

电子顺磁共振在海洋科学中的应用——

珊瑚中 EPR 信号的研究

介绍

珊瑚之名来自古波斯语 *sanga* (石)，是对珊瑚虫群体及其骨骼的通称。珊瑚虫为刺胞动物门珊瑚纲，身体呈圆筒状，因为多孔性和枝状生长，能给许多微生物和鱼类居住，又被称为活石，主要产在热带海洋中，如中国南海。白珊瑚的化学成分主要为 CaCO_3 ，并含有有机质，称为碳酸盐型。金黄色、蓝色、黑色珊瑚由角质组成，称为角质型。红珊瑚(包括粉红、肉红、玫瑰红、淡红到深红色)壳体既有 CaCO_3 ，又有较多的角质。珊瑚根据骨骼构造特征，可分为板床珊瑚、四射珊瑚、六射珊瑚和八射珊瑚四大类，现代珊瑚多为后两类。珊瑚是记录海洋环境的重要载体，对于测定对古气候学、古海平面变化和构造运动等研究有着重要意义。

电子顺磁共振(EPR)是研究未成对电子物质的重要工具，其工作原理是测量可变磁场中特定共振频率下未配对电子的能级跃迁。目前，EPR 在珊瑚分析中的主要应用为海洋环境分析和测年等。例如，珊瑚中 Mn^{2+} 的 EPR 信号与古气候有关，暖期 Mn^{2+} 的 EPR 信号大，出现急剧降温时 Mn^{2+} 的 EPR 信号急剧下降。珊瑚作为典型的海洋碳酸盐岩，受天然辐射影响会产生晶格缺陷产生 EPR 信号，因此还可以用于 ESR 测年，进行海洋碳酸盐岩的绝对年代学研究。珊瑚的 EPR 谱图包含丰富的信息，它反映了样品中晶格及杂质缺陷所捕获的未成对电子浓度，也反映出样品的矿物和杂质成分，因此可以同时获得有关样品形成年代及结晶条件等方面的信息。接下来将使用国仪量子 X 波段脉冲/连续波电子顺磁共振谱仪 EPR100 分析珊瑚中的 EPR 信号，提供珊瑚中成分和缺陷空位的信息。

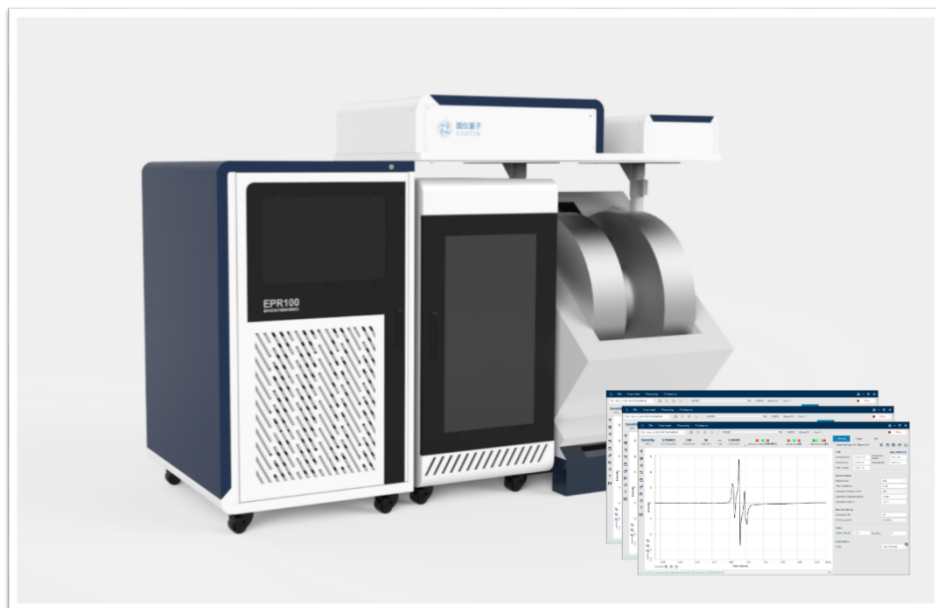


图 1. 国仪量子 X 波段脉冲/连续波电子顺磁共振谱仪 EPR100

实验部分

样品

样品为取自中国南海的白珊瑚，用 0.1 mol/L 的稀盐酸处理表面后，用研钵将样品粉碎，过筛，60℃低温烘干，称取约 70 mg，在国仪量子 EPR100 谱仪上测试。



图 2. 白珊瑚样品

EPR 谱仪

本实验使用国仪量子 X 波段脉冲/连续波电子顺磁共振谱仪 EPR100 测试白珊瑚中的 EPR 信号。为实现 EPR 信号的准确测量，应合理优化实验条件，具体如下：

检测平台	国仪量子 EPR100
测试样品	珊瑚骨
磁场扫描范围	2997 - 3897 Gauss
State Frequency	9.65251 GHz
Receiver Gain	100
Time Constant	0.2 s
Modulation Frequency	100 kHz
Modulation Amplitude	2 Gauss
MW Power	0.1 mW
Sweep Time	100 s

