

高性能微区 X 射线荧光光谱仪在寒武纪特异保存软躯体化石研究中的探索:以腕足动物化石为例*

梁悦 张志飞**

(陕西省早期生命与环境重点实验室和大陆动力学国家重点实验室与西北大学地质学系, 西安 710069, elizf@nwu.edu.cn)

提要 随着国家对基础研究的日趋重视, 我国的古生物学, 包括早期生命和寒武纪大爆发研究取得了长足的进步, 研究手段和仪器设备日益改善和提高, 例如扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线显微断层成像技术(Micro-CT)的使用已经十分广泛。本研究以我国滇东地区寒武纪澄江化石库和乌龙菁组关山生物群特异保存的腕足动物化石为例, 运用高性能微区 X 射线荧光光谱仪对化石标本和围岩的成分进行了定性和半定量分析。由于 X 射线有一定的穿透能力, 且生物体与围岩的组成元素不同, 因此对标本的定性分析可快速清晰地显示出某些生物体在光学显微镜下未显示出的生物解剖结构; 对化石中化学元素(Na-U)和化合物的半定量分析数据可大致揭示澄江生物群与关山生物群沉积矿物元素的区别, 并且筛选出更适合用于高精度元素分析的标本。微区 X 射线荧光光谱仪在测试和扫描前对样品普遍不用进行前期处理, 可用于样品表面扫描和微区分析, 操作快捷、有效, 加之其较大的样品台空间, 是一种先进的高灵敏度、非破坏性的元素分析手段, 能为对比研究诸如澄江生物群与关山生物群等不同时代生物群的特异埋藏条件和沉积环境提供新的信息。

关键词 微区 X 射线荧光光谱仪(μ -XRF) 腕足动物 澄江生物群 关山生物群 元素定性分析 矿物半定量分析

1 前言

近年来, 随着科学技术的发展, 研究化石的手段日益繁多。从早期的光学显微镜观察, 到现今各种高科技手段的应用, 例如扫描电子显微术(SEM)、X 射线显微断层成像技术(Micro-CT)、体视荧光显微镜(FSM)(Liu *et al.*, 2014)、激光扫描共聚焦显微镜(LSCM)(赵景耀、程海, 2017)等, 都使得对化石的研究比以往任何时期更充分更深入。

扫描电子显微镜(SEM)提供了化石表面的形态结构图像, 现如今在古生物领域的应用已经十分广泛。它以聚焦的电子束扫描化石表面而产生图像。电子与样品中的原子相互作用, 产生包含样品表面形貌和组成元素的各种次级信号。最常见的 SEM 模式是二次电子成像和背散射电子成像。对

于二次电子成像, 由于二次电子从非常接近标本表面的地方发射出来, 因此它可以产生非常高分辨率($<1\text{ nm}$)的表面图像。背散射电子是通过弹性散射从样品中反射出来的电子束, 它们从标本中较深的位置出现, 因此背散射电子图像的分辨率小于二次电子的图像。背散射电子图像主要反映了化学成分的差异。扫描电镜能谱分析技术(SEM-EDS)是利用 X 光子有不同的能量, 由 Si 探测器接收后给出电脉冲讯号, 经放大器放大后送入多道脉冲分析器, 然后在显像管上把脉冲数-脉冲高度曲线显示出来, 可以对微区内 Be—U 的所有元素进行定性、定量分析。

X 射线显微断层成像技术(Micro-CT)是古生物学中显示生物体三维结构最常用的技术方法。每次扫描时将化石标本固定在可旋转的载物台上旋转 360° , X 射线源发射 X 射线穿透化石标本, 最终在检

收稿日期: 2018-03-25

* 国家自然科学基金项目(批准号: 41425008, 41720104002), 国家自然科学基金委创新研究群体项目(批准号: 41621003)以及高等学校学科创新引智计划(111 项目, 编号: D17013)联合资助。

** 通讯作者。

测器上成像。通过计算机软件,将探测器上所获的数据进行重构,形成在电脑上可分析的三维图像(Mark *et al.*, 2014)。Liu 等(2015)将该技术运用于镜眼海怪虫(*Xandarella spectaculum*)的研究中,它显示了保存在化石表面的一些生物结构,其中包括触角的关节以及内肢的第三个附肢尾部约为100 μm 类似刚毛状的结构。最重要的是,由于Micro-CT中的X射线可穿透2 cm厚的澄江化石,因此它反映了化石表面以下被掩盖的生物结构,这其中包括头甲的侧缘、几个连续的躯干节段的肋刺等,旋转90°后,可测得头甲、肋刺埋藏在化石中的最大深度。相比于黄色的围岩,红棕色的化石表面为富铁的硅铝酸盐,此外,澄江化石的重要保存模式是非矿化组织的黄铁矿化。因此,富铁的硅铝酸盐和黄铁矿导致了围岩和化石对X射线的吸收程度不同,这也使得化石和围岩产生很高的对比度,通过调节相关参数,可以观察生物的细节构造和部位。这种技术不仅可以帮助研究人员对外部观察不到的结构进行可视化分析,而且还可以创建化石的虚拟三维模型(Garwood and Dunlop, 2014; Dierick *et al.*, 2007)。

X射线荧光技术在众多领域均有广泛的应用。例如在地质学中,可以对各种岩石和化石样品等进行多元素分布的成像与相序分析(Flude *et al.*, 2017)。随着该技术在可操作性方面的提高,它在古生物研究领域的应用也开始越来越受到重视,例如用于双壳类(Winter and Claeys, 2017)、箭石类(Iqbal, 2013)、人类骨骼化石(Piga *et al.*, 2009)等研究中。Winter和Claeys(2017)用 $\mu\text{-XRF}$ 光谱仪获得了白垩纪厚壳蛤贝类方解石壳体上的微量元素的分布。结果表明用此快速、非破坏性的分析装置使元素丰度在 $\mu\text{g/g}$ 水平上是可以重现的,因此适用于分析双壳类方解石壳体中的常见元素(Sr、Mn和Fe)的丰度。沿着晚白垩世Campanian期*Vaccinites vesiculosus*壳体的长度进行线扫描可以揭示Mn/Ca、Fe/Ca和Sr/Ca的不同,其中Fe/Ca和Mn/Ca显示出与Sr/Ca相反的趋势,Sr/Ca在高生产率季节是最低的,这可以反映出该值与温度或者生长速率之间的关系。

