

DOI: 10.16108/j.issn1006-7493.2021049

引用格式: 李晓松, 周跃飞, 赵涵玥, 孙少华, 徐亮, 谢巧勤, 陈天虎. 2023. 胶结壳有孔虫对长石的选择性利用[J]. 高校地质学报, 29(2): 213–222

胶结壳有孔虫对长石的选择性利用

李晓松, 周跃飞*, 赵涵玥, 孙少华, 徐亮, 谢巧勤, 陈天虎

纳米矿物与污染控制安徽普通高校重点实验室, 合肥工业大学资源与环境工程学院, 合肥 230009

摘要: 文章采用扫描电镜、红外光谱、拉曼光谱、粒度分析等方法对浙江台州大港湾滨海沉积物中的胶结壳有孔虫亚洲波斯砂虫 (*Polskiammina asiatica*) 和抱球砂抱球虫 (*Ammoglobigerina globigeriniformis*) 的壳壁进行了分析。结果表明, 两种有孔虫壳壁具有相似的物质组成, 主要包括矿物颗粒、有机外膜、有机内壁衬层、覆盖矿物的有机膜和连接矿物的丝状有机质。构筑壳壁的矿物主要有石英、长石和高岭石, 有机物主要为酸性糖蛋白和脂肪。两种有孔虫倾向于选取沉积物中粒径较小的矿物, 矿物粒径分布范围较小。壳壁中长石集中分布于有孔虫中心和外壁, 很少出现于房室之间的隔板中。分析认为, 壳壁曲率和矿物成分制约了长石的特异性分布, 而长石的特异性分布有利于提高壳壁稳定性和有孔虫对能量及营养元素的获取。

关键词: 胶结壳有孔虫; 壳壁; 长石; 选择性; 生理功能

中图分类号: P575 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-7493 (2023) 02-213-10

Selective Utilization of Feldspars by Agglutinated Foraminifera

LI Xiaosong, ZHOU Yuefei*, ZHAO Hanyue, SUN Shaohua, XU Liang, XIE Qiaoqin, CHEN Tianhu

Key Laboratory of Nano-minerals and Pollution Control of Anhui Higher Education Institutes, School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China

Abstract: This study used multiple analysis methods, such as scanning electron spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, and particle size analysis to investigate the tests of agglutinated foraminifera, *Polskiammina asiatica* and *Ammoglobigerina globigeriniformis*, which were separated from the coastal sediments of the Dagang Bay, Taizhou, China. Results show that *P. asiatica* and *A. globigeriniformis* are similar in components, including mineral particles, organic membrane on the external surface of tests, organic lining on the internal surface of tests, organic membrane on the surface of minerals, and filaments which are used for connecting minerals. Quartz, microcline, and kaolinite are dominant minerals in the tests. Organic components in the tests are mainly acidic glycoproteins and lipids. Both foraminifera tend to select small sized particles which are within a narrow size range to construct their tests. Microcline particles in the tests are distributed mainly in the center of the tests and the outer wall. Few feldspar particles are observed in the claphoard of the chambers. The specific distribution of feldspars in the tests of foraminifer is probably by the curvatures of the tests and the chemical compositions of the feldspars. It is indicated that the specific distribution of feldspars would help the foraminifera with the stability of tests and access to energy as well as nutrient elements.

Key words: agglutinated foraminifer; test; feldspar; selectivity; physiological function

Corresponding author: ZHOU Yuefei, Associate Professor; E-mail: alphazhou@hfut.edu.cn

收稿日期: 2021-04-12; 修回日期: 2021-04-28

基金项目: 国家自然科学基金 (41872043) 资助

作者简介: 李晓松, 1996年生, 硕士研究生, 矿物学、岩石学、矿床学专业; E-mail: lxs19951215@163.com

*通讯作者: 周跃飞, 副教授; E-mail: alphazhou@hfut.edu.cn

1 引言

胶结壳有孔虫系指通过分泌有机质、钙质、硅质或铁质胶结物将外来颗粒物胶结成壳的一类有孔虫 (Murray, 1973; Bender and Hemleben, 1988; Loeblich and Tappan, 1989; Hemleben et al., 1991)。此类有孔虫时空分布广泛: 时间上, 大量存在于显生宙各时代海洋中 (Gaucher and Sprechmann, 1999); 空间上, 从陆棚到深海、乃至各种极端海洋环境中均能找到其活动的证据 (Kaminski and Gradstein, 2005)。对胶结壳有孔虫的研究具有重要的地学意义, 原因是其不仅在全球生物地球化学循环中扮演着重要的角色 (Kuile, 1994), 同时有孔虫壳体也是记录沉积年龄、沉积物物源及沉积和成岩条件等信息的重要载体 (Alve and Murray, 1995; Kaminski and Kuhnt, 1995; Mancin, 2001; Armynot du Chatelet et al., 2008, 2013)。

胶结壳有孔虫壳壁矿物学广受研究者关注, 用于构建有孔虫壳壁的矿物主要为石英、长石、角闪石、方解石、粘土矿物、锐钛矿、磷灰石、钛铁矿等 (Allen et al., 1999; Makled and Langer, 2010; Armynot du Châtelet et al., 2013), 这些物相通过有孔虫胶质的胶粘作用在壳壁内规则排布, 构成有孔虫壳壁的“骨架” (Tuckwell et al., 1999)。更深入的研究着眼于有孔虫构筑壳壁时的矿物选择性以及相应的生物学机制。大部分研究认为有孔虫对矿物种类、粒径、排列方式等具有选择性 (Boltovskoy and Wright, 1976; Scott et al., 1998; Allen et al., 1999; DeLaca et al., 2002; Makled and Langer, 2010; Mancin et al., 2012), 部分有孔虫对矿物的选择性受生物种类制约 (Armynot du Châtelet et al., 2008, 2013)。

前人重点关注了胶结壳有孔虫对一些特殊的碎屑矿物 (如磁铁矿、钛铁矿、金红石、磷灰石、电气石、锆石等) 的选择性 (Gooday et al., 1995; Allen et al., 1999; Cole and Valentine, 2006; Makled and Langer, 2010; Pawlowski and Majewski, 2011; Waśkowska, 2014; Sabbatini et al., 2016), 并且对有孔虫选择这些矿物的机制及其生理意义进行了探讨。机制方面的主要认识是: 有孔虫伪足表面的糖蛋白通过静电和氢键作用固定矿物 (Pawlowski and Majewski, 2011), 而表面电荷密度高且与糖蛋

白电性相反的矿物易于被选择性固定 (Makled and Langer, 2010); 伪足表面的一些特殊基团 (如儿茶酚) 能选择性络合和固定矿物 (Sabbatini et al., 2016); 有孔虫可以通过调节自身的 pH 值, 改变伪足表面电性, 强化伪足的矿物选择性 (Sabbatini et al., 2016)。生理意义方面的主要认识是: 选择性固定矿物有助于防止有孔虫漂浮 (Sabbatini et al., 2016; Capotondi et al., 2019)、躲避捕食者 (Sabbatini et al., 2016)、觅食 (Pawlowski and Majewski, 2011; Ballero et al., 2013; Sabbatini et al., 2012, 2016; Capotondi et al., 2019) 等。

