Avaatech XRF岩芯扫描分析方法在石笋Sr/Ca测试中的应用

李东^{1,2}, 谭亮成^{1,3,4,5*}, 郭飞^{1,2}, 蔡演军^{1,3,4,5}, 孙有斌^{1,3}, 薛刚^{1,2}, 成星^{1,2}, 晏宏^{1,3}, 程海^{4,6}, R. Lawrence EDWARDS⁶, 高永利⁷, Jessica KELLEY⁷

1. 中国科学院地球环境研究所黄土与第四纪地质国家重点实验室, 西安 710061;

2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 中国科学院第四纪科学与全球变化卓越创新中心, 西安 710061;

4. 西安交通大学全球环境变化研究院, 西安 710049;

5. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室海陆气候环境变化开放工作室, 青岛 266061;

6. Department of Earth Sciences, University of Minnesota, Minneapolis 55455, USA;

7. Department of Geological Sciences, University of Texas at San Antonio, San Antonio 78249, USA

* 通讯作者, E-mail: tanlch@ieecas.cn

收稿日期: 2018-10-01; 收修改稿日期: 2019-01-28; 接受日期: 2019-03-08; 网络版发表日期: 2019-03-28

国家重点研发计划项目(批准号: 2017YFA0603401)、陕西省杰出青年科学基金项目(编号: 2018JC-023)、中国科学院青年创新促进会优秀会员项目(编号: 2012295)和西部之光项目资助

摘要 XRF岩芯扫描分析方法在海洋和湖泊沉积环境变化方面的应用研究, 已取得了显著的成果. 然而, 目前其应用还没有广泛拓展到洞穴石笋的研究中. 在本文中, 我们利用最先进的第四代Avaatech高分辨率XRF岩芯扫描仪测试了3根石笋(2根文石石笋, 1根方解石石笋)的Sr元素以及Sr/Ca比值. 通过不同扫描路径之间和不同扫描分辨率之间的对比, 以及与ICP-OES、Itrax XRF和Artax XRF结果的对比, 证实了Avaatech XRF岩芯扫描仪可以准确、快速、无损地进行石笋高分辨率Sr元素的测试. 此外, 我们还结合石笋氧同位素记录, 尝试解释了所测石笋Sr/Ca的古气候意义.

关键词 Avaatech XRF, 石笋, Sr/Ca, 古气候

1 引言

作为一种强大的分析技术, X射线荧光光谱分析(XRF)可以测定不同材料的元素丰度(Ramsey等, 1995; Jenkins, 1999). 其原理是: 当能量高的X射线照射到样

品时, 会与原子发生碰撞, 从而驱逐一个内层电子使其原位形成一个空穴. 此时的原子体系处于不稳定的激发态, 外层电子会自发地向能量低的状态跃迁. 当跃迁所释放的能量以辐射形式放出时, 便产生了二次X射线荧光(Jenkins和De Vries, 1970). 二次X射线荧光

中文引用格式: 李东, 谭亮成, 郭飞, 蔡演军, 孙有斌, 薛刚, 成星, 晏宏, 程海, Edwards R L, 高永利, Kelley J. 2019. Avaatech XRF岩芯扫描分析方法在石笋Sr/Ca测试中的应用. 中国科学: 地球科学, 49: 1014–1023, doi: [10.1360/N072018-00270](https://doi.org/10.1360/N072018-00270)

英文引用格式: Li D, Tan L, Guo F, Cai Y, Sun Y, Xue G, Cheng X, Yan H, Cheng H, Edwards R L, Gao Y, Kelley J. 2019. Application of Avaatech X-ray fluorescence core-scanning in Sr/Ca analysis of speleothems. Science China Earth Sciences, 62: 964–973, <https://doi.org/10.1007/s11430-018-9344-2>

的波长或能量与元素有对应关系, 从而可以确定元素的相对丰度(Weltje和Tjallingii, 2008). 早在20世纪, XRF已经被广泛应用于环境、地质和化工等领域. 随着综合大洋钻探计划(ODP)等一系列国际地球科学合作计划的推进以及高分辨率地质记录研究的要求, 传统的XRF方法已不能满足大数据科学研究的需要, XRF岩芯扫描分析方法便应运而生(陈宇亮和郑洪波, 2014). XRF岩芯扫描分析方法可以直接扫描样品表面, 从而得到元素的相对丰度变化, 进而根据特定元素的变化情况来重建古气候、古环境的变化. 其优点是快速、无损、连续、分辨率高、样品制备简单、测试价格低廉(Croudace等, 2006; Richter等, 2006; Weltje和Tjallingii, 2008; Francus等, 2009; Finné等, 2015; Scroxton等, 2018). 理论上, XRF岩芯扫描分析法可以测试分析原子序数介于Al(原子序数13)和U(原子序数92)之间的元素(Richter等, 2006; Löwemark等, 2011; Finné等, 2015). 需要注意的是, 与传统的XRF方法相比, XRF岩芯扫描分析方法所获得的结果是半定量的, 用计数率(cps, 表示为单位时间单位面积的个数)来表示(Croudace等, 2006; Richter等, 2006; Tjallingii等, 2007; Francus等, 2009). 这是因为XRF岩芯扫描分析方法所用到的样品表面性质不同, 特别是样品的不均一性和表面粗糙度会对元素强度定量转化为元素浓度造成影响(Richter等, 2006). 目前, XRF岩芯扫描分析方法已成功应用于海洋和湖泊沉积物序列(Yancheva等, 2007; Romero等, 2008; Lebreiro等, 2009; Mohtadi等, 2010; Caley等, 2011; Hertzberg等, 2012; Baumgarten等, 2014; Parker等, 2016; Liu等, 2017).

