

同步辐射射线荧光光谱研究台湾红珊瑚生长环带的元素分布

黄 荻^{1,2}, 黄圣轩¹, 张晋丽¹, 严建国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. 台北市内湖社区大学, 台湾 20448)

摘 要: 红珊瑚具有的生长环带结构可以记录生态环境变化的过程。采用同步辐射微聚焦 X 射线荧光光谱(SR- μ XRF)技术研究红珊瑚横截面生长环带中主要元素 Ca, 过渡金属元素 Cu、Fe、Mn 和 Zn, 稀土元素 Dy 以及毒害元素 Hg 等含量的空间分布。结果显示, Ca 元素随生命活动呈周期性变化, Fe 元素含量变化能够反映出珊瑚生命活动的活跃程度, Hg 元素能够反映珊瑚虫从幼年到成年的变化。应用同步辐射技术开展珊瑚横截面生长环带结构中元素分布和生态环境关系的研究, 进而探讨珊瑚生态环境与海洋大环境关系, 可以为了解海洋环境变化提供具有时间维度的信息。

关键词: 红珊瑚; 生长环带; 同步辐射 X 射线荧光光谱; 元素分布

中图分类号: P575.4; Q915.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2016)S1-0106-05

An analysis of elements distribution in the growth rings of red coral from Taiwan based on synchrotron radiation micro X-ray fluorescence

HUANG Di^{1,2}, HUANG Sheng-xuan¹, ZHANG Jin-li¹ and YAN Jian-guo³

(1. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Gem Appraisal Center of Peking University, Beijing 100871, China; 3. Community College Taipei City, Taiwan 20448, China)

Abstract: Red coral has growth rings which can record the ecological environment information. In this study, the authors investigated the distribution of Ca, transition metal elements Mn, Fe, Cu and Zn, rare earth element Dy, and poison element Hg in the growth rings of red coral from Taiwan by synchrotron radiation micro X-ray fluorescence spectrum (SR- μ XRF). The results showed that Ca changed with the periodic variation of life activities, Fe changed with the active degree of coral life. The distribution of Hg could reflect changes in the coral skeleton from larvae to adult. The authors analyzed the relationship between elements distribution in the growth rings of red coral's cross section and ecological environment, and then investigated the relationship between red coral's ecological environment and the marine environment; On such a basis, some information could be obtained concerning marine environment variation with time dimension.

Key words: red coral; growth rings; SR- μ XRF; elements distribution

宝石级红珊瑚是一种非常珍贵的生物矿化成因、由无机成分和有机成分组成(Kobayashi and Samata, 2006)的有机宝石。其中微量元素是红珊瑚

生长的重要组成部分,也是生态环境的记录者(Hasegawa *et al.*, 2012)。

珊瑚横截面具生长环带,根据不同属种每年生

收稿日期: 2016-10-24; 修订日期: 2016-11-23

作者简介: 黄 荻(1981-), 硕士研究生, E-mail: hd-0000@outlook.com。

长几十到几百微米不等(Iwasaki and Susuki, 2010; Luan *et al.*, 2013), 其横截面的放射状同心圆环带从中心向周围呈放射性排列(周佩玲等, 2004)。根据已有对于红珊瑚横截面生长环带的研究, 生长环带类似于树木的年轮, 每年生长一圈(Vielzeuf and Garrabou, 2013)。多位学者曾使用拉曼光谱、X 射线荧光测试、扫描电镜和电子探针、ICP-MS 等技术研究珊瑚的生长环带和化学成分(范陆薇等, 2008; 赵瑞廷等, 2011), 化学成分的研究主要关注于整块样品的平均值或一个样品的单个点的值。

