

应用 ^{210}Pb 的南海黑角珊瑚定年

张晓笛¹, 毕倩倩¹, 蔡炜颖², 王希龙¹, 张芬芬^{1,*}, 杜金洲¹

1. 华东师范大学 河口海岸学国家重点实验室, 上海 200062;

2. 华东师范大学 精密光谱科学与技术国家重点实验室, 上海 200062

摘要:通过高分辨低本底的 α 能谱检测技术对采自南海西沙群岛(JYI-1、JYI-2)和鹿回头半岛(LHT)三株黑角珊瑚骨骼中的 ^{210}Pb 进行了测定,利用过剩 ^{210}Pb 比活度在珊瑚横截面的径向分布规律,对黑角珊瑚进行年代学研究。结果表明, ^{210}Pb 在珊瑚骨骼中的比活度随径向呈指数衰减,各样品中 ^{210}Pb 的比活度范围分别为10.28~73.41 mBq/g (JYI-1),1.50~4.72 mBq/g (JYI-2)和5.35~12.67 mBq/g (LHT)。这些黑角珊瑚物种都表现出了生长缓慢、生长周期长的特性。它们持续生长了185~267 a,年生长率介于17.8~26.5 $\mu\text{m}/\text{a}$ 。而且,年生长率在不同种属、不同区域的样品间有明显区别,生长速率的顺序为:西沙(JYI-2)>西沙(JYI-1)>鹿回头(LHT)。放射性核素 ^{210}Pb 对南海黑角珊瑚定年结果与生长环计数的定年结果基本一致。这种黑角珊瑚定年方法可以为其在百年尺度上研究气候环境的演变和重建提供基础数据。

关键词: ^{210}Pb ;黑角珊瑚;定年; α 能谱仪

中图分类号:P734 文献标志码:A 文章编号:0253-9950(2015)02-0120-09

doi:10.7538/hhx.2015.37.02.0120

Application of Radionuclide ^{210}Pb in Dating of Black Coral

ZHANG Xiao-di¹, BI Qian-qian¹, CAI Wei-ying², WANG Xi-long¹,
ZHANG Fen-fen^{1,*}, DU Jin-zhou¹

1. State Key Laboratory of Estuarine and Coastal Research,
East China Normal University, Shanghai 200062, China;

2. State Key Laboratory of Precision Spectroscopy,
East China Normal University, Shanghai 200062, China

Abstract: In this study, the α spectrometry technology was used to estimate the activities of ^{210}Pb in the skeletons of black corals collected from the Xisha Islands (JYI-1, JYI-2) and Luhuitou Peninsula (LHT) of the South China Sea. According to the radial distribution characteristics of excess ^{210}Pb in the cross-sections of black corals, we studied the chronology of black corals. The results reveal that specific activity of ^{210}Pb exhibits an exponential decrease with distance from the edge of the black corals. The ranges of ^{210}Pb specific activity in the coral skeleton were 10.28-73.41 mBq/g, 1.50-4.72 mBq/g and 5.35-12.67 mBq/g in

收稿日期:2014-05-13;修订日期:2015-01-12

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(78210240;78260018);华东师范大学河口海岸学国家重点实验室开放基金项目(SKLEC-KF201206)

作者简介:张晓笛(1988—),女,山东荣成人,硕士研究生,海洋化学专业

* 通信联系人:张芬芬,女,博士,副研究员,硕士生导师,E-mail: ffzhang@sklec.ecnu.edu.cn

the JYI-1, JYI-2 and LHT respectively. All black corals are long-lived and slow-growing organisms. They have been growing continuously for 185-267 a, with growth rates ranging from 17.8 to 26.5 $\mu\text{m/a}$. Moreover, the annual growth rates exhibit obvious distinction in diverse species collected from different regions. The sequence of the growth rate is JYI-2 > JYI-1 > LHT. With respect to counting growing rings, the results of radionuclide ^{210}Pb in dating of black corals reveal a good conformity. The dating of black corals in this study will provide the basic data to study the evolution and reconstruction of climate change in the past centuries.

Key words: ^{210}Pb ; black coral; dating; α spectrometry

天然放射性核素 ^{210}Pb ($T_{1/2} = 22.3$ a) 是 U-Th 衰变系中 ^{222}Rn ($T_{1/2} = 3.82$ d) 的子体, 是百年时间尺度上测年的理想核素。在衰变序列中, ^{226}Ra ($T_{1/2} = 1622$ a) 的衰变子体 ^{222}Rn 从岩石和矿物中扩散出来, 在大气中衰变产生 ^{210}Pb , 它可以迅速吸附到大气尘埃、气溶胶上, 并通过大气的干湿沉降过程返回地表, 进入到海洋和陆地生态系统的循环中。 ^{210}Pb 测年技术最早由 Goldberg^[1] 在 1963 年提出, 并将其成功地应用到永久冰雪层的测年中。此后该技术得到迅速发展, 被广泛用于近代湖海沉积物^[2-4]、碳酸盐沉积物^[5-6] 及粪便堆积层^[7] 等对象沉积速率和年龄的研究中, 成为揭示区域沉积信息、研究全球环境变化的有效手段之一。

