

文章编号: 0254 - 5357(2013)03 - 0383 - 09

激光剥蚀电感耦合等离子体质谱分析石笋样品中多元素比值及 45 种元素含量

范晨子, 胡明月, 赵令浩, 孙冬阳, 蒯丽君, 蔡炳贵, 詹秀春

(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 石笋样品的微量元素含量及 Mg/Ca、Sr/Ca 比值为高分辨的古气候重建提供重要指标。针对现有溶液分析技术易混合多个石笋微层、误差大的缺点, 本文利用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱技术(LA-ICP-MS)原位线扫描和点剥蚀方式对比分析了石笋生长轴方向的 Mg/Ca 和 Sr/Ca 空间分布趋势, 研究表明二者均展现出显著的周期性变化特征, 且周期性变化一致, 其中 40 μm 束斑线扫描更具有稳定性强、分辨率高、快速简便的优点。通过探讨碳酸盐标准样品 MASC-3 与玻璃标准样品 NIST 610、NIST 612、KL2G、ATHO-G 的相对灵敏度系数关系和元素分馏行为, 确定基体效应是造成相对灵敏度系数变化的主要原因。同时建立了以 MASC



-3、NIST 610 和 NIST 612 多外标结合内标 Ca 归一定量分析石笋中 45 种元素方法, 针对石笋碳酸盐样品, 将主量元素 Ca、Mg 变形为碳酸盐形式, 与其他元素加和归一, 不仅改变了国内外研究中需要预先采用其他分析技术来测定内标元素含量的计算方法, 而且有效地避免了 C 元素无法准确检测的问题, 能够实现与 Ca 内标法校正结果的吻合。

关键词: 石笋; Mg/Ca 和 Sr/Ca 比值; 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱; 线扫描; 多外标结合内标归一定量法

中图分类号: O657.63; O614.22; O614.231; O614.232

文献标识码: A

碳酸盐质洞穴石笋样品分布广泛, 受外界干扰小, 沉积时间跨度大, 生长机制对外部气候环境敏感, 且定年准确、分辨率高, 逐渐成为了全球变化领域研究的良好材料^[1-2]。除了碳氧同位素, 微层(厚度、灰度)等指标, 石笋中的微量元素变化也记录了长期的、高分辨的古气候信息, 有助于理解石笋的生长机理和古气候的重建^[3-4]。石笋中微量元素的主要来源是洞穴上覆的基岩和土壤, 目前一般认为较可靠的古气候指标是 Mg/Ca 和 Sr/Ca, 能够较好地反映长期或季节性的水文变化特征^[5-6]。此外, Mg、Sr、Ba、U 等元素含量也可以作为有效的古水文学指标^[3]; F、Y、Pb、Cu、Zn、P、Br 等元素可能与植被变化等生物活动相关^[7]; Sr、S 可能与大气循环及火

山活动相关^[8]; As、Pb 等元素可能与人类活动引起的环境污染变化相关^[9]。

石笋中微量元素常用的分析技术包括原位微区分析技术, 如电子探针、二次离子质谱(SIMS)、同步辐射微区 X 射线荧光光谱(SR-XRF)、激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS), 以及溶液进样分析技术, 如电感耦合等离子体质谱或光谱(ICP-MS/AES)和原子吸收光谱(AAS)^[3,10]。尽管溶液进样分析技术具有最佳的分析准确度, 但是在实际取样操作过程中易混合多个石笋微层, 且因取样量少, 溶样过程易引入较大的误差^[11]。原位微区分析技术中的电子探针技术检出限高(100 μg/g), 仅适用于 Ca、Mg 等少量元素; 同步辐射 XRF 尽管具

收稿日期: 2012-10-29; 接受日期: 2013-01-17

基金资助: 中国地质大调查项目(12120113015000); 国家地质实验测试中心基本科研业务费项目(2011CSJ03); 科技部创新方法工作专项(2009IM032200)

作者简介: 范晨子, 助理研究员, 从事矿物学和激光剥蚀电感耦合等离子体质谱研究。E-mail: czfan2013@163.com。

有快速、高分辨率的特点,但同步辐射光源不普遍, Mg 的准确测量难度很大,限制了其广泛应用^[3]。 LA-ICP-MS 因具有低检出限 (ng/g 或 10⁻¹²级)、宽检测范围、高空间分辨率、低基线背景值、少进样量以及检测速度快于 SIMS 技术等特点,很可能是未来石笋中微量元素研究中最常规的检测手段^[12]。

现有研究针对碳酸盐石笋元素含量的 LA-ICP-MS 分析主要是基于内标法开展的,这种方法需要采用电子探针等其他分析技术预先测定内标元素含量,不仅增加了分析成本,而且在实际操作中须保障激光剥蚀坑与电子探针剥蚀坑位置一致,否则将引入较大误差。外标结合内标归一定量方法是目前 LA-ICP-MS 元素含量定量分析中不需要预先采用其他分析技术来测定内标元素含量的唯一方法,在实际地质、环境样品分析中得到了十分广泛的应用^[13-15]。采用该方法检测碳酸盐样品中多元素含量的主要问题存在于标准物质与样品基体的匹配、C 元素的精确检测以及当 C 不能准确检测时对该校正方法基本公式的变形。

本研究针对石笋微层生长的特点,分别采用 LA-ICP-MS 线扫描的方式分析了石笋样品的 Mg/Ca 和 Sr/Ca 变化分布趋势,同时采用点剥蚀的方式、在检测 C 和不检测 C 的两种情况下比较了常规内标法与多外标结合内标归一定量法定量分析 45 种元素的含量,为石笋等古气候样品微量元素多指标的综合解译研究提供方法学依据。