限于测试手段, 未能将红珊瑚的生长环带和化学组成结合起来进行研究, 单独观测红珊瑚生长环带结构或者单独研究珊瑚各点的元素分布情况, 无法揭示红珊瑚特殊的环带构造所形成的“地质生物钟”和生长环境随时间发生的变化之间的关系。同步辐射微区 X 射线荧光光谱技术(SR- μ XRF)具有光谱连续且范围宽、辐射强度较高及光通量和光束截面积极小等特点, 非常适合研究元素的空间分布, 尤其是微区分析适合于连续扫描。基于此, 笔者拟使用 SR- μ XRF 技术, 探测日本红珊瑚白芯和红色生长环带中元素空间分布, 以期寻找各元素在日本红珊瑚白芯和红色生长环带中分布规律, 探讨红珊瑚生长结构、元素及其与周边海洋环境之间的关系。

1 研究样品

选取产自中国台湾的直径 10 mm 的红珊瑚枝干横截面进行测试研究。样品颜色为红色, 中间有 2 mm 直径白色的芯, 切片尺寸为 10 mm \times 13 mm, 样品密度为 2.56 g/cm³。受实验条件所限, 对标本进行了部分截取(图 1), 截取后的样品尺寸为 5 mm \times 13 mm, 中间保留 1 mm 以上白芯部分。

2 实验

2.1 测试及条件

测试在上海同步辐射光源(SSRF)微聚焦光束线站(BL15U)完成, 用机时 3 h。上海光源是一台高性能的中能第三代同步辐射光源(Shanghai Synchrotron Radiation facility, 简称 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 高能光源所产生的高耀度硬 X 光, 元素荧光能量在 5~20 keV 光谱

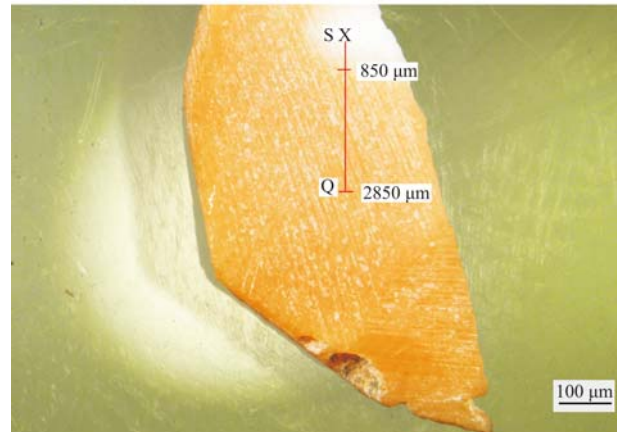


图 1 红珊瑚样品横截面

Fig. 1 The cross section of red coral sample

区间的元素荧光峰都可以测得。对中重元素(Na~Am)的探测限小于 1×10^{-7} 。测试时, 样品入射光流强度为 15 keV, 样品待测试的抛光面用碳胶带固定在一个 XYZ 3 个方向可自动调整的铝架上, 样品切面与入射 X 射线和探测器探头均呈 45°角; 光斑水平和垂直尺寸分别是 50 μ m 和 50 μ m。探测器工作距离经优化后, 采谱时间为 60 s, 死时间为 25%。本次测试标定了碱土金属 Ca、过渡金属元素(Mn、Fe、Cu、Zn)、稀土元素 Dy 和毒害金属元素 Hg。

利用 SR- μ XRF 技术, 对样品横截面进行线扫描, 位置如图 1。扫描从白芯中某点开始, 深入红色区域, 对应于红珊瑚骨骼生长初期(白芯部分, 起始点 S)和逐渐成长过程, 终点 Q 在红色生长环带内某点, 扫描步长 50 μ m, 扫描总长度 2 850 μ m, 其中白芯部分扫描长度为 850 μ m, 红色部分为 2 000 μ m。

