

南海明,许博超,黄湘通,等.底栖有孔虫(*Florilus decors*)壳体微量元素/钙比值的 LA-ICP-MS 原位微区分析方法及应用:以长江口外海域为例[J].海洋学报,2018,40(10):158—166, doi:10.3969/j.issn.0253-4193.2018.10.018

Nan Haiming, Xu Bochao, Huang Xiangtong, et al. *In situ* microanalysis of elements/Ca ratio in benthic foraminifera shells (*Florilus decors*) and its application: a case study off the Changjiang River Estuary[J]. Haiyang Xuebao, 2018, 40(10): 158—166, doi:10.3969/j.issn.0253-4193.2018.10.018

底栖有孔虫(*Florilus decors*)壳体微量元素/钙比值的 LA-ICP-MS 原位微区分析方法及应用 ——以长江口外海域为例

南海明^{1,2},许博超^{1,3*},黄湘通⁴,杨守业⁴,郭肖伊^{1,2},王飞飞⁵,
邱敏志^{1,2},张晓洁^{1,2},于志刚^{1,3}

(1.中国海洋大学 海洋化学理论与工程教育部重点实验室,山东 青岛 266100;2.中国海洋大学 化学化工学院,山东 青岛 266100;3.青岛海洋科学与技术试点国家实验室 海洋生态与环境科学功能实验室,山东 青岛 266071;4.同济大学 海洋地质国家重点实验室,上海 200092;5.中国地质调查局 青岛海洋地质研究所,山东 青岛 266071)

摘要:深海沉积物中有孔虫壳体的微量元素、同位素测试技术已较为成熟,而河口近海沉积物中有孔虫壳体元素微区测试却鲜有报道。本文报道了一种利用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)分析法测试取自长江口外沉积物中的有孔虫壳体元素/钙比值的的技术,研究了氦气载气流量、能量密度、束斑大小、激光剥蚀频率等参数对测试结果的影响,优化了活体有孔虫原位分析方法。应用确定的测试条件对2016年7月取自长江口外的底栖有孔虫优美花朵虫样品(*Florilus decors*)进行测试,发现Mg、Sr等元素/钙比值在壳体不同位置上无显著差异,而Mn的数据较为离散,可能与有孔虫生长过程中经历的水环境及其变化有关。

关键词:元素原位微区分析;LA-ICP-MS;有孔虫;长江口

中图分类号:P736.4⁺³

文献标志码:A

文章编号:0253-4193(2018)10-0158-09

1 引言

激光剥蚀电感耦合等离子体质谱技术(LA-ICP-MS)是近几十年来飞速发展的原位微区分析技术,仪器系统由激光剥蚀取样系统与电感耦合等离子体原子质谱串接组成,同时实现了高空间分辨率的原位微区取样和超低检出限宽线性响应的元素分析^[1]。当激光剥蚀取样采用点剥蚀模式时,随剥蚀的进行实现了由浅至深的逐层取样,不仅可获取样品元素组成

的微区剖面信息,还可选择性地去除样品表面污染层的影响^[2]。LA-ICP-MS的应用最早见于花岗岩元素组成铅同位素分析^[3],目前广泛用于固体样品的元素及同位素组成分析以及年代学研究^[4]。近十余年来,国内外科学家将LA-ICP-MS的应用范围拓展至测定深海大洋中的碳酸钙基质生源矿物微量元素组成及含量的工作中来,研究对象包括珊瑚、介形虫、软体动物壳体以及有孔虫,以期获得更为精细化的古环境变化记录^[2,5-9]。

收稿日期:2018-05-21;修订日期:2018-07-25。

基金项目:国家自然科学基金(41620104001,41521064,41576075);鳌山科技创新计划(2016ASKJ02)。

作者简介:南海明(1993—),男,内蒙古自治区包头市人,主要从事同位素海洋学研究。E-mail:Nan_haiming@126.com

* 通信作者:许博超,男,副教授,主要从事同位素海洋学研究。E-mail:xubc@ouc.edu.cn

有孔虫碳酸钙质壳体是海洋沉积物中普遍存在的环境记录载体之一,由于其种类繁多,并且在不同海洋环境中存在不同组合特点,所以被广泛应用于古环境反演的研究中^[10]。原位微区分析技术的出现带动了应用有孔虫壳体元素含量及比值作为工具进行古环境反演相关研究的快速发展。与传统的有孔虫壳体元素的全溶测试方法相比,LA-ICP-MS 测试法具有样品需求小、前处理简单的优点,还可以获得空间分辨率小至数微米的结果^[4]。这使得人们能够更加精细化地了解有孔虫壳体元素在壳体上的分布,进而更深入地认识其与各种环境参数的关系^[11-12]。例如,研究发现有孔虫壳体 Mg/Ca 值与温度有关^[13-14],氧同位素比值能够记录温度进而反映相对海平面变化信息^[15],底栖有孔虫壳体 Sr/Ca 比值与海水碳酸盐体系有关^[9,16],Mn/Ca 比值则可用于指示底层水体氧化还原环境^[17]等。