近十几年来, 洞穴石笋由于定年准确、沉积连续、分布广泛、分辨率高等优势(Wong和Breecker, 2015), 逐渐成为古气候和古环境重建的“第四大支柱”. 古气候学家通过世界各地的石笋记录, 重建了晚第四纪以来的古气候变化情况(Wang等, 2001, 2005, 2008; Fleitmann等, 2003, 2009; Genty等, 2003; Wang等, 2004, 2017; Cheng等, 2009, 2016a; Cai等, 2015, 2017; Oster等, 2015; Tan等, 2017, 2018). 在洞穴石笋古气候研究中, 氧同位素($\delta^{18}\text{O}$)是最常用的代用指标. 然而, 近年来, 关于石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 的解读越来越复杂, 多种因素可能对其产生影响, 比如亚洲季风强度、降雨量、上游消耗作用、水汽源和水汽传输路径、冬季温度等(Wang等, 2001; Yuan等, 2004; Maher, 2008; Cheng等, 2009,

2016a; Cai等, 2010; Clemens等, 2010; Pausata等, 2011; Maher和Thompson, 2012). 相比之下, 石笋中微量元素(Mg、Sr、U、Ba等)的研究并不像氧同位素那样普及, 但是它却可以作为氧同位素的补充, 并支持氧同位素在古气候研究中的解译(Fairchild和Treble, 2009). 石笋中的微量元素主要来源于洞穴基岩和上覆土壤, 主要受不同的来源(如大气干/湿沉降、无机土壤组分、风成颗粒等)、水-岩接触时间、渗流路径、温度、生长速率、方解石/文石前沉积作用等因素的控制(Fairchild和Treble, 2009; Wong等, 2011; Tan等, 2014). 已有研究表明, 石笋微量元素可以反映过去气候变化(Cruz等, 2007; Fairchild和Treble, 2009; Cheng等, 2016b). 然而, 目前石笋微量元素的测试分析主要是通过电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)和电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)来完成, 测试时间较长、分辨率较低、测试费用较贵, 在一定程度上阻碍了高分辨率碳酸盐古气候研究工作的开展.

目前, XRF岩芯扫描分析方法还没有全面应用于洞穴石笋微量元素测试当中, 原因是碳酸盐晶体会产生X射线衍射峰, 以及单一元素(Ca)占主导地位, 会干扰其他元素的特征XRF峰(Croudace等, 2006; Finné等, 2015; Scroxton等, 2018). 尽管如此, 部分发表的研究成果已经初显了XRF岩芯扫描分析方法在石笋研究中的潜力. 例如有学者成功利用XRF扫描石笋的不同元素变化, 来研究过去的火山活动(Br、Mo和S元素)(Bardetscher等, 2014)、洪水事件(Fe和Si元素)(Finné等, 2015)和干湿变化(Sr元素)(Cui等, 2012; Tan等, 2015, 2018)等. 在本研究中, 我们利用第四代Avaatech高分辨率XRF岩芯扫描仪测试了不同地区的2根文石石笋和1根方解石石笋的Sr元素以及Sr/Ca的比值, 另外还进行了同一石笋样品不同扫描路径之间和不同扫描分辨率之间的对比, 并将Avaatech XRF扫描结果与ICP-OES、Itrax XRF和Artax XRF结果进行对比. 研究结果揭示, Avaatech XRF岩芯扫描仪可以准确、快速、无损地进行石笋高分辨率微量元素测试.

2 材料和方法

本文中所用到的3根石笋XL16、C9、RM8-2分别采自陕西、吉尔吉斯斯坦和湖南. 其中, XL16和RM8-2为文石石笋, C9为方解石石笋(图1). 我们将3根石笋

图1 样品概况

(a) XL16; (b) C9; (c) RM8; (d) RM8-2. (a)和(b)中的黑色虚线代表Sr/Ca测试路径, (d)中的不同颜色的虚线代表不同的Avaatech XRF扫描路径

沿生长轴对半切开后发现, 这3根石笋沉积中心均没有发生过明显偏移, 结晶致密, 晶体之间无孔隙, 生长层清晰(图1). 随后我们对样品进行抛光, 以保证测试面光滑平坦.

本文用到的第四代Avaatech XRF岩芯扫描仪位于中国科学院地球环境研究所, 该仪器是荷兰Avaatech公司研发的最新的岩芯扫描仪, 配备了先进的可变光学XRF技术, 测试分辨率可达0.1~10mm, 可以测试尺寸为1600mm长, 140mm宽, 70mm深以内的样品, 关于该仪器的详细技术规格请见<http://www.avaatech.com/>. 需要注意的是, XRF岩芯扫描法可能不太适用于生长路径太过复杂, 或者样品表面孔隙较多的石笋样品. 在测试过程中, 我们首先将样品固定于扫描仪内, 确保样品平面保持水平. 然后用酒精擦拭样品表面并覆上一层超薄薄膜, 以防止分析过程中样品污染检测器影响测试结果. 仪器的测试电压设置为30kV, 测试电