黑角珊瑚俗称“海柳”或“海铁树”, 是非造礁珊瑚的一个种属, 广泛分布于世界各大洋中。其骨骼主要由有机质组成, 耐腐蚀、生长缓慢、连续生长周期长、地理分布广泛、环境适应性强、在低温和深海 (≈ 6000 m) 环境中均能生存^[8], 具有重建长时间尺度海洋环境变化的潜能。因而, 精确测定黑角珊瑚的生长年代将可能为重建过去海洋环境变化的研究提供可靠的年代学依据。目前, 用于珊瑚定年的方法已日臻完善, 放射性测量定年是常用方法之一, 主要通过测定珊瑚骨骼不同生长线 (环) 中某种放射性同位素/同位素对 (^{226}Ra - ^{210}Pb 、 ^{238}U - ^{230}Th 、 ^{14}C 等) 的比活度变化特征, 结合其衰变常数, 对珊瑚骨骼进行定年。该方法已经在南海碳酸盐基质造礁珊瑚中得到了很好的应用^[9], 而对于非造礁黑角珊瑚, 由于其有机质骨骼质地坚硬、不易分层、生长缓慢、分层样品量少、生长周期长、放射性活度低、测定时间长等技术方法因素的限制, 放射性定年的研究在国内还鲜有报道。因此, 本工作拟利用放射性同位素 α 能谱计数技术, 分析我国南海非造礁黑角珊瑚骨骼中 ^{210}Pb 的比活度, 依据过剩 ^{210}Pb 比活度的径

向分布规律, 确定南海黑角珊瑚的年生长率和年龄特征, 为利用南海黑角珊瑚进行环境记录与气候变化的研究奠定年代基础。

1 采样区域的自然地理环境

近岸黑角珊瑚样品采集于南海西北部的西沙群岛海域和北部的鹿回头半岛。南海是我国唯一的热带海区, 也是西太平洋最大的半封闭型边缘海。南海有广泛分布的珊瑚资源, 珊瑚对环境变化极其敏感, 是世界上利用珊瑚研究气候变化最理想的海区之一。

西沙群岛 (Xisha Islands) 是南海四大群岛之一, 位于南海西北部台阶式大陆坡的西沙台阶上 ($15^{\circ}46' \sim 17^{\circ}08' \text{N}$, $111^{\circ}11' \sim 112^{\circ}54' \text{E}$), 由多个沙岛、沙洲和礁滩组成^[10]。地处热带中部, 受热带海洋气团影响, 属于典型的海洋性季风气候^[11]。鹿回头半岛 (Luhuitou Peninsula) 位于南海北部 ($109^{\circ}28' \text{E}$, $18^{\circ}13' \text{N}$), 海南三亚东南端, 西濒三亚湾, 东靠小东海, 属热带季风气候, 年平均表层海水温度 26.9°C ^[12]。两区域均位于热带海区, 水域温暖、水体交换条件好、海底基质坚硬、食物充足^[13], 有利于黑角珊瑚的附着和生长, 因此均有黑角珊瑚分布。

2 ^{210}Pb 珊瑚定年原理

^{210}Pb 珊瑚定年主要是利用珊瑚骨骼中的过剩 ^{210}Pb ^[14-18], 这是由珊瑚的生物学特性和生长特征决定的。活体珊瑚表面生长着大量的珊瑚虫和共生藻, 具有生物选择性, 会优先选择吸收海水中的 ^{210}Pb , 导致了珊瑚骨骼中 ^{210}Pb 和 ^{226}Ra 的不平衡。随着珊瑚的生长, ^{210}Pb 和少量 ^{226}Ra 会从吸附表面慢慢被包裹沉积在珊瑚骨骼中。骨骼中的 ^{210}Pb 活度就由吸附的 ^{210}Pb 和 ^{226}Ra 衰变产生的 ^{210}Pb 两部分组成, 前者称为过剩 ^{210}Pb , 会随时间

推移发生衰变,而后者由于 ^{226}Ra ($T_{1/2} = 1\ 622\ \text{a}$) 的半衰期远大于 ^{210}Pb ,其值在珊瑚生命周期内基本不随时间发生变化,被称为有支持的 ^{210}Pb 。因此,通过分析不同生长层中过剩 ^{210}Pb 的活度,可以确定珊瑚的生长速率和生长年龄。

依据黑角珊瑚的生长特性,其骨骼中过剩 ^{210}Pb 活度会从边缘向中心衰减。过剩 ^{210}Pb 活度随距离 d 的变化公式为:

$$A(^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}) = A_0(^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}) \exp(-\lambda d/v) \quad (1)$$

式中: $A(^{210}\text{Pb}_{\text{xs}})$ 表示过剩 ^{210}Pb 活度的测量值, $A(^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}) = A_{\text{total}}(^{210}\text{Pb}) - A(^{226}\text{Ra})$; $A_0(^{210}\text{Pb}_{\text{xs}})$ 表示过剩 ^{210}Pb 初始活度; d 表示距离生长表层(骨骼边缘)的距离; v 表示线性生长率, $\mu\text{m/a}$; λ 是 ^{210}Pb 的衰变常数,为 $0.030\ 7\ \text{a}^{-1}$ 。

在计算珊瑚生长率 v 时,用 $\ln A(^{210}\text{Pb}_{\text{xs}})$ 和 d 作图,以最小二乘法拟合最适合的斜率(k)来计算珊瑚的线性生长率:

$$v = -\lambda/k \quad (2)$$

其中,式(2)由式(1)变型得到。上述公式的应用包含三个前提假设:(1)初始活度 $A_0(^{210}\text{Pb}_{\text{xs}})$ 在生长期间保持恒定;(2)生长率恒定;(3)骨骼形成后,骨骼系统相对于母体和子体的运输是封闭