2.2 测试结果

在实验中, 根据同步辐射 X 射线照射每个样品时发出的荧光, 通过探测器接收后, 在计算机上都可以得到一个相应的谱线图。红珊瑚样品的测试数据结果见表 1。

3 结果与讨论

3.1 研究样品元素的空间分布

以扫描起点至终点为横坐标, 各微量元素含量做折线图, 将所测试的所有元素叠放在一起, 以观察它们的变化规律和相关性。图 2 为 SR- μ XRF 技术测得的台湾红珊瑚样品横截面生长环带中 Ca、过渡金属元素(Mn、Fe、Cu、Zn)、稀土元素 Dy 和毒害金属

表 1 红珊瑚样品的测试数据
Table 1 Test data of red coral sample

| 序号 | X 轴 | Y 轴 | Fe | Cu | Zn | Ca | Dy | Mn | Hg | 备注 |
|----|------|--------|-----|-----|-----|--------|-----|----|-----|------|
| 1 | 37.5 | -12.60 | 119 | 92 | 298 | 27 504 | 63 | 48 | 164 | |
| 2 | 37.5 | -12.55 | 89 | 93 | 231 | 26 826 | 88 | 59 | 301 | |
| 3 | 37.5 | -12.50 | 103 | 51 | 154 | 25 469 | 54 | 46 | 372 | |
| 4 | 37.5 | -12.45 | 99 | 77 | 248 | 29 046 | 92 | 51 | 443 | |
| 5 | 37.5 | -12.41 | 95 | 64 | 230 | 27 541 | 72 | 65 | 492 | |
| 6 | 37.5 | -12.36 | 80 | 80 | 233 | 28 199 | 82 | 43 | 583 | |
| 7 | 37.5 | -12.31 | 91 | 85 | 205 | 27 227 | 65 | 46 | 983 | |
| 8 | 37.5 | -12.26 | 89 | 79 | 224 | 28 310 | 75 | 43 | 518 | |
| 9 | 37.5 | -12.21 | 74 | 56 | 171 | 28 805 | 77 | 42 | 113 | |
| 10 | 37.5 | -12.16 | 76 | 74 | 191 | 26 851 | 81 | 53 | 90 | 白芯部分 |
| 11 | 37.5 | -12.12 | 78 | 62 | 174 | 28 218 | 75 | 56 | 133 | |
| 12 | 37.5 | -12.07 | 78 | 64 | 193 | 28 311 | 71 | 44 | 189 | |
| 13 | 37.5 | -12.02 | 91 | 85 | 223 | 28 022 | 67 | 53 | 250 | |
| 14 | 37.5 | -11.97 | 80 | 67 | 161 | 27 507 | 75 | 64 | 589 | |
| 15 | 37.5 | -11.92 | 91 | 66 | 261 | 28 182 | 70 | 51 | 285 | |
| 16 | 37.5 | -11.87 | 73 | 74 | 237 | 28 450 | 87 | 51 | 234 | |
| 17 | 37.5 | -11.83 | 93 | 75 | 256 | 28 331 | 56 | 47 | 152 | |
| 18 | 37.5 | -11.78 | 71 | 77 | 163 | 26 303 | 73 | 62 | 171 | |
| 19 | 37.5 | -11.73 | 89 | 70 | 241 | 27 793 | 85 | 47 | 217 | |
| 20 | 37.5 | -11.68 | 102 | 78 | 168 | 27 878 | 80 | 46 | 143 | |
| 21 | 37.5 | -11.63 | 109 | 76 | 227 | 28 601 | 65 | 41 | 142 | |
| 22 | 37.5 | -11.58 | 108 | 79 | 255 | 29 944 | 85 | 48 | 121 | |
| 23 | 37.5 | -11.54 | 72 | 64 | 228 | 27 419 | 70 | 41 | 95 | |
| 24 | 37.5 | -11.49 | 96 | 71 | 301 | 27 487 | 81 | 49 | 88 | |
| 25 | 37.5 | -11.44 | 167 | 100 | 487 | 30 585 | 93 | 45 | 101 | |
| 26 | 37.5 | -11.39 | 219 | 72 | 258 | 28 829 | 105 | 36 | 108 | |
| 27 | 37.5 | -11.34 | 80 | 71 | 285 | 27 784 | 61 | 36 | 108 | |