此次用于实验的设备是M4 TORANDO高性能微区X射线荧光光谱仪,由德国布鲁克(Bruker)公司研发,其结构示意图如插图1所示。该技术结合了自动显微镜引导的高精度活动样品台系统和高精度X射线源的光谱分辨率,可实现快速、无损的

高分辨率元素分析(20 μm)。为获得高分辨率测量所需的小光斑尺寸,来自铑或钨光源的X射线使用多毛细管透镜聚焦,这使得X射线束以最小的能量损失为重点,使仪器能够在不使用同步辐射源的情况下,获得样品表面的高分辨率X射线荧光光谱。在实验中,将样品放入样品室内抽真空,X射线管产生入射X射线,使其在照射区域内获得非常高的激发强度以激发样品,受激发的样品中每一种元素会放射出二次X射线,并且不同的元素所放射出的X射线具有特定的能量特性。探测系统测量这些放射出来的二次X射线的能量及数量,然后仪器软件将探测系统收集到的信息转化成样品中各种元素的种类及含量。

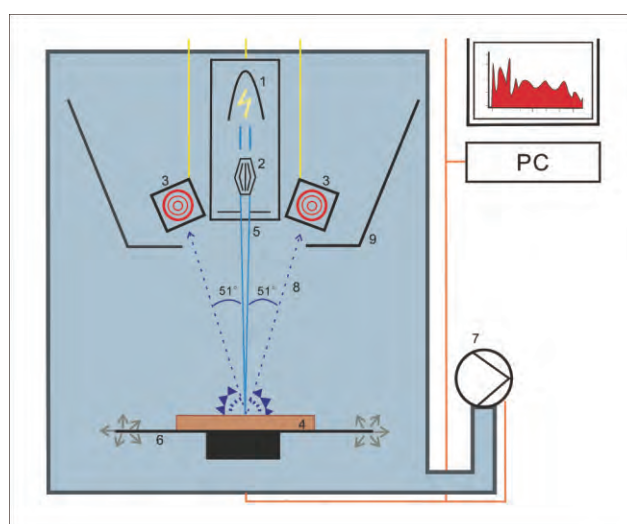


插图1 Bruker M4 TORANDO 高性能微区X射线荧光光谱仪示意图(图片引用自 Winter and Claeys, 2017)

Schematic overview of the Bruker M4

Tornado $\mu\text{-XRF}$ set-up(from Winter and Claeys, 2017)

1. 铑光源, 2. 多毛细管光学元件, 3. 硅漂移探测器, 4. 样品, 5. 聚焦入射X射线束, 6. XYZ计算机引导样品, 7. 真空泵, 8. 输出荧光照射探测器, 9. 真空仓。

1. The Rh X-Ray source, 2. the poly-capillary optics, 3. the Silicon Drift Detectors, 4. the sample, 5. the focused incident X-Ray beam, 6. the XYZ computer guided sample stage, 7. the vacuum pump, 8. the outgoing fluorescence hitting detector, 9. the vacuum chamber.

X射线荧光的原理是:利用外界辐射激发待分析样品中的原子,使原子发出X射线,即荧光,通过测定这些X射线的能量和强度,可以确定样品中元素的种类和含量,这也就是X射线荧光分析。每一种化学元素的原子都有其特定的能级结构,其核外电子都在各自固定的轨道上运行,内层电子在足够能量的X射线照射下脱离原子核的束缚成为自由电子。这时,邻近壳层电子补充空位,也就是所谓的

跃迁,同时以发出 X 射线的形式放出能量。由于每一种元素的原子能级结构都是特定的,它被激发后跃迁时放出的 X 射线的能量也是特定的,称之为特征 X 射线。通过测定特征 X 射线的能量,便可以确定相应元素的存在,特征 X 射线的强弱(或者说 X 射线光子的多少)则代表该元素的含量(插图 2)。

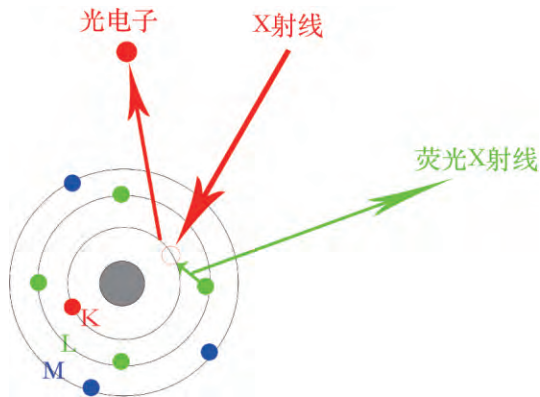


插图 2 X 射线荧光的原理图
The principle of X-ray Fluorescence

本文旨在探索高性能微区 X 射线荧光光谱仪(μ -XRF)在寒武纪特异保存软躯体化石研究的基础上,将其与扫描电镜能谱分析技术(SEM-EDS)和 X 射线显微断层成像技术(Micro-CT)进行对比,比较三者形态分析和成分分析方面的优势与不足,为进一步的显微分析研究提供比较基础。

2 材料与方法

材料 中国西南地区寒武纪早期(第 4 期)澄江生物群化石保存精美,可以与布尔吉斯页岩群相媲美(Conway Morris, 1998),为“寒武纪大爆发”的研究提供了一个绝佳的科学窗口(Chen *et al.*, 1996; Luo *et al.*, 1999; Hou and Bergström, 2003)。澄江生物群产出的时间在我国滇东地区属于筇竹寺期,相当于国际寒武纪第二世第三期,产出层位为玉案山组帽天山页岩段(Zhu *et al.*, 2001),主要分布在云南东部地区,最大年龄大致相当于 517 Ma(Hou and Bergström, 2003)。澄江生物群化石主要赋存于风化后的灰绿色薄层泥岩中,夹有黄色中层至薄层不等的粉砂岩,动物的软躯体结构保存精美,并且多数情况下表面具一定的氧化铁或黄铁矿结晶,故动物化石往往呈现出橘红色或者褐色(Zhu *et al.*, 2005; Zhao *et al.*, 2010)。关山生物群出于寒武系下部乌龙箐组,该组地层广泛分布于云南东部昆明-武定及乌龙-宜良地区(罗惠麟等, 1994),产出层

