

基于同步辐射 X 射线荧光光谱研究日本马氏贝珍珠中 Zn 与 Hg 的元素相关性

张晋丽¹, 黄圣轩¹, 唐 宾^{1,2}, 巫 翔³

(1. 北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871; 2. 北大宝石鉴定中心, 北京 100871;
3. 中国地质大学, 湖北 武汉 430074)

摘 要: 采用同步辐射微区 X 射线荧光光谱技术(SR- μ XRF), 探测金绿色和白色日本马氏贝珍珠中 Zn 和 Hg 的空间分布。面扫描结果显示, 按珍珠质生长的时间先后顺序, Zn 和 Hg 含量呈现“起初低-中间高-再降低”的分布模式, 这一分布模式反演出马氏贝在插核手术后过了静水休养期, 存在一个高代谢速率期, 然后才恢复平稳新陈代谢。两个样品中, Zn 和 Hg 含量呈现正相关, 金绿色样品中 Zn 和 Hg 相关系数 $r=0.6$, 白色样品中 Zn 和 Hg 相关系数 $r=0.58$, 比较而言, Zn 和 Hg 相关系数高的样品光洁度较好。对 Zn 和 Hg 相关系数较高的金绿色日本马氏贝珍珠样品做 R 型因子分析, 分析结果显示影响珍珠层元素变化的主要控制因素有生物生长支持作用、环境影响作用、生物矿化作用 3 方面, Zn 的环境影响因子相对贡献率较高(61.7%), 也揭示出 Zn 和 Hg 的拮抗作用极大影响 Zn 的含量变化。研究结果对人工养殖珍珠具有指导意义。

关键词: 日本马氏贝珍珠; X 射线荧光光谱; Zn 和 Hg; 相关性分析; 因子分析

中图分类号: P575.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2016)S1-0091-08

Correlation of Zn and Hg in pearls from Japanese *Pinctada martensii* based on synchrotron radiation micro X-ray fluorescence

ZHANG Jin-li¹, HUANG Sheng-xuan¹, TANG Bin^{1,2} and WU Xiang³

(1. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Gem Appraisal Center of Peking University, Beijing 100871, China; 3. China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: In this study, the authors investigated the distribution of Zn and Hg by using synchrotron micro X-ray fluorescence spectrum (SR- μ XRF) along the growth circles of the golden-green and white pearls from Japanese *Pinctada martensii*. Both Zn and Hg concentrations represent the model of “low at first – high – low at last” along the growth rings in microscopic images of the pearl. SR- μ XRF mapping images correspond to different periods: recuperating period, balanced period, and an abnormal high metabolism period between these two periods. The μ -XRF mapping data show a positive correlation of Zn and Hg: for the golden-green pearl, $r=0.6$; while for the white pearl, $r=0.58$, and the gold-green one has higher quality. Loading matrix of R type factors in the golden-green Japanese *Pinctada martensii* pearl reveals that the factors that influence element concentrations are biological growth support, environmental impact, and biomineralization. The fact that Zn has higher contribution to the factor of environmental impact reveals that Zn concentration depends on antagonism effect to a large extent. The results obtained by the authors have guiding significance for *Pinctada martensii* pearl culture.

收稿日期: 2016-10-10; 修订日期: 2016-11-11

作者简介: 张晋丽(1973-), 女, 硕士, 岩石矿物矿床学专业, E-mail: 632326356@qq.com。

Key words: *Pinctada martensii* pearl; SR- μ XRF; Zn and Hg; correlation analysis; loading matrix of R type factors analysis

元素周期表中约有 90 种稳定元素,生物选择和利用了其中的一部分元素,这部分元素可称为生命必需元素;根据它们在生物体内的含量多少可将生命必需元素分为常量元素(如 H、C、O、N、P 和 S 等)和微量元素(如 Zn、Mn、Co 等)。在生物体中微量元素都各有其严格的存量范围,过量或缺乏都会影响生物体生长甚至会造成伤害。生物以 3 种方式富集环境中的元素(计亮年等,2014):自养富集(绿色植物和藻类)、通过食物链富集(动物)和高代谢速率被动富集。

相对而言,进入生物体内的元素,维持其正常生物功能所不可缺少的那些元素可称为有益元素,反之则称为有害元素;生物体则通过自身产生保护反应,利用某些元素之间的相互作用(如拮抗作用)来减轻甚至解除有害元素对生物体的毒害。

自然界中有许多元素对一些生物体会产生毒害作用,如 Hg、Pb 等。汞由于其特殊的物理化学性质和强的毒性,已经成为全球关注的污染物(冯新斌等,2009)。生命富集元素过程中,有害的 Hg 元素也会被动地富集到生物体内。在生物体内,Zn 与 Hg 可以产生拮抗作用(计亮年等,2014)。