深海大洋环境参数较为稳定,但温带近岸河口环境则存在显著的季节性变化。由于近岸有孔虫生长一个房室所用时间仅为数小时到数天^[18-19],所以利用微区分析的手段来研究有孔虫壳体元素获得的信息可以将近岸的季节性变化包含在内。如果想要得到有孔虫元素对应采样时环境的响应情况,则需要收集满足分析需求量的活体有孔虫。近岸海域特别是长江口外活体底栖有孔虫丰度在不同区域、不同时间变化很大^[10,19],选择原位微区分析无疑更为合理。相比于溶液进样的方式测定有孔虫壳体微量元素,进行微区分析时需要考虑分析位置、数据有效区间选取等更为细节的问题才能获取可靠和有指示意义的信息。

近年来,长江口外季节性低氧现象呈现进一步发展的态势^[20]。有关低氧的形成过程和机理,前人也做了大量的研究,但因溶解氧及其他环境参数缺乏长期连续观测数据,限制了人们对长江口外夏季低氧现象在长时间尺度上的深入认识^[21]。对沉积物中连续保存的有孔虫壳体进行微量元素分析,进而筛选有效的溶氧指示参数,是重建长江口外溶解氧及其他环境参数的一种极具潜力的方法。优美花朵虫(*Florilus decors*)是我国东海内陆架、黄海及毗邻沿岸海域中的常见种,50 m 以浅的区域内最多^[10]。优美花朵虫为钙质透明构造,成体壳体的长径一般约为 300~400 μm ,短径约为 220~300 μm ,厚度约为 140~160 μm ^[22]。本文以优美花朵虫样品为研究对象,探索利用 LA-ICP-MS 原位微区分析方法研究有孔虫壳体元素/钙比值的测试方法,以期重建长江口外低

氧历史提供一个新的研究视角。

2 实验材料及方法

2.1 样品采集

2016 年 7 月于长江口外 A3-8 站位(31°64.519'N,123°84.033 3'E)采集表层沉积物(图 1)。采用箱式采泥器获取表层 0~1 cm 的样品,现场将沉积物转移至标有刻度的广口瓶中,定容至 50 mL,加入虎红浓度为 1 g/L 的乙醇溶液 60 mL,封好瓶口后充分振荡,以达到活体有孔虫染色的目的。本文认为在此条件下有孔虫壳体能被虎红着色的为活体有孔虫壳体。

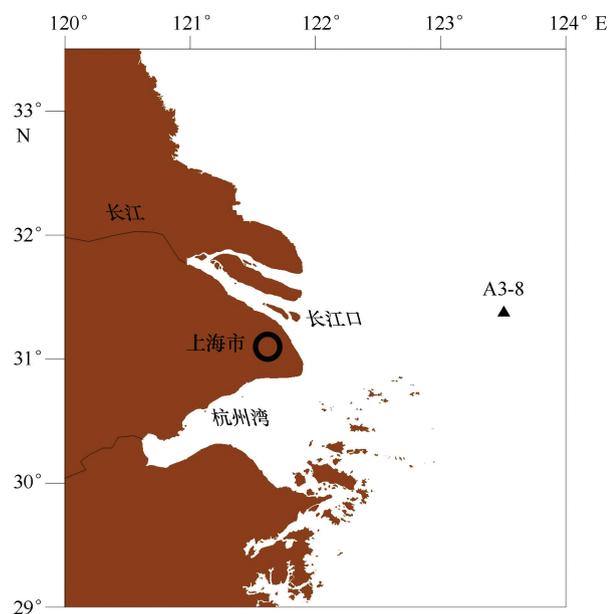


图 1 2016 年 7 月长江口外表层沉积物采样站位

Fig.1 Sampling point of surface sediment off the Changjiang Estuary in July 2016

2.2 有孔虫预处理

将已染色的沉积物样品带回实验室,用 250 目筛(63 μm 孔径)以湿法筛选。筛分样于干燥箱中 60°C 烘干后,使用体视显微镜(8~50 倍)挑出活体优美花朵虫壳体,放于超纯水中超声清洗 3 遍,然后以色谱级甲醇清洗 3 遍,最后重复超纯水的清洗步骤。清洗完成后,将壳体置于万级洁净环境中自然晾干备用。测试之前,将有孔虫样品粘到贴有双面胶的载玻片上,并拍摄扫描电镜或光学显微照片(图 2)。

2.3 有孔虫壳体元素的 LA-ICP-MS 法分析

本研究的 LA-ICP-MS 测试于同济大学海洋地质国家重点实验室临港基地完成。激光剥蚀系统

为 Australian Scientific Instruments 公司的 RESOLution M50L, 激光光源类型为 193 nm ArF 准分子气体激光器, 所串接的 ICP-MS 为 Agilent 7900 四极杆质谱。本实验选用 NIST SRM610 人工合成玻璃标准做

外标, 与国内外进行有孔虫测试选用参考标准相同^[2,9,12]。每次开机均使用标准进行调谐, 使 Li-7、Y-89、Tl-205 计数达到最大, 并使 ThO^+/Th^+ 氧化产率达到最低。