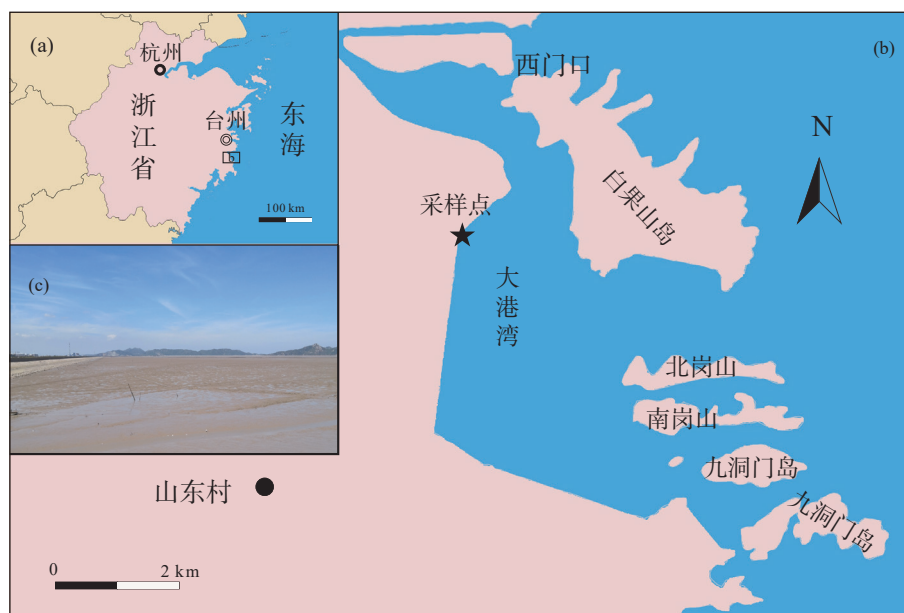
长石、粘土矿物等硅酸盐矿物和石英是胶结壳有孔虫壳壁中的主要骨架矿物, 前人在研究有孔虫的矿物选择性时, 往往只关注前述特殊碎屑矿物, 而忽略了有孔虫对石英和常见硅酸盐矿物的选择性。事实上, 石英和各种硅酸盐矿物在成分、结构和粒径上均有较大差异, 有孔虫可能会按照自身生理需要有选择地固定矿物, 进而提高其环境适应性。本研究采用多种方法 (X 射线衍射、扫描电镜、红外光谱、拉曼光谱、粒径分析等) 对浙江台州滨海沉积物及其中的胶结壳有孔虫壳壁进行了系统的矿物学、地球化学和谱学分析, 在此基础上初步探讨胶结壳有孔虫选择性固定长石的机制和生理意义, 以期提高对有孔虫环境矿物学的认识。

2 材料与方法

2.1 采样位置与采样方法

样品于 2019 年 8 月采集, 地点位于浙江台州大港湾 (图 1)。台州地区地处亚热带季风气候, 四季干湿冷暖分明。大港湾海岸为河口平原淤泥质海岸, 潮滩十分发育, 海岸外岛屿棋布。潮流为非正规半日浅海潮流, 涨落潮流速大致相等, 沿程流速变化不明显 (韩震等, 2007)。沉积物主要来源于大港湾以北约 30 公里的椒江及以西的陆地。

用宽度为 5 cm 的取样铲收集采样区域潮间带表层 0~2 cm 淤泥质沉积物, 每个点采样量约 500 g, 共采集 24 个样品。将样品装入广口瓶中, 并用 1 g/L 的虎红酒精溶液对样品进行现场染色, 以备筛选有孔虫之用 (活体呈红色, 遗体不染色)。在取样点旁边以同样方法铲取约 500 g 的沉积物放入塑封袋, 以备分析之用。将采集的样品做如下处理: 放



(a): 浙江省简图; (b): 大港湾简图; (c): 大港湾采样现场照片

图1 采样点地图与照片

Fig. 1 Maps and photo of sampling site

入保温箱中低温保存；野外工作结束后迅速运回实验室；开展分析测试之前实验室内冷冻保存。

2.2 沉积物物相及粒度分析

从塑封袋样品中选取一部分沉积物样品开展分析，将选取的样品分为两份，一份过 300 目筛且保留粒径小于 300 目的部分，另一份在玛瑙研钵中研磨至 200 目以下，采用丹东浩元 DX-2700 型 X 射线衍射仪对两份样品分别进行 X 射线衍射（X-ray diffraction, XRD）物相分析。仪器条件为：Cu 靶 $K\alpha$ 线（ $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ），电压 40 kV，电流 30 mA，采样步长（ 2θ ） 0.02° ，角度范围 $3^\circ\sim 70^\circ$ ，扫描速率 $2.4^\circ/\text{min}$ 。

粒度分析前对样品进行如下处理：取 1 g 左右的样品放入 200 mL 的烧杯中，重复加入 10 mL 10% 的双氧水以去除有机质，直到不产生气泡为止；静置 12 h 后，抽出烧杯中剩余液体；重复加入 10 mL 10% 的稀盐酸以去除碳酸盐；待无气泡产生后，向烧杯加入 100 mL 蒸馏水并静置 12 h；抽出蒸馏水，重复“添加蒸馏水—静置—抽除”步骤多次，直至溶液呈中性；加入 5 mL 0.05 mol/L 的六偏磷酸钠（ $(\text{NaPO}_3)_6$ ），超声波震荡 3~5 min 以分散样品。使用 Mastersizer2000 型激光粒度分析仪（Malvern, 英国）完成该项测试，测量粒径范围 $0.02\sim 2000 \mu\text{m}$ ，

测量准确度优于 1%，精密度优于 0.5%。

2.3 有孔虫的筛选及鉴定

选用 0.063 和 0.500 mm 孔径标准筛在自来水下冲洗的条件下对沉积物进行过筛，保留粒径在 0.063~0.500 mm 的部分；将分选得到的样品在 50°C 条件下烘干后，采用 CCl_4 对有孔虫进行浮选，收集悬浮颗粒进行有孔虫挑选；有孔虫挑选、鉴定和拍照工作在双目镜下进行，参考有关书籍和文献（郑守仪等，2001；Lei and Li, 2016）进行有孔虫属种鉴定。

2.4 有孔虫分析测试

由于亚洲波斯基砂虫（*Polaskiammina asiatica*）和抱球砂抱球虫（*Ammoglobigerina globigeriniformis*）是样品中的代表性有孔虫，数量多且形态单一，故选择两种有孔虫开展分析测试，用于分析的两种有孔虫均来自 DGW16。将挑选出的同一属种有孔虫放入盛有超纯水的烧杯中，使用 40 Hz 的超声波清洗 5 s，重复 3 次，以去除壳体上附着的松散粘土物质，随后使用甲醇冲洗样品 3 次，以清除壳体上粘附的外来有机质。将清洗完毕后的有孔虫自然风干备用。