笔者在日本马氏贝珍珠化学组成研究中(张晋丽等,2016)发现珍珠中 Hg 含量较高,马氏贝珍珠中是否因富集有 Hg 而产生 Zn 对 Hg 的拮抗作用?前人也对珍珠中的 Zn 做了较多的研究(黄甫等,2005;李雪英等,2007;刘娟花等,2011;逯云召等,2012;张恩等,2014),这些研究关注于 Zn 在不同样品或同

一样品中不同的赋存位置中的含量和分布,对其显示出的规律以及异常的原因没有进一步的分析。

珍珠随时间圈层生长,具特殊的结构和过程特征。相对于其它技术,同步辐射光谱连续且范围宽,波长覆盖红外线到 X 射线,具有高稳定性、高度偏振,具有脉冲时间结构,光束面积小,适合于做表面科学研究,且对于“变化过程”的研究非常有用。

本文采用同步辐射微聚焦 X 射线荧光光谱(SR- μ XRF)技术,对马氏贝珍珠中的 Zn 和 Hg 的相关性开展研究。

1 研究对象和研究方法

1.1 样品收集和样品准备

选取两颗来自日本珍珠厂商的金绿色和白色马氏贝珍珠为研究样品,将珍珠从正中剖开,表面用金刚砂抛光纸略抛光,没有明显的凹凸,抛光的表面用超声波清洗干净,并妥善保管以确保防尘效果。

(1) 金绿色日本马氏贝珍珠

金绿色日本马氏贝珍珠,光洁度好,珍珠直径 8.54 mm(图 1a),珍珠层厚度不一,局部 0.85 mm,珠核剖面可见层状结构和灰绿色颜色条带,珍珠层颜色均匀为金绿色,珠核与珍珠层的间隙局部可见黑色物质(图 1b)。

金绿色日本马氏贝珍珠剖面 SEM 图中可见文石层与棱柱层分界处的形貌不规整,靠近棱柱层附近,某一文石板片厚度为 626.4 nm(图 2)。

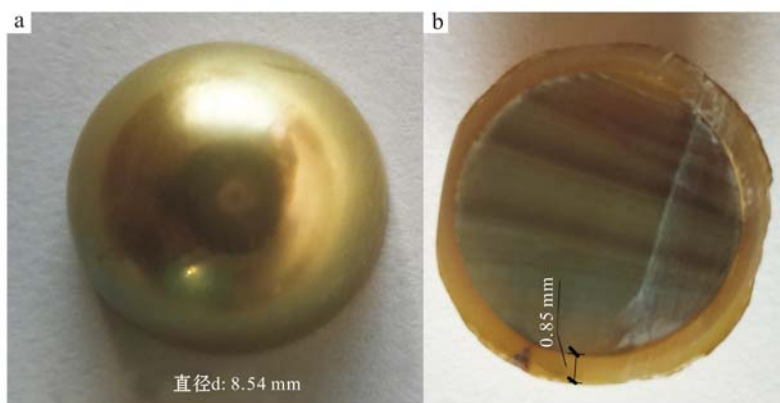


图 1 金绿色日本海水珍珠样品(a)及其剖面(b)

Fig. 1 The sample of golden-green *Pinctada martensii* pearl from Japan (a) and its profile (b)

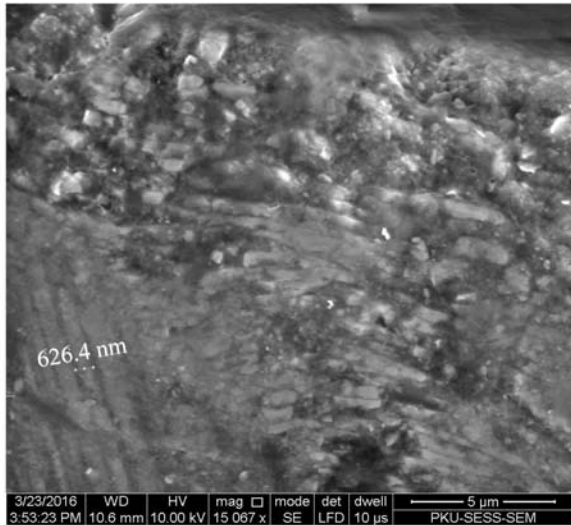


图 2 金绿色日本马氏贝珍珠样品剖面局部珍珠层扫描电镜图

Fig. 2 SEM of the section of golden-green *Pinctada martensii* pearl from Japan

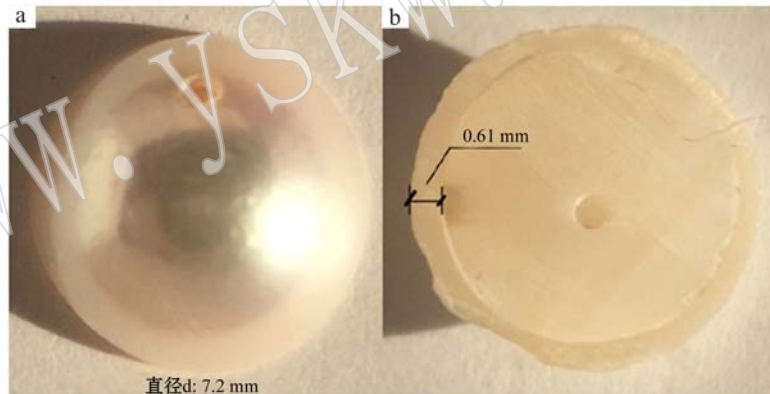


图 3 白色日本海水珍珠样品(a)及其剖面(b)