流为0.03mA, 计数时长为10s, 滤波片为Pd, 测试无效计数时间(dead time)在30%左右. 扫描辐射面积设置为2mm×2mm, RM8-2扫描分辨率为0.1mm, XL16为0.2mm. 为了检验不同分辨率测试结果的一致性, 我们对C9进行了相同路径不同分辨率(0.1、0.2和0.5mm)的Avaatech XRF扫描. 为了检验不同路径测试结果的一致性, 我们对RM8-2进行了三条路径的Avaatech XRF扫描, 扫描路径如图1d所示. 此外, 为了确定Avaatech XRF扫描结果的可信度, 我们还另外对XL16进行了Itrax XRF岩芯扫描和ICP-OES微量元素测试, 对C9进行了Artax XRF岩芯扫描以及ICP-OES微量元素测试. 测试路径和Avaatech XRF基本一致(图1). 其中XL16的Itrax XRF岩芯扫描在国家海洋局第一海洋研究所扫描完成(Tan等, 2018), 仪器的测试电压设置为30kV, 测试电流为50mA, 扫描分辨率为0.2mm. C9的Artax XRF岩芯扫描在德克萨斯大学圣安东尼奥分校通过半固定式Bruker Artax系统测试完成, 测试方法见Buckles和Rowe(2016), 扫描分辨率为0.2mm. 我们还用牙钻钻取大概0.5~1.5mg粉末样品(C9采样间隔为1mm, XL16采样间隔为2mm), 然后用1mL 1mol L⁻¹的HNO₃完全溶解, 通过ICP-OES测试获得Sr、Ca等元素含量. ICP-OES的测试在中国科学院地球环境研究所完成.

3 结果

正如之前所述, 石笋中Ca元素占主导地位, 其产生的光谱峰以及碳酸盐晶体衍射产生的伪峰会干扰其他元素(如P、S、Cl、K)特征峰的识别. 尽管如此, 依然有一些元素可以被XRF准确检测, Sr元素就是其中之一(Scropton等, 2018). 这是因为在XRF测试中, Sr的特征峰(~14.2keV)正好远离了Ca(~3.7keV)和衍射峰的干扰(Richter等, 2006; Scropton等, 2018). 因此, 在本文中, 我们主要讨论Sr元素的测试结果.

RM8-2不同Avaatech XRF扫描路径所获得的Sr/Ca结果如图2所示. 图2a曲线为路径1的扫描结果, Sr/Ca(counts/counts)介于0.0032~0.00521, 平均值为0.00379. 图2b曲线为路径2的扫描结果, Sr/Ca(counts/counts)介于0.0027~0.00465, 平均值为0.00335. 图2c曲线为路径3的扫描结果, Sr/Ca(counts/counts)介于0.00317~0.00491, 平均值为0.00377. 三条路径扫描结果均显示

图 2 文石石笋RM8-2 Avaatech XRF不同路径扫描的Sr/Ca对比结果

(a) 路径1扫描结果; (b) 路径2扫描结果; (c) 路径3扫描结果. 黑色实线为11点滑动平均结果. 扫描路径见图1d

随着深度的减小, Sr/Ca呈现降低-增加-降低趋势.

C9不同分辨率的Avaatech XRF扫描结果如图3所示. 图3a曲线为0.1mm分辨率的扫描结果, Sr/Ca (counts/counts)介于0.0008323~0.00359, 平均值为0.001829. 图3b曲线为0.2mm分辨率的扫描结果, Sr/Ca (counts/counts)介于0.000925~0.00378, 平均值为0.001844. 图3c曲线为0.5mm分辨率的扫描结果, Sr/Ca (counts/counts)介于0.000922~0.00338, 平均值为0.00185. 三种分辨率的扫描结果均显示随着深度的减小, Sr/Ca呈现增加-降低-增加趋势.

C9不同测试方法所获得的Sr/Ca结果如图4所示. 其中b曲线为Avaatech XRF扫描结果(扫描分辨率为0.1mm). 从65~13mm, Sr/Ca总体呈现增加趋势, 随后于13~7mm降低. 7~1mm, Sr/Ca再次增加. 图4c曲线为ICP-OES测试结果, Sr/Ca(mol/mol)介于0.0000845~0.00035, 平均值为0.000138. 从63~14mm, Sr/Ca总体呈现上升趋势, 14~7mm, Sr/Ca开始下降. 随后于7~1mm再次上升. 图4d曲线为Artax XRF扫描结果, Sr/Ca(counts/counts)介于0.0103~0.0568, 平均值为0.0274. 从63~10mm, Sr/Ca总体呈现增加趋势. 从10~7mm, Sr/Ca开始迅速降低, 随后开始上升. 整体来看, 这三种测

试方法得到的Sr/Ca比值都呈现缓慢增加, 迅速减少, 再回升的趋势.

XL16不同测试方法所获得的Sr/Ca结果如图5所示. 其中a曲线为Avaatech XRF扫描结果, Sr/Ca(counts/counts)介于0.00212~0.00488, 平均值为0.0033, 平均分辨率2.8年. 4800~3400a BP期间, Sr/Ca呈缓慢增加趋势. 在3400~1050a BP期间, Sr/Ca总体为减少-增加-减少-增加趋势, 期间伴随着多次波动. 在1050~750a BP期间, Sr/Ca呈下降趋势. 图5b曲线为ICP-OES测试结果, Sr/Ca(mol/mol)介于0.000176~0.000439, 平均值为0.000272, 平均分辨率为26.8年. 4750~3340a BP期间, Sr/Ca呈缓慢增加趋势. 在3340~960a BP期间, Sr/Ca总体为减少-增加-减少-增加趋势. 在此期间的波动并没有图5a曲线那么明显, 这可能是由于分辨率较低导致的. 960~640a BP期间, Sr/Ca呈减小趋势. 图5c曲线为Itrax XRF岩芯扫描结果, 该结果已经发表(Tan等, 2018). Sr/Ca(counts/counts)介于0.0001~0.000817, 平均值为0.000439, 平均分辨率为2.6年. 4900~3360a BP期间, Sr/Ca呈增加趋势. 3360~1360a BP期间, Sr/Ca总体为减少-增加-减少-增加趋势, 期间伴随着几次波动. 随后, Sr/Ca呈下降趋势.