图 2 长江口外沉积物中优美花朵虫壳体

Fig.2 *Florilus decors* tests in the sediment off the Changjiang River Estuary

a. 扫描电镜照片(腹面视); b. 扫描电镜照片(背面视); c. 被虎红染色的显微照相(光学显微镜 400 倍拍摄, 利用透射光源照明)。其中 F、F-1、F-2 分别表示末房室、倒数第二房室、倒数第三房室

a. SEM Photo (ventral vision), b. SEM Photo (back vision), c. microscopic photograph dyed by Rose Bengal (optical microscope at 400X, Using transmission light source to illuminate). F, F-1, F-2 respectively represent final chamber, second to final chamber and third to final chamber

有孔虫的房室是按时间先后依次生长形成的(即初房室最早形成, 末房室最后形成), 理想情况下, 选择活体有孔虫的末房室测试既有利于增加多组数据的可比性, 又利于验证各元素/钙比值与现场环境参数的关系。但实验发现, 有孔虫的末房室室壁太薄, 测试过程中极易蹦碎, 不适于进行剥蚀分析。如图 2 c 所示, 透射光源下有孔虫末房室较其他房室更亮;

由图 3 也可以明显看到末房室 F 的壳壁厚度约 $1.5 \mu\text{m}$, 与倒数第二个房室(F1 房室)的隔壁 $3 \mu\text{m}$ 相比更薄。这些证据均表明有孔虫末房室一般较薄, 在尝试进行的激光剥蚀过程中也频繁发现末房室壳壁更易崩碎, 导致测试失败。因此本研究参照 Evans 等^[23]的做法, 测试时选取靠近末房室的倒数第 2 个房室进行测试。

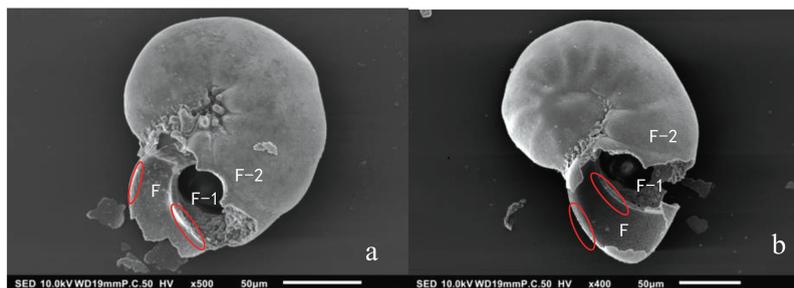


图 3 测试后将 F 房室及 F-1 房室剖开的优美花朵虫壳体的电镜照片

Fig.3 SEM photo of *Florilus decors*, which F, F-1 chambers were half removed after Lazer ablation

a. 腹视图, b. 背视图。红圈内区域为 F 房室壁及其与 F-1 房室间隔壁

a. Ventral vision, b. back vision. The region within red rings is the wall of the F chamber and the wall between F and F-1

2.4 元素比值计算

由于有孔虫壳体主要成分为 CaCO_3 , 我们选取 Ca-43 作为内标元素, 使用 NIST SRM610 待测元素与钙比值的参考值作效率校正。绘制 ICP-MS 给出的元素响应值(单位: cps)相对于测试时间(单位: s)的曲线图以便清晰的展现测试时不同时刻样品中各

元素的响应情况。选取空白(前 20 s 载气响应值)及有效数据(30~40 s)范围的方式如图 4 所示。由于有孔虫壳体内外表面均有可能沾染铝硅酸盐矿物, Al-27 的响应值可以作为污染的指示^[9]。为保证数据质量, 计算前需要去除异常值, 选取有效数据时间长度不短于 10 s, 且避开 Al 的峰值区。

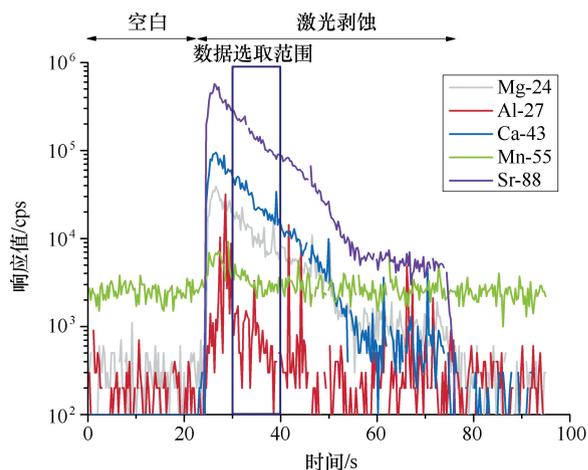


图4 有孔虫样品 LA-ICP-MS 点剥蚀模式下的元素信号图

Fig.4 Elemental signal diagrams of foraminifera samples in LA-ICP-MS spot ablation model

样品中元素/钙的物质的量之比 ($\text{element}/\text{Ca}$)_{sam}

由下式得出^[24-25]:

$$(\text{element}/\text{Ca})_{\text{sam}} = (S_{\text{element}}/S_{\text{Ca}})_{\text{sam}} / (S_{\text{element}}/S_{\text{Ca}})_{\text{std}} \times (\text{element}/\text{Ca})_{\text{std}}, \quad (1)$$