Fig. 3 The sample of white *Pinctada martensii* pearl from Japan (a) and its profile (b)

入射光流强为 15 keV。进行面扫描时,我们标定了 Zn、Hg、Ca、Mn、Fe、Cu、Ga 以及稀土 Dy 等元素,测试完成后便可以得到面扫描区域每一点的元素数据。两个样品光斑水平尺寸和垂直尺寸分别是 50 μm 和 50 μm , 采谱时间均为 60 s, 最后得到了各元素在珍珠样品剖面上的分布图。

2 测试结果

SR- μXRF 测试的面扫描图(图 5c 和图 7c)显示着两个珍珠样品中 Zn 和 Hg 的分布形态。马氏贝珍

(2) 白色日本马氏贝珍珠

白色日本马氏贝珍珠,珍珠表面可见叠瓦状构造,珍珠直径 7.2 mm(图 3a);珍珠层厚度不一,局部 0.61 mm,珠核与珍珠层的间隙局部可见黑色物质(图 3b)。

白色日本马氏贝珍珠样品剖面 SEM 图可见靠近棱柱层的某一文石板片厚度为 522.9 nm(图 4)。

1.2 SR- μXRF 测试分析

SR- μXRF 测试分析实验在上海同步辐射光源(SSRF)微聚焦光束线站(BL15U)完成,SSRF 总功率为 600 kW,储存环的能量 3.5 GeV,在 5~20 keV 光谱区间可产生性能趋近 6~8 GeV 高能量光源所产生的高耀度硬 X 光,元素荧光能量在 5~20 keV 光谱区间的元素荧光峰都可以测得。测试时,样品待测试的抛光面用碳胶带固定在一个铝框上,然后安装在 XYZ 3 个方向可自动调整的台架上。柯刻帕特里

克-巴埃斯(K-B)镜子把光打在样品上,样品上的

珠的珍珠质是在母贝育珠的几个月到几年这样的时间跨度内围绕植入的珠核逐渐生长而成(小林新二郎,1966;王爱民,2010)。SR- μXRF 测得的 Zn 和 Hg 在两个珍珠样品中空间分布的面扫描图中,不同颜色反映出各元素分布的变化,蓝色和红色区域分别与低浓度与高浓度对应,黑色和红色区域分别显示着浓度最低和最高的区域。