1 实验部分

1.1 标准物质及样品

本研究中校准用的外标为美国合成碳酸盐 MASC-3, 人工合成玻璃 NIST 610、NIST 612 和德国天然硅酸盐熔融玻璃 KL2G、ATHO-G。

石笋样品取自辽宁省桓仁县庙洞,沿生长轴切开后,制备成长约 30 mm,宽约 15 mm,厚约 1 mm 的薄片,用环氧树脂将薄片固定至载玻片上抛光。测试前需用酒精棉球将样品表面擦拭干净。

1.2 仪器与工作条件

LA-ICP-MS 分析采用德国 Finnigan 公司 Element II 型扇形磁场高分辨高灵敏电感耦合等离子体质谱仪,连接美国 New Wave 公司 UP213 型钪铝石榴子石固体激光剥蚀系统。仪器点火后静置 15 min 待等离子体稳定后,用 NIST 612 对仪器参数

进行调谐,使⁷Li、¹³⁹La、²³²Th 信号达到最强,氧化物产率²³²Th/¹⁶O/²³²Th 低于 0.2%。调谐后的 ICP-MS 和激光剥蚀系统的主要工作参数见表 1。

表 1 仪器工作条件

Table 1 Working parameters of the MC-ICP-MS instrument

质谱工作参数	条件	激光工作参数	条件
射频功率	1207 W	波长	213 nm
模式	低分辨 ($m/\Delta m \approx 300$)	能量强度	80%
冷却气(Ar)流量	16.92 L/min	激光剥蚀频率	10 Hz
辅助气(Ar)流量	0.80 L/min	束斑	30 μm , 40 μm
载气(He)流量	0.783 L/min	扫描方式	线扫、点剥蚀
样品气(Ar)流量	0.897 L/min		

Mg/Ca、Sr/Ca 元素比值分析采取线扫描的方式,线扫描方向平行于石笋的生长轴方向,剥蚀速率 2 $\mu\text{m/s}$,剥蚀深度 5 μm ,每扫描 1 mm 聚焦一次,每次采集空白计数 30 s,每扫描 5 mm 线穿插 3 个单点剥蚀的 MASC-3 标准样品来校正。

多元素定量分析采取点剥蚀的方式,在距线沟约 100 μm 处,以点距 250 μm 的方式平行于线沟布点。石笋样品每扫描 10 个点,穿插 2 个 MASC-3 和 2 个 NIST 610 标准物质点来校正质量歧视和仪器偏倚,每个点总分析时间约为 76 s,其中空白采样 20 s,激光发射时间 40 s。在⁷Li~²³⁸U 的 45 种元素的质量范围内,共发生 10 次磁场变换,磁扫描和电扫描的总空置时间为 0.298 s。信号积分选择为峰宽的 4%,每峰点数为 100,所有元素的测量驻留时间均为 5 ms,总测量时间为 0.9 s。同时采用电子探针在激光剥蚀坑附近选点测定内标元素 Ca 进行对比分析,电子探针仪器型号为 JXA-8800R。

1.3 数据处理

本实验中线扫描数据取 15 次空白信号的平均值作为空白值,每 5 次扫描取 1 次平均扣除空白值计算纯信号强度,采用扫描线段前后单点剥蚀 MASC-3 标准样品的相对灵敏度系数,通过外标结合内标法的变换公式(1)来获得 Mg/Ca,公式(2)获得 Sr/Ca 浓度比值:

$$\frac{C_{\text{Mg}}}{C_{\text{Ca}}} = \frac{k_{\text{Mg}} I_{\text{Mg}}}{k_{\text{Ca}} I_{\text{Ca}}} \quad (1)$$

$$\frac{C_{\text{Sr}}}{C_{\text{Ca}}} = \frac{k_{\text{Sr}} I_{\text{Sr}}}{k_{\text{Ca}} I_{\text{Ca}}} \quad (2)$$

点剥蚀数据取 10 次空白信号的平均值作为空白值,截取信号中部平稳区间积分后取平均值扣除空白值计算纯信号强度。MASC-3 标准值由美国

地质调查局(USGS)提供;NIST 610和NIST 612标准值参考文献[16];KL2G和ATHO-G标准值参考文献[17]。将各元素的标准值及纯信号强度分别代入外标结合内标法公式(3),选择Ca为内标,依据电子探针结果获得石笋样品中的Ca内标浓度值来计算被分析元素的浓度值:

$$C_u^{\text{sam}} = \frac{k_u C_i^{\text{sam}} I_u^{\text{sam}}}{I_i^{\text{sam}}} \quad (3)$$

在石笋样品分析中,主量元素CaO、MgO和CO₂加和一般可达到99%以上,因此在测定了样品中尽可能全部的主次量元素(包括检测C含量)后,采用氧化物形式加和后趋于1,即:

$$\sum_{j=1}^n C_{u_j^{\text{sam}}} = \sum_{j=1}^n \frac{k_{u_j} I_{u_j}^{\text{sam}}}{I_i^{\text{sam}}} C_i^{\text{sam}} \approx 100\% \quad (4)$$

然而对于碳酸盐石笋其重要组成元素C难以准确检出,在实际操作中,根据赋存状态主量元素Ca、Mg通常采用碳酸盐形式CaCO₃、MgCO₃和其他元素加和进行100%归一。因此在本实验中分别采用了测C以氧化物形式加和以及不测C以碳酸盐形式加和两种方式进行归一。将公式(3)结合公式(4)变换后获得外标结合内标归一定量公式(5),可以在不需要测定内标元素含量的情况下计算被分析元素的浓度值:

$$C_u^{\text{sam}} = \frac{\frac{k_u C_i^{\text{sam}} I_u^{\text{sam}}}{I_i^{\text{sam}}}}{\sum_{j=1}^n \frac{k_{u_j} I_{u_j}^{\text{sam}}}{I_i^{\text{sam}}} C_i^{\text{sam}}} = \frac{k_u I_u^{\text{sam}}}{\sum_{j=1}^n k_{u_j} I_{u_j}^{\text{sam}}} \quad (5)$$