| 28 | 37.5 | -11.29 | 72 | 72 | 225 | 28 135 | 91 | 42 | 128 | |
| 29 | 37.5 | -11.25 | 95 | 82 | 239 | 29 510 | 86 | 39 | 101 | |
| 30 | 37.5 | -11.20 | 83 | 64 | 212 | 28 664 | 61 | 57 | 90 | |
| 31 | 37.5 | -11.15 | 85 | 61 | 219 | 27 833 | 66 | 42 | 103 | |
| 32 | 37.5 | -11.10 | 100 | 64 | 222 | 28 606 | 62 | 41 | 95 | |
| 33 | 37.5 | -11.05 | 75 | 43 | 133 | 25 560 | 59 | 43 | 98 | |
| 34 | 37.5 | -11.00 | 105 | 68 | 203 | 26 337 | 66 | 46 | 98 | |
| 35 | 37.5 | -10.96 | 112 | 63 | 268 | 29 059 | 58 | 50 | 99 | |
| 36 | 37.5 | -10.91 | 86 | 65 | 167 | 28 679 | 71 | 50 | 89 | |
| 37 | 37.5 | -10.86 | 77 | 67 | 174 | 26 128 | 55 | 41 | 94 | |
| 38 | 37.5 | -10.81 | 109 | 97 | 254 | 29 290 | 72 | 67 | 111 | |
| 39 | 37.5 | -10.76 | 77 | 80 | 221 | 29 797 | 76 | 55 | 98 | 红色部分 |
| 40 | 37.5 | -10.71 | 97 | 70 | 184 | 27 773 | 60 | 49 | 98 | |
| 41 | 37.5 | -10.67 | 113 | 77 | 195 | 29 303 | 80 | 52 | 86 | |
| 42 | 37.5 | -10.62 | 75 | 65 | 184 | 28 188 | 71 | 49 | 90 | |
| 43 | 37.5 | -10.57 | 81 | 67 | 198 | 28 812 | 77 | 53 | 88 | |
| 44 | 37.5 | -10.52 | 84 | 90 | 238 | 27 960 | 62 | 53 | 94 | |
| 45 | 37.5 | -10.47 | 97 | 92 | 284 | 29 851 | 71 | 42 | 85 | |
| 46 | 37.5 | -10.42 | 79 | 63 | 203 | 27 282 | 73 | 51 | 94 | |
| 47 | 37.5 | -10.38 | 72 | 69 | 193 | 27 098 | 75 | 36 | 74 | |
| 48 | 37.5 | -10.33 | 79 | 67 | 255 | 28 805 | 76 | 42 | 98 | |
| 49 | 37.5 | -10.28 | 78 | 53 | 241 | 27 633 | 69 | 51 | 81 | |
| 50 | 37.5 | -10.23 | 85 | 66 | 202 | 27 388 | 76 | 44 | 68 | |
| 51 | 37.5 | -10.18 | 99 | 52 | 179 | 28 033 | 72 | 43 | 112 | |
| 52 | 37.5 | -10.13 | 162 | 36 | 215 | 26 848 | 57 | 38 | 76 | |
| 53 | 37.5 | -10.09 | 87 | 69 | 204 | 27 300 | 70 | 50 | 90 | |
| 54 | 37.5 | -10.04 | 99 | 61 | 226 | 28 581 | 64 | 44 | 79 | |
| 55 | 37.5 | -9.99 | 83 | 68 | 171 | 28 160 | 80 | 57 | 78 | |
| 56 | 37.5 | -9.94 | 82 | 48 | 204 | 26 493 | 74 | 50 | 83 | |
| 57 | 37.5 | -9.89 | 95 | 45 | 275 | 28 950 | 90 | 55 | 76 | |
| 58 | 37.5 | -9.84 | 79 | 64 | 193 | 27 424 | 52 | 37 | 86 | |
| 59 | 37.5 | -9.80 | 97 | 68 | 268 | 27 516 | 78 | 53 | 84 | |
| 60 | 37.5 | -9.75 | 89 | 48 | 252 | 27 387 | 52 | 38 | 82 | |