2.1 金绿色珍珠样品圈层结构中 Zn 和 Hg 的空间分布

金绿色日本马氏贝珍珠样品 SR- μXRF 测试时步长为 69 μm ,面扫描结果 Zn 与 Hg 的分布图(图 5c)显

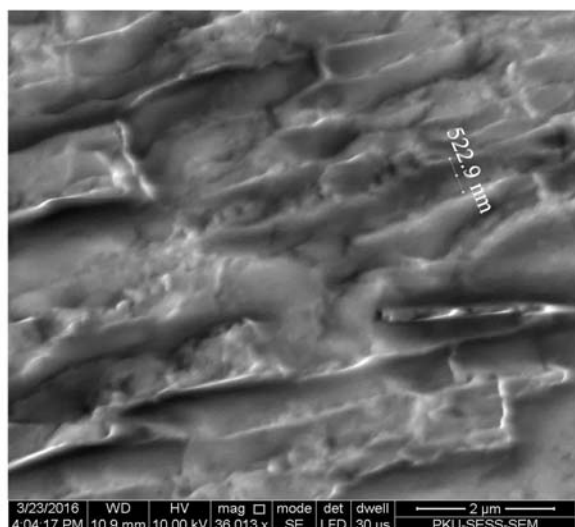


图4 白色日本马氏贝珍珠样品剖面局部
珍珠层扫描电镜图

Fig.4 SEM of the section of white *Pinctada martensii* pearl from Japan

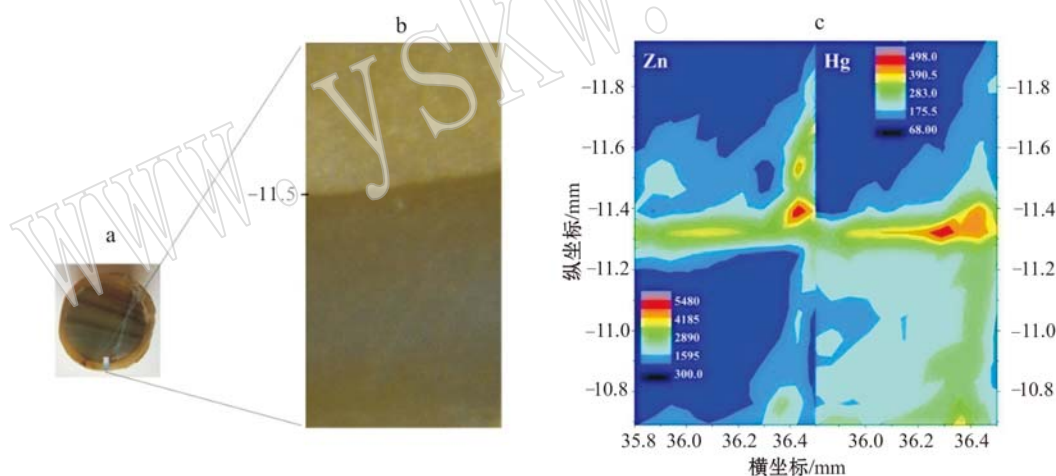


图5 金绿色日本马氏贝珍珠样品剖面(a)、面扫描区域放大(b)及Zn与Hg的面扫描图(c)

Fig.5 The profile of *Pinctada martensii* golden-green pearl from Japan (a), the magnification of the region of SR-μXRF analysis (b) and distribution maps of Zn and Hg in the pearl(c)

Hg的荧光计数点平均值为210, Zn的荧光计数点平均值为776。

区间Ⅰ珍珠层厚度大约为0.138 mm, 该样品文石板片厚度为626.4 nm(图2), 计算得知区间Ⅰ有大约220层文石板片, 又知文石板片每天形成2.4~5层(小林新二郎等, 1966), 那么可知区间Ⅰ对应的时间是44~90天。过了区间Ⅰ的静水静养期, 区间Ⅱ的Zn与Hg含量都出现了大幅度增加, 区间Ⅱ的时间长度大约为22~45天。区间Ⅲ的Zn与Hg含

示着二者分布的对比关系。珍珠层内, 离珠核表面(纵坐标-11.5)一定距离后, Zn与Hg的面扫描图中都出现了红色、橙红色、橙黄色, 这说明Zn与Hg二元素浓度在这一区域同时相对较高。

对金绿色日本马氏贝珍珠样品中的Zn和Hg的测试数据做两元素空间分布图(图6), 显示着元素沿珍珠质生长时间顺序在珍珠圈层中的分布。图6显示金绿色日本马氏贝珍珠样品中Zn与Hg的分布曲线相似, 从珠核表面珍珠质开始生长起, Zn与Hg二元素的含量都经历了“起初低-中间高-再降低趋于稳定”的过程, 按照这个“低-高-低”的生长过程, 将珍珠层从珠核表面开始沿着生长的先后顺序分为3个区间:(Ⅰ)纵坐标(-11.53~-11.39 mm)范围, 这个区间Hg的荧光计数点平均值为152, Zn的荧光计数点平均值为1819;(Ⅱ)图5c中纵坐标(-11.39~-11.25 mm)范围, 这个区间Hg的荧光计数点平均值为355, Zn的荧光计数点平均值为2559;(Ⅲ)图5c中纵坐标(-11.25 mm)到珍珠表面, 这个区间

量大幅度降低且降低后曲线平缓, 显示着Zn与Hg的含量在此区间趋于恒定, 这个区间所对应的时间相对较长。

再对比珍珠层与珠核中Zn与Hg含量。珍珠层中Hg的荧光计数点平均值为221, 珠核Hg(淡水背瘤丽蚌)的荧光计数点平均值为116, 珍珠层中的Hg平均含量为珠核Hg平均含量的1.98倍。珍珠层中Zn的荧光计数点平均值为1330, 珠核Zn(淡水背瘤丽蚌)的荧光计数点平均值为962, 珍珠层中的Zn平均

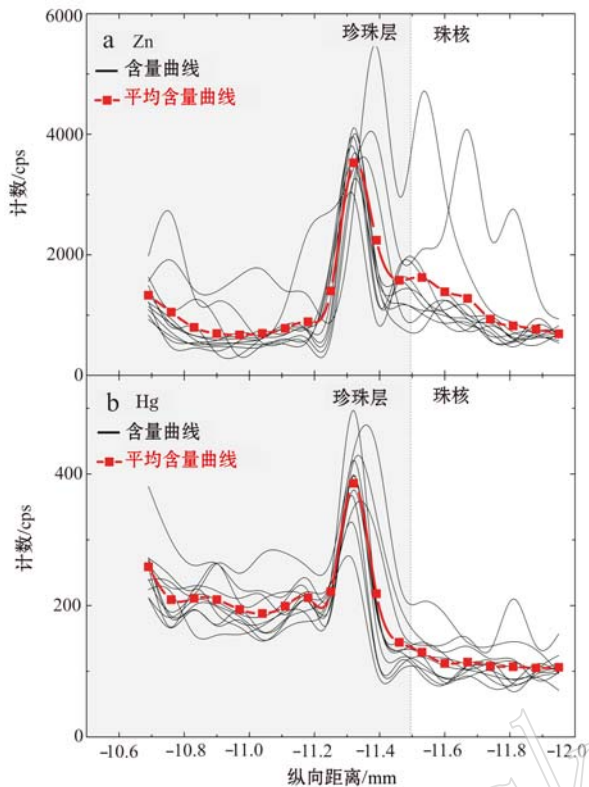


图 6 金绿色日本马氏贝珍珠中 Zn 和 Hg 空间分布图
Fig. 6 The distribution of Zn and Hg in the golden-green Japanese *Pinctada martensii* pearl