的,即进入骨骼后的过剩 ^{210}Pb 不发生迁移。生长率和年龄测定的准确度和可靠性正是取决于这些基本假设。

3 实验部分

3.1 样品采集与处理

分别于2011年1月和2012年4月,在西沙群岛金银岛海域和三亚沿岸鹿回头海域,采用底部拖网和人工潜水的方式采集到三株活体黑角珊瑚样本,分别命名为JYI-1、JYI-2和LHT(表1)。其中,JYI-1($16^{\circ}26'47''\text{N}$, $111^{\circ}30'25''\text{E}$)和JYI-2($16^{\circ}26'25''\text{N}$, $111^{\circ}30'01''\text{E}$)采自金银岛海域水深10 m处,分别隶属于鞭角珊瑚属(*Cirrhopathes* spp.)和黑角珊瑚属(*Antipathes* spp.); LHT($18^{\circ}12'47''\text{N}$, $109^{\circ}28'26''\text{E}$)采自三亚鹿回头海域9 m水深处,与JYI-1相似,同属于鞭角珊瑚属(*Cirrhopathes* spp.)。采集到的样品均在船上用海水和试管刷清洗掉表面附着的珊瑚虫和共生藻,放入自封袋中标记保存,带回实验室用Milli-Q水超声清洗,室温干燥后进行切片。切片在上海嘉东硅酸盐材料有限公司完成,采用硅酸盐材料专用切割机。

表 1 样品采样站位信息

Table 1 Location information of black corals

No.	分类 (Classify)	采样时间 (Collection time)	采样地点 (Collection site)	水深 (Water deep)
JYI-1	鞭角珊瑚属(<i>Cirrhopathes</i> spp.)	2011-01	$16^{\circ}26'47''\text{N}$, $111^{\circ}30'25''\text{E}$	10 m
JYI-2	黑角珊瑚属(<i>Antipathes</i> spp.)	2011-01	$16^{\circ}26'25''\text{N}$, $111^{\circ}30'01''\text{E}$	10 m
LHT	鞭角珊瑚属(<i>Cirrhopathes</i> spp.)	2012-04	$18^{\circ}12'47''\text{N}$, $109^{\circ}28'26''\text{E}$	9 m

3.2 试剂与仪器

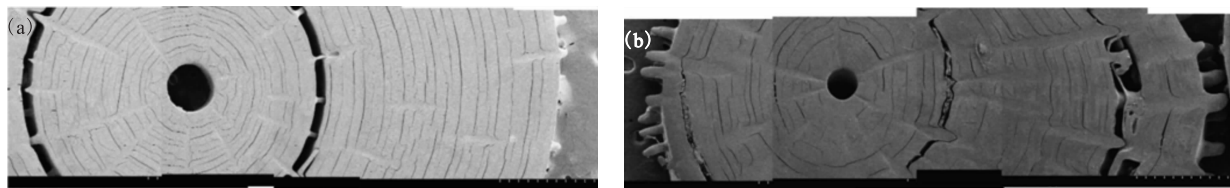
^{209}Po 标准溶液, No. 7209, 比活度为 $0.043\ 9\ \text{Bq/g}$, Eckert & Ziegler AG公司。硝酸, 分析纯, 纯度为 $65\% \sim 68\%$; 盐酸羟胺, 分析纯, 纯度大于 98.5% , 溶解后配成 10% 的溶液; 柠檬酸钠, 分析纯, 纯度大于 99.0% , 溶解后配成 25% 的溶液; 抗坏血酸, 分析纯, 纯度大于 99.7% , 四种试剂均产自国药集团化学试剂有限公司。

S-4800冷场发射扫描电镜(SEM), 日本日立公司; ^{210}Pb 检测采用的是高能量分辨率和低背景值的多通路 α 能谱仪(7200-08), Canberra公司, 该仪器的能量探测范围可覆盖 $1 \sim 8\ \text{MeV}$, 探测效率不小于 16% , 本底计数在 $1 \sim 8\ \text{MeV}$, 每小时

计数不大于20。

3.3 样品中 ^{210}Pb 分析

3.3.1 ^{210}Pb 活度测定 目前,用于 ^{210}Pb 放射性活度测定的技术已日趋成熟,常用的测定方法包括 α 能谱法^[5,19]、 β 计数法^[20]和 γ 能谱法^[3-4,7,21]等。 α 能谱法因其具有灵敏度高、样品需求量少的优势^[22],被用于本工作中黑角珊瑚骨骼 ^{210}Pb 活度的测定。 ^{210}Pb α 能谱法主要是通过测定 ^{210}Pb 的二代子体 ^{210}Po ($T_{1/2} = 138\ \text{d}$)的活度来确定 ^{210}Pb 的活度。测定时,假设二者在珊瑚骨骼中已达到长期平衡。首先将取自基部的样品切片分成若干个同心圆次样(图1),次样分割采用配有 $100\ \mu\text{m}$ 微钻头的微型钻孔机(德国, PROXXON



(a)——西沙群岛 JYI-1 样品 (Sample JYI-1 collected from Xisha Islands),
 (b)——鹿回头半岛 LHT 样品 (Sample LHT collected from Luhuitou Peninsula)

