

XRF岩芯扫描分析方法及其在湖泊沉积研究中的应用

成艾颖^{1,2}, 余俊清¹, 张丽莎¹, 高春亮^{1,2}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2 中国科学院研究生院, 北京 100039)

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,但在国内尚未见到研究成果的报道。XRF岩芯扫描分析方法具有快速、无破坏性、连续测试元素和对样品制备要求不高等特点,在获取高分辨环境记录方面更具独特的优势。因此,这一分析方法具有极好的应用前景,它能提高分析的准确性和精确度,加强高分辨率湖泊沉积与环境演变的整体性研究,促进环境指标的综合运用与定量化研究。从介绍 XRF岩芯扫描分析方法的原理、特点、影响因素、分析结果的校正入手,进而分析该测试方法的应用现状与远景。

关键词: XRF岩芯扫描分析; 湖泊沉积物; 环境变化

中图分类号: P595 文献标识码: A 文章编号: 1008—858X(2010) 02—0007—07

0 引 言

X射线荧光光谱分析 (XRF) 在 20 世纪末已广泛地应用于地质、冶金、环境、化工、材料等领域中元素的分析,并在大规模地球化学勘探和国际地球化学填图的多元素分析中成为最快速、最经济的主导方法。由于常规的 XRF 分析不能完全满足定量与高分辨率分析要求, XRF 岩芯扫描分析方法便逐步发展起来。XRF 岩芯扫描分析方法 (XRF core scanning) 是直接扫描岩芯剖面得到元素含量的相对变化,根据其中指示性元素的含量及元素之间比率的变化,不仅用于推断环境变化、成岩过程、污染物质的输入等,而且可以帮助解释沉积的相互性和研究沉积过程。因此,可根据元素含量的波动用来研究当时地球化学特征及环境的变化情况,重建其古环境或古气候,达到高分辨率分析的效果,其研究的主要思路如图 1 所示。

1 X射线荧光光谱分析 (XRF)

1. 1 X射线荧光光谱分析的基本原理

X射线荧光光谱分析的基本原理是当能量高于原子内层电子结合能的高能 X 射线与原子发生碰撞时,驱逐一个内层电子而出现一个空穴,使整个原子体系处于不稳定的激发态,然后外层电子自发地由能量高的状态跃迁到能量低的状态。当较外层的电子跃入内层空穴所释放的能量不在原子内被吸收,而是以辐射形式放出,便产生 X 射线荧光,其能量等于两能级之间的能量差。因此, X 射线荧光的能量或波长是特征性的与元素有一一对应的关系。

1. 2 X射线激发所产生的分析线

K 层电子被逐出后,其空穴可以被外层中任一电子所填充,从而可产生一系列的谱线,称为 K 系谱线。由 L 层跃迁到 K 层辐射的 X 射

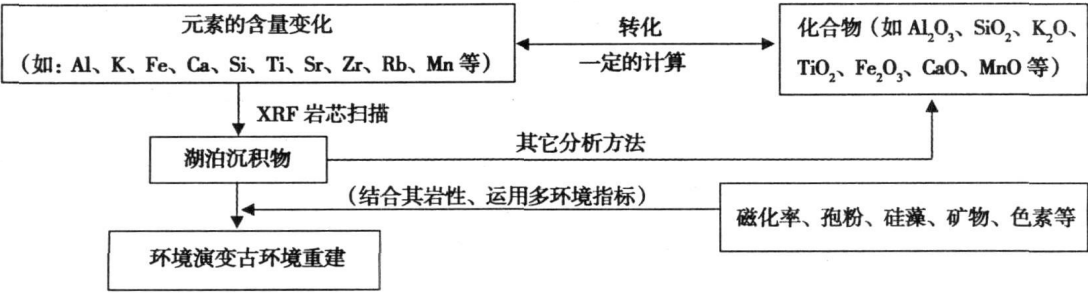
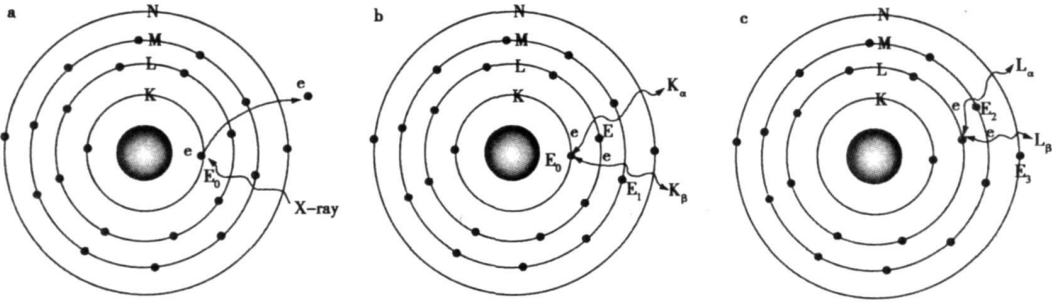