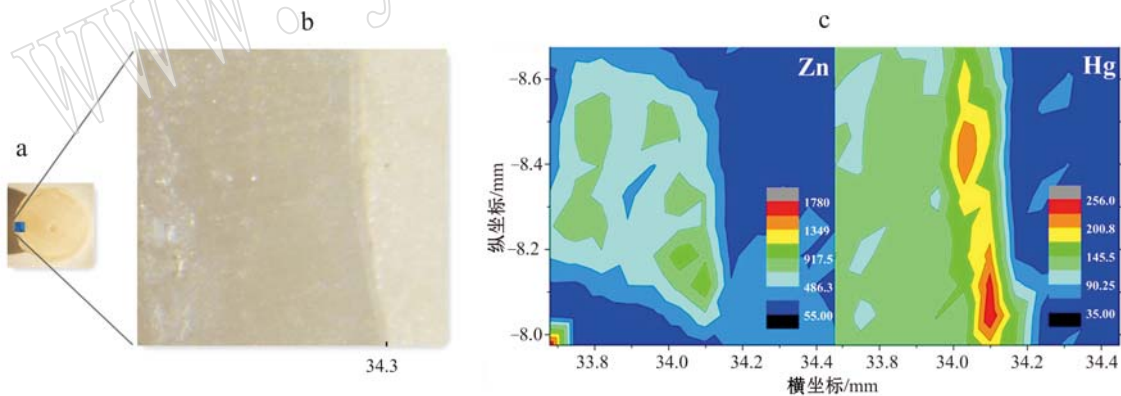


图 7 白色日本海水珍珠样品剖面(a)、面扫描区域放大图(b))及 Zn 与 Hg 的空间分布图(c)
Fig. 7 The profile of *Pinctada martensii* white pearl from Japan (a), the magnification of the region of SR-μXRF analysis (b) and distribution maps of Zn and Hg in the pearl (c)

坐标(34.02 mm)到珍珠表面(33.68 mm),这个区间 Hg 的荧光计数点平均值为 125, Zn 的荧光计数点平均值为 494。

区间 I 珍珠层厚度大约为 0.13 mm,该样品文石板片厚度为 522.9 nm(图 4),计算得知区间 I 有大约 248 层文石板片,对应的时间是 50~104 天。区间 II 的 Zn 与 Hg 含量都出现了大幅度增加,区间

含量为珠核 Zn 平均含量的 1.38 倍。

2.2 白色珍珠样品圈层结构中 Zn 和 Hg 的空间分布

白色日本马氏贝珍珠样品 SR-μXRF 测试时步长为 67 μm,面扫描结果 Zn 与 Hg 的分布图(图 7c)显示着二者分布的对比关系。珍珠层内,离珠核表面(横坐标 34.3)一定距离的区域 Hg 的面扫描图中出现了红色、橙红色、橙黄色, Zn 的面扫描图中这一区域的颜色大部分呈绿黄色,是 Zn 面扫描图中最接近红色的颜色,说明珍珠层此区域 Zn 的浓度相对较高。

根据白色日本马氏贝珍珠样品中的 Zn 和 Hg 的测试数据做出的两元素空间分布图(图 8)显示元素沿珍珠质生长时间顺序在珍珠圈层中的分布。图 8 中白色日本马氏贝珍珠样品中 Zn 与 Hg 二元素的含量都经历了“起初低-中间高-再降低趋于稳定”的过程,将该样品珍珠层从珠核表面开始沿着生长的先后顺序分为 3 个区间:(I)横坐标(34.24~34.17 mm)范围,这个区间 Hg 的荧光计数点平均值为 60, Zn 的荧光计数点平均值为 232;(II)横坐标(34.17~34.02 mm)的范围,这个区间 Hg 的荧光计数点平均值为 178, Zn 的荧光计数点平均值为 560;(III)横

II 的时间长度大约为 50~104 天。区间 III 的 Hg 含量降低 30%, Zn 含量降低 12%,低于 Hg 的降低幅度。

再对比珠核与珍珠层。珍珠层中 Hg 的荧光计数点平均值为 123,珠核 Hg 的荧光计数点平均值为 52,珍珠层中的 Hg 平均含量为珠核 Hg 平均含量的 2.37 倍,;珍珠层中 Zn 的荧光计数点平均值为 450,