式(1)~(5)中, k 为被测元素的相对灵敏度系数(RSF),通过外标准样品获得; C 为浓度;sam为样品; I 为净信号强度; u 为被测元素; j 为第 j 个元素; i 为内标元素。

2 结果与讨论

2.1 线扫描分析石笋样品Mg/Ca和Sr/Ca空间分布的可行性

线扫描相比点剥蚀具有连续性强、数据处理简单、分析成本低的特点,尤其适用于石笋这类由于气候动力和土壤过程的年季旋回形成的微生长层结构,能够完整地显现元素随微层交替转换的空间分布信息^[18]。激光在线扫描时的空间分辨率受到前面未衰减脉冲信号与后面信号可能叠加的影响。因此本研究对比了30 μm和40 μm束斑线扫描对石笋中Mg/Ca和Sr/Ca比值变化的影响。

图1所示,线扫描结果不仅能够展现石笋中

Mg/Ca和Sr/Ca比值的长周期性变化(对比1、2、3框),而且在较短的周期内(1、2、3框内)也有较好的效果,且在本样品中Mg/Ca和Sr/Ca的变化趋势基本一致,可以作为反映季节性水文特征变化的重要指标与微层、年龄等信息进行比对。40 μm束斑(图1a线)相比30 μm束斑(图1b线)线扫描数据稳定性强,一方面反映了小束斑条件下剥蚀出的物质稍微影响了分析精密度,另一方面也说明束斑斑径对空间分辨率存在一定影响。将线扫描结果与40 μm点剥蚀的外标结合内标归一定量法两种加和形式计算结果(图1c、d线)进行比较,发现二者的比值变化趋势完全吻合,线扫描与点剥蚀所获得的Mg/Ca和Sr/Ca浓度比值的绝对值也基本接近。因此,采用MASC-3点剥蚀方式求得相对灵敏度系数计算线扫描时元素浓度比值,完全能满足石笋样品Mg/Ca和Sr/Ca空间分布趋势的分析。

2.2 碳酸盐标准样品MASC-3与玻璃标准样品NIST 610、NIST 612、KL2G、ATHO-G的相对灵敏度系数对比

洞穴石笋的矿物组成为方解石、文石和文石-方解石三种类型^[1],其主要的化学成分为CaCO₃,少量的Mg、Ba、Sr等元素与Ca发生类质同象替换,在LA-ICP-MS分析中需要基体匹配的外标物质用于校正。本研究主要采用的外标为合成碳酸盐MASC-3,但是由于该标准样品中部分元素(如Al、Si、P、K等)标准值缺失,在归一定量技术中必须采用多个外标物质来进行校正。考虑到常用的NIST和MPI-DING系列玻璃标准样品与碳酸盐基体不同,以及剥蚀过程中微粒形成方式的差异导致元素分馏行为不同^[19],因此本实验以Ca为内标比较研究了40 μm束斑下NIST 610、NIST 612、KL2G、ATHO-G与MASC-3之间元素的相对灵敏度系数关系(图2和表2),并计算分馏因子^[20]考察了多元素相对Ca的分馏行为(表3)。

研究表明,大多数元素的相对灵敏度系数对于上述5种标准样品是基本一致的,RSF_{glass}/RSF_{MASC-3}的偏差多集中在±20%以内。除了个别元素因含量低、背景高(如NIST 612中的K、Fe)导致的分馏因子计算误差大,多数元素采用本实验剥蚀条件分馏效应不显著,因此认为相对灵敏度系数的变化主要来自于基体效应,总体展现的规律是亲石元素在碳酸盐和硅酸盐基体中的偏差较小,而亲硫元素偏差较大^[21]。MASC-3所有检测元素的相对灵敏度系数多次测量的精密度都小于3%,是较好的碳酸盐

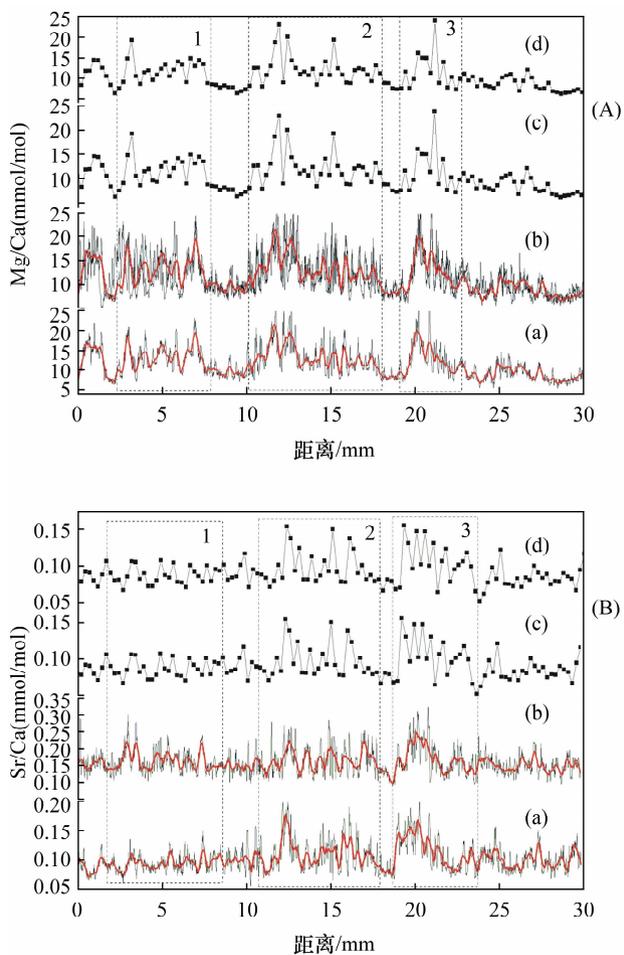


图1 石笋中 Mg/Ca (A) 和 Sr/Ca (B) 比值的空间分布结果
Fig.1 The spatial distribution of Mg/Ca (A) and Sr/Ca (B) ratios in stalagmites