式中, S 表示元素的响应值(单位: cps), 由该元素的有效数据扣除空白之后平均而得; $(S_{\text{element}}/S_{\text{Ca}})_{\text{sam}}$ 表示有孔虫样品的待测元素与内标元素响应值的比值; $(S_{\text{element}}/S_{\text{Ca}})_{\text{std}}$ 表示标准物质的待测元素与内标元素响应值的比值; $(\text{element}/\text{Ca})_{\text{std}}$ 为标准物质中的待测元素/钙的物质的量比的标准参考值。仪器对各种目标元素/钙比值的测试精密密度由测试当天 NIST SRM610 的多次测试结果的标准偏差给出(表 1), 各元素/钙比值标准偏差均小于 5%。

表 1 测试 NIST SRM610 标准物质中元素/钙比值的相对标准偏差 ($n=14$)

Tab.1 Relative standard deviation of elements/Ca ratio in NIST SRM610 reference material ($n=14$)

元素/钙比值	Mg/Ca	Al/Ca	Mn/Ca	Sr/Ca
RSD	3.35%	3.31%	2.39%	2.49%

3 结果与讨论

3.1 实验条件的优化

束斑直径、氦气载气流量、剥蚀速率、能量密度等实验条件对有孔虫壳体元素的 LA-ICP-MS 分析有重要的影响。为确定优化的实验条件, 本研究

对上述参数进行条件实验, 具体参数设置如表 2 所示。以 Ca-43 响应值的大小作为壳体信号强弱的衡量因素, 元素信号峰越强, 代表单位时间内有更多样品被烧蚀形成的气溶胶微粒进入仪器并被检测, 较强的响应值有利于提升微量元素的测试灵敏度及精密密度(图 5)。

表 2 LA-ICP-MS 对有孔虫壳体元素测试实验一的参数设置

Tab.2 LA-ICP-MS settings for experiment No.1 of foraminifera shell elemental analysis

	束斑直径 / μm	氦气载气流量 / $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	剥蚀速率 /Hz	能量密度 / $\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$
test 1	18	850	2	2
test 2	18	350	3	5
test 3	18	850	2	5
test 4	18	850	3	5
test 5	6	850	3	5

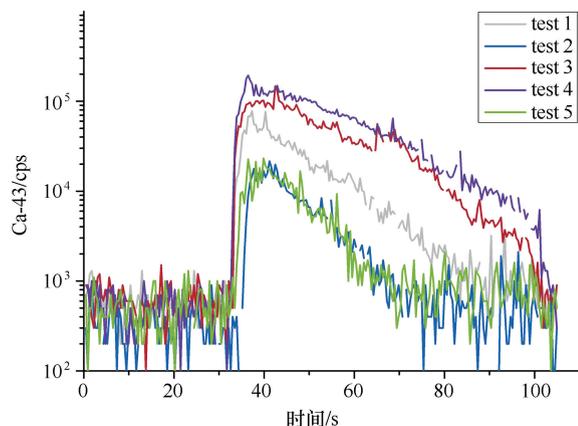


图 5 壳体元素测试实验一的 Ca-43 响应值

Fig.5 Ca-43 response signal of experiment No.1 of foraminifera shell elemental analysis

首先固定束斑直径(18 μm)在同一有孔虫壳体(长径 340 μm , 短径 250 μm)上进行 4 组条件实验, 如表 2 中的 test 1~4 所示。对比 test 2 和 test 4 的结果可见, 载气流量会显著影响待测元素的响应值, 较高的载气流量能在单位时间内使更多的被剥蚀产生的样品气溶胶微粒进入 ICP-MS 检测器, 可以得到更强的信号, 有利于提升测试精密密度, 改善测试效果。同理, 对比 test 3 和 test 4 的结果可以看出, 剥蚀频率越高则响应值越明显; 对比 test 1 和 test 3 的结果可

见,能量密度越大响应值越强。由此确定, test 4 为较优条件。

但是以 test 4 作为测试条件,存在样品崩碎、成功率低的问题。如表 2 中 test 5 所示,按照确定的较优测试条件(test 4),降低束斑大小(由 18 μm 降低至 6 μm),在同一个有孔虫壳体上进行测试,结果获得的信号值明显低于 test 4,这应当是由于束斑缩小明显降低了剥蚀量所致,会显著降低微量元素测试的灵敏度,说明 6 μm 束斑直径过小。另外,按照 test 4 的条

件进行的 5 个样品测试有 3 个样品壳体在剥蚀中迅速崩碎,另有 1 个样品随着打点的进行逐渐裂开,样品测试成功率太低,说明 18 μm 束斑直径过大。为进一步探索如何在保证一定剥蚀量的前提下提高测试成功率,本研究又选择不同束斑直径作为考察参数开展条件实验 test 6 和 test 7。同时,由于较小的有孔虫更容易被打碎,故实验二特地选择一枚较小的有孔虫(长径 170 μm , 短径 120 μm)作为实验对象,具体条件设置见表 3。

表 3 LA-ICP-MS 对有孔虫壳体元素测试实验二的参数设置

Tab.3 LA-ICP-MS settings for experiment No.2 of foraminifera shell elemental analysis

	束斑直径/ μm	氮气载气流量/ $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	剥蚀速率/Hz	能量密度/ $\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$
test 6	18	850	3	5
test 7	12	850	3	5