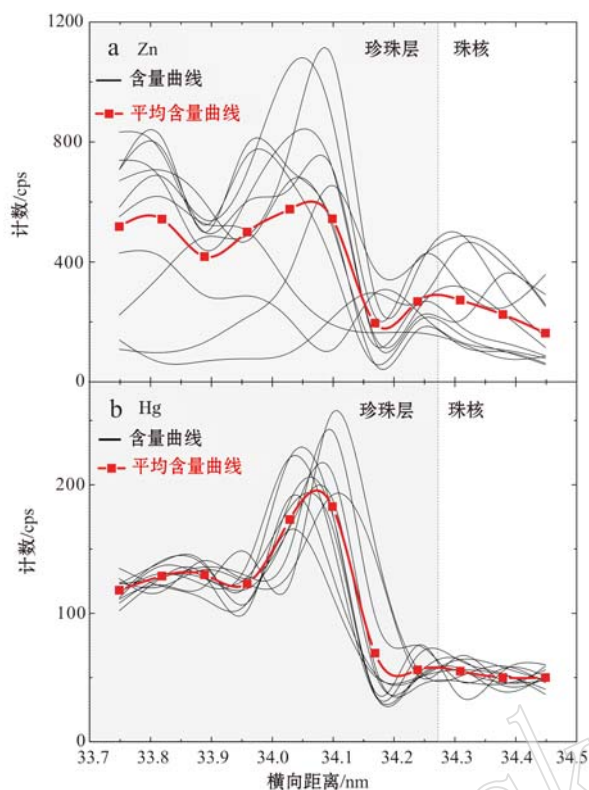


图8 白色日本马氏贝珍珠中Zn和Hg空间分布图

Fig. 8 The distribution of Zn and Hg in the golden-green Japanese *Pinctada martensii* pearl

珠核Zn(淡水背瘤丽蚌)的荧光计数平均值为220, 珍珠层中的Zn平均含量为珠核Zn平均含量的2.04倍。

3 讨论

3.1 Zn与Hg相关性分析

按金绿色和白色两日本马氏贝珍珠样品SR- μ XRF测试面扫描结果的数据,分别得到了两样品剖面沿珍珠质生长的时间先后顺序的微量元素分布趋势图(图6、图8),两个样品中Zn与Hg相同方向的峰显示出二元素在珍珠层中分布的正相关,SR- μ XRF测试结果的面扫描图(图5、图7)也可以解释两个珍珠样品中Zn与Hg分布的正相关。数据的皮尔森相关系数分析显示,金绿色日本马氏贝珍珠样品中Zn与Hg分布正相关,相关系数 $r=0.60$;白色日本马氏贝珍珠样品中Zn与Hg含量分布正相关,相关系数 $r=0.58$ 。

古铜色日本马氏贝珍珠的珍珠层中Zn浓度也

明显有这样随生长先后顺序的“低-高-低”三阶段(张晋丽等,2016)。区间Ⅰ对应于静水静养期,到了区间Ⅱ,马氏贝需要补充之前因术后身体虚弱未能正常进食等导致的营养缺乏,进入了一个高代谢速率期,这个期间环境中的Hg通过生物富集作用的第3种方式,即高代谢速率,相对较大量地富集在了马氏贝珍珠相对应的圈层结构中,拮抗作用是生命进化过程中获得的能力,马氏贝必然主动摄入Zn来对抗Hg的毒害作用,所以二元素都明显较大浓度地富集珍珠质相应区间的圈层结构中。当马氏贝恢复健康平稳后(区间Ⅲ),Hg的含量降低,Zn的含量也降低,且趋于平稳。白色日本马氏贝珍珠样品在区间Ⅲ的Zn含量降低不明显,可能的原因是期间马氏贝所处环境中Hg浓度依然较大,Zn也相对充足。

前人观测了马氏贝身体各部位及不同时期Zn的含量变化但没有解释原因。刘娟花等(2011)采用电感耦合等离子体发射光谱法,对育珠前后的马氏贝外套膜和珍珠囊中的Zn等矿物元素的含量进行测定分析,比较得知外套膜中Zn的浓度在育珠后上升了,且上升率远高于其它元素上升率,珍珠囊中也是Zn含量上升变化最明显。黄甫等(2005)对马氏贝身体各部位的Zn含量进行了研究发现人工插核珍珠层的Zn含量最高,且远高于内脏团等部位Zn含量。结合SR- μ XRF测试面扫描结果,我们推测,为降低Hg对内脏等的伤害,马氏贝将插核手术后因高代谢速率等原因被动富集到体内的Hg主要积存在珍珠的圈层结构中,因为该物种中Zn对Hg存在拮抗作用,于是珍珠层中的Zn含量也就高于其它部位。

光洁度更好的金绿色日本马氏贝珍珠样品的珍珠质中Hg浓度最高时,Zn/Hg值为10.97,白色日本马氏贝珍珠样品的珍珠质中Hg浓度最高时,Zn/Hg值为4.79;金绿色日本马氏贝珍珠样品的Zn与Hg相关系数($r=0.6$)高于白色日本马氏贝珍珠样品的Zn与Hg相关系数($r=0.58$)。两个测试样品的区间Ⅲ的Zn浓度也值得注意,白色样品在该区间Zn与Hg平均含量相对降低幅度小,那么可推知该样品珍珠表面及浅表层文石板片间有机质较多,这可以解释该样品表面的叠瓦状明显的特征(图3)。综上所述,Zn在一定程度上影响着育珠马氏贝的健康水平(对Hg形成拮抗作用)以及所育珍珠的质量(光洁度等)。