图3 方解石石笋C9 Avaatech XRF不同分辨率扫描的Sr/Ca对比结果
(a) 0.1mm分辨率扫描结果; (b) 0.2mm分辨率扫描结果; (c) 0.5mm分辨率扫描结果

4 讨论

4.1 Avaatech XRF岩芯扫描仪是测试石笋Sr/Ca的有效工具

通过对比RM8-2不同路径的扫描结果,发现Sr/Ca变化趋势基本一致(图2),三条不同路径所测结果的相关性分别为:路径1和路径2($r=0.527$, $N=459$, $p<0.01$),路径2和路径3($r=0.545$, $N=459$, $p<0.01$),路径1和路径3($r=0.651$, $N=459$, $p<0.01$),均为显著相关。但是在细节方面,三条路径扫描结果的峰谷会有一些错位(图2虚线所示),这是由于年层沉积是由石笋纵轴中心向边缘逐渐尖灭的,即使石笋形态是规则的圆柱状,年层也有变形、交叉等情况(谭明等, 2002)。因此,不同扫描路径的同一深度对应的并不是精确的同一层。在实际应用中,如果微量元素和稳定同位素的测试路径不一致,最好要对微量元素进行深度校正,以便更好地对比微量元素和氧同位素的关系。此外,三条路径所测的Sr/Ca绝对值有轻微的差异,其平均值的相对标准偏差为7%。由于路径1、2和3的扫描时间分别为2018-03-01、2018-04-01和2018-04-22,因此这种差异性可能与

X射线源的性能/衰减,气隙的湿度有关(Scroton等, 2018),也有可能与不同扫描路径Sr、Ca元素浓度的轻微差别有关(Ortega等, 2005)。所以,我们在用Avaatech XRF扫描石笋的Sr、Ca元素时,最好沿着石笋的生长中心扫描。如果要通过拼接多根石笋Sr/Ca记录以合成序列,需要通过测试标样来校正不同石笋的Sr/Ca比值,使其能完整拼接。

通过对比C9不同分辨率的Avaatech XRF扫描结果,发现Sr/Ca不仅变化趋势高度一致,绝对值也基本一致(图3),其相关性分别为:0.1mm和0.2mm分辨率($r=0.945$, $N=125$, $p<0.01$),0.2mm和0.5mm分辨率($r=0.927$, $N=125$, $p<0.01$),0.1mm和0.5mm分辨率($r=0.937$, $N=125$, $p<0.01$)。但是,高分辨率的扫描可以捕捉到更多除噪音之外的Sr/Ca波动的细节(图3)。我们的扫描辐射面积设置为2mm×2mm,然而,对于生长层弯曲程度较大且较紊乱的石笋来说,2mm的光斑宽度可能会影响到对其高分辨率微量元素变化的解读。在这种情况下可以适当降低扫描分辨率并将扫描辐射面积缩小。不过,扫描辐射面积越小,扫描路径的差异以及石笋层Sr和Ca浓度的轻微差异可能会造成信号的随

图4 方解石石笋C9 Avaatech XRF、ICP-OES、Artax XRF测试的Sr/Ca和 $\delta^{18}\text{O}$ 的对比结果
(a) $\delta^{18}\text{O}$ 记录; (b) Avaatech XRF扫描结果; (c) ICP-OES测试结果; (d) Artax XRF扫描结果

机性变大, 而大的扫描辐射面积会平滑缩小这种随机性。因此, 实际情况还要视石笋样品的具体生长特征来看。

对于方解石石笋C9来说, Avaatech XRF扫描结果与ICP-OES测试结果的变化趋势非常一致(图4), 除了一些细节上的差别, 可能是由于测试路径的差异造成。Artax XRF测试结果在长期趋势上也和Avaatech XRF以及ICP-OES基本一致(图4)。然而, 在26~15mm, Artax XRF扫描的Sr/Ca与Avaatech XRF和ICP-OES测试结果呈反相变化(图4), 造成这一现象的原因需要进一步去研究。此外, C9的Avaatech XRF扫描结果与 $\delta^{18}\text{O}$ 的一致性也进一步证实了Avaatech XRF对于方解石石笋Sr/Ca扫描的可靠性(图4)。

对于文石石笋XL16来说, 在百年尺度上, Avaatech XRF扫描结果与ICP-OES和Itrax测试结果基本能一一对应(图5虚线所示)。Avaatech扫描结果与ICP-OES溶样分析结果吻合度更高。因为ICP-OES能够提供元素

的绝对浓度, Avaatech与ICP-OES的高度一致性表明, 对于文石石笋来说, Avaatech XRF可以提供可靠的Sr/Ca比值数据。

需要注意的是, XRF扫描的Sr/Ca的绝对值与ICP-OES溶样分析结果相差1~2个数量级(图4和5)。这种情况在以往的研究中也曾被报道, 例如, Li等(2015)通过比较ICP-OES和Itrax测出来的石笋的Sr/Ca发现, 二者绝对值相差一个数量级。这是由于XRF扫描出来的元素强度除了受到元素浓度的影响外, 还受到X射线源的能量水平、计数时间和样品的物理性质等因素影响(Röhl和Abrams, 2000)。由于我们一般关注Sr/Ca的相对变化, 所以对于连续测试的单根石笋来说, 可以不用校正Sr/Ca的绝对值。