实验结果与分析

珊瑚的结构因种类不同而不同，珊瑚的 EPR 谱图通常存在谱线覆盖。通过文献信息比对，实验测量的珊瑚骨样品中的信号可能来自 CO_2^- 离子自由基。珊瑚中 Mn^{2+} 通常与珊瑚的重结晶及次生方解石沉积作用有关，同时痕量的 Mn^{2+} 对顺磁中心的产生也有一定影响，因此常用 Mn^{2+} 来判别样品的重结晶情况，实验未观察到 Mn^{2+} 的六重峰信号。

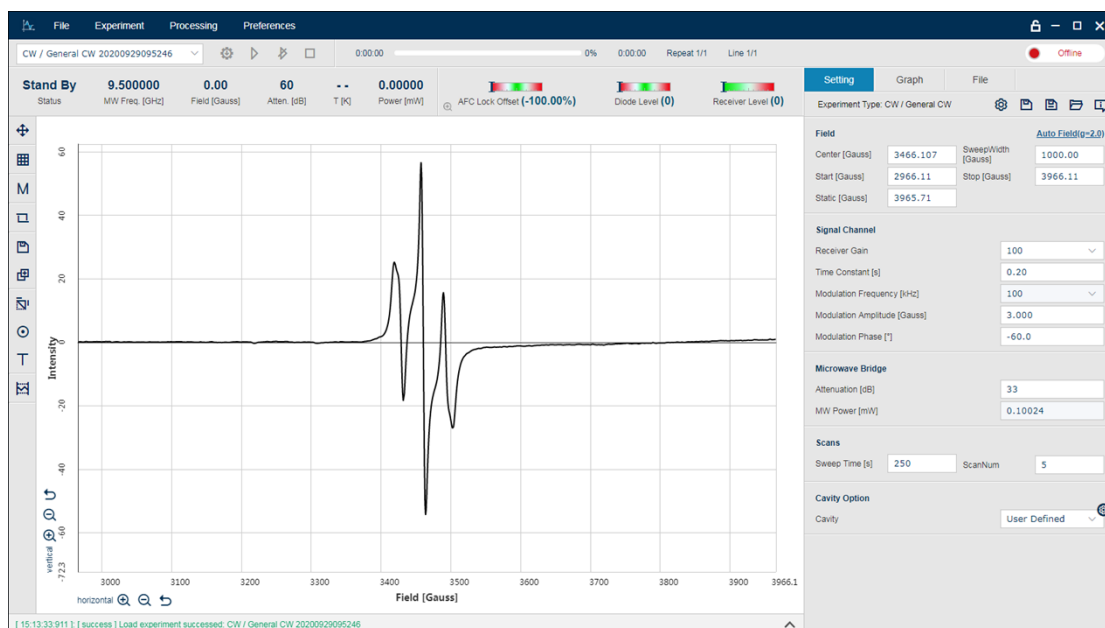


图 3. 国仪 EPR100 检测的白珊瑚的 EPR 谱图

总结

珊瑚 EPR 测试目前主要用于海洋环境气候分析和测年。珊瑚等碳酸盐晶体中的 Mn^{2+} 是顺磁性物质，其 6 条超精细结构谱线极易辨认，ESR 主要测试为碳酸盐晶格上的 Mn^{2+} ，有研究表明 Mn^{2+} 含量与古气候变化有关。此外，由于珊瑚中碳酸盐晶格和杂质缺陷会捕获未成对电子，而这些未成对电子浓度可以与天然辐照剂量和年辐照剂量率相关联，因此也常用于百万年范围内的 EPR 测年。

国仪量子 X 波段脉冲/连续波电子顺磁共振谱仪 EPR100 具有高灵敏度（

$3 \times 10^9 \text{ spins} / (G \cdot \sqrt{Hz})$ ）、高磁场均匀性（优于 10 ppm）和稳定性（优于 10 mG/h）的特点，同时可配备多种高性能 EPR 探头和光照、低温、转角装置，能够满足客户的各种通用连续波和脉冲 EPR 测样需求，EPR-Pro 软件能够提供快捷的实验操作流程和科学的数据分析功能，帮助用户快速建立 EPR 实验方法。

参考文献

1. Strzelczak, Grazyna , et al. "Multifrequency EPR study of carbonate- and sulfate-derived

- radicals produced by radiation in shells and corallite." Radiation Research 155.4(2001):619-624.
2. Seletchi, E. D. , and O. G. Dului . "Comparative study on esr spectra of carbonates." Romanian journal of physics 52.5-7(2007):p.657-666.
 3. 业渝光, 周世光, 刘新波. "珊瑚礁中 Mn^{2+} 的 ESR 信号及其古气候指示意义." 海洋与湖沼 000.005(1998):547..
 4. 李建平, 刁少波, 刘春茹, 贺行良. "ESR 测年法在海洋碳酸盐岩测年中的应用." 海洋地质前沿 31.010(2015):65-70.