literature. In this paper, thermoluminescence characteristics of otoliths of the wild carps (*cyprinoid*) in the Baiyangdian Lake of Hebei Province and the Miyun reservoir of Beijing were studied, and the difference of energy gap (E) between the fish otoliths in the two regions was analyzed. The experimental results indicate that such thermoluminescence curve parameters as Glow Peak (T), Thermoluminescence Intensity (I), Integral (S) and Half Width (W) of the fish otoliths from the Baiyangdian Lake are greater than those from the Miyun reservoir, and the stability of thermoluminescence curve parameters and energy gap (E) of the former is weaker than that of the latter. Compared with things of the Miyun reservoir, the electrons and vacancies trapped in otoliths of the Baiyangdian Lake are more likely to escape. According to the investigation, the Baiyangdian Lake has suffered heavier pollution and eutrophication than the Miyun reservoir. Therefore, the thermoluminescence curve characteristics of the fish

收稿日期: 2006-01-03; 修订日期: 2006-03-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40473044)

作者简介: 曹 焯(1983-), 男, 硕士研究生, 主要从事环境与生命矿物学研究; 通讯作者: 李胜荣, E-mail: lizr@cugb.edu.cn.

otoliths are quite sensitive to water quality and water environment, and this can be regarded as an important indicator to the contamination degree of the water.

Key word: fish otoliths; thermoluminescence; water environment; typomorphic characteristic of mineral; Baiyangdian Lake; Miyun Reservoir

矿物热释光特征在地质体成因分析、构造作用识别以及矿床寻找等方面的应用已有许多成功实例(邵克忠等,1989;李胜荣,1992;谭凯旋等,1999;刘庆成等,2002;朱文斌等,2004),国外也常将热释光技术应用于食品分析、医疗卫生和环境监测中(Christiane *et al.*, 2002)。在生命矿物学研究上,宋天锐等(1994)首次将热释光技术应用于人体尿路结石(Anderle 等(1998)分析了海洋双壳类生物碳酸钙质外壳的热释光特征,获得颇具意义的结果。鱼耳石作为一种生命矿物文石的载体,其热释光特征至今未见报道。不同水域鱼耳石热释光特征有无变化,它能否作为标型用于环境监测,这是一个很有新意的研究课题。本文试图通过对河北白洋淀和北京密云水库野生鲤鱼耳石热释光的研究,探讨鱼耳石热释光的环境标型属性。

1 研究区概况

1.1 白洋淀

白洋淀是华北地区最大的淡水湖泊,由 143 个大小不同的淀泊组成,总面积约为 366 km²。近年来随着经济的快速发展,对水资源掠夺性的开发使白洋淀生态环境遭到破坏。据调查,白洋淀现已有 80% 的水域处于富营养状态,13% 的水域处于重富营养状态,7% 的水域呈极富营养状态。同时,有关白洋淀水域重金属的污染状况及其污染过程也已有过一些报道(毛美洲等,1995;王怡中等,1995;崔秀丽,1999)。

1.2 密云水库

密云水库位于密云县的中部,库区无机氮丰富,无机磷缺乏,属中营养型水库并有一定的富营养化趋势。库区的重金属含量在丰水期含量明显高于枯水期,说明库区在丰水期存在重金属污染的潜在趋势,但全年的微量重金属元素含量适中(杜桂森等,1999;葛晓立等,2002)。

2 样品采集

2004 年 10 月 10 日和 15 日,笔者分别在河北白洋淀和北京密云水库两个水域采集了代表可以自由生活在各个水体中的独立个体野生鲤鱼样品 18 和 30 尾,从中各选取大小相当的样鱼 10 条,在实验室从每件鲤鱼样品中各剖出 3 对耳石,置于 95% 酒精中约 2 天,耳石表面的有机质基本被清除干净。从白洋淀和密云样品中分别选出质量较大的 10 颗星耳石进行真空密封保存。

3 热释光测试结果

3.1 测试设备及方法

热释光测量装置为 FJ-429A1 型热释光剂量计,仪器测量范围 0.01 mGy~1 000 Gy,样品试管的横截面直径约 2 mm,样品粒度为 198~350 μm,测试用量每次 2 mg,均匀地平铺在样品试管内,设定初始温度为 25℃,最高加热温度 400℃,升温速率 1℃/s,预热时间为零,测量时间 360 s,退火时间 5 s。