图 1 XRF扫描分析方法研究湖泊沉积物的主要思路
Fig 1 The main ideas of XRF scanning analysis on the study of lake sediments



(图 a 为 K 层的一个电子通过外部初级激发的 X 射线被驱逐出, 造成了一个空穴; b 为 L 或 M 层的电子跃入内层空穴, 在这个过程中, 放射出与元素相对应的特征 X 射线, 同时, 在 L 或 M 层造成空穴; c 为 L 层产生的空穴或是通过初级激发的 X 射线产生或是先前的事件产生, 如 b 过程, 这样 M 或 N 层的电子跃入空穴, 在这个过程中, 也放射出与元素相对应的特征 X 射线, 同时, 在 M 或 N 层产生空穴。)

图 2 X 射线荧光产生的过程
Fig 2 The generating process of X-ray fluorescence

线叫 K_{α} 射线, 由 M 层跃迁到 K 层辐射的 X 射线叫 K_{β} 射线……。同样, L 层电子被逐出可以产生 L 系辐射如图 2 所示。

因此, 只要测出荧光 X 射线的波长, 就可以知道元素的种类, 这就是荧光 X 射线定性分析的基础。而荧光 X 射线的强度与相应元素的含量有一定的关系, 据此, 可以进行元素的定量分析。常规分析通常需要干样, 测得的数据代表了 10 年以上的平均环境信息, 而 XRF 岩芯扫描法使获取季节或年际信息成为可能。

2 XRF 岩芯扫描分析方法

2.1 XRF 岩芯扫描分析方法的特点

X 荧光扫描仪是由计算机控制的柱状扫描仪, 采用常规 XRF 分析的原理进行测试。相比

于既可以用于定性分析也可以用于定量分析的常规 XRF 分析, XRF 扫描基本上是全用于定量分析, 主要扫描岩芯的化学成分变化, 包括主要元素、次要元素和痕量元素。XRF 岩芯扫描分析方法可以直接扫描岩芯的剖面而获得沉积物的元素含量, 具有快速、无破坏性、连续测试元素、对样品制备要求非常小等优势特点。因此, 使用 XRF 岩芯扫描分析, 能够快速对沉积物进行扫描, 既可以定量又可以达到高分辨率的分析要求, 进而可运用于解释不同时间尺度、时间序列地层的对比以及沉积相和古气候的重建, 指示环境的变化。除此之外, XRF 岩芯扫描分析相对于别的分析方法还可以运用于岩芯之间初始的相关性和初步的地层学解释, 包括沉积序列中重大事件的转变, 调查研究陆源沉积的输入类型和陆源物质的起源, 示踪成岩作用过

程等^[1]。

XRF岩芯扫描分析方法主要是针对沉积物柱状岩芯进行快速、无损的元素成分分析。目前的 XRF扫描仪一般可测元素为 Al (13) ~ U (92), 最高可测量分辨率为 1 mm; 而常规的 XRF可测得元素为 Mg (12) ~ Br (56), 一般情况下其分辨率为 10 mm左右。XRF扫描仪可对大约 150 mm长的柱状岩芯进行连续扫描分析, 但对于不同的元素, XRF岩芯扫描分析方法检测的深度和检测极限是不一样的。一般情况下, 检测极限是随着元素原子重量的增加而降低的。XRF岩芯扫描分析方法比常规的 XRF分析更节约时间, 检测速度要快很多。相对于常规的 XRF XRF岩芯扫描分析方法另一个显著的特点是样品制备仅仅包括整平沉积物表面, 避免由于分裂岩芯所造成对元素测试带来的不规则性。在通常情况下是在整平的剖面上覆盖上一层很薄 (4 μm) 的 Ultralen 薄膜, 进一步减少表面的粗糙度, 也同时防止了分析过程中样品对仪器棱镜的污染。由此, XRF岩芯扫描分析中非常有限的样品制备及其快速的分析方法能够达到高分辨率的要求, 并且 XRF岩芯扫描分析记录能如实地示踪沉积物元素组成的相对变化关系^[1]。因此, 通过对湖泊沉积岩芯进行 XRF扫描可以得到岩芯剖面元素的连续变化特征 (如图 3)。