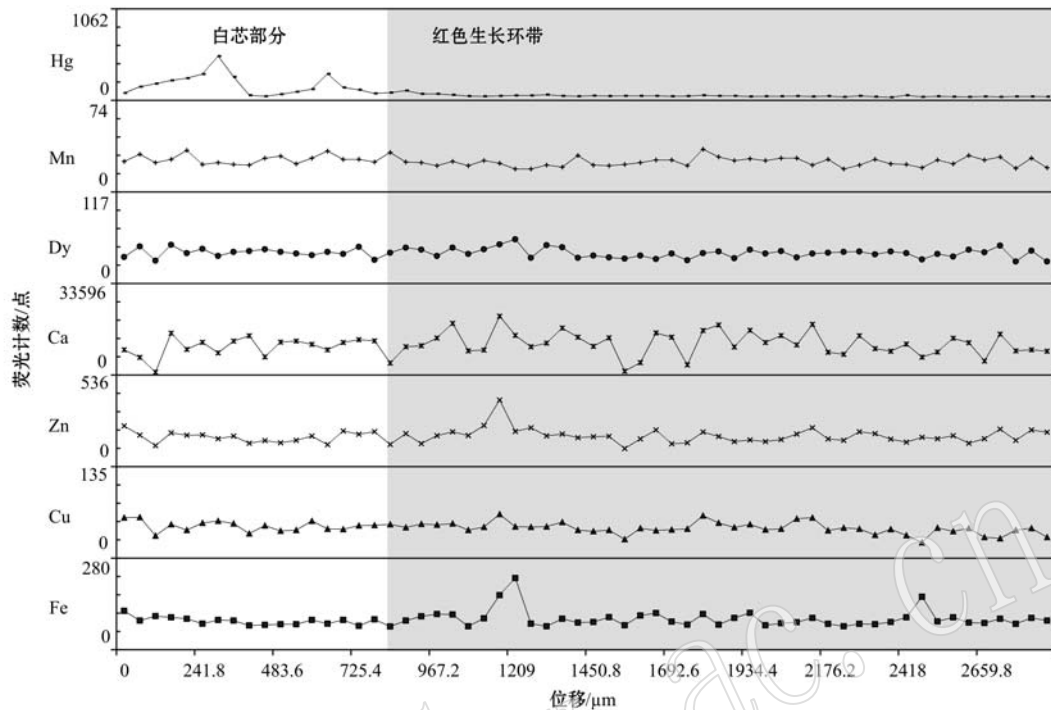


图 2 台湾红珊瑚横截面生长环带中元素空间分布图

Fig. 2 Elements distributions in the growth rings of red coral skeleton from Taiwan

元素 Hg 的空间分布曲线,其中白色区域代表珊瑚枝的白芯,灰色区域代表珊瑚枝的红色生长环带。横坐标 0 对应于图 1 中的起点 S,纵坐标为各元素的荧光计数点,扫描总长度为 2 850 μm 。

3.2 元素分布及其生物学意义讨论

将表 1 各元素测试数据进行统计分析,得出各元素的最高最低含量及其平均值和标准差(表 2)。

从表 2、图 2 中看到,元素 Ca 含量为常量元素,最大荧光计数点为 30 585,平均值为 27 996.75,标准差为 1 035.63,呈现剧烈的周期性波动趋势,说明红珊瑚中 Ca 的生成随时间变化较大,红珊瑚的生物矿化活动受环境和季节影响较大,随季节和海洋环境波动呈周期性变化。