位大致相当于第二统第四阶(Hu *et al.*, 2010)。关山生物群保存了大量精美的动物软躯体后生动物化石,代表了浅海海洋生物多样性和生态系统的完整面貌,其时间介于澄江生物群和凯里生物群之间,在寒武纪大爆发和寒武纪早期生命研究中起到了重要的作用(李勇等, 2006; Hu *et al.*, 2005)。二者均是保存了大量软躯体特异化石的布尔吉斯型页岩生物群,对研究寒武纪生命大爆发和后动物起源及早期演化,以及寒武纪早期生态系统的演替均具有特殊的意义。

本文以澄江生物群尖山剖面的马龙舌孔贝(*Lingulellotreta malongensis*)、东方日射水母贝(*Heliomedusa orientata*)和关山生物群高楼房剖面的滇东贝(*Diandongia pista*)标本(仅将围岩部分做了测试以得到围岩半定量元素数据)为例,探索微区 X 射线荧光光谱仪在寒武纪化石中的应用。初步分析测试的标本包括澄江生物群海口尖山剖面采集的马龙舌孔贝标本(JS 0114A)和日射水母贝标本(JS 0112, BH 0593),以及在昆明广卫高楼房剖面乌龙箐组关山生物群采集的滇东贝标本(GLF 589)。所有的标本现存于西北大学早期生命研究所。

方法 本次实验所用标本的光学照片都由 ZEISS 超景深显微镜拍得。为了得到标本的元素分布及其形态结构,以及澄江生物群尖山剖面与关山生物群高楼房剖面围岩的化学成分的半定量分析对比,使用 M4 TORNADO 微区 X 射线荧光光谱仪对标本进行扫描。该技术是对不均匀样品、不规则样品、甚至小件样品和包裹物进行高灵敏度、非破坏性的元素分析。微区 X 荧光仪器的激发装置由高强度的 X 射线光管与多导毛细管聚焦镜构成,其电压为 50 kV,光斑小于 20 μm ,可根据不同的需求使用不同的滤光片。探测器为 XFlash 硅漂移探测器,有效面积为 30 mm^2 ,能量分辨率小于 145 eV,在扫描时最多可以同时使用 3 个探测器。样品台尺寸较大,为 330 $\text{mm} \times 170 \text{ mm}$,可扫描较大的化石,或者同时放入几块化石开始不间断地扫描。该设备配置 Xmethod 软件自定义分析块体和薄片样品,可进行有标样和无标样的定量分析手段。其亮点在于“微区”,即采用多导毛细管聚焦镜将激发光聚焦到非常小的区域进行快速分析,空间分辨率极高。将收集到的数据用 Hypermap 软件进行一系列分析,例如点扫描、线扫描、面扫描(主要用于古生物)、相分析和定量分析等。

3 测试结果

本文将测试结果分成了两部分:化石个体形态在微区X射线荧光光谱仪上的表现,以及澄江尖山剖面与关山高楼房剖面的化学元素与化合物半定量分析对比。

3.1 化石形态

(1) 东方日射水母贝 BH 0593

由该标本的光学照片信息可知,壳体长约13.11 mm,宽约15.24 mm,为近圆形。腕臂自由地向后弯曲,将内脏腔包围起来。弓形排列的触手从腕臂辐射状向外伸出,它们在化石层面上保存为红色或棕色线状印痕,部分触手显示为中空的结构(插图3A,3B)。化石观察发现壳体前侧触手最长,向前平直延伸;两侧触手向外略有弯曲、排列成弓形,长度向后略有缩减(Zhang *et al.*, 2009)。腕臂上最多可见17个大触手,最长的约为3 mm,它们的间距恒定,在1 mm间隔内可见3—4个触手(插图3A,3B)。大触手的直径范围从100—125 μm

不等,向远端逐渐变细,它们弯曲成弓形向中央聚拢,弓形的外侧叠覆密集的触手纤毛。腕臂腹面可见有另一排小触手(插图3B),呈现栅栏状排列,呈丝状。个体十分纤细,长度较小,约为0.5 mm,排列相对于较大触手更为紧密,1 mm的距离约见12个辐射状的小触手(插图3B)。

微区X射线荧光光谱仪的扫描结果显示:水母贝大触手、刚毛、腕臂、内脏腔在Fe元素的分布图中都可以清晰地显示其形态和轮廓(插图3C—F),也能更好地证实触手的中空管状延伸以及其与腕臂的连接方式。而在光学照片中显示很好的小触手、触手纤毛却没有被很好地显示出来(插图3C—F)。由于该设备有一定的穿透功能,右侧的大触手相比于光学照片也被显示得更为清晰,左右两侧的大触手以内脏腔的中线为对称中心呈向外辐射状均匀排列。除此之外,在Fe元素分布图与浓度图中可以清晰地区分出纤毛环与刚毛(插图3C—F),刚毛与纤毛环触手相互间隔,分布在不同的微层面上,进而很好地证实了水母贝纤毛环与现生腕足动物相似,纤毛环为仅限于壳体内部的取食和呼吸器官,不能伸出到壳体之外。