实验的结果如图 6 所示,束斑大小由 18 μm 降至 12 μm 之后,对于同一壳体 Ca-43 的响应值大约降低一倍,但打点成功率却显著提高。综合上述实验结果,确定有孔虫壳体元素的 LA-ICP-MS 测试最佳条件如表 4 所示。据此条件对 6 枚有孔虫的壳体进行测试,成功率约 83%,而且成功打点的样品信号均比较强,可以保持 10 s 以上钙的信号不低于 10 000 cps。

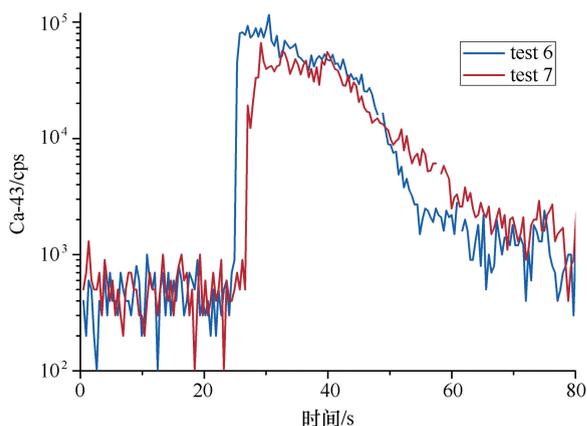


图 6 条件实验二测试的 Ca-43 响应值

Fig.6 Ca-43 response signal of experiment No.2 of foraminifera shell elemental analysis

表 4 193nmArF 激光器对有孔虫壳体元素分析的最佳点剥蚀参数设置

Tab.4 Optimum setting of spot ablation for element analysis of foraminifera shell by 193nmArF laser

参数	参数值
能量密度/ $\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$	5
氮气流量/ $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	850
氮气流量/ $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	0
激光剥蚀频率/Hz	3
束斑大小/ μm	12
单次流程时间/s	总时间 110 s, 质谱数据采集区间 0~95 s 载气空白 0~20 s, 激光剥蚀 20~50 s

3.2 有孔虫壳体元素测试结果与讨论

2016 年 7 月采于长江口外 A3-8 站位表层沉积物中优美花朵虫活体丰度为 14 枚/ mL (显微镜镜检统计结果)。根据表 4 所示测试条件,对从本样品中随机选出的活体优美花朵虫的 F-1、F-2 房室进行分析。样品数据中信号在数据选取范围内显著高于本底(响应值大于开始剥蚀前 20 s 载气信号的 3 倍标准偏差)的元素有 Ca、Mg、Mn、Sr,实验获得的 Mg、Mn、Sr 与 Ca 的比值见表 5。对比表 1 和表 5 发现,单次测试有孔虫壳体元素/钙比值的不确定度要高于同等测试条件下人工玻璃标准 NIST SRM 610。这是由于 NIST SRM 610 标准中所测元素分布较为均匀,而

有孔虫壳体是非均质的,房室存在层理结构^[25-26]。因此单点剥蚀分析时由房室壁自外向内逐次取样,每次所取的壳体部分被测各元素含量也不尽相同。单次测试误差的数据包含了数据有效范围内壳体元素含量的变动及测试时仪器的波动,故单次测试中有孔

虫壳体元素/钙比值不确定度较大。由表 5 可见, Mg/Ca、Mn/Ca 和 Sr/Ca 比值平均值分别为(5.88±3.10) mmol/mol、(0.101±0.184) mmol/mol 和(1.27±0.11) mmol/mol,其中 Sr/Ca 和 Mg/Ca 离散程度较小,Mn/Ca 离散程度较大。

表 5 长江口外 2016 年夏季 A3-8 站位优美花朵虫壳体上 F-1、F-2 房室元素/钙比值

Tab.5 Elements/Ca ratio of F-1,F-2 chamber on *Florilus decors* shell at A3-8 station off the Changjiang Estuary in summer 2016

	(Mg/Ca)/mmol·mol ⁻¹	(Mn/Ca)/mmol·mol ⁻¹	(Sr/Ca)/mmol·mol ⁻¹
F-1 1	6.19±1.11	0.100 ±0.034	1.35±0.24
F-1 2	7.81±4.27	0.031±0.024	1.25±0.30
F-1 3	2.40±0.80	0.089±0.058	1.28±0.45
F-1 4	5.76±1.14	0.048±0.018	1.26±0.22
F-1 5	3.25±1.04	0.017±0.017	1.20±0.54
F-1 6	3.77±0.73	0.018±0.010	1.18±0.14
F-1 7	7.28±21.1	0.029±0.017	1.17±0.14
F-1 8	6.51±4.25	0.028±0.018	1.31±0.36
F-1 9	1.62±0.31	0.006±0.006	1.36±0.23
F-1 10	11.1±3.56	0.231±0.049	1.27±0.35
F-1 11	6.17±1.64	0.073±0.160	1.30±0.56
F-1 12	3.30±1.70	0.029±0.114	1.34±0.31
F-1 13	14.2±5.52	0.018±0.109	1.64±0.56
F-1 平均值	6.10±3.53	0.055±0.060	1.30±0.12
F-2 1	9.16±1.97	0.057±0.035	1.18±0.35
F-2 2	3.45±1.50	0.078±0.012	1.23±0.12
F-2 3	3.47±1.47	0.080±0.008	1.41±0.20
F-2 4	4.32±12.3	0.025±0.057	1.22±0.23
F-2 5	3.11±0.50	0.012±0.007	1.14±0.24
F-2 6	6.36±1.62	0.247±0.035	1.21±0.11
F-2 7	3.91±0.71	0.047±0.017	1.23±0.21
F-2 8	6.63±0.38	0.081±0.013	1.14±0.14
F-2 9	9.75±0.72	0.875±0.017	1.26±0.13
F-2 平均值	5.57±2.39	0.167±0.274	1.22±0.08
F-1&2 平均值	5.88±3.10	0.101±0.184	1.27±0.11