元素 Zn 为微量元素,最大值为 487,最小值为

133,平均值为 233.4,标准差为 50.80,除了少数点以外,大部分波动较为平缓,说明 Zn 为珊瑚生命活动中的重要元素,吸收利用较为平稳。

元素 Hg 的荧光计数最大值为 983,最小值为 68,平均值为 169.85,标准差为 165.38,最大值为最小值的 15 倍,且高值主要集中在珊瑚白芯部分,白芯部分最大值 983,平均值 336.78,平均差为 223.50,红色生长环带部分最大值 217,平均值 98.31,平均差 24.55,两者相差巨大,说明珊瑚生长初期,生命活动旺盛富集了大量的 Hg 元素,后期随着珊瑚成长,生命活动稳定下来,对 Hg 的吸收趋于平缓。同时,白芯部分和红色生长环带区域 Hg 含量的巨大差异或许说明 Hg 对于珊瑚颜色的生成有负面作用,这还需要进一步的实验验证。

表 2 研究样品线扫描各区域元素含量统计结果
Table 2 Statistical results of elements in scan area of sample

| 元素 | 全部区域 | | | | 白色区域 | | | | 灰色区域 | | | |
|----|--------|--------|-----------|----------|--------|--------|-----------|--------|--------|--------|-----------|----------|
| | 最大值 | 最小值 | 平均值 | 标准差 | 最大值 | 最小值 | 平均值 | 标准差 | 最大值 | 最小值 | 平均值 | 标准差 |
| Fe | 219 | 71 | 93.33 | 24.31 | 119 | 71 | 87.22 | 11.66 | 219 | 72 | 95.95 | 27.56 |
| Cu | 100 | 36 | 69.43 | 12.97 | 93 | 51 | 73.39 | 11.33 | 100 | 36 | 67.74 | 13.26 |
| Zn | 487 | 133 | 223.40 | 50.80 | 298 | 154 | 214.06 | 38.95 | 487 | 133 | 227.40 | 54.61 |
| Ca | 30 585 | 25 469 | 27 996.75 | 1 035.63 | 29 046 | 25 469 | 27 727.89 | 891.83 | 30 585 | 25 560 | 28 111.98 | 1 071.01 |
| Dy | 105 | 52 | 72.50 | 11.15 | 92 | 54 | 73.50 | 10.04 | 105 | 52 | 72.07 | 11.56 |
| Mn | 67 | 36 | 47.88 | 7.23 | 65 | 42 | 51.33 | 2.67 | 67 | 36 | 46.40 | 2.60 |
| Hg | 983 | 68 | 169.85 | 165.38 | 983 | 90 | 336.78 | 223.50 | 217 | 68 | 98.31 | 24.55 |

元素 Fe 为微量元素,在珊瑚圈层中含量最大值为 219,最小值为 71,平均值为 93.33,标准差为 24.31。白芯部分和红色生长环带部分 Fe 的平均值相差不大,白色部分为 87.22,红色部分为 95.95,但是两部分变化趋势差别较大,两者最小值相差不大,白色部分为 71,红色部分为 72,但是两者最大值相差一倍,白色部分为 119,红色部分为 219,且标准差差别较大,白芯部分 Fe 的标准差为 11.66,红色部分的标准差为 27.56。可见 Fe 元素是珊瑚生命活动生长的必要元素,最低值为珊瑚对 Fe 元素的最低需求值,非常稳定,为珊瑚保持最低程度生命活动时对 Fe 的需求。当珊瑚成年期以后,且周边海洋环境适宜珊瑚生长,珊瑚生命活动的旺盛,对 Fe 的需求有较大增长,这种由环境变化导致的珊瑚生命活动程度的变化导致 Fe 的吸收存在较大变化。因此分析 Fe 元素含量,能够较好地反映出珊瑚生长的环境变化规律。同时,Fe 元素在红色和白色部分的平均值变化不大,由此可以证明 Fe 并不是珊瑚致色的主要元素(刘昱坤,2016)。