(a)—40 μm 束斑线扫描结果; (b)—30 μm 束斑线扫描结果;
(c)—40 μm 束斑不检测 C 含量时点剥蚀归一法计算结果;
(d)—40 μm 束斑检测 C 含量时点剥蚀归一法计算结果
(黑线代表原始数据点, 红线为每 30 个原始点平滑后的数据点)。

微区分析标准物质。因含量低、易污染等因素, NIST 612 的 P、K、Fe, KL2G 的 Be、B、As 及 ATHO - G 的 Be、B、Cr、Co、Ni、As、Cd、Hg 等元素的相对灵敏度系数精度较差。综合考虑上述因素, 本实验在归一校正时, Al、Si、K、Rb、Tb、Tm、Yb 采用 NIST 610 中的相对灵敏度系数, B、P 采用 NIST 612 中的相对灵敏度系数, 其余元素均沿用 MASC - 3 中的相关值。

2.3 石笋样品外标结合内标法归一定量分析结果

结合 MASC - 3、NIST 610 和 NIST 612 标准样品的相对灵敏度系数, 分别在检测 C 含量和不检测 C 含量的两种情况下以氧化物和碳酸盐形式应用归一定量法分析了石笋样品, 并在仪器操作条件下以空白气体的 3 倍标准偏差所代表的元素浓度值计算检出限。结果表明, 归一法与内标法校正结果对比吻

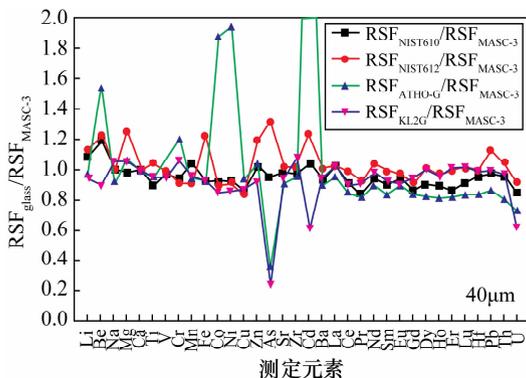


图2 NIST 610、NIST 612、KL2G、ATHO - G、MASC - 3 标准物质之间的相对灵敏度系数关系

Fig. 2 Ratios of Ca-normalized relative sensitivity factors (RSF) among NIST 610, NIST 612, KL2G, ATHO-G and MASC-3

合程度很好(表 4), 并且以碳酸盐形式归一分析结果更为接近内标法校正值(图 3)。由于 C 元素具有较高的电离能(第一电离能为 11.260 eV), 即便在高温炬炬条件下也不能完全电离, 因此 ICP - MS 对于 C 的检测灵敏度低, 加之部分空白 C 的干扰(¹³C 背景值计数约 3.5×10^5) 难以准确定量。

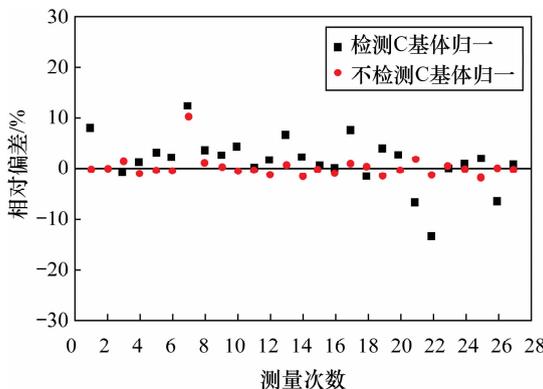


图3 27 次测量中石笋样品测 C 和不测 C 条件下归一定量法相对内标法计算结果的系统偏差

Fig. 3 System relative deviations of element concentrations in stalagmites calibrated with two matrix normalization strategies (with or without detection of carbon) from the values of internal standard method

石笋样品中不含或含有极少量杂质物相是主量元素 Ca、Mg 以碳酸盐形式与其他元素加和归一法准确定量的重要前提条件。在图 3 中的 27 次石笋样品检测中, 以内标法计算结果为标准参考值(因此所有元素相对偏差一致), 不测 C 时归一定量方法测定 26 次结果的系统相对偏差都小于 2%, 只有

1次偏差大于10%。而在该次测量中电子探针测定内标CaO的含量为50.34%,与方解石相中CaO的理论值56%有一定差距,导致了最终计算结果大的

系统相对偏差。因此在实际分析中应尽量避免开石笋中的裂隙、包裹体及其他杂质,选择干净的区域进行分析。

表2 以Ca为内标的MASC-3、NIST 610、NIST 612、KL2G和ATHO-G相对灵敏度系数和精密度

Table 2 Ca-normalized relative sensitivity factors and precisions in MASC-3, NIST 610, NIST 612, KL2G and ATHO-G