3.2 测试结果及分析

测试所得的热释光曲线只有一个发光峰,形状为肩状。测试系统自动拟合并记录了两个水域鱼耳石样品的热释光特征参数:峰点温度(T)、发光强度(I)、积分强度(S)和半高宽(W) (表 1),本文将两水域中鱼耳石热发光参数值 T 、 I 、 S 和 W 进行了两两对比(图 1)。

白洋淀水域野生鲤鱼耳石样品的热释光特征值 T 、 I 、 S 和 W 的平均值分别为 335.60℃、3 273.78 mR、303 154.50R 和 82.80℃,均大于密云水库鱼耳石的相应值(分别为 332.20℃、2 857.83 mR、245 522.80R 和 77.40℃)。同时,从图 1 所表现的 T 、 I 、 W 和 S 两两关系中可以看出,密云水库鱼耳石样品的 T 、 I 、 W 和 S 的值较白洋淀更集中,更稳定。

表 1 密云水库、白洋淀野生鲤鱼耳石样品热释光曲线特征数据

Table 1 Thermoluminescence data of wild carp (*cyprinoid*) otoliths in the Baiyangdian Lake and the Miyun reservoir

样品编号	T/°C	I/mR	S/R	W/°C	样品编号	T/°C	I/mR	S/R	W/°C
B-01	336.00	4 000.58	400 064.00	90.00	M-01	327.00	3 180.87	247 405.00	70.00
B-02	320.00	3 850.12	290 903.00	68.00	M-02	335.00	2 736.91	221 997.00	73.00
B-03	334.00	2 333.71	210 037.00	81.00	M-03	340.00	2 350.62	227 230.00	87.00
B-04	335.00	2 020.59	179 610.00	80.00	M-04	330.00	2 850.39	247 038.00	78.00
B-05	353.00	4 605.29	460 539.00	90.00	M-05	332.00	3 560.77	324 430.00	82.00
B-06	325.00	4 052.05	369 193.00	82.00	M-06	338.00	2 520.34	210 031.00	75.00
B-07	335.00	3 550.57	343 227.00	87.00	M-07	335.00	2 650.49	235 603.00	80.00
B-08	333.00	3 730.59	364 774.00	88.00	M-08	340.00	2 563.12	227 836.00	80.00
B-09	345.00	2 163.32	197 106.00	82.00	M-09	325.00	2 652.06	209 221.00	71.00
B-10	340.00	2 431.00	216 092.00	80.00	M-10	330.00	3 512.69	304 437.00	78.00
均值	335.60	3 273.78	303 154.50	82.80	均值	332.20	2 857.83	245 522.80	77.40