元素 Dy 为稀土元素,最大值为 105,最小值为 52,平均值为 72.5,标准差为 11.15,白芯部分和红色生长环带部分的变化不大,波动较为平缓。

元素 Cu 为微量元素,最大值为 100,最小值为 36,平均值为 69.43,标准差为 12.97,除了少数点以外,大部分波动较为平缓。

元素 Mn 为微量元素,在珊瑚圈层中标定元素中含量最少,最大值为 67,最小值为 36,平均值为 47.88,标准差为 7.23,几乎没有波动,说明 Mn 受时间和环境变化影响极小。

4 结论

应用同步辐射微区 X 射线荧光光谱技术测试和分析了红珊瑚的元素空间分布规律。其中 Ca 为常量元素,含量较高且随生命活动存在周期性较大变化,反映了珊瑚生物矿化活动能力的变化趋势;Fe 和珊瑚的生命活跃程度有较大关系,且成年期的珊瑚生命活动活跃性远大于幼年时期。对比白芯部分和红色生长环带部分,只有 Hg 的含量平均值有较大变化。

珊瑚生长缓慢,在较大直径红珊瑚样品上,可以反演近千年的生态环境变化的信息,为了解环境变化提供具有时间维度的定量化的信息数据。同步辐

射技术对开展红珊瑚的圈层结构和生态所关联的生物生长与环境生态信息的时间轴和相关性研究具有指导意义。

致谢 测试实验和数据分析得到中国地质大学巫翔教授和上海光源梁东旭老师的指导,唐宾老师指导论文写作,在此对各位老师深表感谢。

References

- Vielzeuf D and Garrabou J. 2013. Distribution of sulphur and magnesium in the red coral[J]. *Chemical Geology*, 13(27).
- Fan Luwei. 2008. Study of Gem-Quality Red Coral's Composition and Structure Characteristics [D]. Wuhan: China University of Geosciences(in Chinese).
- Hasegawa H, Rahman M A, Luan N T, *et al.* 2012. Trace elements in *Corallium* spp. as indicators for origin and habitat[J]. *Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 414-415: 1-5.
- Iwasaki N and Suzuki T. 2010. Biology of precious coral[A]. Iwasaki N. A Biohistory of Precious corals- Scientific, Cultural and Historical Perspective[C]. Hadano, Japan: Tokai University Press, 3-25.
- Kobayashi I and Samata T. 2006. Bivalve shell structure and organic matrix[J]. *Mater. Sci. Eng. C* 26, 692-698.
- Liu Yukun. 2016. Study of Gem-Quality Red Coral's Structure and Element Geochemistry[D]. Beijing: Peking University, 51(in Chinese).
- Luan N T, Rahman M A, Maki T, *et al.* 2013. Growth characteristics and growth rate estimation of Japanese precious corals[J]. *Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 441: 117-125.
- 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).
- Zhao Ruiting and Zhang Jianping. 2011. Research on identify lapidary red coral by multi-equipments[J]. *Journal of Inner Mongolia University for the Nationalities(Natural Sciences)*, 26(6): 643-645(in Chinese).
- Zhou Peiling and Yang Zhongyao. 2016. *Organic Gemology(1st Edition)* [M]. Wuhan: China University of Geosciences Press (in Chinese).

附中文参考文献

- 范陆薇. 2008. 宝石级红珊瑚的成分和结构特征研究[D]. 中国地质大学(武汉).
- 刘昱坤. 2016. 红珊瑚的生物结构及化学成分研究(硕士论文)[D]. 北京: 北京大学, 51.
- 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.
- 赵瑞廷, 张健萍. 2011. 多种检测手段在宝石级红珊瑚鉴定中的联合应用[J]. *内蒙古民族大学学报*, 26(6): 643-645.
- 周佩玲, 杨忠耀. 2004. *有机宝石学(第一版)*[M]. 武汉: 中国地质大学出版社.