4.2 石笋Sr/Ca是重建古气候的有效指标

在石笋微量元素研究中, Sr/Ca是最常用到的指标之一。由于石笋中Ca浓度远高于Sr的浓度, 且比较恒

图5 文石石笋XL16 Avaatech XRF、ICP-OES、Itrax XRF测试的Sr/Ca和 $\delta^{18}\text{O}$ 的对比结果
(a) Avaatech XRF扫描结果; (b) ICP-OES测试结果; (c) Itrax XRF扫描结果(Tan等, 2018); (d) $\delta^{18}\text{O}$ 记录(Tan等, 2018)

定, 因此Sr/Ca的变化基本上来自Sr的变化(Scroton等, 2018)。影响石笋中Sr/Ca的因素比较复杂, 包括渗流路径的变化、水-岩接触时间的不同、土壤和基岩组分的变化、生长速率的变化以及方解石/文石的前期沉积作用等(Fairchild和Treble, 2009; Wong等, 2011; Tan等, 2014)。不同的洞穴, 不同的石笋, Sr元素的控制因素可能有差别。目前, 已有不少研究成果证实了在一定条件下, 石笋Sr/Ca是一个有效的环境替代指标。例如, 来自乌兹别克斯坦Ton洞和新疆科桑洞石笋各自的微量元素(Sr/Ca、Mg/Ca、Ba/Ca等)之间以及与 $\delta^{13}\text{C}$ 均表现出一致的变化, 表明方解石前沉积作用(PCP)控制了石笋的微量元素变化: 在干旱条件下, 岩溶含水层补给的减少导致强烈的 CO_2 去气作用, 导致石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 增加, PCP发生, 渗流水中Sr/Ca等微量元素增加。因此, 这两个洞的Sr/Ca变化可以指示洞穴点当地的降水-蒸发情况(Cheng等, 2016b)。此外, Cruz等(2007)通过分析来自巴西Botoverá洞生长于过去116ka的1根石笋的微量元素和稳定同位素后发现, 该石笋的Sr/Ca、Mg/Ca以及 $\delta^{18}\text{O}$ 有正相关关系, 作者认为洞穴系统渗流带的PCP作用是影响Sr进入石笋晶格的主要因素, 表明该石笋

的Sr/Ca可以代表当地降水的补给量。最近, Zhang等(2018)通过对湖北豪猪洞的2根生长于末次冰消期的石笋进行氧同位素和微量元素分析后发现, 尽管石笋氧同位素指示海因里希事件1(H1)和新仙女木事件(YD)期间亚洲夏季风减弱, 但是Sr/Ca等微量元素结果却显示此时长江中游为湿润状态, PCP和水岩接触时间的长短是影响豪猪洞石笋Sr/Ca的主要因素。与此不同的是, Tan等(2014)通过分析来自陕南祥龙洞的1支95年的年纹层石笋(XL21)记录, 发现XL21的Sr/Ca与 $\delta^{13}\text{C}$ 有显著负相关关系, 意味着PCP不是控制XL21 Sr/Ca的主要因素。相反, XL21的Sr/Ca与生长速率有显著正相关关系, 表明生长速率主控了XL21的Sr/Ca。另外, 可能的文石前沉积作用(PAP)也可能影响XL21的Sr/Ca比值。此外, 温度可以通过影响洞穴上覆土壤 CO_2 的产率进而影响石笋的生长速率, 因此, 温度也会对XL21的Sr/Ca产生间接的影响。

C9的Sr/Ca记录和 $\delta^{18}\text{O}$ 记录具有高度的一致性(图4)。C9采自位于中亚核心区的吉尔吉斯斯坦西南部, 费尔干纳盆地东南缘。受典型西风影响, 降雨主要集中在冬春季。该地区的冬春季降雨量增多, 气候湿润, 石笋

氧同位素偏负. C9的Sr/Ca记录和 $\delta^{18}\text{O}$ 的一致性表明Sr/Ca也可以指示当地水文情况的变化. 当降雨较低时, 岩溶区降水的滞留时间更长, 此时更易发生PCP作用, 加上水-岩接触时间的增多, 使得石笋Sr/Ca增加.

XL16的Sr/Ca记录和 $\delta^{18}\text{O}$ 呈现广泛的相似性(图5), 表明XL16的Sr元素的变化可能主要受水岩接触程度的控制(Fairchild和Treble, 2009). 降雨减少会导致渗流带渗流水滞留时间的加长, 会溶解更多来自土壤和基岩中的Sr元素, 从而导致石笋中Sr浓度的增加(Tan等, 2018). 然而, 两者的相关系数尽管显著却并不高, 一些时段也存在不一致性现象. 这一方面可能是由于采样路径的差别, 但另一方面也可能是由于Sr影响因素的复杂性, 比如生长速率、PAP和PCP的发生等(Wassenburg等, 2013, 2016; Tan等, 2018).

综上, 尽管Sr/Ca比值有很好的指示局地降雨量变化或者降雨-蒸发比的潜力, 但是最好与其他指标综合对比共同来确定其具体的作用机制. 而且, PCP和PAP对文石石笋Sr/Ca的影响是相反的(Wassenburg等, 2013, 2016). PCP会造成石笋中Sr/Ca的增加, 而PAP会造成其减少. 因此, 对于文石石笋来说, 更需要结合碳、氧同位素以及生长速率等指标, 综合判断Sr/Ca的气候指示意义.