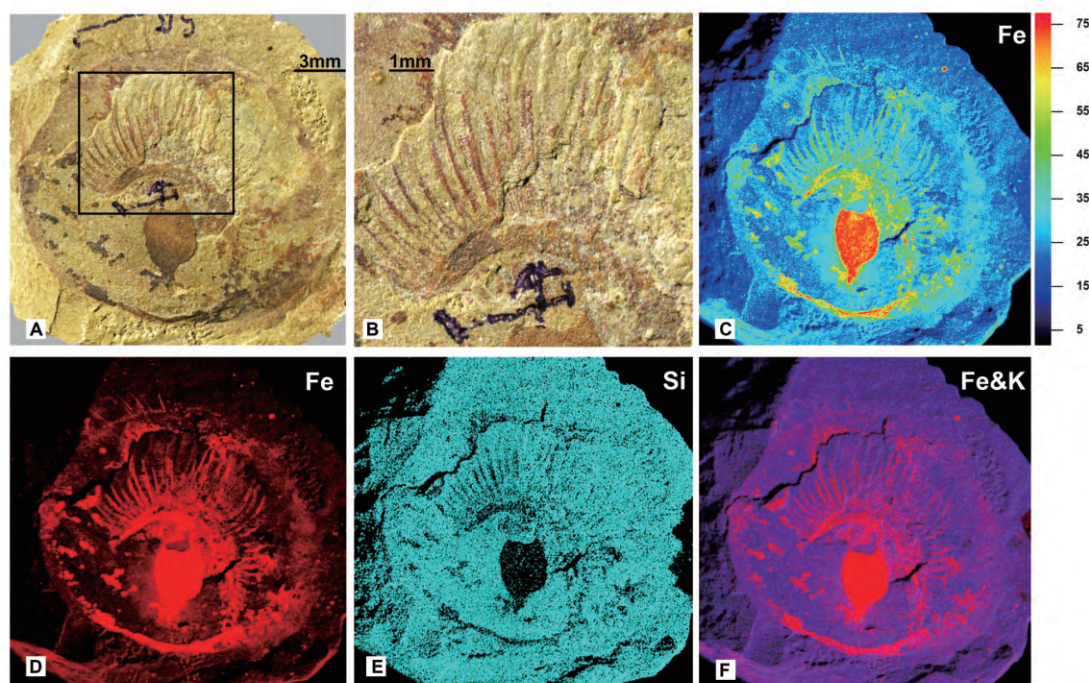


插图3 东方日射水母贝

Heliomedusa orientalis

A. 东方日射水母贝光学照片(标本编号: BH 0593)(标本引用自 Zhang *et al.*, 2009); B. A 的框内放大图; C. Fe 元素浓度图; D. Fe 元素分布图; E. Si 元素分布图; F. Fe 和 K 元素叠加分布图。Fe=铁, Si=硅, K=钾。

A. Dorsal view of *Heliomedusa orientalis* (Specimen No.: BH 0593) (Specimen is quoted from Zhang *et al.*, 2009); B. Details of A. C-F. Elemental maps using micro X-ray Fluorescence. Fe=iron, Si=silicon, K=potassium; Fe&K=iron and potassium combined shown in red and blue, respectively. "Hot" colors in C indicate increased iron concentration.

(2) 东方日射水母贝 JS 0112

由该标本的光学照片信息可知,壳体长约为 7.51 mm,宽约为 10.45 mm,为近圆形。背壳和腹壳明显错开。下面的为腹壳后端部分,上面的为背壳内模。该标本背壳内模为红棕色的印痕,内脏腔结构明显,分为圆形和前背凸起两部分(插图 4A)。前背凸起向前延伸至壳体的 60% 处。标本的重要之处在于其椭圆形红棕色印痕,推测代表内脏区的位置(插图 4A)。

经过微区 X 射线荧光光谱仪分析后可知,Fe、Al、K 元素在化石表面分布异常。在 Fe 元素的分布图与浓度图中,该水母贝标本的纤毛环清晰地显示出来(插图 4B,4C)。两侧的纤毛环向前缘延伸,

并向壳体中央聚拢。其中又以壳体左侧的纤毛环相比于右侧纤毛环更为清晰,7 根纤毛近于平行排列,长度介于 1.1—1.8 mm 之间,以 0.3 mm 间隔开来(插图 4B,4C)。而纤毛形态在光学显微镜下无法分辨出来,这充分体现了微区 X 荧光技术的优越性,即具有一定的穿透功能,可穿透 100—200 μm 的岩层,在对化石无损的情况下分辨出光学显微镜下无法分辨的生物解剖结构。笔者还在 Fe 的元素分布图中发现水母贝口部与壳体前缘之间存在一些高密度分布的黑色斑点(插图 4B,4C),这些黑色斑点有可能与有机物浓度相关,推测是水母贝纤毛环在滤食过程中被快速掩埋后经石化作用形成的,也因此可以证实水母贝纤毛环水流方向和口的位置所在。