表 6 原位微区分析获得的部分有孔虫元素/钙比值

Tab.6 Partial results of foraminiferal elements / Ca ratios obtained by *in situ* microanalysis

	范围/ $\text{mmol} \cdot \text{mol}^{-1}$	种名	测试方法	引自
Mg/Ca	1.62~14.15	<i>Florilus decors</i>	LA-ICP-MS	本研究
	3.50~8.00	<i>Globigerinoides ruber</i>	LA-ICP-MS	[2]
	1.23~5.31	<i>Hoeglundina elegans</i>	LA-ICP-MS	[27]
	129~158	<i>Operculina ammonoides</i>	LA-ICP-MS	[23,25]
Mn/Ca	0.006~0.875	<i>Florilus decors</i>	LA-ICP-MS	本研究
	0.001~0.011	<i>Hoeglundina elegans</i>	LA-ICP-MS	[27]
	0.002~0.017	<i>Bolivina spissa</i>	SIMS	[28]
	0.002~0.166	<i>Operculina ammonoides</i>	LA-ICP-MS	[23,25]
Sr/Ca	1.14~1.64	<i>Florilus decors</i>	LA-ICP-MS	本研究
	1.62~2.72	<i>Operculina ammonoides</i>	LA-ICP-MS	[23,25]

将本研究获得的数据与已发表的有孔虫原位微区分析的数据(表 6)进行对比,发现本研究得到的 3 种元素/钙比值,除与 *O. ammonoides* 的 Mg/Ca 比值相差较大外,与文献值基本处于同一水平内。由表 5 可见,有孔虫壳体不同房室的各参数的相对标准偏差由小到大为 Sr/Ca、Mg/Ca 和 Mn/Ca。为讨论同一元素钙比值两房室数据之间离散程度的关系,进行 *F* 检验。分析结果得出,Mg/Ca、Mn/Ca 和 Sr/Ca 值的 *F* 值分别为 1.93、20.6 和 2.17,与 90%置信度上的双边检验的临界值(3.28)相比,可知两个房室的 Mg/Ca 和 Sr/Ca 比值的数据离散程度没有显著差异满足方差齐性,而两组 Mn/Ca 比值的离散程度明显不同不满足方差齐性。借助 *t* 检验探讨不同房室间的 Mg/Ca 和 Sr/Ca 有无显著性差异。对两组数据的 Mg/Ca 和 Sr/Ca 进行 *t* 检验得到 $t_{\text{Mg/Ca}} = 0.382$ 与 $t_{\text{Sr/Ca}} = 1.67$,均小于同等自由度下 *t* 的标准值(双边 $P = 90\%$),所以本次测试得到的 F-1 与 F-2 房室的 Mg/Ca、Sr/Ca 差异不显著。研究表明,Mg/Ca、Sr/Ca 通常与有孔虫生长环境的温度、盐度、pH 等条件有关^[9,13-14,16],因此出现这种现象的原因可能是这两个房室生长时对应的温度、盐度、pH 等环境参数变化不大所致。

若底层水体中溶解氧浓度较高,间隙水中的 Mn^{2+} 在向上扩散过程中将被氧化为锰氧化物而重新沉积;若底层水处于缺氧还原条件,间隙水中的 Mn^{2+} 则会更加容易扩散进入上覆水体。在自然环境及培养实验中均证实有孔虫壳体 Mn/Ca 会对其生活水体

中的 Mn^{2+} 的变化同步响应,所以底栖有孔虫壳体 Mn/Ca 与其生长水环境中的 DO 含量有关^[11,17,28]。本研究发现 Mn 的数据较为离散,表明有孔虫生长时的氧化还原条件可能发生了较大的变化。用于测试的样品采自 2016 年 7 月份的长江口外,此区域在夏季底层水体中存在低氧现象^[20,29]。由于有孔虫壳体在海洋沉积物普遍存在且易于保存,基于本方法测试得到的有孔虫壳体的 Mn/Ca 比值有可能成为指示长江口外底层水体低氧现象的指标,值得进一步开展更加深入细致的研究。