扫描电镜（scanning electronic microscopy, SEM）分析：使用洁净的挑样针将有孔虫固定在导电胶

上;用挑样针轻压有孔虫壳体使其破碎;将固定并破碎的有孔虫壳体进行喷金处理;采用德国蔡司 Gemini 500 型 SEM 观察壳体断面微区形貌。使用环氧树脂固定有孔虫;对固定的有孔虫进行打磨和抛光;对抛光表面进行喷碳处理;采用 TESCAN MIRA3 (捷克) 型 SEM 对有孔虫壳体进行背散射 (backscattered electron, BSE) 和元素面扫描分析。基于有孔虫的 SEM 和 BSE 分析结果,使用 ImageJ 软件对壳体内部的矿物颗粒进行粒径统计 (以矿物颗粒长径为标准) (Abramoff et al., 2004)。其中,统计的 *P. asiatica* 壳体内矿物为 2353 颗, *A. globigeriniformis* 壳体内矿物为 4532 颗。

Raman 光谱分析:使用显微共焦激光拉曼光谱仪对镶嵌在环氧树脂靶中的有孔虫壳体内部的矿物进行鉴定。仪器型号为 LabRAM HR Evolution (HORIBA JOBIN YVON, 法国),其具体实验参数为:633 nm 激光器,50 % 光源强度,采样时间 8 s,采样次数 6 次,束斑大小为 10 μm ,光谱分辨率为可见区好于 0.65 cm^{-1} ;采用 Nicolet iS50 (Thermo Fisher, 美国) 型红外光谱仪对壳体内有机质进行原位傅里叶变换红外光谱分析 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)。分析束斑直径 10 μm ,波长范围 400~4000 cm^{-1} ,波长分辨率优于 0.09 cm^{-1} 。

3 实验结果

3.1 沉积物物相分析

XRD 结果显示样品 DGW16 中全样和粒径小于 300 目部分在矿物组合上无明显差别,主要矿物均为石英、微斜长石、钠长石、方解石以及蒙脱石、伊利石、高岭石等 (图 2),为典型陆源成因。此外,全样中出现氯化钠衍射峰,表明海水蒸发后产生了氯化钠析出物。

3.2 有孔虫形态特征

光学显微镜下 *P. asiatica* 表面呈淡黄色,房室呈扁螺旋排列,缝合线清晰,腹面脐部凹陷,壳缘圆,壳缘略显瓣状,壳口呈钥匙口形,自口面基部竖直伸向口面中央凹陷处,未被染色,表明其为有孔虫遗体 (图 3 a, b)。 *A. globigeriniformis* 表面呈淡黄色,房室近球形,依次逐渐增大,并以螺旋状排列,缝合线清晰可见,壳口位于房室腹面基部内缘,未被染色,表明其为有孔虫遗体 (图 3 c, d)。

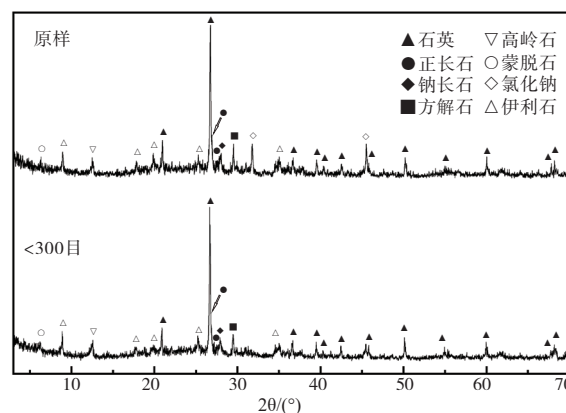
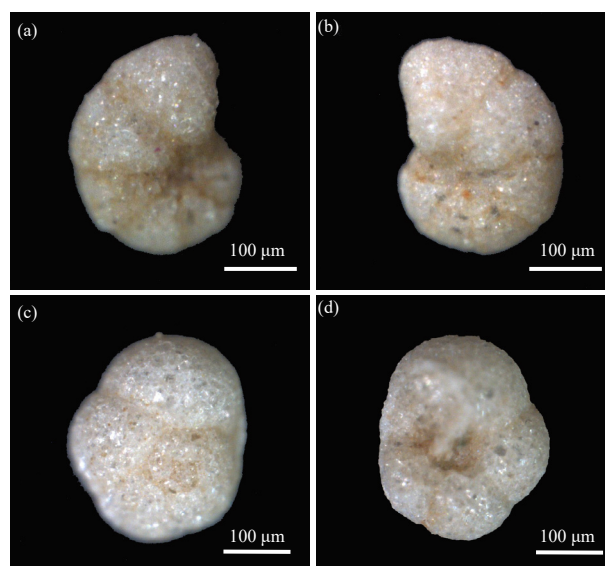


图2 DGW16号样品XRD分析结果
Fig. 2 XRD results of the sample DGW16

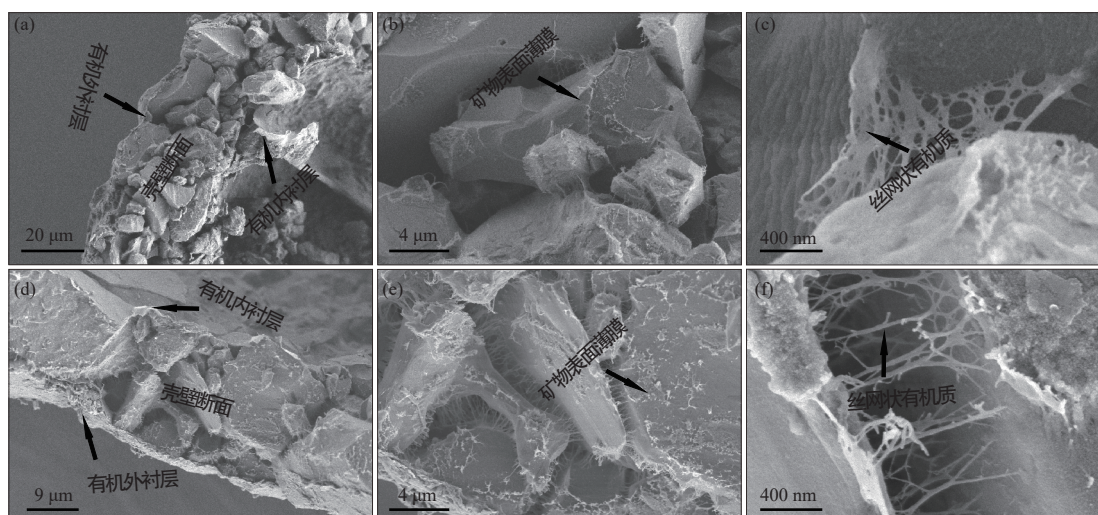


(a) *P. asiatica*背视图; (b) *P. asiatica*腹视图; (c) *A. globigeriniformis*背视图; (d) *A. globigeriniformis*腹视图