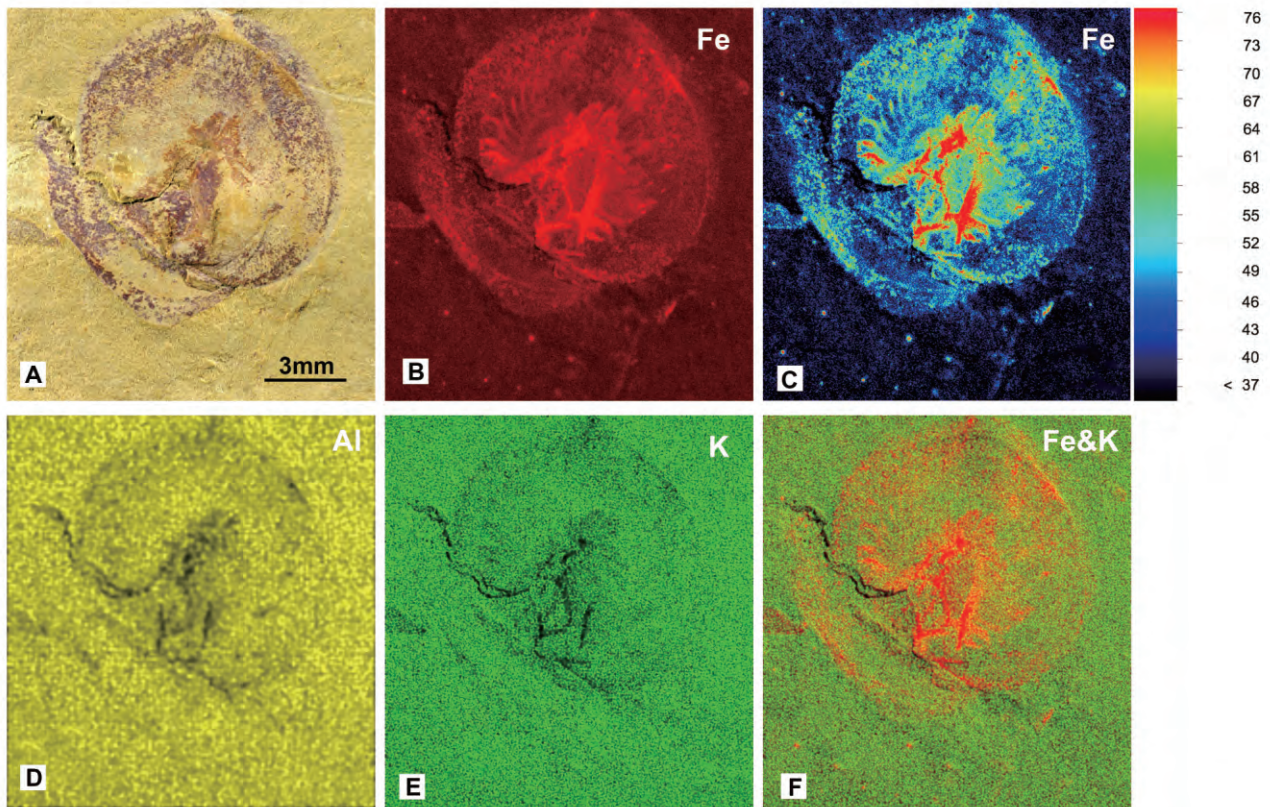


插图 4 东方日射水母贝
Heliomedusa orientalis

A. 东方日射水母贝光学照片(标本标号:JS 0112);B. 微区 X 射线荧光光谱仪获得的 Fe 元素分布图;C. Fe 元素浓度图;D—E. Al、K 元素分布图;F. Fe 和 K 元素的叠加分布图。Fe=铁;Al=铝;K=钾。

A. Dorsal view of *Heliomedusa orientalis* (Specimen No. :JS 0112); B-F. Elemental maps using micro X-ray Fluorescence. Fe=iron; Al=aluminum; K=potassium; Fe&K=iron and potassium combined shown in red and green, respectively. “Hot” colors in C indicate increased iron concentration.

(3) 马龙舌孔贝 JS 0114A

由该标本的光学照片信息可知,化石以背壳内模形式保存,体内一条横向的波浪形线痕将壳体内的空间分为两个部分,前部分代表外套膜腔,约占壳

体体积和长度的 80%,后边的 20% 为内脏腔(Zhang *et al.*, 2004)。在外套膜腔中,纤毛环保存为耳形的红棕色印痕,对称排列在壳体中线两侧,最长的约为 0.6 mm(插图 5A)。纤毛环臂呈管状,向

前侧方向延伸,然后向壳体中央聚拢,在化石上表现为一对平行弯曲的红棕色印痕。腕臂底部保存有一个圆形的疤痕,这个疤痕可能代表口的位置。口之下的部位,则为内脏腔,保存为深棕色印痕(插图5A)。

对此标本进行微区X射线荧光扫描,根据其半定量分析表可知,化石表面富集的元素为Fe、Si、K、Al等,其中Fe、Mn、P元素在化石表面表现异常。在元素分布图中,内脏腔以及口的位置,明显富集

Fe、Mn、P元素。纤毛环的总体形态只有在Fe元素的分布图中依稀可以被识别出来(插图5B,5C),但纤毛环触手轮廓难以辨析,螺旋的纤毛环臂也未能显示(插图5B—F),推测原因可能是纤毛保存为压扁的印痕,而非纤毛环触手实体保存,纤毛环臂和触手轮廓没有富集足够的Fe元素,因而无法清晰显示出其形态轮廓,这与日射水母贝清晰可鉴的触手形成强烈反差,体现了相似动物组织结构在不同属种化石上保存的可变性。

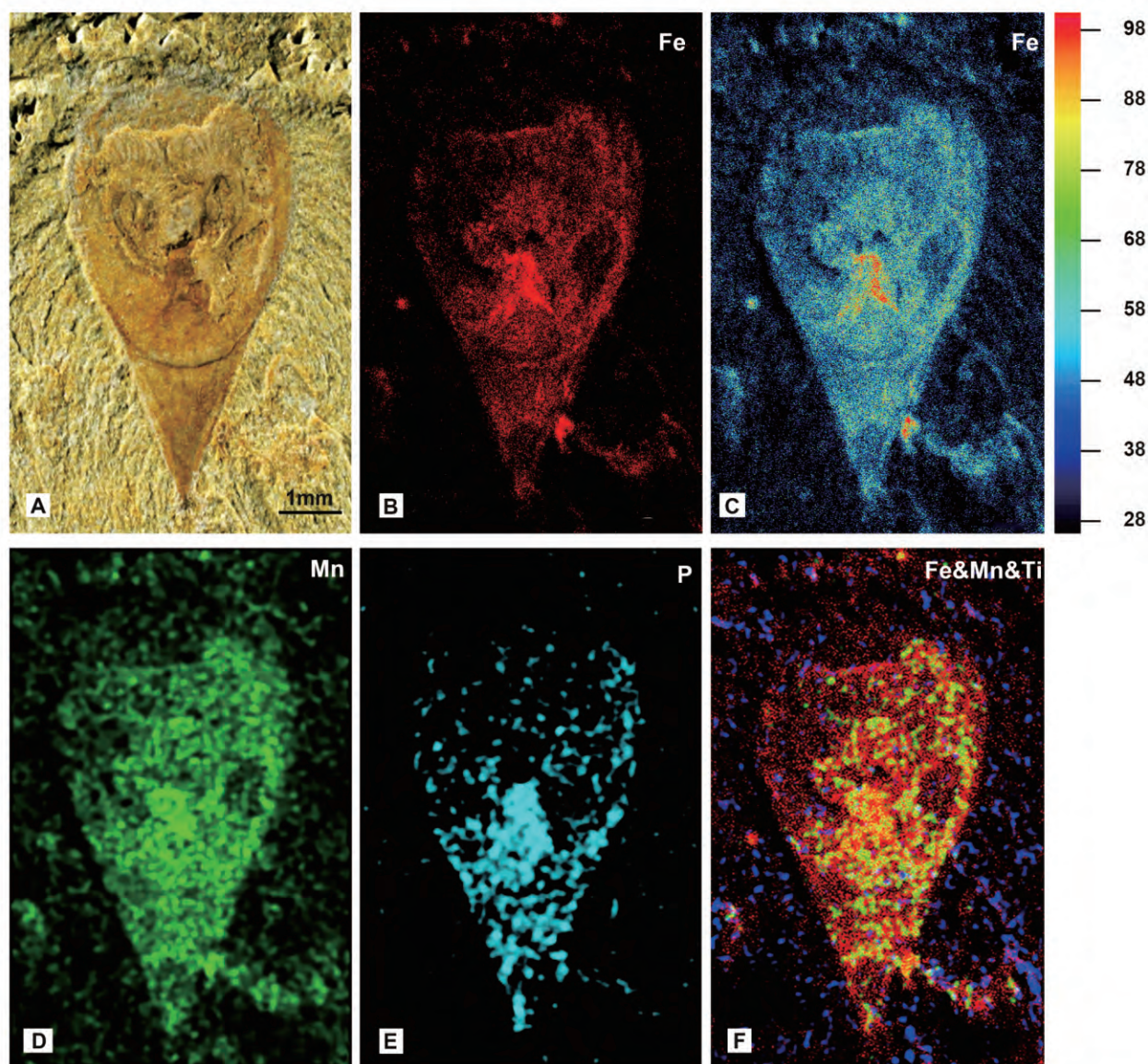


插图5 马龙舌孔贝

Lingulellotretra malongensis

A. 马龙舌孔贝光学照片(标本标号:JS 0114A)(标本引用自 Zhang *et al.*, 2004); B. 运用微区X荧光技术获得的Fe元素分布图; C. Fe元素浓度图; D. Mn元素分布图; E. P元素分布图; F. Fe、Mn、Ti元素的叠加分布图。Fe=铁; Mn=锰; P=磷; Ti=钛。