元素	MASC-3(n=7)		NIST 610(n=7)		NIST 612(n=7)		KL2G(n=7)		ATHO-G(n=7)	
	平均值	RSD/%	平均值	RSD/%	平均值	RSD/%	平均值	RSD/%	平均值	RSD/%
Li	0.0854	1.73	0.0926	2.42	0.0969	3.98	0.0805	3.37	0.0819	2.48
Be	0.4461	0.77	0.5296	2.84	0.5472	1.84	0.4027	41.13	0.6858	11.23
B	-	-	0.3944	2.79	0.4117	1.20	0.4827	5.24	0.4473	8.66
CO ₂	264.1	0.67	-	-	-	-	-	-	-	-
Na	0.0279	2.29	0.0280	1.91	0.0287	1.89	0.0294	1.30	0.0258	0.95
MgO	0.5888	0.85	0.5795	1.35	0.7395	0.94	0.6192	0.49	0.6199	0.93
Al	-	-	0.0447	0.53	0.0444	1.49	0.0455	1.03	0.0435	0.63
Si	-	-	1.7289	0.43	1.5947	1.79	1.7449	1.14	1.7568	0.69
P	-	-	0.2935	1.50	0.3378	4.54	0.3220	1.21	0.3121	2.37
K	-	-	0.0357	0.94	0.0548	12.95	0.0290	0.79	0.0299	0.52
CaO	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0
Ti	0.3196	1.59	0.2878	0.72	0.3356	1.32	0.3052	0.44	0.3060	0.82
V	0.0174	1.81	0.0170	0.91	0.0173	2.24	0.0166	0.50	0.0181	2.30
Cr	0.0232	0.81	0.0221	1.29	0.0212	1.71	0.0247	0.34	0.0278	4.86
Mn	0.0200	1.98	0.0209	1.76	0.0183	0.99	0.0192	0.66	0.0190	0.90
Fe	1.0598	0.70	0.9844	1.63	1.3005	13.10	0.9861	0.62	0.9812	1.51
Co	0.0173	1.01	0.0160	2.33	0.0157	1.72	0.0148	0.46	0.0325	9.64
Ni	0.5657	0.96	0.5255	2.24	0.5179	1.13	0.4890	1.35	1.0932	16.26
Cu	0.0773	1.24	0.0671	2.73	0.0652	0.85	0.0672	0.65	0.0726	1.73
Zn	0.1450	2.21	0.1520	1.69	0.1788	2.06	0.1394	0.66	0.1564	1.01
As	0.1110	2.56	0.1062	1.02	0.1463	2.12	0.0272	91.88	0.0390	34.31
Rb	-	-	0.0145	1.51	0.0146	1.92	0.0139	0.90	0.0145	1.63
Sr	0.0122	1.15	0.0118	1.84	0.0124	1.46	0.0115	0.65	0.0110	0.59
Zr	0.0961	1.13	0.0927	2.34	0.0982	1.75	0.1039	0.84	0.0918	1.15
Cd	0.1764	1.91	0.1839	1.28	0.2189	2.76	0.1069	46.83	0.6344	71.48
Ba	0.0945	1.37	0.0890	2.13	0.0954	1.80	0.0893	0.88	0.0851	1.22
La	0.0107	0.58	0.0110	1.80	0.0110	0.70	0.0109	1.66	0.0101	1.27
Ce	0.0114	0.85	0.0105	2.44	0.0113	1.81	0.0103	0.77	0.0098	0.76
Pr	0.0101	1.38	0.0086	2.67	0.0095	1.35	0.0092	1.02	0.0083	0.93
Nd	0.0399	0.91	0.0374	3.06	0.0415	0.55	0.0389	1.39	0.0355	0.48
Sm	0.0491	0.84	0.0440	2.72	0.0487	1.08	0.0455	1.90	0.0413	1.57
Eu	0.0145	0.55	0.0138	2.11	0.0142	1.44	0.0132	1.21	0.0130	2.00
Gd	0.0518	1.06	0.0451	2.00	0.0478	0.85	0.0490	1.41	0.0435	1.21
Tb	-	-	0.0067	2.42	0.0070	1.71	0.0073	1.33	0.0062	0.61
Dy	0.0297	2.82	0.0269	2.85	0.0301	2.51	0.0298	1.10	0.0244	1.45
Ho	0.0077	1.10	0.0069	2.20	0.0075	1.07	0.0074	0.69	0.0062	1.63
Er	0.0225	2.23	0.0196	2.06	0.0224	1.11	0.0229	2.63	0.0185	0.54
Tm	-	-	0.0066	1.55	0.0076	0.79	0.0075	1.74	0.0062	1.07
Yb	-	-	0.0488	2.73	0.0538	1.29	0.0558	2.02	0.0451	2.12
Lu	0.0081	1.78	0.0074	3.00	0.0081	1.32	0.0082	1.90	0.0067	2.12
Hf	0.0283	1.69	0.0269	2.89	0.0279	2.53	0.0277	1.13	0.0236	1.66
Pb	0.0125	1.55	0.0121	3.16	0.0140	2.68	0.0125	1.88	0.0108	1.60
Th	0.0076	1.11	0.0073	3.20	0.0079	1.27	0.0074	1.15	0.0061	1.49
U	0.0078	2.38	0.0066	2.99	0.0072	1.37	0.0048	2.17	0.0057	2.18

注：“-”表示标准样品中没有该元素的标准值。

表3 MASC-3、NIST 610、NIST 612、KL2G 和 ATHO-G 中元素相对 Ca 的分馏因子

Table 3 Element fractionation factors normalized to Ca in MASC-3, NIST 610, NIST 612, KL2G and ATHO-G