5 结论

作为稳定碳、氧同位素的补充, 石笋的Sr/Ca比值逐渐成为重建古环境变化的另一种重要指标. 然而, 由于传统的Sr/Ca测试方法测试时间较长、分辨率较低、测试费用较贵, 在一定程度上阻碍了高分辨率碳酸盐古气候研究工作的开展. 本文验证了Avaatech高分辨率XRF岩芯扫描法在石笋Sr/Ca测试中的可靠性. 同一石笋样品不同扫描路径之间的测试结果对比以及相同扫描路径、不同扫描分辨率下的测试结果对比均显示出一致的变化. 此外, 不同地区, 不同矿物组成的石笋通过Avaatech XRF扫描的Sr/Ca比值与ICP-OES、Itrax XRF和Artax XRF测试的结果基本相似, 从而证实了Avaatech XRF岩芯扫描仪可以准确、快速、无损地对生长中心稳定、表面光滑平坦的石笋样品进行高分辨率微量元素测试. 但是, 如果要通过拼接多根石笋Sr/Ca记录以合成序列, 需要通过测试标样来校正不同石笋的Sr/Ca比值, 使其能完整拼接. 最后, 我们结合相

应的石笋氧同位素记录, 证实Sr/Ca在一定条件下可以作为局地降雨量或者降雨-蒸发比的有效指标.

致谢 感谢两位审稿专家的建设性意见. 本工作属于中国科学院地球环境研究所“一带一路”研究计划的一部分.

参考文献

- 陈宇亮, 郑洪波. 2014. XRF岩芯扫描在第四纪沉积物研究中的应用. *海洋地质前沿*, 30: 51–59
- 谭明, 侯居峙, 程海. 2002. 定量重建气候历史的石笋年层方法. *第四纪研究*, 22: 209–219
- Badertscher S, Borsato A, Frisia S, Cheng H, Edwards R L, Tüysüz O, Fleitmann D. 2014. Speleothems as sensitive recorders of volcanic eruptions—the Bronze Age Minoan eruption recorded in a stalagmite from Turkey. *Earth Planet Sci Lett*, 392: 58–66
- Baumgarten H, Wonik T, Kwiecien O. 2014. Facies characterization based on physical properties from downhole logging for the sediment record of Lake Van, Turkey. *Quat Sci Rev*, 104: 85–96
- Buckles J, Rowe H D. 2016. Development and optimization of microbeam X-ray fluorescence analysis of Sr in speleothems. *Chem Geol*, 426: 28–32
- Cai Y J, Chiang J C H, Breitenbach S F M, Tan L C, Cheng H, Edwards R L, An Z S. 2017. Holocene moisture changes in western China, Central Asia, inferred from stalagmites. *Quat Sci Rev*, 158: 15–28
- Cai Y J, Fung I Y, Edwards R L, An Z S, Cheng H, Lee J E, Tan L C, Shen C C, Wang X F, Day J A, Zhou W J, Kelly M J, Chiang J C H. 2015. Variability of stalagmite-inferred Indian monsoon precipitation over the past 252000 y. *Proc Natl Acad Sci USA*, 112: 2954–2959
- Cai Y J, Tan L C, Cheng H, An Z S, Edwards R L, Kelly M J, Kong X G, Wang X F. 2010. The variation of summer monsoon precipitation in central China since the last deglaciation. *Earth Planet Sci Lett*, 291: 21–31
- Caley T, Malaizé B, Zaragosi S, Rossignol L, Bourget J, Eynaud F, Martinez P, Giraudeau J, Charlier K, Ellouzi-Zimmermann N. 2011. New Arabian Sea records help decipher orbital timing of Indo-Asian monsoon. *Earth Planet Sci Lett*, 308: 433–444
- Cheng H, Edwards R L, Broecker W S, Denton G H, Kong X G, Wang Y J, Zhang R, Wang X F. 2009. Ice age terminations. *Science*, 326: 248–252
- Cheng H, Edwards R L, Sinha A, Spötl C, Yi L, Chen S T, Kelly M, Kathayat G, Wang X F, Li X L, Kong X G, Wang Y J, Ning Y F, Zhang H W. 2016a. The Asian monsoon over the past 640000 years and ice age terminations. *Nature*, 534: 640–646