图3 胶结壳有孔虫光学显微照片
Fig. 3 Optical micrographs of agglutinated foraminifera

3.3 有孔虫壳体微形貌及元素分布特征

本文研究的两种有孔虫虽然不属于同一属种,但壳壁结构具有相似性。SEM 结果显示两种有孔虫壳壁厚度均在 10~20 μm 之间,由矿物颗粒和有机质组成。壳体外表层和内表层都覆盖着一层有机衬层,并且壳壁内的矿物颗粒上也覆盖着一层薄膜,矿物与矿物之间通过丝网状的有机质相连接 (图 4)。壳壁内的大颗粒矿物构成壳壁的基本“骨架”,小颗粒矿物填充在大的矿物颗粒之间,所有矿物颗粒的磨圆度均较低;大颗粒矿物长轴与壳壁伸展方向一致。丝状有机质的最大直径不超过 80 nm,大部分直径为 25 nm 左右。



(a), (b), (c): *P. asiatica*; (d), (e), (f): *A. globigeriniformis*

图4 有孔虫壳体断面SEM二次电子像微形貌分析

Fig. 4 SEM secondary electron images of the fractured tests of foraminifera

由于在开展元素面分析之前对有孔虫进行了包裹、打磨和抛光,而这些操作可能会导致有孔虫空腔中混入杂质,故本研究仅关注有孔虫壳壁中元素分布特征。BSE 结果显示,同一视域下,两种有孔虫壳壁各处亮度差别不大(图 5a, b),表明构建有孔虫壳壁的主要矿物具有相近的平均原子序数。元素面扫描结果显示 O 与 Si 分布一致,并且覆盖了整个壳壁,表明构建有孔虫壳壁的矿物主要为石英和硅酸盐矿物(图 5a, b)。

P. asiatica 壳壁中局部富集 Na、K 和 Al,富 Na、K 的位置均富 Al(图 5a),表明 Na 和 K 赋存于铝硅酸盐矿物中,其中富 Na 矿物为钠长石(化学式 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$),富 K 矿物可能为伊利石,也可能为钾长石,考虑到富 K 位置矿物颗粒较大(图 5a),同时 XRD 结果显示沉积物中存在微斜长石(高有序度钾长石)(图 2),故其应为微斜长石。钠长石主要分布于有孔虫中心和最外层壳壁中,而房室之间的隔壁中较少(图 5a)。微斜长石主要分布于有孔虫中心,其他位置很少(图 5a)。值得注意的是,样品处理过程中可能有部分海水中的 Na 和 K 进入环氧树脂,致使图 5 中二者的背景值偏高,但这不影响对含 Na 或 K 矿物的判断(像素密集的部位为含 Na 或 K 的矿物)(图 5a, b)。

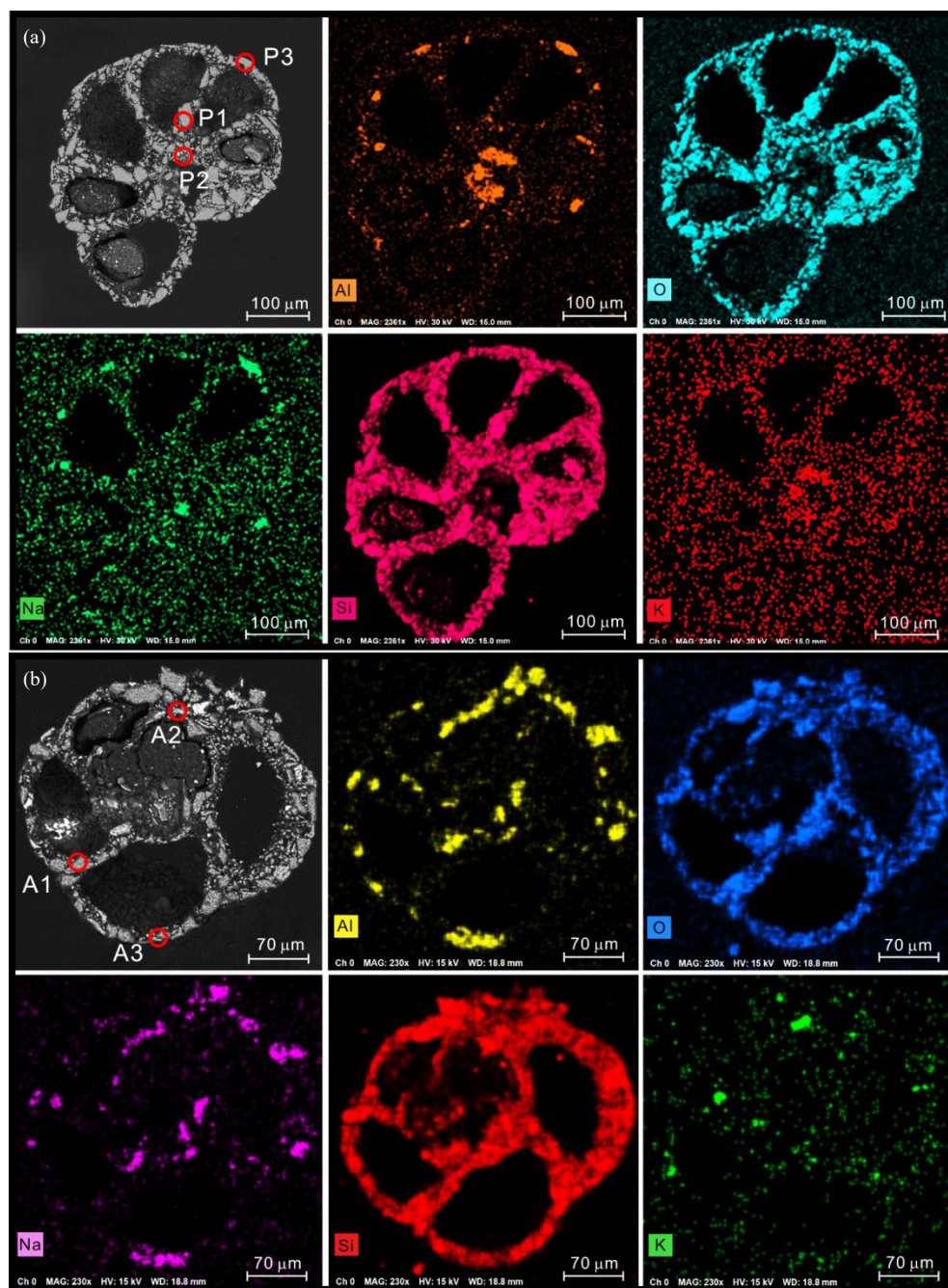
与 *P. asiatica* 相似, *A. globigeriniformis* 壳壁中也局部富 Na、K 和 Al(图 5b),且富 Na、K 的位置也均富 Al,富 Na 和 K 矿物分别为钠长石和微斜

长石。钠长石主要分布于有孔虫中心和最外层壳壁中(与 *P. asiatica* 相似)(图 5b),微斜长石主要分布于最外层壳壁中(与 *P. asiatica* 相反)(图 5b)。