3.2 因子分析

选取 Zn 与 Hg 相关系数较高的金绿色日本马氏贝珍珠样品数据(去除珠核中数据),应用 Matlab (R2015a)软件作 R 型因子分析(最大方差法旋转),

以期能找出影响珍珠层生长过程中元素含量变化的主要因素。在累积方差贡献率为 73.7% 的条件下,确定了前 3 个因子 F1、F2、F3,各元素的因子载荷及方差贡献见表 1,对应的元素组合见表 2。

表 1 金绿色日本马氏贝珍珠样品 R 型因子载荷矩阵

Table 1 Loading matrix of R type factors in the golden-green Japanese *Pinctada martensii* pearl

元素	F1	相对贡献率/%	F2	相对贡献率/%	F3	相对贡献率/%
Zn	0.43	30.5	0.87	61.7	0.11	7.8
Hg	-0.43	-32.33	0.88	66.17	-0.02	-1.5
Ga	-0.21	-18.92	0.59	53.15	0.31	27.93
Fe	0.87	64.44	0.12	8.89	0.36	26.67
Cu	0.17	22.97	0.47	63.51	0.10	13.51
Ca	0.28	22.58	0.01	0.81	0.95	76.61
Dy	0.12	13.33	0.25	27.78	0.53	58.89
Mn	0.99	84.62	-0.04	-3.42	0.14	11.97
因子方差贡献率	28.35%		27.10%		18.27%	

表 2 金绿色日本马氏贝珍珠样品 R 型因子代表的元素组合

Table 2 Element groups represented by different R type factors in the golden-green Japanese *Pinctada martensii* pearl

因子	影响因素	元素组合(正载荷>0.3)	元素组合(正载荷<0.3)	元素组合(负载荷)
F1	生物生长支持作用	Zn、Fe、Mn	Dy、Ca、Cu	Hg、Ga
F2	环境影响作用	Hg、Zn、Ga、Cu	Dy、Ca、Fe	Mn
F3	生物矿化作用	Ca、Dy	Fe、Ga、Cu、Zn、Mn	Hg

生物在生长过程中会不断地从环境中选择某元素去完成所需要的功能,生物在利用环境中必需元素的过程中,也会受其所处环境中的有害元素的影响(王夔等,1996)。从表 1 看到,F1 中 Mn 相对贡献率很高,为 84.62%,其次为 Fe,相对贡献率 64.44%,负载荷为有害元素 Hg,其相对贡献率达 -32.33%,因珍珠层中 Mn、Fe 主要存在于棱柱层(张晋丽等,2016),由此可推测 F1 因子为支持生物生长(主要是棱柱层生长)的微量元素特征因子变量,其因子贡献率为 28.35%。F2 中 Hg、Zn 两种元素相对贡献率较高,分别为 66.17%和 61.7%,Hg 是对生物有毒的元素(王奎等,1996),来源于受 Hg 污染的环境,因此 F2 因子主要为受环境因素影响较大的特征因子变量,其因子贡献率为 27.10%。F3 因子中 Ca 相对贡献率较高达到 76.61%,因为珍珠层主要是文石和有机质以生物矿化作用呈“砖墙结构”圈层生长形成(崔福斋,2012),以 CaCO₃ 为主,因此确定 F3 因子为生物矿化作用影响的特征因子变量,其因子贡献率为 18.27%。

Hg 在 3 个因子中相对贡献率分别为 -32.33%、66.17%、-1.5%,其主要受环境污染被动进入生物体内,还有一部分参与到生物矿化中,在

F1 和 F3 因子中为负载荷,说明对于马氏贝来说其为有害元素。Zn 在 3 个因子中相对贡献率分别为 30.5%、61.7%、7.8%,说明 Zn 在马氏贝珍珠形成过程中起着重要的作用,但其在 F2 环境影响因子中贡献率最高,也显示出大量的 Zn 是由于 Hg 的出现激起保护自身的拮抗作用而加强吸收环境中的 Zn 引起的。依此现象原理可以指导人工养殖珍珠,在环境 Hg 污染较严重的区域可以考虑提高 Zn 的供给量,以减轻 Hg 对马氏贝的毒害。

4 结论

(1) 研究显示金绿色和白色两个日本马氏贝珍珠样品的珍珠质中,Zn 和 Hg 含量沿时间轴有“低-高-低”的分布特点,这一分布特性反演出马氏珠母贝在植核手术后经历的休养期与健康平稳期之间存在一个高代谢速率期;

(2) 两个样品中 Zn 和 Hg 分布呈现正相关。金绿色马氏贝珍珠样品中 Zn 和 Hg 相关系数 $r=0.6$,白色马氏贝珍珠样品中 Zn 和 Hg 相关系数 $r=0.58$,这应是马氏贝珍珠中 Zn 和 Hg 拮抗作用的体现,Zn 和 Hg 相关系数较高的金绿色样品的光洁度