- Cheng H, Spötl C, Breitenbach S F M, Sinha A, Wassenburg J A, Jochum K P, Scholz D, Li X L, Yi L, Peng Y B, Lv Y B, Zhang P Z, Votintseva A, Loginov V, Ning Y F, Kathayat G, Edwards R L. 2016b. Climate variations of Central Asia on orbital to millennial timescales. *Sci Rep*, 6: 36975
- Clemens S C, Prell W L, Sun Y B. 2010. Orbital-scale timing and mechanisms driving Late Pleistocene Indo-Asian summer monsoons: Reinterpreting cave speleothem $\delta^{18}\text{O}$. *Paleoceanography*, 25: PA4207
- Croudace I W, Rindby A, Rothwell R G. 2006. ITRAX: Description and evaluation of a new multi-function X-ray core scanner. *Geol Soc Lond Spec Publ*, 267: 51–63
- Cruz Jr F W, Burns S J, Jercinovic M, Karmann I, Sharp W D, Vuille M. 2007. Evidence of rainfall variations in Southern Brazil from trace element ratios (Mg/Ca and Sr/Ca) in a Late Pleistocene stalagmite. *Geochim Cosmochim Acta*, 71: 2250–2263
- Cui Y F, Wang Y J, Cheng H, Zhao K, Kong X G. 2012. Isotopic and lithologic variations of one precisely-dated stalagmite across the Medieval/LIA period from Heilong Cave, central China. *Clim Past*, 8: 1541–1550
- Fairchild I J, Treble P C. 2009. Trace elements in speleothems as recorders of environmental change. *Quat Sci Rev*, 28: 449–468
- Finné M, Kylander M, Boyd M, Sundqvist H, Löwemark L. 2015. Can XRF scanning of speleothems be used as a non-destructive method to identify paleoflood events in caves? *Inter J Speleol*, 44: 17–23
- Fleitmann D, Burns S J, Mudelsee M, Neff U, Kramers J, Mangini A, Matter A. 2003. Holocene forcing of the Indian monsoon recorded in a stalagmite from Southern Oman. *Science*, 300: 1737–1739
- Fleitmann D, Cheng H, Badertscher S, Edwards R L, Mudelsee M, Gökürk O M, Fankhauser A, Pickering R, Raible C C, Matter A, Kramers J, Tüysüz O. 2009. Timing and climatic impact of Greenland interstadials recorded in stalagmites from northern Turkey. *Geophys Res Lett*, 36: L19707
- Francus P, Lamb H, Nakagawa T, Marshall M, Brown E. 2009. The potential of high-resolution X-ray fluorescence core scanning: Applications in paleolimnology. *Pages News*, 17: 93–95
- Genty D, Blamart D, Ouahdi R, Gilmour M, Baker A, Jouzel J, Van-Exter S. 2003. Precise dating of Dansgaard-Oeschger climate oscillations in western Europe from stalagmite data. *Nature*, 421: 833–837
- Hertzberg J E, Black D E, Peterson L C, Thunell R C, Haug G H. 2012. Decadal- to centennial-scale tropical Atlantic climate variability across a Dansgaard-Oeschger cycle. *Paleoceanography*, 27: PA3218
- Jenkins R. 1999. X-Ray Fluorescence Spectroscopy. 2nd ed. New York: Wiley. 207
- Jenkins R, De Vries J L. 1970. Practical X-ray Spectrometry. London: MacMillan. 190
- Lebreiro S M, Voelker A H L, Vizcaino A, Abrantes F G, Alt-Epping U, Jung S, Thouveny N, Grácia E. 2009. Sediment instability on the Portuguese continental margin under abrupt glacial climate changes (last 60 kyr). *Quat Sci Rev*, 28: 3211–3223
- Li H C, Zhao M, Tsai C H, Mii H S, Chang Q, Wei K Y. 2015. The first high-resolution stalagmite record from Taiwan: Climate and environmental changes during the past 1300 years. *J Asian Earth Sci*, 114: 574–587
- Liu X T, Rendle-Bühning R, Kuhlmann H, Li A C. 2017. Two phases of the Holocene East African Humid Period: Inferred from a high-resolution geochemical record off Tanzania. *Earth Planet Sci Lett*, 460: 123–134
- Löwemark L, Chen H F, Yang T N, Kylander M, Yu E F, Hsu Y W, Lee T Q, Song S R, Jarvis S. 2011. Normalizing XRF-scanner data: A cautionary note on the interpretation of high-resolution records from organic-rich lakes. *J Asian Earth Sci*, 40: 1250–1256
- Maher B A. 2008. Holocene variability of the East Asian summer monsoon from Chinese cave records: A re-assessment. *Holocene*, 18: 861–866
- Maher B A, Thompson R. 2012. Oxygen isotopes from Chinese caves: Records not of monsoon rainfall but of circulation regime. *J Quat Sci*, 27: 615–624
- Mohtadi M, Lückge A, Steinke S, Groenewald J, Hebbeln D, Westphal N. 2010. Late Pleistocene surface and thermocline conditions of the eastern tropical Indian Ocean. *Quat Sci Rev*, 29: 887–896
- Ortega R, Maire R, Devès G, Quinif Y. 2005. High-resolution mapping of uranium and other trace elements in recrystallized aragonite-calcite speleothems from caves in the Pyrenees (France): Implication for U-series dating. *Earth Planet Sci Lett*, 237: 911–923
- Oster J L, Montañez I P, Santare L R, Sharp W D, Wong C, Cooper K M. 2015. Stalagmite records of hydroclimate in central California during termination 1. *Quat Sci Rev*, 127: 199–214
- Parker A O, Schmidt M W, Jobe Z R, Slowey N C. 2016. A new perspective on West African hydroclimate during the last deglaciation. *Earth Planet Sci Lett*, 449: 79–88
- Pausata F S R, Battisti D S, Nisancioglu K H, Bitz C M. 2011. Chinese stalagmite $\delta^{18}\text{O}$ controlled by changes in the Indian monsoon during a simulated Heinrich event. *Nat Geosci*, 4: 474–480
- Ramsey M H, Potts P J, Webb P C, Watkins P, Watson J S, Coles B J. 1995. An objective assessment of analytical method precision: Comparison of ICP-AES and XRF for the analysis of silicate rocks. *Chem Geol*, 124: 1–19
- Richter T O, van der Gaast S, Koster B, Vaars A, Gieles R, de Stigter H C, De Haas H, van Weering T C E. 2006. The Avaatech XRF core scanner: Technical description and applications to NE Atlantic