结合两实验结果,可以判断两有孔虫壳体矿物主要为石英,其次为钠长石和微斜长石。观察发现 *P. asiatica* 与 *A. globigeriniformis* 壳壁中的长石分布在壳体的中心位置以及壳体的四周,而在房室与房室之间的隔板上很少出现(图 5a, b)。 *A. globigeriniformis* 中钠长石的含量明显高于微斜长石,同时也高于 *P. asiatica* 中钠长石含量(图 5a, b)。其他 10 个 *P. asiatica* 样品和 12 个 *A. globigeriniformis* 样品的测试结果与图 5 的相似之处为长石均主要分布于壳体中心和外壁,不同之处为钠长石和微斜长石分布的规律性不如图 5,即钠长石和微斜长石并未体现出显著的分布差异性。

3.4 有孔虫壳体内矿物的 Raman 分析结果

对图 5 中相应矿物进行了 Raman 光谱分析,结果显示 *P. asiatica* 和 *A. globigeriniformis* 中的钾长石均为微斜长石(图 6),与 XRD 结果一致(图 2),表明壳壁中的微斜长石来自沉积物。其他壳体中富 K、Na 矿物 Raman 光谱分析结果与图 6 相似,表明沉积物中钾长石主要为微斜长石,同时有孔虫对长石的选择无个体差异。值得注意的是,在相同束斑条件下(10 μm),P1 和 A1 点仅有石英峰,而其他点既有石英峰,也有长石峰,表明石英粒径略大于长石(其他 Raman 分析结果中也出现类似



(a): *P. asiatica*; (b): *A. globigeriniformis*; A1, A2, A3, P1, P2, P3: Raman分析点

图5 有孔虫背散射图及元素面分布图

Fig. 5 BSE and element distribution maps of foraminifera

现象)。

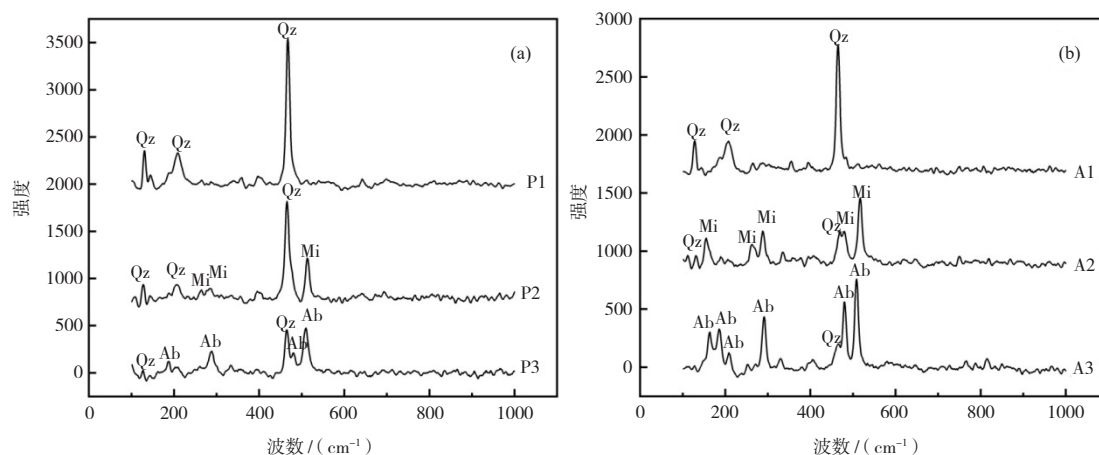
3.5 沉积物及有孔虫壳体内矿物粒径分布

粒度分析结果显示, 采样点沉积物粒径大致符合正态分布, 大部分矿物粒径在 $7.5\sim 10\ \mu\text{m}$ 范围(图7)。两种有孔虫均倾向于选取沉积物中小粒径矿物构筑其壳壁, 即有孔虫壳体中矿物粒径峰值小于沉积物, 矿物粒径也大致呈正态分布。*P. asiatica*

和 *A. globigeriniformis* 壳体中大部分矿物粒径分别在 $2.5\sim 4.5\ \mu\text{m}$ 范围内和 $1.25\sim 2.25\ \mu\text{m}$ 范围内。结果表明两种有孔虫对沉积中矿物的粒径具有选择性, 即均倾向于选择沉积物中某一粒径范围内的矿物颗粒构筑其壳壁。

3.6 有孔虫壳体FTIR结果

两种有孔虫具有相似的 IR 谱峰(图8), 各



a: *P. asiatica*; b: *A. globigeriniformis*; Qz: quartz; Mi: microcline; Ab: albite

图6 有孔虫壳体内矿物的Raman分析结果

Fig. 6 Raman patterns of minerals in foraminifer tests

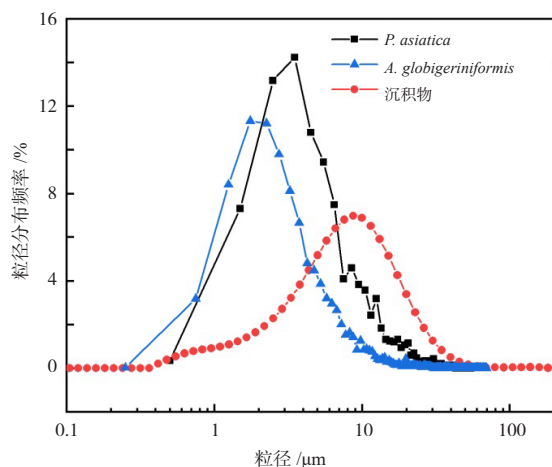


图7 DGW16号样品及有孔虫壳体内矿物粒径频率分布
Fig. 7 Frequency distributions of mineral particle size for sample DGW16 and the tests of foraminifera

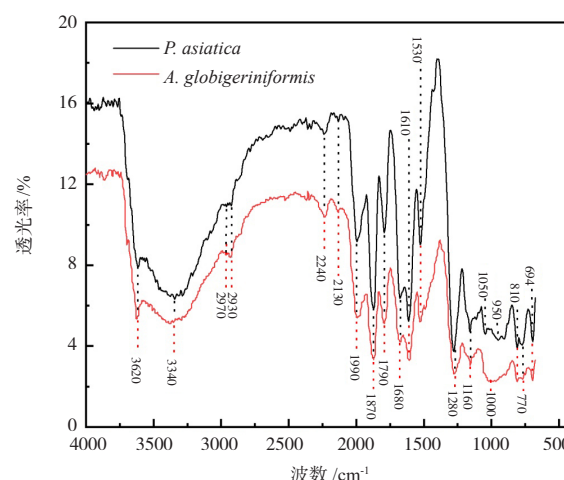


图8 有孔虫壳体FTIR分析结果
Fig. 8 FTIR patterns of the tests of foraminifera

峰的归属可能为: 694 cm^{-1} 处为 Al-O 键的吸收峰 (Mirosław and Włodzimierz, 1993); 770 cm^{-1} 附近为 Si-O-Si 键的振动吸收峰 (Mirosław and Włodzimierz, 1993); 810 cm^{-1} 处为长石中 Si-O-Al 键的振动吸收 (Nasab et al., 2014); 950 cm^{-1} 处为 Si-O-Si 键对称或反对称伸缩振动吸收峰 (Clayden et al., 1999); 1000 cm^{-1} 附近为长石中 Si-O-Al 键的伸缩振动峰 (Mirosław and Włodzimierz, 1993); 1050 cm^{-1} 处为 Si-O-Si 键的伸缩振动吸收峰 (Mirosław and Włodzimierz, 1993); 1160 cm^{-1} 处为仲胺或叔胺中 C-N 键的伸缩振动吸收峰 (Coates, 2006); 1280 cm^{-1} 处为 O-H 键的面内弯曲振动吸收峰 (Coates, 2006); 1530 cm^{-1} 处可能为 C-N 键