图 1 黑角珊瑚横截面扫描电镜照片(放大 50 倍)

Fig. 1 SEM micrographs of crossing sections in the black coral skeletons (Enlarged 50 times)

公司)沿明显生长环连接处进行,分割的次样品个数主要由珊瑚径向生长半径长度决定;分割后的样品分别放入 100 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加入浓 HNO_3 和 ^{209}Po 示踪剂,加热硝解至溶液澄清,冷却后,用 Milli-Q 水调节溶液体积至 60 mL,再加入 1 mL 10% 盐酸羟胺溶液、1 mL 25% 柠檬酸钠溶液和 0.3 g 左右的抗坏血酸^[23],调节溶液 pH 为 2.0,放入打磨好的镍片作为源片,恒温(约 80 °C)搅拌加热 5 h,取出镍片,用 Milli-Q 水清洗,过夜后在 α 能谱仪上进行测定。测量时间分别为 5、613、194~431、439 s 不等,主要受样品初始活度影响。

3.3.2 方法的最低检测限分析 黑角珊瑚是一种生长缓慢、寿命可达千年的有机体,珊瑚骨骼中 ^{210}Pb 的活度随珊瑚生长不断衰减,通常在中心层会达到较低水平(约为 0)。利用 α 能谱仪检测 ^{210}Pb (通过 ^{210}Po)时, ^{210}Pb 的最低探测活度会受到化学空白的影响,主要包括试剂空白和源片制备过程中的污染。而低活度样品在测定时极易受到化学背景值的影响,如果背景值过高,接近样品活度,甚至超过样品本身的活度,那么将无法得到可用的测定结果。 ^{210}Pb 活度的最低检测限(lower limit of detection, LLD, Bq/g) 计算公式^[24-27]如下:

$$\text{LLD} = \frac{4.66\sqrt{B}}{\eta b m t} \quad (3)$$

其中: B 表示仪器的背景计数; η 表示仪器的探测效率(16%); b 指相关核素 α 发射峰的衰变分支比; m 表示样品质量,g; t 表示测定时长,s。此处样品的质量设定为 0.1 g,计数时间为 72 h, ^{210}Po 的化学回收率为 61.5%,实测的 ^{210}Po 在 5.304~5.407 MeV($\approx 100\%$)能量范围内的方法计数为 7。由公式(3)得, ^{210}Po 的 $\text{LLD}=2.97 \text{ mBq/g}$,均低于样品本身活度,所以样品的 ^{210}Po 活度可测。

4 结果与讨论

4.1 黑角珊瑚 ^{210}Po 自沉积实验条件优化

由于黑角珊瑚样品具有获取不易、样品质量少、活度低及有机质成分含量高等限制因素,为了提高样品中 ^{210}Po 的自沉积效率,对 ^{210}Po 的自沉积条件进行了研究。主要包括体系的 pH 值、沉积时间、镀片材料及自沉积溶液的体积等,实验方法参见 3.3.1 节,实验结果列入表 2。由表 2 可知:pH 值对 ^{210}Po 回收率有显著影响,体系 pH 值在 1~2 时, ^{210}Po 的回收率可达 89% 以上,pH=2.0 达到最高;而当 pH>2.0 时,回收率会迅速下降。因此,在溶液 pH 值保持在 1~2 时进行 ^{210}Po 自沉积实验最为理想。保持自沉积体系 pH=2.0,研究不同沉积时间对 ^{210}Po 回收率的影响。在沉积初期,回收率随时间的增加而增大,2 h 后渐趋于平缓,待到 5 h 时,回收率达到最高。而对于不同源片材料的研究,分别测定 3 组平行实验,取平均值。结果发现,Ag 片的回收率最高,达到 89.6%,Ni 片次之 87.1%,不锈钢片(Fe)最低。本工作选用 Ni 片作为源片进行自沉积。而不同体积自沉积溶液实验结果表明,在 50~100 mL 时回收率波动并不明显,即溶液体积的差异性对 ^{210}Po 回收率的影响不大。考虑到体积过小会影响体系中无机盐的溶解度及硝解烧杯体积的限制,将自沉积溶液的体积控制在 80 mL 左右。

综上所述,保持体系 pH=2.0,用 Ni 片作为源片材料,在 80 mL 左右的沉积溶液中,加热搅拌自沉积 5 h,可获得较理想的 ^{210}Po 回收率。该优化结果已在海水样品中得到了印证^[19],并将其应用到黑角珊瑚定年的研究中,也获得了较好的结果。

表 2 ^{210}Po 自沉积实验条件优化结果
Table 2 Optimization results of ^{210}Po deposition experiment conditions

优化条件(Optimization conditions)				
pH	加热时间 (Heating times)/h	源片材料 (Source slice materials)	自沉积溶液体积(Volume of deposition solution)/mL	回收率 (Recovery rate)/%
0	4	镍片(Nickel disks)	60	71.6
0.5				50.3
1.0				89.7
1.5				92.5
2.0				93.3
2.5				79.7
4.0				50.3
2.0	0.5	镍片(Nickel disks)	60	60.3
	1			75.7
	1.5			88.4
	2			86.3
	3			84.4
	4			85.2
	5			90.8
	6			88.1
2.0	4	银片(Silver disks)	60	89.6 ¹⁾
		镍片(Nickel disks)		87.1 ¹⁾
		不锈钢片(Iron disks)		42.3 ¹⁾
2.0	4	镍片(Nickel disks)	50	82.9
			60	81.4
			80	84.7
			100	86.5