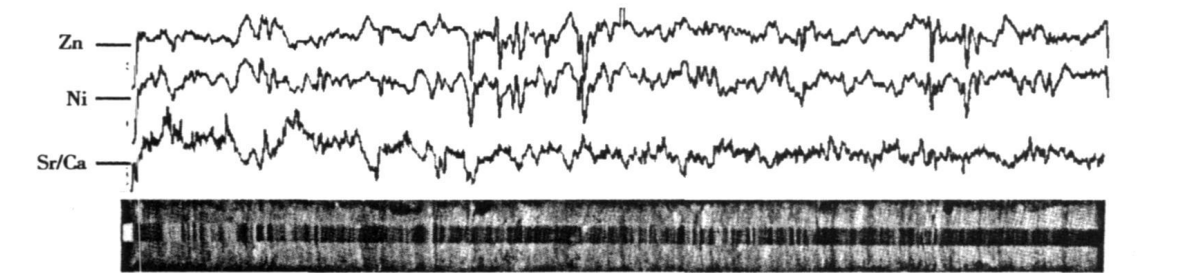


图 3 湖泊沉积物岩芯元素的浓度连续变化特征 (根据瑞典 Itax岩芯扫描修改)

Fig 3 The consecutive variation characteristics of element concentration in lake sediment core

2.2 XRF岩芯扫描法的影响因素和校正方法

尽管 X 荧光扫描是对柱状岩芯剖面进行直接扫描, 不需作实验前的样品制备, 但该方法容易受以下几方面因素的影响:

1) 样品物质的不均一性 (异质性或多相性) 或样品表面的粗糙度。常规的 XRF分析是将干燥均质粉末样压成表面很平滑的薄片, 避免非均质和物相变化的干扰。但 XRF岩芯扫描分析中不可能如此制样。为了减少样品物质的不均一性对结果造成的干扰, Zavarin 等^[2]利用特殊元素的 $K\alpha$ 和 $K\beta$ 荧光能量在差分矩阵质量吸收方面的不同获取元素在平均深度——位置上的信息或用来解释异质效应。但是, Tjallingii 等^[3]通过对湿样进行 XRF岩芯的扫描与干样进行常规 XRF测试的对比结果发现, K Ca Ti F 的湿样和干样测试结果符合完好, 样品的非均匀性在扫描分析中所起的作用很

小, 而轻元素 Al 和 S 的元素强度在湿样和干样的差异体现比较显著。

2) 岩芯沉积物水分含量或沉积物中所含的孔隙水。湖泊沉积样品大都含有一定的水分, 水容易在样品的表面和测试样品的仪器之间形成水膜, 这样人为地增加了水分的含量, 容易干扰扫描元素的测试结果, 对扫描的结果造成差异, 特别是对轻元素的影响, 如 Al S 等。降低水分对吸收结果影响的方法之一是在测试的样品表面覆盖聚酯薄膜^[4]。另外, Tjallingii 等^[3]在 XRF岩芯测试中, 用 4 μm 厚的 SPEX Ceti Prep Ultralen 探测片覆盖岩芯表面, 避免样品脱水和对测试仪器的污染。由于这种探测片对轻元素 Al S 有较好的通透性, 大大提高了测试结果的精确性, 并且测试还用 C 元素强度作为校正水含量的指标, 这样明显地提高了 XRF岩芯扫描分析对 Al 和 S 元素的测试水平。

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

3)沉积物中存在裂缝会影响 XRF岩芯扫描结果,使扫描得出的元素含量整体分析效果受到限制,对古环境或古气候的建立,尤其是给高分辨率研究带来一定的难度。

4)岩芯沉积物中颗粒的粒度。沉积物颗粒的粒度越均匀(有时也减少了样品表面的粗糙度)扫描得到的元素含量越精确,元素波动就能更准确指示当时的地球化学变化。同时,沉积物中砂粒级颗粒含量越多,样品表面的粗糙程度相应增加,这样对测试结果影响也随着增大。

除此之外, XRF的数据有时候还会随着样品的密度和孔隙度的变化而变化,同时还受到X射线源的能量等级、计数时间的影响。所有这些影响因素容易导致结果为半定量分析,而达不到完全的定量分析。为了避免这些因素造成的影响, Phedorin等^[5]运用适合的基本参量运算法则对测试的结果进行校正,大大降低了这些因素带来的干扰,提高了分析的准确性。另外,很多国外研究者将 XRF扫描分析方法与其它的仪器相结合使用(如常规的 XRF XRD FTIR等),这样也降低了其中的误差,将实验结果准确性大大提高^[6-9]。