伸缩及 N-H 键面内弯曲振动吸收峰 (Kokot et al., 1994); 1610 cm^{-1} 处为伯胺中 N-H 键的弯曲振动吸收峰 (Coates, 2006); 1680 cm^{-1} 处为酰胺中 C=O 键的伸缩振动吸收峰 (Coates, 2006); 1790 、 1870 及 1990 cm^{-1} 处为石英的色光吸收峰 (Shimoda and Aikawa, 1994); 2130 和 2240 cm^{-1} 处为空气中 CO_2 的吸收峰 (Smith et al., 2011); 2930 和 2970 cm^{-1} 处为有机脂肪族基团 (CH_3 , CH_2) 的吸收峰 (Kokot et al., 1994); $3200\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ 之间存在强且宽的峰, 蛋白质的 N-H 键与碳水化合物中的 O-H 键的振动都会在这个区域产生吸收 (Kokot et al., 1994), 其中 3620 cm^{-1} 处应为高岭石的吸收峰 (Ramamany et al., 2004)。据 FTIR 吸收峰的归属推测壳体中的无

机物相主要有石英、长石、高岭石等,这些物质是构筑壳体的骨架和填隙物;有机物主要有蛋白质、脂肪和糖类,与前人关于有孔虫伪足成分的研究结果一致,即主要为酸性糖蛋白和脂质双层(Buchanan et al., 1960; Schwab et al., 1983; Delaca et al., 1986; Langer et al., 1992; Allen et al., 2000),有孔虫生长的过程中,伪足持续发育,成为包裹壳体矿物的膜和连接矿物的丝。

4 讨论

4.1 有孔虫壳壁的成分与结构特征

本研究观察到 *P. asiatica* 和 *A. globigeriniformis* 具有胶结壳有孔虫的常规壳体结构,即主要由矿物颗粒、壳体外膜、壳体内表面有机衬层、覆盖矿物颗粒的有机膜,以及连接矿物颗粒的丝网状有机质(图4)。推测有孔虫构筑壳壁的过程为:矿物颗粒被伪足捕获—矿物表面被有机膜包裹—有机膜中产生丝状物,将各矿物颗粒固定在一起,初步形成壳体—壳体内外壁发育有机膜,将壳体封装成为一个有机—矿物集合体。壳体有机质中,丝网状物质具有特殊形貌和功能,Bowser 和 Bernhard (1993)曾对 *Astrammina rara* 壳体内的丝网状有机质做了微观力学实验,证明了其具有很强的耐久性和弹性。从 SEM 观察结果来看(图4,5),矿物颗粒长轴方向总是平行于壳壁,这表明有孔虫对矿物的排列方式具有控制作用,这种控制作用主要通过丝状有机质进行,矿物之间丝状物的长短、粗细、多少等,均能决定矿物之间作用力的大小和方向,进而决定矿物颗粒排列的方向性。壳体外部有机衬层可以使壳体表面变得更平滑,从而为有孔虫在沉积物或水体中移动减少摩擦力。此外,内外衬层以及位于矿物缝隙中的丝网状有机质形成了三道保护屏障,以防止有害物质(细菌、胶体、溶解物等)进入有孔虫体内。

4.2 有孔虫对矿物粒径的选择性

从沉积物的 XRD(图2)以及有孔虫的 BSE、元素面扫描(图5)、Raman(图6)分析结果来看,这两种有孔虫建造壳体时对矿物的种类都不具有选择性,以石英和长石为主。而通过沉积物粒径和有孔虫壳体矿物粒径的比较(图7),两种有孔虫壳壁颗粒粒径频率分布峰值明显比沉积物粒径频率分

布峰值偏小。它们都倾向于选择较大的矿物颗粒构成整体的“骨架”,在此基础上将大量的小矿物颗粒填充于“骨架”的缝隙中。进一步观察发现,较大的矿物颗粒都具有较低磨圆度,这样的原材料可能更容易被伪足抓取。磨圆度低的大颗粒做“骨架”,小颗粒填补缝隙,这样的结构既能保持壳壁的稳固,又能防止原生质发生不稳定流动。

4.3 有孔虫对矿物种类的选择性

矿物颗粒是被伪足获取,从而成为壳体的一部分,伪足表面通常具有脂质双层、糖蛋白岛、表面糖蛋白、碳水化合物残基等成分,这些物质与矿物的作用力会因矿物种类及粒径的不同而出现差异,致使伪足能选择性固定矿物(Bowser and Bloodgood, 1984; Bowser et al., 1984; Bowser and Rieder, 1985, 1986)。作为构建壳体的两种主要矿物,长石和石英具有相似的粒径、表面零电荷点和接触角等(陆现彩等, 2003; Churchill et al., 2004),理论上,表面理化性质的相似性使得有孔虫会无差别选择长石和石英,相应地长石在有孔虫壳体各个位置的分布一致。而本研究的结果与这一设想相悖,表明除表面理化性质外,尚有其他因素制约有孔虫对长石选择。

相对于房室之间的隔板,壳体中心和外壳具有较大的弯曲度,而弯曲度大的位置也对应较多的长石分布。较大的弯曲度可能会导致有孔虫优先选择长石,原因是:长石具有两组中等解理,而石英无解理,当两种矿物粒径相近时,解理发育的差异会使得前者的粗糙度大于后者;在弯曲度较大的地方(壳体中心和外壳),丝状有机物连接矿物的作用力会减小,同时作用力方向也不一致,由于粗糙度相对较大的长石会显示出较强的粘结能力,因此会被有孔虫优先选择;在弯曲度较小的隔板位置,丝状有机物粘接力大,粗糙度的影响减小,长石不再被优选。

前人很早就发现胶结壳有孔虫选取矿物颗粒可能跟矿物表面的营养物质有关(Towe, 1967),而长石的空间分布特性可能有利于有孔虫获取营养物质。有研究发现,微生物对长石和石英均有一定的附着和溶解能力,这种能力的大小为含磷长石 > 石英 > 无磷长石(Rogers et al., 1998; Bennett et al., 2001),即微生物倾向于附着于含磷长石表面,溶