注：B代表样品采自白洋淀，M代表样品采自密云水库。

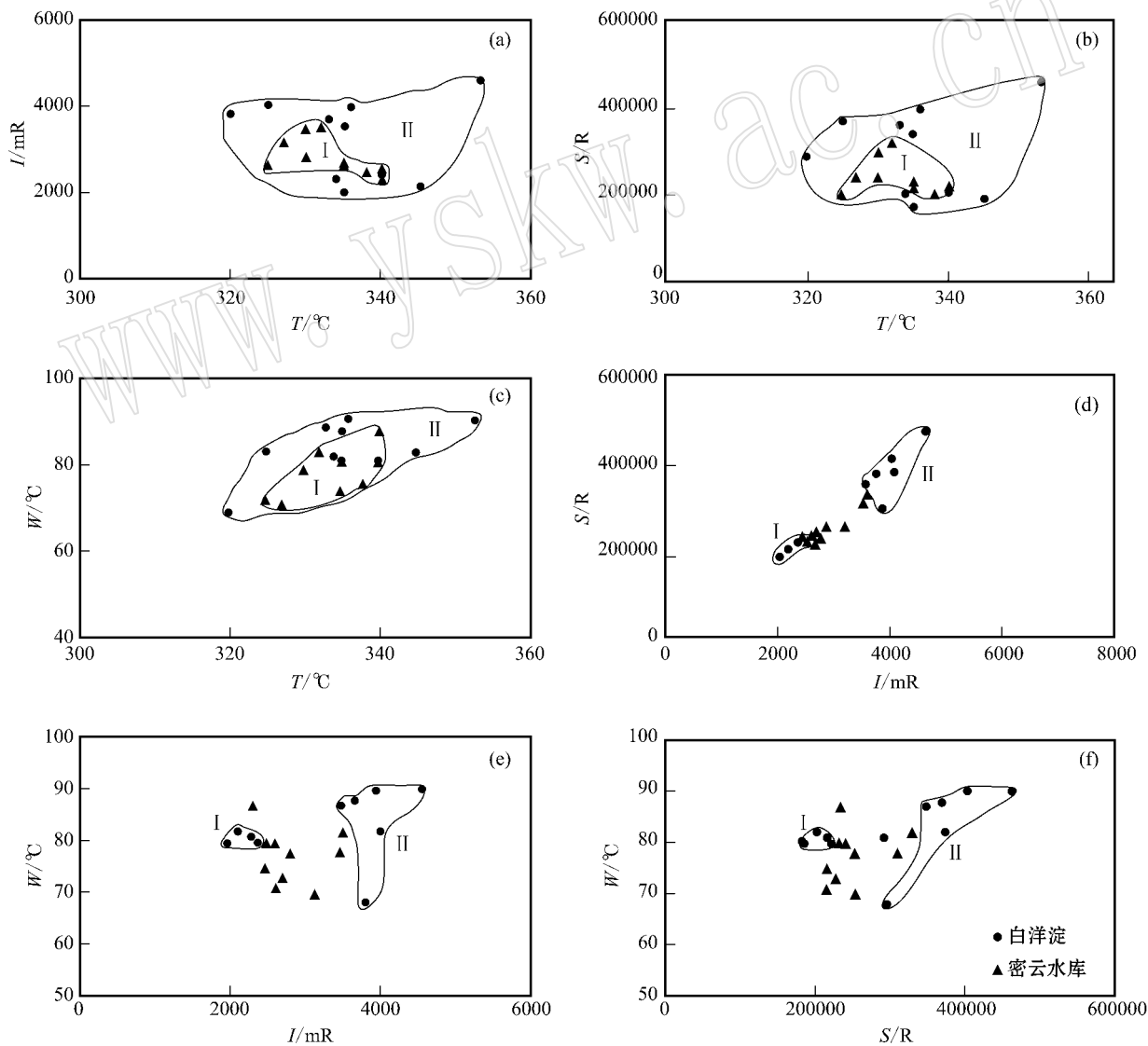


图 1 白洋淀和密云水库野生鲤鱼耳石热释光特征值对比图

Fig. 1 A comparison of thermoluminescence values of otoliths between the Baiyangdian Lake and the Miyun Reservoir

在鲤鱼生长过程中,耳石矿物受到水环境中杂质元素的混入便产生晶格缺陷(陷阱),成为耳石热释光的电子心或空穴心。在对耳石缓慢加热过程中,被陷阱捕获的电子和空穴可能逃逸出来进入更高的能级,这时它们处在亚稳态,当其向基态回返时耳石便开始发出可见光。电子和空穴的逃逸几率 α (以下简称逃逸几率)可以由玻尔兹曼因子确定:

$$\alpha = \alpha_0 \exp(-E/\kappa T) \quad (1)$$

其中 α_0 为频率因子, E 为陷阱深度,即电子心的热离化能,由电子心在禁带中的能级位置到导带的距离决定; κ 为玻尔兹曼常数(8.62×10^{-5} eV/K), T 为绝对温度。在估计陷阱深度 E 和计算频率因子 α_0 时,常利用公式(Chen, 1984; Atiken, 1985):

$$E = 1.5 \kappa T^2 / W \quad (2)$$

$$\alpha_0 = (\beta / W) \cdot \exp(T_m / W) \quad (3)$$

(3)式中 β 为加热速率($1^\circ\text{C}/\text{s}$)。由(2)(3)两式可求得白洋淀和密云水库的鱼耳石矿物的热释光频率因

子 $\alpha_0 = 0.890$ 。为获得白洋淀和密云水库鱼耳石矿物的逃逸几率 α ,可将(2)代入(1)式消去 E 化简得:

$$\alpha = \alpha_0 \exp(-1.5T/W) \quad (4)$$

由(4)可知,在温度一定时白洋淀(B)和密云水库(M)鱼耳石矿物的逃逸几率为: $\alpha_M = 0.128$, $\alpha_B = 0.145$ (100°C); $\alpha_M = 0.0187$, $\alpha_B = 0.0242$ (200°C); $\alpha_M = 0.00278$, $\alpha_B = 0.00410$ (300°C)。可见,在不同的温度下,密云水库鱼耳石的逃逸几率 α 始终小于白洋淀样品。由(1)(4)式可知, α 值和 E 值均与半高宽 W 成反比。在各自的峰点温度 T_m 时,密云水库鱼耳石的 E_M (0.179 eV)大于白洋淀鱼耳石 E_B (0.177 eV),这一结果和逃逸几率 α 的计算结果是相符的。同时,在分析两水域鱼耳石在峰点温度 T_m 时 E 值的稳定程度时发现,白洋淀水域的样品远不如密云水库稳定(图2)(竖线长短代表标准差 S_E 的大小),前者的标准差 $S_{EB} = 0.011$,后者的 $S_{EM} = 0.009$ 。