注(Notes): 1) $n=3$

4.2 ^{210}Pb 比活度分布特征

放射性同位素 α 能谱定年技术主要用于 3 个黑角珊瑚样本 ^{210}Pb 活度的测定,所有样品的测定结果均经过了全流程空白校正(表 3)。

JYI-1 和 JYI-2 两株黑角珊瑚骨骼质地致密,形状规则,生长半径较大(图 1(a)),便于测定分层。为保证足够的活度梯度,从边缘到中心,两个样品均分成了 5 个同心圆圈层,质量分别介于 0.128~0.276 g 和 0.315~0.861 g (表 3)之间。LHT 样品横截面呈典型的椭圆型,有明显的长轴、短轴之分(图 1(b))。为获得完整的圈层特征,受短轴长度限制,分层后获得了 4 个同心圆圈层,样品质量介于 0.179~0.395 g。3 个样品测量所得的 ^{210}Pb 比活度表现出了较大的差异(表 3)。其中,JYI-1 的活度

(mBq/g)范围约为 10.28~73.41,表层 ^{210}Pb 比活度(mBq/g)最高;LHT 次之,活度(mBq/g)范围约为 5.35~12.67,内层 ^{210}Pb 基本不再衰变,说明已接近母体 ^{226}Ra 活度水平;JYI-2 的表层活度(mBq/g)最低,仅为 4.72 ± 0.31 ,其余各层活度介于 1.50~2.61 之间,与 LHT 相似,中心两圈层 ^{210}Pb 比活度十分接近且趋近于 0。而所有样品 ^{226}Ra 的活度均在方法检测限以下,无法直接提供本底 ^{210}Pb 的活度。但是,由于黑角珊瑚生命周期一般较长(>120 a),初始骨骼形成时进入其中的 ^{210}Pb 已基本衰变回母体支持水平。因此,本工作主要通过间接的方式,即以各珊瑚最内层样品的 ^{210}Pb 活度作为本底活度扣除,从而得到过剩 ^{210}Pb ,来确定黑角珊瑚的生长率和生长年代。

表 3 南海黑角珊瑚放射性定年结果
Table 3 Results of the radiometric dating in black corals from the South China Sea

No.	距边缘的距离 (Distance from the edge)/mm	质量 (Quantity)/g	^{210}Pb 比活度 (Specific activity of ^{210}Pb)/ (mBq · g $^{-1}$)	生长率 (Growth rate)/ ($\mu\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$)	年龄 (Year)/a
JYI-1-a	0.29	0.229	73.41 ± 6.17	20.6	14 ± 1
JYI-1-b	0.75	0.128	67.64 ± 6.49		36 ± 1
JYI-1-c	1.34	0.276	33.42 ± 2.92		65 ± 1
JYI-1-d	2.18	0.191	17.08 ± 1.65		106 ± 2
JYI-1-e	3.22	0.145	10.28 ± 1.10		156 ± 2
	(3.82)				185 ± 3
JYI-2-a	0.41	0.861	4.72 ± 0.31	26.5	15 ± 1
JYI-2-b	1.30	0.751	2.61 ± 0.23		49 ± 4
JYI-2-c	2.33	0.533	1.75 ± 0.30		88 ± 7
JYI-2-d	3.48	0.452	1.60 ± 0.10		131 ± 11
JYI-2-e	5.57	0.315	1.50 ± 0.10		209 ± 17
	(7.07)				267 ± 22
LHT-a	0.68	0.299	12.67 ± 0.71	17.8	38 ± 6
LHT-b	2.22	0.395	6.32 ± 0.35		125 ± 18
LHT-c	3.65	0.179	5.39 ± 0.40		205 ± 30
LHT-d	3.93	0.201	5.35 ± 0.42		221 ± 32
	(4.22)				237 ± 34