- sediments. *Geol Soc Lond Spec Publ*, 267: 39–50
- Röhl U, Abrams L J. 2000. High-resolution, downhole, and non-destructive core measurements from Sites 999 and 1001 in the Caribbean Sea: Application to the Late Paleocene Thermal Maximum. *Proc Ocean Drilling Program Scientific Results*, 165: 191–203
- Romero O E, Kim J H, Donner B. 2008. Submillennial-to-millennial variability of diatom production off Mauritania, NW Africa, during the last glacial cycle. *Paleoceanography*, 23: PA3218
- Scroton N, Burns S, Dawson P, Rhodes J M, Brent K, McGee D, Heijnis H, Gadd P, Hantoro W, Gagan M. 2018. Rapid measurement of strontium in speleothems using core-scanning micro X-ray fluorescence. *Chem Geol*, 487: 12–22
- Tan L C, Cai Y J, An Z S, Cheng H, Shen C C, Breitenbach S F M, Gao Y L, Edwards R L, Zhang H W, Du Y J. 2015. A Chinese cave links climate change, social impacts, and human adaptation over the last 500 years. *Sci Rep*, 5: 12284
- Tan L C, Cai Y J, An Z S, Cheng H, Shen C C, Gao Y L, Edwards R L. 2017. Decreasing monsoon precipitation in southwest China during the last 240 years associated with the warming of tropical ocean. *Clim Dyn*, 48: 1769–1778
- Tan L C, Cai Y J, Cheng H, Edwards R L, Gao Y L, Xu H, Zhang H W, An Z S. 2018. Centennial- to decadal-scale monsoon precipitation variations in the upper Hanjiang River region, China over the past 6650 years. *Earth Planet Sci Lett*, 482: 580–590
- Tan L C, Shen C C, Cai Y J, Lo L, Cheng H, An Z S. 2014. Trace-element variations in an annually layered stalagmite as recorders of climatic changes and anthropogenic pollution in Central China. *Quat Res*, 81: 181–188
- Tjallingii R, Röhl U, Kölling M, Bickert T. 2007. Influence of the water content on X-ray fluorescence core-scanning measurements in soft marine sediments. *Geochem Geophys Geosyst*, 8: Q02004
- Wang X F, Auler A S, Edwards R L, Cheng H, Cristalli P S, Smart P L, Richards D A, Shen C C. 2004. Wet periods in northeastern Brazil over the past 210 kyr linked to distant climate anomalies. *Nature*, 432: 740–743
- Wang X F, Edwards R L, Auler A S, Cheng H, Kong X G, Wang Y J, Cruz F W, Dorale J A, Chiang H W. 2017. Hydroclimate changes across the Amazon lowlands over the past 45000 years. *Nature*, 541: 204–207
- Wang Y J, Cheng H, Edwards R L, An Z S, Wu J Y, Shen C C, Dorale J A. 2001. A high-resolution absolute-dated Late Pleistocene monsoon record from Hulu Cave, China. *Science*, 294: 2345–2348
- Wang Y J, Cheng H, Edwards R L, He Y Q, Kong X G, An Z S, Wu J Y, Kelly M J, Dykoski C A, Li X D. 2005. The Holocene Asian monsoon: Links to solar changes and North Atlantic climate. *Science*, 308: 854–857
- Wang Y J, Cheng H, Edwards R L, Kong X G, Shao X H, Chen S T, Wu J Y, Jiang X Y, Wang X F, An Z S. 2008. Millennial- and orbital-scale changes in the East Asian monsoon over the past 224,000 years. *Nature*, 451: 1090–1093
- Wassenburg J A, Immenhauser A, Richter D K, Niedermayr A, Riechelmann S, Fietzke J, Scholz D, Jochum K P, Fohlmeister J, Schröder-Ritzrau A, Sabaoui A, Riechelmann D F C, Schneider L, Esper J. 2013. Moroccan speleothem and tree ring records suggest a variable positive state of the North Atlantic Oscillation during the Medieval Warm Period. *Earth Planet Sci Lett*, 375: 291–302
- Wassenburg J A, Scholz D, Jochum K P, Cheng H, Oster J, Immenhauser A, Richter D K, Häger T, Jamieson R A, Baldini J U L, Hoffmann D, Breitenbach S F M. 2016. Determination of aragonite trace element distribution coefficients from speleothem calcite-aragonite transitions. *Geochim Cosmochim Acta*, 190: 347–367
- Weltje G J, Tjallingii R. 2008. Calibration of XRF core scanners for quantitative geochemical logging of sediment cores: Theory and application. *Earth Planet Sci Lett*, 274: 423–438
- Wong C I, Banner J L, Musgrove M L. 2011. Seasonal dripwater Mg/Ca and Sr/Ca variations driven by cave ventilation: Implications for and modeling of speleothem paleoclimate records. *Geochim Cosmochim Acta*, 75: 3514–3529
- Wong C I, Breecker D O. 2015. Advancements in the use of speleothems as climate archives. *Quat Sci Rev*, 127: 1–18
- Yancheva G, Nowaczyk N R, Mingram J, Dulski P, Schettler G, Negendank J F W, Liu J Q, Sigman D M, Peterson L C, Haug G H. 2007. Influence of the intertropical convergence zone on the East Asian monsoon. *Nature*, 445: 74–77
- Yuan D X, Cheng H, Edwards R L, Dykoski C A, Kelly M J, Zhang M L, Qing J M, Lin Y S, Wang Y J, Wu J Y, Dorale J A, An Z S, Cai Y J. 2004. Timing, duration, and transitions of the Last Interglacial Asian Monsoon. *Science*, 304: 575–578
- Zhang H B, Griffiths M L, Chiang J C H, Kong W W, Wu S T, Atwood A, Huang J H, Cheng H, Ning Y F, Xie S C. 2018. East Asian hydroclimate modulated by the position of the westerlies during Termination I. *Science*, 362: 580–583

(责任编辑: 李小强)