元素	MASC-3 ($n=7$)		NIST 610 ($n=7$)		NIST 612 ($n=7$)		KL2G ($n=7$)		ATHO-G ($n=7$)	
	平均值	SD	平均值	SD	平均值	SD	平均值	SD	平均值	SD
Li	0.948	0.030	1.000	0.018	0.937	0.096	0.935	0.043	0.799	0.022
Be	0.996	0.019	1.031	0.013	1.075	0.063	1.005	0.081	0.956	0.101
B	-	-	1.171	0.039	0.960	0.067	1.038	0.067	1.034	0.074
CO ₂	1.192	0.161	-	-	-	-	-	-	-	-
Na	0.948	0.047	1.024	0.029	0.932	0.031	0.950	0.009	0.862	0.025
MgO	0.989	0.042	1.008	0.014	1.004	0.040	0.978	0.026	0.965	0.012
Al	-	-	1.051	0.013	1.125	0.038	1.001	0.013	0.996	0.012
Si	-	-	1.026	0.039	0.977	0.063	0.993	0.014	0.954	0.013
P	-	-	1.193	0.034	1.021	0.084	1.086	0.030	1.073	0.035
K	-	-	1.005	0.016	0.344	0.147	0.947	0.033	0.883	0.017
CaO	1.000	0.000	1.000	0.000	1.000	0.000	1.000	0.000	1.000	0.000
Ti	0.980	0.038	1.043	0.036	1.016	0.037	0.988	0.013	0.979	0.019
V	0.994	0.024	1.012	0.010	0.937	0.048	0.974	0.009	0.985	0.030
Cr	1.006	0.043	1.016	0.038	0.937	0.080	0.967	0.011	0.956	0.057
Mn	0.986	0.036	1.021	0.030	0.979	0.047	0.959	0.009	0.926	0.024
Fe	0.977	0.027	1.005	0.015	0.818	0.335	0.982	0.014	0.916	0.036
Co	1.005	0.029	1.012	0.022	0.949	0.048	0.983	0.017	0.821	0.073
Ni	0.994	0.036	1.042	0.020	0.958	0.079	0.978	0.036	1.014	0.219
Cu	0.977	0.029	1.035	0.033	1.008	0.058	0.993	0.016	0.959	0.061
Zn	1.005	0.020	1.156	0.029	0.915	0.048	1.079	0.021	0.988	0.039
As	0.998	0.056	1.172	0.034	0.856	0.078	0.873	0.523	1.261	0.549
Rb	-	-	1.006	0.020	0.938	0.052	0.948	0.022	0.891	0.026
Sr	0.988	0.034	1.000	0.035	0.988	0.030	0.999	0.007	0.991	0.019
Zr	1.019	0.027	1.043	0.020	1.096	0.073	1.055	0.015	1.009	0.025
Cd	1.009	0.025	1.095	0.026	0.861	0.078	1.300	0.861	0.894	0.306
Ba	0.978	0.030	0.990	0.024	1.000	0.028	1.007	0.022	0.983	0.029
La	1.009	0.016	1.010	0.026	1.071	0.044	1.003	0.022	1.003	0.010
Ce	0.987	0.016	0.997	0.020	0.985	0.030	0.997	0.017	0.978	0.030
Pr	1.007	0.021	1.007	0.028	1.029	0.070	1.000	0.016	0.988	0.021
Nd	1.028	0.035	1.016	0.023	1.041	0.057	1.007	0.022	0.993	0.017
Sm	1.007	0.029	1.021	0.040	1.054	0.046	0.989	0.018	0.995	0.028
Eu	1.003	0.021	1.012	0.025	1.028	0.031	1.014	0.017	1.001	0.029
Gd	1.039	0.036	1.025	0.033	1.143	0.050	1.018	0.011	1.018	0.022
Tb	-	-	1.023	0.023	1.103	0.057	1.019	0.028	1.012	0.027
Dy	1.074	0.045	1.027	0.018	1.112	0.063	1.040	0.020	1.016	0.019
Ho	1.080	0.029	1.031	0.027	1.110	0.060	1.018	0.020	1.011	0.015
Er	1.076	0.035	1.036	0.031	1.117	0.075	1.030	0.028	1.013	0.040
Tm	-	-	1.024	0.026	1.133	0.065	1.066	0.023	1.024	0.032
Yb	-	-	1.009	0.028	1.096	0.070	1.010	0.043	1.010	0.019
Lu	1.088	0.040	1.033	0.046	1.126	0.093	1.069	0.068	1.021	0.029
Hf	0.998	0.047	1.037	0.036	1.149	0.083	1.039	0.028	1.002	0.014
Pb	0.988	0.023	1.192	0.023	0.969	0.027	1.086	0.051	1.039	0.036
Th	1.076	0.029	1.036	0.025	1.114	0.045	1.032	0.024	0.997	0.021
U	0.951	0.020	0.997	0.018	0.945	0.062	0.991	0.029	0.922	0.017

注：“-”表示未检测。

表4 内标法与归一定量法分析石笋样品结果对照

Table 4 Comparison of results for stalagmites calibrated with internal standard and matrix normalization methods