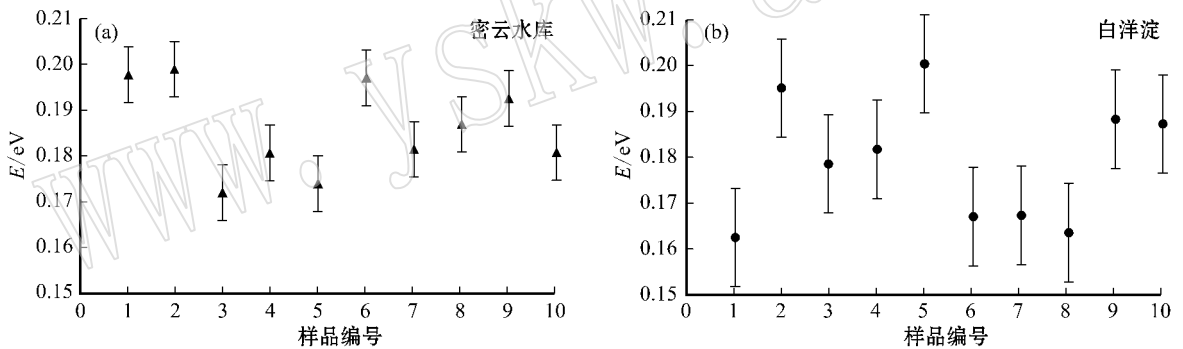


图 2 白洋淀和密云水库野生鲤鱼耳石陷阱深度(E)值的稳定程度比较

Fig. 2 The stability of energy gap of wild carp (*cyprinoid*) otoliths in the Baiyangdian Lake and the Miyun Reservoir

4 讨论与结论

鱼类耳石记录了鱼类生长过程中的全部信息,耳石的这种功能特征是由它的形成方式及其物质代谢特点所决定的。在鱼体生长停止的条件下,耳石仍能持续生长,耳石这种相对稳定的性质是其作为最佳信息载体的基础。鱼的耳石存在于其内耳的膜迷路内,内耳的椭圆囊、球囊和听壶中分别具有微耳石、矢耳石和星耳石各一对,起平衡和听觉作用。鱼耳石的主要组成成分是碳酸盐类矿物文石(CaCO_3) (Norman *et al.*, 2000; Gao *et al.*, 2002; Hans *et al.*, 2003; Travis *et al.*, 2004)。与地质作用所形成

的矿物一样,鱼耳石热释光现象的产生也是因为其中存在一定数量的晶格缺陷所致。鱼类在与外界环境进行物质交换的过程中,环境中的化学元素不断被摄入鱼体内,在鱼体内经过一系列代谢、循环,最终沉积到耳石上,从而可能在耳石矿物中产生各种类型的晶格缺陷,成为其生活史事件的永久记录 (David *et al.*, 2001; Gao *et al.*, 2003; Javier *et al.*, 2004)。混入杂质元素的数量、种类和分布特征与耳石矿物晶格缺陷的多少和类型直接相关,也直接影响着耳石的热释光曲线参数值和陷阱深度值,也就是说,热释光曲线特征反映了存在于耳石中能捕获电子或空穴的、依靠杂质缺陷形成的陷阱总数和分布形式。这是建立鱼耳石热释光环境标型的理论基

础。

对河北白洋淀和北京密云水库两地区鱼耳石热释光曲线参数值的分析表明,白洋淀各个鱼耳石的晶格缺陷类型和分布特征较之密云水库的更加不均一,不稳定。图 1d、e、f 很明显表现出白洋淀鱼耳石热释光曲线参数值 $I-S$ 、 $I-W$ 和 $S-W$ 呈间断式分布,分为 I 区和 II 区,而密云水库鱼耳石相应参数值始终均匀分布。图 1a、b、c 同样反映了密云水库鱼耳石热释光曲线参数值 $T-I$ 、 $T-S$ 和 $T-W$ 分布在一个较小的区域 I 区内,而白洋淀鱼耳石相应参数值较离散地分布于 II 区内。前人认为,导致矿物热释光发光中心的数量和类型与矿物晶格缺陷的数量和类型呈正相关关系(Chen *et al.*, 1984; Atiken *et al.*, 1985; Franklin *et al.*, 2000; Basun *et al.*, 2003; Rasheedy *et al.*, 2005),而此种关系在热释光曲线上则体现为两水域鱼耳石热释光的 T 、 I 、 S 和 W 的差异。