优于 Zn 与 Hg 相关系数较低的白色样品;

(3) 从 R 型因子分析结果可知, 影响珍珠层元素变化的主要控制因素主要有生物生长支持作用、环境影响作用、生物矿化作用 3 个方面, 它们的因子贡献率分别为 28.35%、27.10%、18.27%。Zn 和 Hg 在 F2 环境影响因子相对贡献率分别为 61.7% 和 66.17%, 显示出 Zn 与 Hg 的拮抗作用极大影响 Zn 的含量变化。拮抗作用现象对人工养殖珍珠具指导意义。

致谢 在样品制备、测试及写作过程中, Amely 南海兰、北大宝石鉴定中心黄荻和范桂珍以及北京高能物理研究所董俊才、上海光源梁东旭提供许多帮助, 在此一并表示感谢!

References

- Huang Fu, Deng Chenmao, Song Wendong, *et al.* 2005. The content and distribution of microelements in *Pinctada martensii* and its manual nucleus inserted pearl layer[J]. Guangdong Weiliang Yuan-su Kexue, 12(10): 38~41(in Chinese).
- Li Xueying, Wang Haizeng, Sun Shengli, *et al.* 2007. Analysis on Fourier transform infrared and graphite furnace atomic absorption spectrometry of pearls with different colors[J]. Journal of Gems and Gemmology, 9(1): 15~18(in Chinese).
- Liu Juanhua, Ji Lili, Li Xiaofei, *et al.* 2011. The content of mineral elements in *Pinctada martensii* before and after pearl-nucleus-inserting[J]. Guangdong Agricultural Sciences, 38(7): 132~133(in Chinese).
- Lu Yunzhao. 2012. Effect of Metal Ions on the Nacre Color and Metallothionein Expression in *Pinctada martensii*[D]. Guangdong Ocean University (in Chinese)
- Ma Hongyan. 2003. A new understanding of prism layer in the microstructure of sea-cultured pearl[J]. Acta Mineralogica Sinica, 23(3): 241~244(in Chinese).
- Wang Kui, Tang Renhuan, Xu Huibi, *et al.* 1996. The Trace Elements of the Life Sciences[M]. Beijing: China Metrology Publishing House(in Chinese).
- Zhang En, Huang Fuquan, Wang Zitong, *et al.* 2014. Characteristics of trace elements in freshwater and seawater cultured pearls[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 34(9): 2 544~2 547(in Chinese).
- Zhang Jinli, Huang Shengxuan, Tang Bin, *et al.* 2016. Chemical composition analysis of pearls from Japanese *Pinctada martensii* by synchrotron radiation micro X-ray fluorescence[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 35(4): 729~734(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 崔福斋. 2012. 生物矿化[M]. 北京: 清华大学出版社, 13.
- 冯新斌, 仇广乐, 付学吾, 等. 2009. 环境汞污染[J]. 化学进展, 21(23): 436~457.
- 黄甫, 邓陈茂, 宋文东. 2005. 马氏珠母贝各部位及其插核珍珠层微量元素的含量及分布[J]. 广东微量元素科学, 12(10): 38~41.
- 计亮年, 毛宗万, 黄锦汪, 等. 2014. 生物无机化学导论[M]. 北京: 科学出版社.
- 李雪英, 王海增, 孙省利, 等. 2007. 不同颜色珍珠的傅里叶变换红外光谱和石墨炉原子吸收光谱分析[J]. 宝石和宝石学杂志, 9(1): 15~18.
- 刘娟花, 纪丽丽, 李晓菲, 等. 2011. 马氏珠母贝育珠前后矿物元素的变化[J]. 广东农业科学, 38(7): 132~133.
- 逯云召. 2012. 金属离子对马氏珠母贝珍珠层颜色和金属硫蛋白基因表达的影响[D]. 广东海洋大学硕士学位论文.
- 马红艳. 2003. 海水珍珠微结构棱柱层的新认识[J]. 矿物学报, 23(3): 241~244.
- 王夔, 唐仁寰, 徐辉碧, 等. 1996. 生命科学中的微量元素[M]. 北京: 中国计量出版社.
- 王爱民, 石耀华, 王嫣等. 2010. 马氏珠母贝生物学与养殖新技术[M]. 中国农业科学技术出版社.
- 小林新二郎, 渡部哲光. 著. 熊大仁. 译. 1966. 珍珠的研究(初版)[M]. 农业出版社, 6~10.
- 张恩, 黄福泉, 王梓桐, 等. 2014. 淡水和海水养殖珍珠的微量元素特征[J]. 光谱学与光谱分析, 34(9): 2 544~2 547.
- 张晋丽, 黄圣轩, 唐宾, 等. 2016. 日本马氏贝珍珠化学组成的同步辐射 X 射线荧光光谱分析[J]. 岩石矿物学杂志, 35(4): 729~734.