A. Doral view of *Lingulellotretra malongensis* (Specimen No.: JS 0114A) (Specimen is quoted from Zhang *et al.*, 2004); B-F: Elemental maps using micro X-ray Fluorescence. Fe=iron; Mn=manganese; P=phosphorus; Fe&Mn&Ti=iron, manganese and titanium combined shown in red, green and blue, respectively. "Hot" colors in C indicate increased iron concentration.

3.2 围岩对比

为了分析澄江生物群尖山剖面与关山生物群高楼房剖面化石围岩组成成分的不同,在同一实验环境下,分别圈定了舌形贝 JS 0114A 和滇东贝 GLF

589 的围岩部分以代表二者围岩进行测试,得到化学元素以及化合物的半定量结果(见表 I、表 II)。

以表 I 和表 II 中的数据为例,可从以下几个方面对澄江生物群尖山剖面 and 关山生物群高楼房剖面的沉积环境进行对比。

表 I 澄江生物群尖山剖面与关山生物群高楼房剖面化石围岩的主量元素及其氧化物半定量结果
The data of major elements and their oxides in the matrix in Jianshan section of Chengjiang deposit
and in Gaoloufang section of Guanshan deposit

元素	澄江尖山剖面围岩中的含量(%)	关山高楼房剖面围岩中的含量(%)	氧化物	澄江尖山剖面围岩中的含量(%)	关山高楼房剖面围岩中的含量(%)
Fe	4.0400	5.3213	Fe ₂ O ₃	5.7761	7.6081
O	47.6600	46.7211		0.0000	0.0000
P	0.0000	0.0000	P ₂ O ₅	0.0000	0.0000
Si	28.8500	26.8865	SiO ₂	61.7203	57.5192
Al	12.1400	12.0520	Al ₂ O ₃	22.9488	22.7685
K	5.5100	6.6923	K ₂ O	6.6424	8.0616
Ti	0.6000	0.5378	TiO ₂	1.0010	0.8973
Mg	0.9979	1.0948	MgO	1.6548	1.8156
S	0.0360	0.3724	SO ₃	0.0899	0.9298
Cr	0.0058	0.0201	Cr ₂ O ₃	0.0084	0.0295
Mn	0.0054	0.0010	MnO	0.0070	0.0013
Ni	0.0008	0.0048	NiO	0.0010	0.0061
Cu	0.0021	0.0026		0.0021	0.0026
Zn	0.0089	0.0162	ZnO	0.0111	0.0202

表 II 澄江生物群尖山剖面与关山生物群高楼房剖面化石围岩的微量元素半定量结果
The data of trace elements and their oxides in the matrix in Jianshan section of Chengjiang deposit
and in Gaoloufang section of Guanshan deposit

元素	澄江尖山剖面围岩中的含量(ppm)	关山高楼房剖面围岩中的含量(ppm)	氧化物	澄江尖山剖面围岩中的含量(ppm)	关山高楼房剖面围岩中的含量(ppm)
Ga	24.43	36.43		24.39	36.43
Rb	237.52	339.05		237.52	339.05
Sr	73.08	199.44	SrO	86.43	235.85
Zr	208.22	217.92		208.22	217.92
As	33.8	22.23		33.8	22.23
Th	80.36	112.53	ThO ₂	91.44	128.05
U	0	0	UO ₂	0	0
Pr	365.77	0	Pr ₂ O ₃	428.06	0
La	0	18.59	La ₂ O ₃	0	21.8
Ce	218.39	404.06	Ce ₂ O ₃	255.79	473.26

(1) 常量元素的化合物。岩石中主要的金属元素的氧化物有 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、MgO、K₂O、TiO₂、MnO 等,该设备均可以将其定量显示。若需

要以上金属其他价态的氧化物,可在分析软件 HyperMap 中设定所需要的氧化物,然后选择定量显示即可。以上表数据为例分析, SiO₂ 的含量最多,分别

约为62%和58%, Al_2O_3 的含量相似,均为23%。这些元素的含量都可以反映风化作用的强弱。该设备所得到的数据存在一定的误差,若需要得到具体矿物的含量,需要配合其他仪器进行研究。

(2) 常量元素。常量元素也可以反映化石形成的沉积环境。 Mg/Ca 比值可以反映沉积水体温度,比值越大温度越高; Sr/Cu 比值反映古温度的变化,1—10指示温湿气候,>10指示干热气候; P 、 S 在表生地球化学风化过程中易从各种含硫和含磷矿物中析出,并跟随溶液迁移,凭借其高化合价而被胶体吸附富集,故 P 、 S 含量较高反映气候环境暖湿,而含量较低反映气候环境相对干冷。

(3) 微量元素。通常将岩石中含量<1%的元素定义为微量元素,用ppm作为单位。 Mo 元素是除了 Fe 元素之外对于生物氮素固定和硝酸盐同化也有着重要作用的一种元素(Anbar and Knoll, 2002),这两个元素均可反映当时环境的氧化还原程度; Th/U 值的波动也可以反映海洋缺氧事件; ΩCe 可以通过不同方法测定(Xiong *et al.*, 2012),通常用如下公式测得: $\text{CeN}/(\text{LaN} + \text{PrN}) - 1$,该值也可以很好地指示氧化还原环境的变化。

半定量数据是通过基于无标样的X射线光谱定量获得的。以上仅是用了两块标本的围岩进行了定量测试,目的在于测试仪器的功能,得到的数据也不能分析出准确的结果。若需要分析不同地区不同时代沉积环境的差异和化石埋藏时的差异,则不仅需要大量标本进行长时间的扫描测试,更需要与拉曼光谱仪(RAMAN)、电子探针(EPMA)等其他技术相结合。