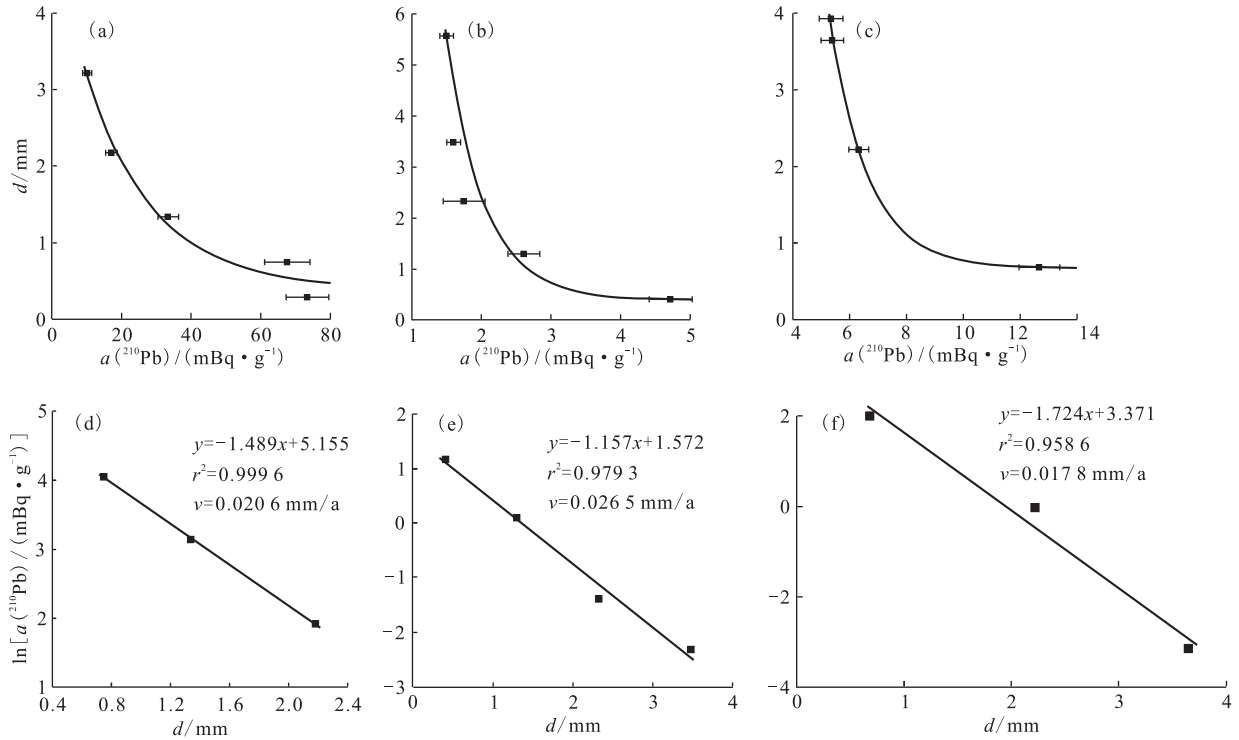
注:(Note): 括号中数值为样品半径(The data in partntheses are the radius)

此外,黑角珊瑚 ^{210}Pb 比活度曲线(图 2)显示,3 个样本的 ^{210}Pb 比活度均呈现随径向指数衰减的趋势,且衰减点与理想 ^{210}Pb 比活度衰减曲线之间表现出了很好的一致性。这说明在黑角珊瑚的生长周期内, ^{210}Pb 的沉积速率基本呈恒定状态,未受外源影响而发生变化,即黑角珊瑚骨骼系统是封闭的,进入骨骼后的 ^{210}Pb 不发生迁移的假设是可靠的。

4.3 黑角珊瑚的生长率和年龄特征

利用黑角珊瑚生长率基本恒定的生长特性,分别将 3 个样品 $^{210}\text{Pb}_{\text{ss}}$ 比活度数据取对数后,对径向距离作图,用最小二乘法进行线性拟合,得到图 2。从拟合结果可以看出,所有样品 $\ln((^{210}\text{Pb}_{\text{ss}}))$ 散点都具有很好的线性规律。根据公式(2),利用拟合得到的最适斜率,可以计算出黑角珊瑚的线性生长率(表 3)。计算结果表明,这些黑角珊瑚都是生长缓慢、生命周期长的有机体。其中,JYI-2

是 3 株珊瑚中生长最快、年龄最大的个体,年生长率为 $26.5 \mu\text{m}/\text{a}$,生长年限为 $(267 \pm 22) \text{a}$ 。生长率和年龄信息是通过其中 4 个圈层 $^{210}\text{Pb}_{\text{ss}}$ 比活度数据线性回归分析获得的,移除的数据来自中心圈层(JYI-2-e),该层的 ^{210}Pb 比活度作为本底 ^{210}Pb 被扣除。JYI-1 的径向生长率为 $20.6 \mu\text{m}/\text{a}$,年龄为 $(185 \pm 3) \text{a}$,是 3 株珊瑚中生长周期最短的个体。生长率和年龄信息是基于中间三个圈层活度数据的线性回归分析得到的。有两个数据因为不同原因没有列入数据分析之中。其中,表层样品 JYI-1-a ^{210}Pb 比活度出现异常波动(图 2(a)),可能是受到了海水中 ^{210}Pb 附着颗粒的影响,为保证计算结果准确,在拟合时没有考虑该数据的贡献;同时,内层样品 JYI-1-e ^{210}Pb 比活度作为本底 ^{210}Pb 被扣除。LHT 的生长最为缓慢,拟合得到其生长率为 $17.8 \mu\text{m}/\text{a}$,生长年限为 $(237 \pm 34) \text{a}$,内层样品(LTH-d) ^{210}Pb 活度作为本底活度被扣除。



(a, d)——西沙群岛 JYI-1 样品 (Sample JYI-1 collected from Xisha Islands),
 (b, e)——西沙群岛 JYI-2 样品 (Sample JYI-2 collected from Xisha Islands),
 (c, f)——鹿回头半岛 LHT 样品 (Sample LHT collected from Luhuitou Peninsula)

图 2 黑角珊瑚 ^{210}Pb 比活度径向分布曲线(a—c)及其生长率拟合图(d—f)

Fig. 2 Radial distribution curves(a-c) of specific activity of ^{210}Pb in the all of black corals and fitting figures of their growth rates(d-f)