解长石的同时获取其中以磷灰石包裹体形式存在的磷。与微生物相似, 有孔虫也可能通过溶解作用获取长石中的磷或其他营养元素, 因此会在其生长的初期(壳体中心)及后期(外壳)固定较多长石。此外, 细菌等微生物是有孔虫喜好的食物(Lee, 1980; Sengupta, 1999), 含磷长石表面会附着较多微生物, 在有孔虫虫体(主要为原生质)生长时需要食物(细菌)以补给能量, 自然会优选此类长石建造其壳体, 而建造隔板时原生质可能已生长完毕, 此过程中不需要大量食物来补给能量, 相应地, 建造隔板时虫体会无差别地选用石英和长石。可见, 除前述曲率的影响外, 有孔虫选择长石的另一种可能机制是矿物中含磷灰石及其他矿物包裹体, 伪足容易通过络合作用抓取此类矿物。在生理功能上, 位于壳体中心和外壳的长石能在一定程度上为有孔虫提供生长所需的能量和营养元素(N、P、K、Fe等)。

5 结论

通过对台州滨海沉积物中的有孔虫 *P. asiatica* 和 *A. globigeriniformis* 的壳壁进行研究, 初步获得如下结论:

(1) 壳壁由矿物颗粒、覆盖整个壳体的外表面与内表面的有机衬层、填充在矿物颗粒之间的丝网状有机质, 以及覆盖矿物颗粒的有机膜组成。构筑壳壁的矿物主要有石英、长石和高岭石, 壳壁中的有机组分主要为酸性糖蛋白和脂肪。

(2) 两种有孔虫倾向于选择沉积物中粒径相对较小的矿物颗粒构筑壳壁。*P. asiatica* 和 *A. globigeriniformis* 壳体中矿物粒径范围分别主要在 2.5~4.5 μm 和 1.25~2.25 μm , 而沉积物粒径范围主要在 7.5~10.0 μm 。

(3) 两种有孔虫均表现出显著的长石选择性, 长石主要分布于壳体中心及外壳。制约长石分布的因素包括两方面: 中心和外壳曲率大, 丝状物连接力差, 有孔虫倾向于选择表面粗糙度较大、易于被固定的长石; 长石中可能含有磷灰石等包裹体, 有孔虫伪足可以与这些包裹体产生强络合作用, 将其固定在壳体中心和外壳中。长石空间分布特性的生理功能是可以强化壳体的稳定性, 同时为有孔虫提供能量和营养元素。

参考文献 (References):

- 陆现彩, 侯庆锋, 尹琳, 等. 2003. 几种常见矿物的接触角测定及其讨论[J]. 岩石矿物学杂志, 22(4): 397–400.
- 韩震, 恽才兴, 叶梅, 等. 2007. 基于遥感和地理信息系统的浙江台州大港湾岸滩和海床稳定性分析[J]. 上海海事大学学报, 28: 10–13.
- 郑守仪, 傅钊先. 2001. 中国动物志, 粒网虫门, 有孔虫纲, 胶结有孔虫[M]. 北京: 科学出版社: 143–144.
- Alve E and Murray J. 1995. Experiments to determine the origin and palaeo-environmental significance of agglutinated assemblages [C]. Kaminski M A, Geroch S, Gasinski M A. Proceedings of the Fourth International Workshop on Agglutinated Foraminifera, London: Grzybowski Foundation Special Publication, 3: 1–11.
- Allen K, Roberts S and Murray J W. 1999. Marginal marine agglutinated foraminifera: affinities for mineral phases [J]. Journal of Micropalaeontology, 18(2): 183–191.
- Allen K, Roberts S and Murray J W. 2000. Analysis of organic components in the test wall of agglutinated foraminifera by Fourier Transform Infrared and Pyrolysis Gas Chromatography/Mass Spectrometry [C]. Hart M and Smart C. Proceedings of the Fifth International Workshop on Agglutinated Foraminifera London: Grzybowski Foundation Special Publication, 4.
- Armynot du Châtelet E, Recourt P and Chopin V. 2008. Mineralogy of agglutinated benthic foraminifera: implications for paleo-environmental reconstructions [J]. Bulletin de la Société Géologique de France, 179(6): 583–592.
- Armynot du Châtelet E, Bout-Roumazielles V, Coccioni R, et al. 2013. Environmental control on shell structure and composition of agglutinated foraminifera along a proximal-distal transect in the Marmara Sea [J]. Marine Geology, 335: 114–128.
- Abramoff M D, Magalhaes P J and Ram S J. 2004. Image processing with imageJ [J]. Biophotonics International, 11: 36–42.
- Ballero D Z, Habura A and Goldstein S T. 2013. Psammophaga sapela n.sp. a new monothalms foraminiferan from coastal Georgia, USA: fine structure, gametogenesis, and phylogenetic placement [J]. Journal of Foraminiferal Research, 43(2): 113–126.
- Bender H and Hemleben C. 1988. Constructional aspects in test formation of some agglutinated foraminifera [J]. Abhandlungen der Geologischen Bundesanstalt, 41: 13–21.
- Bennett P C, Rogers J R and Choi W J. 2001. Silicates, Silicate Weathering, and Microbial Ecology [J]. Geomicrobiology Journal, 18: 3–19.
- Boltovskoy E and Wright R. 1976. Recent Foraminifera [M]. Hague: Springer Netherlands.
- Bowser S and Bernhard J. 1993. Structure, Bioadhesive Distribution and Elastic Properties of the Agglutinated Test of Astrammina rara (Protozoa: Foraminiferida) [J]. Journal of Eukaryotic Microbiology, 40(2): 121–131.
- Bowser S S and Bloodgood R A. 1984. Evidence against surf-riding as a general mechanism for surface motility [J]. Cell Motility, 4(5): 305–314.
- Bowser S S, Israel H A, McGeerussell S M, et al. 1984. Surface transport properties of reticulopodia: do intracellular and extracellular motility share a common mechanism? [J]. Cell Biology International Reports, 8(12): 1051–1062.
- Bowser S S and Rieder C L. 1985. Evidence that cell surface motility in Allogromia is mediated by cytoplasmic microtubules [J]. Canadian Journal of Biochemistry and Cell Biology, 63(6): 608–620.
- Bowser S S and Rieder C L. 1986. Microtubule-dependent reticulopodial surface motility: Reversible inhibition on plasma membrane blebs [J].