4 讨论与总结

本文采用保存较好的东方日射水母贝标本和马龙舌孔贝标本,探索了微区X射线荧光光谱仪在寒武纪化石中的应用,得到以下几点认识。

4.1 与其他用于地球化学元素分析的大型设备对比

相比于扫描电镜能谱分析仪(SEM-EDS)、电子探针(EPMA)、电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS),高性能微区X射线荧光光谱仪(μ -XRF)较大的样品台尺寸(330 mm×170 mm)可以分析更大的、形状不同的样品。且相较于以上大型仪器,台式微区X射线荧光光谱仪占地小、操作便捷易学。该设备

空间分辨率高,采用多导毛细管聚焦镜,将激发光聚焦到非常小的区域(20 μm),对同一平面内元素变化强烈的矿物或大范围变化的微量元素进行快速成像,且无需喷金或喷碳等前期处理。除此之外, μ -XRF的光谱产生很少背底,甚至0背底,而扫描电镜能谱分析仪的(SEM-EDS)电子束激发的光谱受到韧辐射背底的影响,即高能带电粒子在突然减速时产生的一种辐射,背峰比较高,因此 μ -XRF对重元素有更高的灵敏度。但 μ -XRF不足之处在于它只能对 Na — U 元素进行分析,并且对于轻元素以及不同元素浓度的细微差异,只能提供有限的的数据,不能与扫描电镜能谱分析仪(SEM-EDS)或电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)相比。所以在研究具体问题时,可以将其与其他设备结合起来,以得到理想的结果(Piga *et al.*, 2016)。X射线显微断层成像技术(Micro-CT)在显示化石表面细微结构和埋藏在表面以下的结构中的作用是无与伦比的,但其操作过程繁琐,测试时间也相对较长,因此,可以利用微区X射线荧光光谱仪操作快捷简便,并且有一定穿透力的特点,将其作为X射线显微断层成像技术(Micro-CT)的前期研究方法,筛选出更适合做Micro-CT的标本,例如黄铁矿化的布尔吉斯页岩型化石等。

4.2 实验所得的元素分布图与光学照片对比

由于该设备具有一定的穿透能力,可穿透100—200 μm 的岩层,所以可以快速清晰地显示出生物体在光学显微镜下未显示出的结构。如水母贝BH 0593,右侧的纤毛在 Fe 元素浓度图中被清晰地显示出来(插图3C),使之与左侧的纤毛呈对称状向外辐射排列;在水母贝JS 0112的 Fe 元素浓度图中(插图4C),纤毛也被明显地显示了出来。除此之外,由于微区X射线荧光光谱仪得到的是化学元素的分布图和浓度图,因此对于一些较大面积保存的、易于富集某些特定元素的结构,如内脏腔、铰合面、腕臂等,都可以清晰地显示出来,尤其在元素浓度图中,红色和黄色部分可以更加突出这些结构的形态和轮廓(插图3C,3D,3F;插图4B,4C,4F)。但是对于生物细小的微观结构,如水母贝BH 0593中的小触手以及触手纤毛(插图3A,3B),保存为印痕状,其无任何元素富集,因此在 μ -XRF分析中无法显示。但这些微观结构在光学照片中和背散射电子图像(BSEM)中却可以被清晰地显示出来(Zhang *et al.*, 2009)。因此,在研究具体化石时,应结合这三

种设备同时进行,才能更好地揭示生物的基本结构,以达到对化石精准分析的目的。同样,对于以压扁印痕保存的马龙舌孔贝 JS 0114A 的触手纤毛在光学显微镜下很突出,但在微区分析中形态结构十分模糊(插图 5B—E),表明相同或者相似的动物组织结构在化石保存过程中的差异性。

4.3 半定量元素数据的应用

本次测试中,多数化石表现出了 Fe、Al、K、Si 等元素的异常特征。这些不同富集特征的元素给我们提供了生物组织保存的成分差异,为解析生物组织的形态结构和保存提供了新的化学元素信息。同时,对围岩半定量分析的结果也为揭示和对比不同地区化石特异埋藏条件和沉积环境的差异提供了良好的方法。

4.4 总结

综上,微区 X 射线荧光光谱仪由于其较大的样品台尺寸,可提供快速、无损分析的特点,为科研工作者提供元素简单的分布分析和常量及微量元素的半定量地球化学分析,是对扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线显微断层成像技术(Micro-CT)等其他技术的补充。该设备在寒武纪化石中的应用结果良好,在不破坏标本完整性的前提下提供了一个新的研究化石形态结构和元素分析的方法。

致谢 作者对上海铂悦仪器有限公司在测试和样品分析过程中提供的帮助表示衷心的感谢,感谢 Marissa Jean Betts 博士帮助修改英文摘要,感谢审稿人的有益建议和评审意见。

参 考 文 献 (References)