为了使 XRF岩芯扫描分析能用于完全定量分析,达到高分辨的分析效果,提高其分析的精确度和准确性,通常需要对扫描的结果进行校正。 Weltje等^[8]运用对数比率校正模型对

XRF扫描的结果进行校正,对数比率校正模型方程与实验校正和仪器校正相结合。这种模型提供了相对强度与浓度关系间固有的非线性关联,也为严格的定量提供了测试技术。校正模型结合了 XRF光谱学理论、成分数据分析原则和实验证据,这样为校正的结果提供了正确和准确的沉积物浓度。元素强度的对数比率能够提供化学组成相对变化的信号,因为元素强度的对数比率可以通过元素丰度对数比率用简单的线性函数转换而得到。

3 湖泊沉积岩芯 XRF扫描在环境变化研究中的应用

很长时间以来,湖泊沉积物都被作为研究环境变化的重要对象,因为相对于黄土、树木年轮、冰芯等陆地自然记录,湖泊沉积物具有沉积记录的信息量大、沉积连续性好、沉积速率大、时间分辨率高和沉积的地理覆盖面广等优势^[10-11]。湖泊沉积物通过 XRF扫描分析能够为进行定量分析,为高分辨率的古环境变化提供有用的信息,特别是结合高空间分辨率细粒沉积物化学分析对重建高分辨率的古环境、古气候变化和古环境生产力变化有着非常重要的作用^[11]。概括而言, XRF岩芯扫描在湖泊沉积的主要运用如图 4

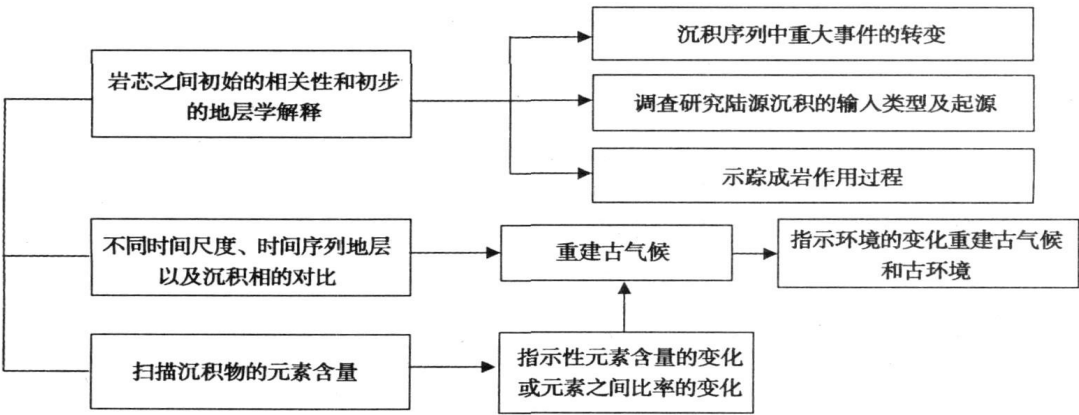


图 4 XRF岩芯扫描分析方法在湖泊沉积研究上的主要运用
Fig 4 The main applications of XRF Scanning analysis on the lake Sediment research

XRF岩芯扫描分析可以同时扫描得出多种元素的含量,通过测出元素的含量可以得出沉积物中这种元素的具体变化,作为湖泊沉积地球化学的指标,用来记录环境的变化。对元素含量变化进行研究,并结合其岩性、粒度、粘土矿物组成等,可以分析该地区化学风化的相对强度和古环境演化的过程。Darvina等^[12]通过对 Teletskoe湖岩芯 35 种元素进行 XRF扫描,指出这些元素浓度的变化与气候参数呈现一定的相关性,即每层元素含量的波动依赖于气候参数的变化。每扫描 1 mm的空间分辨率相对应于 1年中不同时间段的时间分辨率,对 1 200年的年平均温度和降水量的时间序列进行了重建。并且通过 Teletskoe湖沉积物上层表面结合气象资料运用相关的函数对 151年 (1840 ~ 1990年)的环境进行了重建。另外, Zolotarev等^[13]对沉积物扫描得出 La Ce Ba Nd Cu Zn Sr Z等元素的含量,认为这些指示性元素呈现明显的相关性,其含量也可以作为古气候的指标,与一些古气候参数相关。