在对鱼耳石的逃逸几率(α)和陷阱深度(E)值的分析中发现, $E_M > E_B$, $\alpha_M < \alpha_B$,这表明需要赋予密云水库鱼耳石更多的能量使其电子活化,才能使电子从捕获电子的陷阱中释放出来,这意味着密云水库鱼耳石矿物中杂质含量少,晶格缺陷类型单一,分布均匀,次生能级少,电子跃迁难度大;相反,由于白洋淀各淀区水体环境差异大,局部水体中包括重金属在内的微量元素含量较高,导致耳石矿物中形成更多的次生能级,使得电子心和空穴心在禁带中的能级位置到导带的距离减小,电子和空穴更容易在赋予较低的能量时从陷阱中逃逸出来,因此白洋淀鱼耳石的 E 值稳定程度也不如密云水库。

综上所述,白洋淀和密云水库两水域的环境差异和污染程度可能是导致二者热释光曲线参数值的大小及分布特征、逃逸几率和陷阱深度值有所差异的主要原因。本次研究发现鱼类耳石的热释光曲线特征可以反映鱼类所生活水域的环境状况。今后通过更深入的研究,有可能建立比较系统的鱼耳石热释光环境标型。

致谢 感谢中国科学院水生生物研究所常剑波研究员及其研究生管兴华在鱼耳石取样和研究过程中给予的帮助。

Reference

- Anderle H, Steffan I, Wild E, *et al.* 1998. Detection and dosimetry of irradiated biominerals with thermoluminescence, radiolyoluminescence and electron spin resonance measurements: comparison of methods [J]. *Radiation Measurements*, 29(5):531~551.
- Atiken M J. 1985. *Thermoluminescence Dating* [M]. London: Academic Press, 1~19.
- Basun S, Imbush G F, Jia D D, *et al.* 2003. The analysis of thermoluminescence glow curves [J]. *Journal of Luminescence*, 104(4):283~294.
- Chen R. 1984. *Kinetics of Thermoluminescence Glow Peaks* [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1~45.
- Christiane S and Henry D. 2002. Thermoluminescence analysis for detection of irradiated food-luminescence characteristics of minerals for different types of radiation and radiation doses [J]. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 33(6):431~439.
- Cui Xiuli. 1999. The survey to the source of eutrophication of the water of Baiyangdian Lake [J]. *Environmental Science*, 16(S1):17~18 (in Chinese with English abstract).
- David A and Simon R. 2001. Sources and uptake of trace metals in otoliths of juvenile barramundi (*Lates calcarifer*) [J]. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 264(1):47~65.
- Du Guisen, Meng Fanyan, Li Xuedong, *et al.* 1999. Water quality and development trend of Miyun reservoir [J]. *Environmental Science*, 20(20):110~112 (in Chinese with English abstract).
- Franklin A D. 2000. A kinetic model of the rapidly bleaching peak in quartz thermoluminescence [J]. *Radiation Measurement*, 29(2):27~34.
- Gao Y W and Richard J. 2002. Regime shift signature from stable oxygen isotopic records of otolith Atlantic cod (*Gadus morhua*) [J]. *Isotopes Environment Health Study*, 38(5):251.
- Gao Y W and Richard J. 2003. Stable isotope variation in otolith Pacific halibut (*Hippoglossus stenolepis*) and indication of the possible 1990 regime shift [J]. *Fish Resource*, 60(12):393.
- Ge Xiaoli, Liu Xiaoduan, Pan Xiaochuan, *et al.* 2003. The geochemical characteristics of water body in Miyun reservoir [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 22(1):44~48 (in Chinese with English abstract).
- Hans H, Arild F and Erling O. 2003. Effect of somatic and otolith growth rate on stable isotopic composition of early juvenile cod (*Gadus morhua* L.) otolith [J]. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 289(1):41~58.
- Javier T, Audrey J, Lan S, *et al.* 2004. Analysis of the soluble matrix of vaterite otoliths of juvenile herring (*Clupea harengus*): do crystalline otoliths have less protein? [J]. *Comparative Biochemistry and Physiology, Part A*, 141(4):301~308.
- Li Shengrong. 1992. Genetic and prospecting mineralogy of Rushan gold field, Rushan, Shandong Province, China [D]. A Dissertation Submitted to China University of Geosciences for Doctoral Degree, Beijing: 1~180 (in Chinese with English abstract).
- Liu Qingcheng, Yang Yaxin and Wan Jun. 2002. Application research on soil natural the thermoluminescence survey in prospecting for in-situ leachable sand stone type uranium deposit [J]. *Uranium Geo-*