元素	石笋1			石笋2			检出限
	内标法	测定 C 基体归一	不测定 C 基体归一	内标法	测定 C 基体归一	不测定 C 基体归一	
Li	<	<	<	<	<	<	0.13
Be	<	<	<	<	<	<	0.033
B	0.54	0.58	0.54	<	<	<	0.14
CO ₂ ^①	36.49	39.47	-	41.62	42.39	-	3.32
Na	24.1	26.0	24.0	27.8	28.3	27.4	3.8
MgO ^②	0.63	0.68	1.3	0.54	0.55	1.1	0.0001
MgCO ₃	<	<	<	<	<	<	3.7
Al	<	<	<	<	<	<	3.7
Si	110	119	110	90.7	92.4	89.7	16.5
P	163	176	163	48.6	49.5	48.1	1.6
K	3.2	3.5	3.2	1.2	1.3	1.2	0.18
CaO ^②	55.31	59.82	98.65	55.99	57.02	98.84	0.0013
CaCO ₃	<	<	<	<	<	<	0.11
Ti	<	<	<	<	<	<	0.11
V	0.025	0.027	0.025	0.0065	0.0066	0.0064	0.0014
Cr	2.5	2.7	2.5	3.2	3.2	3.1	0.14
Mn	0.13	0.14	0.13	<	<	<	0.021
Fe	9.5	10.2	9.4	<	<	<	1.8
Co	<	<	<	0.038	0.038	0.037	0.011
Ni	2.1	2.3	2.1	<	<	<	0.37
Cu	0.66	0.71	0.66	0.20	0.21	0.20	0.019
Zn	1.9	2.0	1.9	0.23	0.23	0.22	0.043
As	<	<	<	0.70	0.71	0.69	0.058
Rb	<	<	<	<	<	<	0.0083
Sr	70.3	76.0	70.2	117	119	116	0.26
Zr	0.11	0.11	0.11	<	<	<	0.033
Cd	0.15	0.16	0.15	<	<	<	0.021
Ba	17.1	18.5	17.1	42.3	43.0	41.8	0.028
La	0.0035	0.0037	0.0034	0.0047	0.0048	0.0047	0.0009
Ce	0.0035	0.0038	0.0035	<	<	<	0.0009
Pr	0.0008	0.0009	0.0008	0.0028	0.0028	0.0028	0.0001
Nd	0.016	0.017	0.016	<	<	<	0.0046
Sm	<	<	<	<	<	<	0.0004
Eu	0.012	0.013	0.012	<	<	<	0.0024
Gd	0.057	0.061	0.056	0.087	0.088	0.087	0.0061
Tb	0.0026	0.0028	0.0026	<	<	<	0.0005
Dy	0.0067	0.0072	0.0067	0.025	0.025	0.024	0.0021
Ho	<	<	<	0.0011	0.0011	0.0011	0.0002
Er	0.018	0.020	0.018	0.0087	0.0089	0.0087	0.0017
Tm	<	<	<	<	<	<	0.0008
Yb	<	<	<	<	<	<	0.0061
Lu	0.0026	0.0029	0.0026	<	<	<	0.0004
Hf	0.0051	0.0056	0.0051	<	<	<	0.0021
Pb	0.011	0.011	0.010	<	<	<	0.0008
Th	0.0010	0.0011	0.0010	<	<	<	0.0002
U	0.14	0.16	0.14	0.10	0.11	0.10	0.0004

注:① CO₂的含量单位为%,其他元素含量单位为 μg/g;“<”表示未检出;“-”表示未检测。

② 测定 C 基体归一计算时,以氧化物 MgO 和 CaO 的形式表示;不测定 C 基体归一计算时,以碳酸盐 MgCO₃ 和 CaCO₃ 的形式表示;检出限是以氧化物 MgO 和 CaO 的形式计量。

3 结语

激光剥蚀电感耦合等离子体质谱是一项适用于石笋气候样品微层中微量元素比值和含量分析的原位微区技术。相比密布点剥蚀的传统方法,应用线扫描可以连续、快捷地获得石笋中 Mg/Ca、Sr/Ca 比值的空间分布模式。基于 MASC-3 碳酸盐标准样品中部分元素标准值和准确度缺失,通过相对灵敏度系数构建桥梁,应用 MASC-3、NIST 610 和 NIST 612 多外标结合内标 Ca 归一定量分析石笋样品微量元素含量是切实可行的。针对纯净方解石或文石相的石笋样品,主量元素 Ca、Mg 以碳酸盐形式与其他元素进行 100% 加和归一,能够解决 ICP-MS 对于 C 元素无法准确检测的问题,与常规内标法(Ca 内标)校正结果基本一致。

4 参考文献

- [1] 张海伟,蔡演军,谭亮成. 石笋矿物类型、成因及其对气候和环境的指示[J]. 中国岩溶, 2010, 29(3): 222-228.
- [2] 殷建军,覃嘉铭,林玉石,杨琰,唐伟. 中国近 2000 年来气候变化石笋记录研究进展[J]. 中国岩溶, 2010, 29(3): 258-266.
- [3] Fairchild I J, Treble P C. Trace elements in speleothems as recorders of environmental change [J]. *Quaternary Science Reviews*, 2009, 28: 449-468.
- [4] Finch A A, Shaw P A, Weedon G P, Holmgren K. Trace element variation in speleothem aragonite: Potential for palaeoenvironmental reconstruction [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2001, 186: 255-267.
- [5] Cruz F R, Burns S J, Jercinovic M, Karmann I, Sharp W D, Vuille M. Evidence of rainfall variations in Southern Brazil from trace element ratios (Mg/Ca and Sr/Ca) in a Late Pleistocene stalagmite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71: 2250-2263.
- [6] Fairchild I J, McMillan E A. Speleothems as indicators of wet and dry periods [J]. *International Journal of Speleology*, 2007, 36(2): 69-74.
- [7] Borsato A, Frisia S, Fairchild I J, Somogyi A, Susini J. Trace element distribution in annual stalagmite laminae mapped by micrometer-resolution X-ray fluorescence: Implications for incorporation of environmentally significant species [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71: 1494-1512.
- [8] Frisia S, Borsato A, Fairchild I J, Susini J. Variations in atmospheric sulphate recorded in stalagmites by synchrotron micro-XRF and XANES analyses [J]. *Earth*