- Anbar A D, Knoll A H, 2002. Proterozoic ocean chemistry and evolution: A bioinorganic bridge? *Science*, **297**(5584): 1137—1142.
- Chen Jun-yuan, Zhou Gui-qin, Zhu Mao-yan, 1996. The Chengjiang Biota: A Unique Window of the Cambrian Explosion. *Tai-chung*: National Museum of Natural Science. 1—222.
- Conway Morris S, 1998. *The Crucible of Creation: The Burgess Shale and the Rise of Animals*. Oxford: Oxford University Press. 1—265.
- Dierick M, Cnudde V, Masschaele B, Vlassenbroeck J, Hoorebeke L V, Jacobs P, 2007. Micro-CT of fossils preserved in amber. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research*, **580**(1): 641—643.
- Flude S, Haschke M, Storey M, 2017. Application of bench top micro-XRF to geological materials. *Mineralogical Magazine*, **81**(4): 923—948.
- Garwood R J, Dunlop J, 2014. Three-dimensional reconstruction and the phylogeny of extinct chelicerate orders. *PeerJ*, **2**(2): e641.
- Hou Xian-guang, Bergström J, 2003. The Chengjiang Fauna—the oldest preserved animal community. *Paleontological Research*, **7**(March): 55—70.
- Hu Shi-xue, 2005. Taphonomy and Palaeoecology of the Early Cambrian Chengjiang Biota from Eastern Yunnan, China. *Berliner Paläobiologische Abhandlungen*, band 7: 1—197.
- Hu Shi-xue, Zhu Mao-yan, Steiner M, Luo Hui-lin, Zhao Fang-chen, 2010. Biodiversity and taphonomy of the Early Cambrian Guanshan biota, eastern Yunnan. *Science China Earth Sciences*, **53**: 1165—1172.
- Iqbal F J, 2013. *Paleoecology and Sedimentology of the Upper Cretaceous (Campanian), Marine Strata at Asen, Kristianstad Basin, Southern Sweden, Scania*. Dissertations in Geology at Lund University. 1—58.
- Li Yong (李 勇), Chen Liang-zhong (陈良忠), Luo Hui-lin (罗惠麟), Fu Xiao-ping (傅晓平), Hu Shi-xue (胡世学), You Ting (尤霆), Liu Qi (刘 琦), 2006. New advances in the study of the Early Cambrian Guanshan Fauna in the Kunming area, China. *Geological Bulletin of China*, **25**(3): 415—418 (in Chinese with English abstract).
- Liu Yu, Haug J T, Haug C, Briggs D E G, Hou Xian-guang, 2014. A 520 million-year-old chelicerate larva. *Nature Communications*, **5**: 4440.
- Liu Yu, Scholtz G, Hou Xian-guang, 2015. When a 520 million-year-old Chengjiang fossil meets a modern micro CT — a case study. *Scientific Reports*, **5**: 1—8.
- Luo Hui-lin, Hu Shi-xue, Chen Liang-zhong *et al.*, 1999. Early Cambrian Chengjiang Fauna from Kunming Region, China. Kunming: Yunnan Science and Technology Press. 1—129.
- Luo Hui-lin (罗惠麟), Jiang Zhi-wen (蒋志文), Tang Liang-dong (唐良栋), 1994. *Stratotype Section for Lower Cambrian Stages in China*. Kunming: Yunnan Science and Technology Press. 1—183 (in Chinese).
- Mark S, Imran R, Rusell G, 2014. *Techniques for Virtual Palaeontology*. US: Wiley-Blackwell. 1—195.
- Piga G, Marmi J, Galobart À *et al.*, 2016. New data on the presence of celestite in fossil bones from the uppermost Cretaceous Moli del Baró-Isite (Spain) and an alternative hypothesis on its origin. *Spectrochimica Acta Part B*, **119**: 41—49.
- Piga G, Santos-Cubedo A, Solà S M *et al.*, 2009. An X-ray Diffraction (XRD) and X-ray Fluorescence (XRF) investigation in human and animal fossil bones from Holocene to Middle Triassic. *Journal of Archaeological Science*, **36**(9): 1857—1868.
- Winter N J D, Claeys P, 2017. Micro X-ray Fluorescence (μ -XRF) line scanning on Cretaceous rudist bivalves: A new method for reproducible trace elements profiles in bivalve calcite. *Sedimentology*, **64**: 231—251.
- Xiong Zhi-fang, Li Tie-gang, Algeo T *et al.*, 2012. Rare earth ele-

ment geochemistry of laminated diatom mats from tropical West Pacific; Evidence for more reducing bottom waters and higher primary productivity during the Last Glacial Maximum. *Chemical Geology*, **296-297**(2):103—118.

Zhang Zhi-fei, Han Jian, Zhang Xing-liang, Liu Jian-ni, Shu De-gan, 2004. Soft-tissue preservation in the Lower Cambrian linguloid brachiopod from South China. *Acta Palaeontologica Polonica*, **49**(2):259—266.

Zhang Zhi-fei, Li Guo-xiang, Emig C C, Han Jian, Holmer L E, Shu De-gan, 2009. Architecture and function of the lophophore in the problematic brachiopod *Heliomedusa orientalis* (Early Cambrian, South China). *GEOBIOS*, **42**(5):649—661.

Zhao Fang-chen, Zhu Mao-yan, Hu Shi-xue, 2010. Community structure and composition of the Cambrian Chengjiang biota. *Science*

China Earth Sciences, **53**(12):1784—1799.

Zhao Jing-yao(赵景耀), Cheng Hai(程海), 2017. Applications of Laser Scanning Confocal Microscope to paleoclimate research: Characterizing and Counting Laminae. *Quaternary Sciences(第四纪科学)*, **37**(6):1472—1474(in Chinese).

Zhu Mao-yan, Zhang Jun-ming, Li Guo-xiang, 2001. Sedimentary environments of the Early Cambrian Chengjiang biota; Sedimentology of the Yu'an-shan Formation in Chengjiang County, Eastern Yunnan. *Acta Palaeontologica Sinica*, **40**(Supply):80—105.

Zhu Mao-yan, Babcock L E, Steiner M, 2005. Fossilization modes in the Chengjiang Lagerstätte (Cambrian of China): testing the roles of organic preservation and diagenetic alteration in exceptional preservation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **220**(1):31—46.

EXPLORATION OF CAMBRIAN FOSSILS BY MICRO X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETER

LIANG Yue and ZHANG Zhi-fei

(Shaanxi Key Laboratory of Early Life and Environment, State Key Laboratory of Continental Dynamics
and Department of Geology, Northwest University, Xi'an 710069, China, elizf@nwu.edu.cn)

Key words X-ray Fluorescence Spectrometer (μ -XRF), brachiopod, Chengjiang biota, Guanshan biota, qualitative analysis, semi-quantitative analysis

Abstract

With the increasing emphasis on basic research in China, great achievements have been made in paleontology, especially in the study of early life and the Cambrian explosion. Research facilities have been improved, such as Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-ray microtomography Scanner (Micro-CT) have been used extensively in researches. Micro X-ray Fluorescence (μ -XRF) is a non-destructive technique used to study those exceptionally preserved brachiopod fossils from the lower Cambrian lagerstätten in South China. Here we present the first μ -XRF mapping of exquisite fossils with soft-part preservation recovered from the Wulongqing Formation of two important

localities, the Jianshan section and the Gaoloufang section in eastern Yunnan. Due to the Penetrative capabilities of this technique, some fine details, such as lophophore, which is invisible under optical microscope, can be observed. Semi-quantitative analysis of chemical elements (Na-U) and compounds in the matrix also reveals subtle differences in sedimentary mineral characteristics between the Chengjiang and the Guanshan deposits. μ -XRF does not require any sample preparation before testing and scanning, which is a useful and non-destructive technique for surface scanning of specimens, and micro-area analysis at different scales. μ -XRF is providing critical new information for comparative studies of the preservation and sedimentary environment of fauna in critical deposits such as the Chengjiang and the Guanshan deposits.