- logy, 18(2):118~121(in Chinese with English abstract).
- Mao Meizhou, Liu Zihui and Dong Huiru. 1995. Study on the contamination of the water and sediment of Fuhe River-Baiyangdian Lake [J]. Environmental Science, 16(S1):1~6(in Chinese with English abstract).
- Norman M H, Sergio R M, John A B, *et al.* 2000. Oscillatory zinc distribution in Arctic char (*Salvelinus alpinus*) otolith: The result of biology or environment [J]. Fish research, 4(1~3) 289~298.
- Rasheedy M S. 2005. A new evaluation technique for analyzing the thermoluminescence glow curve and calculating the trap parameters [J]. Thermochimica Acta, 429(2):143~147.
- Shao Kezhong, Li Shengrong, *et al.* 1989. The study of quartz thermoluminescence in Qiyugou gold geosites, Journal of Hebei College of Geology, 12(2):127~133(in Chinese with English abstract).
- Song Tianrui, Shen Shaoji, Yin Yanlin, *et al.* 1994. A comparative study of some characteristics of sedimentary oolites and urolith stones [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 13(2):149~158(in Chinese with English abstract).
- Tan Kaixuan and Gong Gelian. 1999. Thermoluminescence characteristics of sand-shale copper deposits and their implication for ore Genesis [J]. Acta Mineralogica Sinica, 19(2):183~188(in Chinese with English abstract).
- Travis S E, Bronwyn M G, *et al.* 2004. Fish otolith chemistry influenced by exposure to multiple environmental variables [J]. Journal of Experimental Marine Biology and Ecology, 313(2):269~284.
- Wang Yizhong, Liu Ji'ang, Hu Chun, *et al.* 1995. Analysis of organic contamination in the water of Baiyangdian Lake [J]. Environmental Chemistry, 14(5):442~447(in Chinese with English abstract).
- Zhu Wenbin, Shu Liangshu, Sun Yan, *et al.* 2004. Geochronological research on late cenozoic fault activity in northern tarim [J]. Acta Mineralogica Sinica, 24(3):225~229(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 崔秀丽. 1999. 白洋淀水体富营养化污染源调查 [J]. 环境科学, 16(增刊):17~18.
- 杜桂森, 孟繁艳, 李学东, 等. 1999. 密云水库水质现状及发展趋势 [J]. 环境科学, 20(20):110~112.
- 葛晓立, 刘晓端, 潘小川, 等. 2003. 密云水库水体的地球化学特征 [J]. 岩矿测试, 22(1):44~48.
- 李胜荣. 1992. 山东省乳山县乳山金矿成因矿物学与找矿矿物学 [D]. 中国地质大学(北京)博士学位论文, 1~180.
- 刘庆成, 杨亚新, 万骏, 等. 2002. 土壤天然热释光测量在可地浸砂岩型铀矿找矿中的应用研究 [J]. 铀矿地质, 18(2):118~121.
- 毛美洲, 刘子慧, 董惠茹. 1995. 府河-白洋淀水及沉积物的污染研究 [J]. 环境科学, 16(增刊):1~6.
- 邵克忠, 李胜荣, 等. 1989. 石英热发光性在祁雨沟(式)金矿床研究中的意义 [J]. 河北地质学院学报, 12(2):127~133.
- 宋天锐, 沈绍基, 殷延林, 等. 1994. 沉积鲕石和尿路结石若干特征的对比研究 [J]. 岩石矿物学杂志, 13(2):149~158.
- 谭凯旋, 龚革联. 1999. 砂页岩铜矿床的热释光特征及其矿床成因意义 [J]. 矿物学报, 19(2):183~188.
- 王怡中, 刘季昂, 胡春, 等. 1995. 白洋淀地区水中有机污染物的定性分析 [J]. 环境化学, 14(5):442~447.
- 朱文斌, 舒良树, 孙岩, 等. 2004. 塔里木北缘晚新生代断裂活动的年代学 [J]. 矿物学报, 24(3):225~229.