4 结论

通过测试和比较,本研究确定了 LA-ICP-MS 原位微区分析技术测定有孔虫壳体较优的激光剥蚀条件,即氦气载气能量密度为 5 J/cm^2 、束斑大小 $12 \mu\text{m}$ 、激光剥蚀频率 3 Hz,在此条件下可以获得合适的空间分辨率,壳体在激光剥蚀过程中崩碎的可能性也显著降低。以采自长江口外的优美花朵虫为实验样品进行分析测定,得到有孔虫壳体第二房室 Mg/Ca、Mn/Ca、Sr/Ca 比值分别为 $(5.88 \pm 3.10) \text{ mmol/mol}$ 、 $(0.101 \pm 0.184) \text{ mmol/mol}$ 、 $(1.27 \pm 0.11) \text{ mmol/mol}$,与世界其他地区的研究结果大致相当。有孔虫生长过程所经历的环境变化会对壳体元素组成产生影响,本研究发现不同房室的元素组成并不相同,其中 Sr/Ca 和 Mg/Ca 离散程度相对较小,而 Mn/Ca 的离散程度较大。

致谢:国家自然科学基金委提供航次支持,矫恒晨、董

明帆协助进行现场采样及处理,杨騄协助 LA-ICP-MS 测试,谨表谢忱。

参考文献:

- [1] Pozebon D, Scheffler G L, Dressler V L, et al. Review of the applications of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) to the analysis of biological samples[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29(12): 2204-2228.
- [2] 张鹏, Zuraida R, 袁洪林, 等. 印尼海区浮游有孔虫壳体 Mg/Ca 值的 LA-ICP-MS 原位微区分析[J]. *地球科学进展*, 2016, 31(5): 494-502.
Zhang Peng, Zuraida R, Yuan Honglin, et al. In-situ microanalysis of Mg/Ca ratio in planktonic foraminiferal shells from the Indonesian Seas[J]. *Advances in Marine Science*, 2016, 31(5): 494-502.
- [3] Gray A L. Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry[J]. *Analyst*, 1985, 110(5): 551-556.
- [4] Sylvester P J, Jackson S E. A brief history of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS)[J]. *Elements*, 2016, 12(5): 307-310.
- [5] Sinclair D J, Kinsley L P J, McCulloch M T. High resolution analysis of trace elements in corals by laser ablation ICP-MS[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(11): 1889-1901.
- [6] Holmes J A, Chivas A R. The ostracoda: applications in quaternary research[M]//Holmes J A, Chivas A R. *The Ostracoda: Applications in Quaternary Research*. Washington D C: American Geophysical Union Geophysical Monograph Series, 2002: 131.
- [7] Schöne B R, Zhang Zengjie, Radermacher P, et al. Sr/Ca and Mg/Ca ratios of ontogenetically old, long-lived bivalve shells (*Arctica islandica*) and their function as paleotemperature proxies[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2011, 302(1/2): 52-64.
- [8] Jochum K P, Scholz D, Stoll B, et al. Accurate trace element analysis of speleothems and biogenic calcium carbonates by LA-ICP-MS[J]. *Chemical Geology*, 2012, 318-319: 31-44.
- [9] Keul N, Langer G, Thoms S, et al. Exploring foraminiferal Sr/Ca as a new carbonate system proxy[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 202: 374-386.
- [10] 汪品先, 章纪军, 赵泉鸿. 东海底质中的有孔虫和介形虫[M]. 北京: 海洋出版社, 1988.
Wang Pinxian, Zhang Jijun, Zhao Quanhong. Foraminifera and ostracode in the sediments of the East China Sea[M]. Beijing: China Ocean Press, 1988.
- [11] Munsel D, Kramar U, Dissard D, et al. Heavy metal incorporation in foraminiferal calcite: results from multi-element enrichment culture experiments with *Ammonia tepida*[J]. *Biogeosciences*, 2010, 7(8): 2339-2350.
- [12] Mewes A, Langer G, Reichart G J, et al. The impact of Mg contents on Sr partitioning in benthic foraminifers[J]. *Chemical Geology*, 2015, 412: 92-98.
- [13] Nürnberg D, Bijma J, Hemleben C. Assessing the reliability of magnesium in foraminiferal calcite as a proxy for water mass temperatures[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(5): 803-814.
- [14] Lea D W, Pak D K, Spero H J. Climate impact of late Quaternary equatorial Pacific sea surface temperature variations[J]. *Science*, 2000, 289(5485): 1719-1724.
- [15] 李悦, 王汝建, 李文宝. 利用有孔虫氧同位素重建古海平面变化的研究进展[J]. *地球科学进展*, 2016, 31(3): 310-319.
Li Yue, Wang Rujian, Li Wenbao. Review on research on paleo-sea level reconstruction based on foraminiferal oxygen isotope in deep sea sediments[J]. *Advances in Earth Science*, 2016, 31(3): 310-319.
- [16] Lea D W, Mashiotta T A, Spero H J. Controls on magnesium and strontium uptake in planktonic foraminifera determined by live culturing[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(16): 2369-2379.
- [17] Koho K A, De Nooijer L J, Reichart G J. Combining benthic foraminiferal ecology and shell Mn/Ca to deconvolve past bottom water oxygenation and paleoproductivity[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 165: 294-306.
- [18] 类彦立, 李春春, 李铁刚, 等. 毕克卷转虫 *Ammonia beccarii* (Linnaeus, 1758) 的室内培养: 温度和食物浓度对房室生长和摄食硅藻的影响[J]. *微体古生物学报*, 2016, 33(4): 350-362.
Lei Yanli, Li Chengchun, Li Tiegang, et al. Laboratorial culture of *Ammonia beccarii* (Linnaeus, 1758): the effect of temperature and food concentration on chamber growth and ingestion rate on Diatom[J]. *Acta Micropalaeontologica Sinica*, 2016, 33(4): 350-362.
- [19] Wang Feifei, Yu Zhigang, Xu Bochao, et al. Nepartak typhoon influenced bottom sediments from the Yangtze river estuary and adjacent East China Sea-Foraminiferal evidence[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2018, 19(4): 1049-1063.
- [20] Zhang Haiyan, Zhao Liang, Sun Yao, et al. Contribution of sediment oxygen demand to hypoxia development off the Changjiang Estuary[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2017, 192: 149-157.
- [21] 冯旭文, 于晓果, 陈建芳, 等. 河口季节性缺氧在沉积物中记录的研究进展[J]. *海洋学研究*, 2006, 24(1): 50-61.
Feng Xuwen, Yu Xiaoguo, Chen Jianfang, et al. A review on the study progress of sediment records for the seasonal hypoxia in estuaries[J]. *Journal of Marine Sciences*, 2006, 24(1): 50-61.
- [22] 何炎, 胡兰英, 王克良. 江苏东部第四纪有孔虫[J]. *中国科学院南京地质古生物研究所集刊*, 1965(4): 51-162.