综上所述,测定的 3 株南海浅水黑角珊瑚的生长率分别为 17.8、20.6、26.5 $\mu\text{m/a}$,处于其他黑角珊瑚研究报告的数据范围内(8~66 $\mu\text{m/a}$)^[14-15,28],且有较低纬度样品(JYI-2 和 JYI-1)均大于较高纬度样品(LHT)的规律。这可能与两个采样区域海表温度的差异相关,温暖的海温更有利于黑角珊瑚的生长。另外,值得注意的是, JYI-1 与 JYI-2 虽处于同一海区,生长环境相似,但同样表现出了生长快慢的差异,这可能与各自的种属特性相关, *Cirripathes* spp. 种的生长率可能较 *Antipathes* spp. 低。但是目前关于黑角珊瑚的研究还比较局限,主要集中于大西洋沿岸的少数种属,鲜有对中国南海黑角珊瑚研究的报道。国际上对黑角珊瑚不同种属生长率的描述也没有准确定论,因此,我们的推论还需要进一步研究证实。

4.4 生长环计数及其与 ^{210}Pb 定年结果的比较分析

为了进一步验证 ^{210}Pb 定年结果的可信度,用取自珊瑚基部 500 μm 厚切片横截面的扫描电镜

照片,对样品的径向生长环进行了计数。生长环计数利用 Image J 软件,对样品横截面 SEM 图像的径向灰度进行分析^[28],计数灰度波动曲线的波峰数(图 3(b)),即珊瑚生长环,获得样品的生长环数。计数结果显示,基于 JYI-1 扫描电镜图像计算的珊瑚平均年龄为 182 a,平均生长率为 21.0 $\mu\text{m/a}$;基于 LHT 扫描电镜图像计数得珊瑚平均年龄为 231 a,平均生长率为 18.3 $\mu\text{m/a}$ 。为了更直观比较两种方法的定年结果,引入年龄差(Δ)和差异率(Y)两个指标。其中:

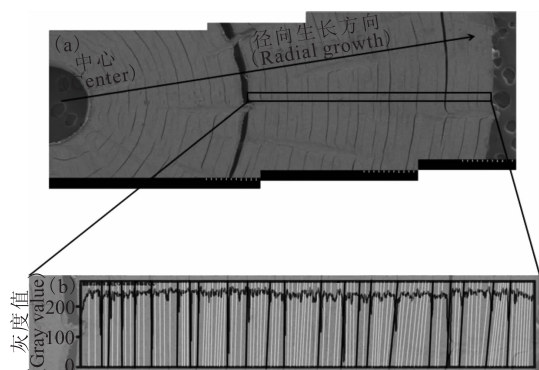
$$\Delta = N_1 - N_2 \quad (4)$$

$$Y = \Delta / N_1 \quad (5)$$

式中: N_1 , ^{210}Pb 定年的年龄, a; N_2 , 扫描电镜定年的年龄, a。

计算结果表明:两个样品(JYI-1 和 LHT)的年龄差都大于 0,分别为 3 和 6,两组结果之间存在一定的差异,且 ^{210}Pb 定年结果均大于生长环计数;但是这种差异对百年尺度黑角珊瑚年龄的影响很小,其差异率仅为 1.6% 和 2.5%,小于 3%,

十分微弱,几乎可以忽略。由此可见,生长环计数与 ^{210}Pb 测年结果具有很好的一致性,从而说明了本研究中黑角珊瑚 ^{210}Pb 定年结果可信。



(a)——西沙群岛 JYI-1 样品横截面扫描电镜照片

(SEM micrograph of crossing section of sample JYI-1 collected Xisha Islands),

(b)——外圈 2.4 mm 骨骼生长层扫描电镜照片放大图

(Enlarged SEM image of the outer 2.4 mm of skeletal growth layer)

其中灰度值较高的部分用白线表示,

代表珊瑚的生长线;灰度值降低的部分用黑线表示,

指的是骨骼中的有机胶联层

(The optically light bands are growth bands,

represented by increased gray scale values,

and the optically dark bands are organic cement layers,

represented by depressed gray scale values)

图3 生长环计数扫描电镜照片(放大60倍)

及其灰度分析效果图

Fig. 3 SEM micrograph (enlarged 60 times) of growth ring counts and gray analysis figure

5 结论

黑角珊瑚是海洋生态系统中的重要组成部分,它生长缓慢、生命周期长,对环境变化敏感,是研究百年尺度全球环境演变和记录的优良载体之一。其年龄的准确测定是开展相关研究工作的基础。通过 ^{210}Po α 能谱分析技术,建立的南海非造礁黑角珊瑚中 ^{210}Pb 的定年方法,方法的最低检测限可达 2.97 mBq/g。样品中 ^{210}Pb 活度均表现出随径向指数衰减的趋势,且在中心圈层基本达到平衡状态。 ^{210}Pb 定年结果表明,这些黑角珊瑚持续生长了 185~267 a,生长率分布在 17.8~26.5 $\mu\text{m}/\text{a}$,且低纬度样品生长率大于高纬度样品,黑角珊瑚属(*Antipathes* spp.)大于鞭角珊瑚属(*Cirripathes* spp.)。 ^{210}Pb 定年结果与生长环计数年龄的差异率小于 3%,说明

了黑角珊瑚 ^{210}Pb 定年方法的可靠性。

参考文献:

- [1] Goldberg E D. Geochronology with ^{210}Pb [A]. Radioactive dating[C]. Vienna: International Atomic Energy Agency, 1963: 121-131.
- [2] Koide M, Soutar A, Goldberg E D. Marine geochronology with ^{210}Pb [J]. Earth Planet Sci Lett, 1972, 14(3): 442-446.
- [3] 孙立广,赵俊琳. 南极阿德雷岛湖泊沉积 ^{210}Pb 、 ^{137}Cs 定年及其环境意义[J]. 湖泊科学, 2001, 13(1): 93-96.
- [4] 姚书春,薛滨,李世杰,等. 长江中下游湖泊沉积速率的测定及环境意义:以洪湖,巢湖,太湖为例[J]. 长江流域资源与环境, 2006, 15(5): 569-573.
- [5] 王华,李强,覃嘉铭,等. ^{210}Pb 测年方法在岩溶碳酸盐沉积物中的应用研究[J]. 地球学报, 2008, 29(6): 719-724.
- [6] 杨勋林,张平中,袁道先,等. 黄龙洞年轻石笋的 ^{210}Pb 测年研究[J]. 地质论评, 2010, 56(4): 543-548.
- [7] 王自磐,刘广山,卢冰,等. 南极长城站附近企鹅栖息地粪土沉积地层放射性核素 ^{210}Pb 定年[J]. 海洋学报, 2006, 28(5): 76-82.
- [8] Nowak D, Florek M, Nowak J, et al. Morphology and the chemical make-up of the inorganic components of black corals[J]. Mater Sci Eng C, 2009, 29: 1029-1038.
- [9] 王兆荣,张兆峰. 热电离质谱铀系法测定珊瑚及对古环境研究[J]. 核技术, 2002, 25(2): 132-136.
- [10] 陈俊仁. 我国南部西沙群岛地区第四纪地质初步探讨[J]. 地质科学, 1978, 1: 45-56.
- [11] 王瑞,唐文浩,宋玉梅,等. 西沙群岛土壤环境质量状况及特征分析[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(10): 5837-5840.
- [12] 黄德银,施祺,余克服,等. 海南岛鹿回头珊瑚礁研究进展[J]. 海洋通报, 2004, 23(2): 56-64.
- [13] 黄晖,董志军,练健生. 论西沙群岛珊瑚礁生态系统自然保护区的建立[J]. 热带地理, 2008, 28(6): 540-544.
- [14] Williams B, Risk M J, Ross S W, et al. Deep-water antipatharians: proxies of environmental change[J]. Geology, 2006, 34(9): 773-776.
- [15] Love M S, Yoklavich M M, Black B A, et al. Age of black coral (*antipathes dendrochristos*) colonies, with notes on associated invertebrate species[J]. B Mar Sci, 2007, 80(2): 391-399.
- [16] Adkins J F, Henderson G M, Wang S L, et al. Growth rates of the deep-sea scleractinia *Desmo-*

- phyllum cristagalli and Enallopsammia rostrata[J]. Earth Planet Sci Lett, 2004, 227(3): 481-490.
- [17] Andrews A H, Cordes E E, Mahoney M M, et al. Age, growth and radiometric age validation of a deep-sea, habitat-forming gorgonian (*Primnoa resedaeformis*) from the Gulf of Alaska[J]. Hydrobiologia, 2002, 471(1-3): 101-110.
- [18] Andrews A H, Stone R P, Lundstrom C C, et al. Growth rate and age determination of bamboo corals from the northeastern Pacific Ocean using refined ^{210}Pb dating[J]. Mar Ecol Prog Ser, 2009, 397: 173-185.
- [19] 毕倩倩. 长江口及邻近海域 $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 和 $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ 不平衡特征及其示踪颗粒有机碳输出[D]. 上海: 华东师范大学, 2013.
- [20] 贾国纲. 煤, 煤灰, 煤渣及土壤中 ^{210}Pb 的测定[J]. 核化学与放射化学, 1994, 16(2): 88-95.
- [21] Hussain N, Kim G, Church T M, et al. A simplified technique for gamma-spectrometric analysis of ^{210}Pb in sediment samples[J]. Appl Radiat Isotopes, 1996, 47(4): 473-477.
- [22] 单健, 张陆雨, 曹钟港, 等. 基于 ^{210}Bi 的 β 计数测量 ^{210}Pb 的活度[J]. 核化学与放射化学, 2014, 36(6): 363-368.
- [23] Vesterbacka P, Ikäheimonen T K. Optimization of ^{210}Pb determination via spontaneous deposition of ^{210}Po on a silver disk[J]. Anal Chim Acta, 2005, 545(2): 252-261.
- [24] 季韬. 镭同位素示踪东海沿岸及海南东部潟湖的海底地下水排泄[D]. 上海: 华东师范大学, 2013.
- [25] Wang J, Jiang Y, Huang D, et al. Promotion of the lower limit of detection of gamma emitting nuclides in radioaerosol samples after Fukushima accident[J]. J Radio Nucl Chem, 2012, 292(3): 1297-1301.
- [26] Biggin C D, Cook G T, MacKenzie A B, et al. Time-efficient method for the determination of ^{210}Pb , ^{210}Bi , and ^{210}Po activities in seawater using liquid scintillation spectrometry[J]. Anal Chem, 2002, 74(3): 671-677.
- [27] Hong Y L, Kim G. Measurement of cosmogenic ^{35}S activity in rainwater and lake water[J]. Anal Chem, 2005, 77(10): 3390-3393.
- [28] Prouty N G, Roark E B, Buster N A, et al. Growth rate and age distribution of deep-sea black corals in the Gulf of Mexico[J]. Mar Ecol Prog Ser, 2011, 423: 101-115.