- and Planetary Science Letters*, 2005, 235: 729 – 740.
- [9] Zhou H, Greig A, You C F, Lai Z, Tang J, Guan Y, Yuan D. Arsenic in a speleothem from Central China: Stadial-Interstadial variations and implications [J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, 45: 1278 – 1283.
- [10] Farichild I J, Smith C L, Baker A, Fuller L, Spötl C, Matthey D, McDernott F. Modification and preservation of environmental signals in speleothems [J]. *Earth-Science Reviews*, 2006, 75: 105 – 153.
- [11] 刘浴辉, Belshaw N, 胡超涌. 疏松质石笋碳酸盐的精确微区取样[J]. 岩矿测试, 2012, 31(1): 103 – 112.
- [12] Desmarchelier J A, Hellstrom J C, McCulloch M T. Rapid trace element analysis of speleothems by ELA-ICP-MS [J]. *Chemical Geology*, 2006, 231: 102 – 117.
- [13] 胡明月, 何红蓼, 詹秀春, 樊兴涛, 王广, 贾泽荣. 基体归一化技术在激光烧蚀 – 等离子体质谱法锆石原位多元素分析中的应用[J]. 分析化学, 2008, 36(7): 947 – 953.
- [14] 贾泽荣, 詹秀春, 何红蓼, 胡明月. 归一化定量技术在激光烧蚀 – 等离子体质谱测定石榴子石多元素中有关问题的讨论[J]. 岩矿测试, 2009, 28(5): 411 – 415.
- [15] Chen L, Liu Y, Hu Z, Gao S, Zong K, Chen H. Accurate determinations of fifty-four major and trace elements in carbonate by LA-ICP-MS using normalization strategy of bulk components as 100% [J]. *Chemical Geology*, 2011, 284: 283 – 295.
- [16] Jochum K P, Weis U, Stoll B, Kuzmin D, Yang Q, Raczek I, Jacob D E, Stracke A, Birbaum K, Frick D A, Günther D, Enzweiler J. Determination of reference values for NIST SRM 610 – 617 glasses following ISO guidelines [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2011, 35: 397 – 429.
- [17] Jochum K P, Stoll B, Herwig K, Willbold M, Hofmann A W, Amini M, Aarburg S, Abouchami W, Hellebrand E, Mocek B, Raczek I, Stracke A, Alard O, Bouman C, Becker, St, Dücking M, Brätz H, Klemd R, de Bruin D, Canil D, Cornell D, de Hoog J C M, Dalpé C, Danyushevsky L V, Eisenhauer A, Gao Y, Snow J E, Groschopf N, Günther D, Latkoczy C, Guillong M, Hauri E, Höfer H E, Lahaye Y, Horz K, Jacob D E, Kasemann S, Kent A J R, Zack T, Ludwig T, Mason P R D, Meixner A, Rosner M, Misawa K, Nash B P, Pfänder J A, Premo W R, Sun Weidong D, Tiepolo M, Vannucci R, Vennemann T, Wayne D, Woodhead J D. MPI-DING reference glasses for in situ microanalysis: New reference values for element concentrations and isotope ratios [J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2006, 7, Q02008, doi: 10.1029/2005GC001060.
- [18] 谭明. 石笋微层气候学的几个重要问题[J]. 第四纪研究, 2005, 25(2): 164 – 169.
- [19] Hathorne E C, James R H, Savage P, Alard O. Physical and chemical characteristics of particles produced by laser ablation of biogenic calcium carbonate [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2008, 23: 240 – 243.
- [20] Fryer B J, Jackson S E, Longrich H P. The design, operation and role of the laser-ablation microprobe coupled with an inductively coupled plasma-mass spectrometer (LAM-ICP-MS) in the Earth sciences [J]. *Canadian Mineralogist*, 1995, 33: 303 – 312.
- [21] Klaus P J, Denis S, Brigitte S, Ulrike W, Stephen A W, Qichao Y, Antje S, Nicole B, Dorrit E J, Meinrat O A. Accurate trace element analysis of speleothems and biogenic calcium carbonates by LA-ICP-MS [J]. *Chemical Geology*, 2012, 318 – 319: 31 – 44.

Accurate Multi-element Content and Ratio Analysis of Stalagmites by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

FAN Chen-zi, HU Ming-yue, ZHAO Ling-hao, SUN Dong-yang, KUAI Li-jun, CAI Bing-gui, ZHAN Xiu-chun

(National Research Centre for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract: Mg/Ca, Sr/Ca ratios and trace element contents in stalagmites provide important indices for high resolution paleoclimate reconstruction. In situ LA-ICP-MS analysis is introduced here instead of solution methods due to their large errors and mixing with multi-micro layers. The spatial distributions of Mg/Ca and Sr/Ca parallel to the growth axis of stalagmite are compared in sampling ways of line scan and spot ablation respectively, which consistently show significant cyclical variations. The line scan ablation with 40 μm beam spot has the advantages of high stability, high resolution, and of being fast and simple. The relationship of relative sensitivity coefficients and element fractionation are discussed among NIST 610, NIST 612, KL2G, ATHO-G and MASC-3. Indications are that the matrix effect is the main reason for the relative sensitivity coefficient change. The calibration method of 45 major, minor and trace elements in stalagmites was established by using normalization with multi-external standards and internal standard element of Ca. The matrix normalization of Ca and Mg major elements in forms of CaCO_3 and MgCO_3 with other elements, not only changes the calculation method of the content of the internal standard elements in domestic and foreign studies, when using other analytical techniques, but also avoids the problem of inaccurate detection of carbon successfully, which is consistent with the result when using internal standard element Ca.

Key words: stalagmite; Mg/Ca and Sr/Ca ratios; Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry; line scan; external standard combined with internal standard normalization calibration