- He Yan, Hu Lanying, Wang Keliang. Foraminifera in quaternary sediment at eastern Jianguo[J]. Journal of Nanjing Institute of Geology and Palaeontology, Chinese Academy of Sciences, 1965(4): 51–162.
- [23] Evans D, Erez J, Oron S, et al. Mg/Ca-temperature and seawater-test chemistry relationships in the shallow-dwelling large benthic foraminifera *Operculina ammonoides*[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2015, 148: 325–342.
- [24] Longerich H P, Jackson S E, Günther D. Inter-laboratory note. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1996, 11(9): 899–904.
- [25] Evans D, Müller W. LA-ICPMS elemental imaging of complex discontinuous carbonates: An example using large benthic foraminifera[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2013, 28(7): 1039–1044.
- [26] Fehrenbacher J S, Spero H J, Russell A D, et al. Optimizing LA-ICP-MS analytical procedures for elemental depth profiling of foraminifera shells[J]. Chemical Geology, 2015, 407–408: 2–9.
- [27] Ni Fhlaithearta S, Reichart G J, Jorissen F J, et al. Reconstructing the seafloor environment during sapropel formation using benthic foraminiferal trace metals, stable isotopes, and sediment composition[J]. Paleoceanography and Paleoclimatology, 2010, 25(4): PA4225.
- [28] Glock N, Schönfeld J, Mallon J. The functionality of pores in benthic foraminifera in view of bottom water oxygenation: a review[M]//Altenbach A, Bernhard J, Seckbach J. Anoxia. Dordrecht; Springer, 2012: 537–552.
- [29] 韦钦胜, 战闰, 魏修华, 等. 夏季长江口东北部海域 DO 的分布及低氧特征[J]. 海洋科学进展, 2010, 28(1): 32–40.
Wei Qinsheng, Zhan Run, Wei Xiuhua, et al. Distribution of dissolved oxygen and hypoxia characteristics in the Northeast Sea of the Yangtze Estuary[J]. Advances in Marine Science, 2010, 28(1): 32–40.

***In situ* microanalysis of elements/Ca ratio in benthic foraminifera shells (*Florilus decors*) and its application**

——a case study off the Changjiang River Estuary

Nan Haiming^{1,2}, Xu Bochao^{1,3}, Huang Xiangtong⁴, Yang Shouye⁴, Guo Xiaoyi^{1,2}, Wang Feifei⁵,
Qiu Mingzhi^{1,2}, Zhang Xiaojie^{1,2}, Yu Zhigang^{1,3}

(1. Key laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology/Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 3. Marine Ecology and Environmental Science Laboratory, Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology (Qingdao), Qingdao 266071, China; 4. State Key Laboratory of Marine Geology, Tongji University, Shanghai 200092, China; 5. Qingdao Institute of Marine Geology, China Geological Survey, Qingdao 266071, China)

Abstract: The analytical techniques for trace elements and isotopic ratios in foraminifera shells from deep-sea sediments have been well developed. However, few papers have reported the *in situ* elemental analysis from estuaries and coastal sediments. In this study, an *in situ* microanalytical method of elements/Ca for foraminifera (*Florilus decors*) shells from sediment off the Changjiang River Estuary via using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) was explored. We tested a series of laser ablation conditions (e.g., carrier flow, fluence, laser spot size, repetition rate) to optimizing the analytical procedure. *F. decors* shells, collected from the sediment off Changjiang River Estuary in July 2016, were analyzed based on the procedure. We found Mg/Ca and Sr/Ca ratios on the foraminifera shells had no significant difference in different positions, but Mn/Ca had relative discrete trends, which might be caused by the foram living aquatic environment.

Key words: *in situ* microscopic analysis; LA-ICP-MS; foraminifera; Changjiang River Estuary