- Annals of the New York Academy of Sciences, 466: 933–935.
- Buchanan J B and Hedley R H. 1960. A contribution to the biology of *Astrorhiza limicola* (Foraminifera) [J]. Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom, 39(3): 549–560.
- Capotondi L, Mancin N, Cesari V, et al. 2019. Recent agglutinated foraminifera from the North Adriatic Sea: What the agglutinated tests can tell [J]. Marine Micropaleontology, 147: 25–42.
- Churchill H, Teng H and Hazen R. 2004. Correlation of pH-dependent surface interaction forces to amino acid adsorption: implications for the origin of life [J]. American Mineralogist, 89: 1048–1055.
- Clayden N J, Esposito S, Aronne A, et al. 1999. Solid state ^{27}Al NMR and FTIR study of lanthanum aluminosilicate glasses [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 258(1–3): 11–19.
- Coates J. 2006 Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach [M]. USA: John Wiley and Sons, Ltd, 9: 6–16.
- Cole K and Valentine A. 2006. Titanium biomaterials: Titania needles in the test of the foraminiferan *Bathysiphon argenteus* [J]. Dalton transactions, 3(3): 430–432.
- Delaca T E, Bernhard J M, Reilly A A, et al. 2002. *Notodendrodes hyalinosphaira* (sp. nov.): structure and autecology of an allogromiid-like agglutinated foraminifera [J]. Journal of Foraminiferal Research, 32(2): 177–187.
- DeLaca T E. 1986. The morphology and ecology of *Astrammmina rara* [J]. Journal of Foraminiferal Research, 16(3): 216–223.
- Gaucher C and Sprechmann P. 1999. Upper Vendian skeletal fauna of the Arroyo de Soldado Group, Uruguay [J]. Beringeria, 23(1): 55–91.
- Gooday A J, Nott J A, Davis S, et al. 1995. Apatite particles in the test wall of the large agglutinated foraminifer *Bathysiphon Major* (Protista) [J]. Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom, 75(2): 469.
- Hemleben C, Kaminski M A, Kuhnt W, et al. 1991. Paleocology, Biostratigraphy, Paleooceanography and Taxonomy of Agglutinated Foraminifera [M]. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 3–11.
- Kaminski M A and Gradstein F M. 2005. Atlas of Paleogene Cosmopolitan Deep-water Agglutinated Foraminifera [M]. London: Grzybowski Foundation Special Publication, 10: 1–548.
- Kaminski M A and Kuhnt W. 1995. Tubular agglutinated foraminifera as indicators of organic carbon flux [C]. Kaminski M A, Geroch S, Gasinski M A. Proceedings of the Fourth International Workshop on Agglutinated Foraminifera London: Grzybowski Foundation Special Publication, 3: 141–144.
- Kokot S and Gilbert C. 1994. Application of drift spectroscopy and chemometrics to the discrimination of dye mixtures extracted from fibres from worn clothing [J]. Analyst, 119(4): 671–676.
- Kuile B T. 1994. Biology of Foraminifera [M]. London, San Diego and New York: Academic Press, 368.
- Langer M R. 1992. Biosynthesis of glycosaminoglycans in foraminifera: A review [J]. Marine Micropaleontology, 19(3): 245–255.
- Lee J J. 1980. Nutrition and Physiology of the Foraminifera, in Biochemistry and Physiology of Protozoa [M]. New York: Academic Press, 43–66.
- Lei Yanli and Li Tiegang. 2016. Atlas of Benthic Foraminifera from China Seas the Bohai Sea and the Yellow Sea [M]. Beijing: Science Press, 37–39.
- Loeblich A J R and Tappan H. 1989. Implications of wall composition and structure in agglutinated foraminifera [J]. Journal of Paleontology, 63(6): 769–777.
- Makled W and Langer M. 2010. Preferential selection of titanium-bearing minerals in agglutinated foraminifera: Ilmenite(FeTiO_3) in *Textularia haueri* d'Orbigny from the Bazaruto Archipelago, Mozambique [J]. Revue de Micropaléontologie, 53(3): 163–173.
- Mancin N. 2001. Agglutinated foraminifera from the Epiligurian succession (Middle Eocene/Lower Miocene, Northern Apennines, Italy): Scanning electron microscopic characterization and paleoenvironmental implications [J]. Journal of Foraminiferal Research, 31(4): 294–308.
- Mancin N, Basso E, Camilla P, et al. 2012. Selective mineral composition, functional test morphology and paleoecology of the agglutinated foraminiferal genus *Colominella* Popescu, 1998 in the Mediterranean Pliocene (Liguria, Italy) [J]. Geologica Carpathica, 63(6): 491–502.
- Mirosław H and Włodzimierz M. 1993. Vibrational spectroscopy of the amorphous silicates [J]. Vibrational Spectroscopy, 5: 75–84.
- Murray J. 1973. Wall structure of some agglutinated foraminifera [J]. Palaeontology, 16: 777–786.
- Nasab G M, Golestanifard F and Mackenzie K J D. 2014. The effect of the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio in the structural modification of metakaolin-based geopolymers studied by XRD, FTIR and MAS-NMR [J]. Journal of Ceramic Science and Technology, 5(3): 185–191.
- Pawlowski J and Majewski W. 2011. Magnetite-bearing foraminifera from admiralty bay, west Antarctica, with description of *psammophaga magnetica*, sp. nov. [J]. The Journal of Foraminiferal Research, 41(1): 3–13.
- Ramasamy V, Murugesan S and Mullainathan S. 2004. Characterisation of minerals and relative distribution of quartz in Cauvery river sediments from Tamilnadu, India-A FTIR study [J]. Bulletin of Pure and Applied Sciences, 23: 1–2.
- Rogers J, Bennett P and Choi W. 1998. Feldspars as a source of nutrients for microorganisms [J]. American Mineralogist, 83: 1532–1540.
- Sabbatini A, Negri A, Bartolini A, et al. 2016. Selective zircon accumulation in a new benthic foraminifer, *psammophaga zirconia*, sp. nov. [J]. Geobiology, 14(4): 404–416.
- Sabbatini A, Bonatto S, Bianchelli S, et al. 2012. Foraminiferal assemblages and trophic state in coastal sediments of the Adriatic Sea [J]. Journal of Marine Systems, 105: 163–174.
- Schwab D and Plapp R. 1983. Quantitative chemical analysis of the shell of the monothalamous foraminifer *Allogromia laticollaris* Arnold [J]. Journal of Foraminiferal Research, 13(1): 69–71.
- Sengupta B. 1999. Modern Foraminifera [M]. New York: Kluwer Academic Publishers.
- Shimoda K and Aikawa N. 1994. Absorption-coefficients of overtone and combination-modes of quartz [J]. Mineralogical Magazine, 58: 601–606.
- Smith T E L, Wooster M J, Tattaris M, et al. 2011. Absolute accuracy and sensitivity analysis of OP-FTIR retrievals of CO_2 , CH_4 and CO over concentrations representative of “clean air” and “polluted plumes” [J]. Atmospheric Measurement Techniques, 4: 97–116.
- Scott G, Thompson L and Hitchin R, et al. 1998. Observations on selected salt-marsh and shallow-marine species of agglutinating foraminifera: Grain size and mineralogical selectivity [J]. Journal of Foraminiferal Research, 28(4): 261–267.
- Towe K M. 1967. Wall structure and cementation in *Haplophragmoides canariensis* [J]. The Journal of Foraminiferal Research, 18(336): 147–151.
- Tuckwell G W, Allen K, Roberts S, et al. 1999. Simple models of agglutinated foraminifera test construction [J]. Journal of Eukaryotic Microbiology, 46 (3): 248–253.
- Waśkowska A. 2014. Selective agglutination of tourmaline grains by foraminifera in a deep-water flysch environment (Eocene Hieroglyphic Beds, Silesian Nappe, Polish Outer Carpathians) [J]. Geological Quarterly, 58(2): 337–352.