在地球化学分析中,某些元素含量变化能指示当时的气候环境变化。Richter等^[1]将 XRF扫描分析运用于大西洋东北部沉积物的分析中, K / T的 XRF强度示踪了相对重要的陆源沉积来源。低 K / T表明了洋底流运输的玄武质物质是来源于间冰期北大西洋的火山作用。元素间的相对变化也能很好的区分一些元素的复合来源和提供沉积矿物学来源。例如,结合 S和 A分配的类型能反映铝硅酸盐和生物成因的蛋白石对总沉积硅酸盐的贡献。并且运用 Fe / A和 S区分具有显著陆源补给的铁与在氧化还原环境早期成岩过程中富集的铁。

因此,根据岩芯沉积物中元素含量的变化或元素之间比率的变化,可以分析沉积时的地球化学特征变化,研究其形成的环境。例如, Ca / F的含量变化能反映湖泊碳酸盐风化度的变化,也能在一定程度上反映过去的湖水水位。由于 Ca / Fe与碳酸盐含量有关,与沉积地层有较好的相关性。Rothwell等^[14]利用 Ca / F比率区分浊流岩与海底锰结核,因为浊流岩相对于浮游层含有较高的 Fe而 Ca含量较低。这样能够区分物质的来源,一般来说对比于浮

游层,在浊流岩、淤泥、泥浆或浅水来源的物质中富 F而缺乏 Ca。这样浊流岩中 Ca / F值比较低或者甚至没有,于是提供了没有利用颗粒粒度的分析而对其结构的指示作用,对确定其来源非常重要。Ca值含量高,或 Ca的缺乏也能区分是有孔虫或贝壳的富集和陆源石英的富集,因为 Ca的缺乏一般是缘于 S的增加。另一方面,在北大西洋中, Ca / Fe比率为区分冰期与间冰期循环提供了很好的指标,因为远洋沉积物沉积在间冰期的碳酸盐含量比冰期的含量高^[15]。

Zr / Rb / Sr是表生地球化学过程中的有着较好的指示意义, Zr / Rb / Rb / Sr反映矿物的化学风化程度的强弱。具体的来说 Sr / Zr / Rb在表生地球化学环境中存在着显著的地球化学差异。在化学风化过程中 Sr极易被淋失; Rb与 K的性质相似,常以类质同像的形式进入含 K的矿物中,使其风化产物中 Rb相对富集; Zr主要以锆石的形式存在,在化学风化的过程中是非常稳定的元素。因此,在表生地球化学过程中 Sr / Zr / Rb常常发生分馏。首先, Zr / Rb富集于不同粒级的沉积物中, Rb相对富集于细颗粒物中,而 Zr相对富集于粗颗粒物中,湖泊沉积中 Zr / Rb比值指示了沉积物颗粒的大小及流域风化强度。较低的 Zr / Rb反映流域风化强烈,进入湖泊中的沉积物粒径变小。其次, Rb / S比值是衡量自然界化学风化的良好指标, Rb / S比值的降低反映流域化学风化加强, S元素被大量淋滤而进入湖泊。较低的 Rb / S比值反映流域内化学风化强烈的同时,可以间接指示温暖潮湿的气候特征,因为 Rb和 S在表生地球化学过程中的分离导致了风化壳残留部分的 Rb / S比值逐渐增大,且与风化强度呈正比。进一步的研究发现,在搬运、沉积以及与湖水或层间介质水长期接触过程,甚至包括整个低温成岩过程,沉积碎屑中的 Sr不会发生改变,也不会与各类水体的 S达到平衡, Rb / S在湖相沉积剖面中的含量变化能很好地反映风化产物形成时的气候条件^[16-17]。

Sr / Ca比率也能在一定程度上反映物质的来源,因为浅海碳酸盐碎片比起源含低 Ca方解石的有孔虫和球石更富有文石。相对于缺乏

粗糙纹理的浊流石, 含沙浊流岩一般呈现高的 Sr/Ca 值, 这也许能指示一个不同或相近的来源。但是 Sr/Ca 比值的测量结果也和其它参数一样容易受沉积物的多孔性和颗粒形状变化的影响^[9]。对于青海湖、岱海这类化学沉积碳酸盐的湖泊系统而言, 文石与方解石同是 CaCO_3 , 文石含量高的沉积层 Sr/Ca 比值会远高于方解石层的这一比值^[18], 因此, 不管分析测试手段如何发展改善, 对沉积系统的准确认知更为重要。其它常用的指标还有: Si/T 指示湖泊中的生物硅酸盐; Al/T 比值可以用来示踪水体中颗粒物的沉降通量和初级生产的改变^[19]; K/A 能指示某些粘土矿物中长石的风化情况, 并且 Al/T 和 K/A 相结合能用于研究碎石起源的变化。

这些指示性元素含量的变化或者元素之间比率的变化情况, 可以通过 XRF 岩芯扫描分析方法而得到。正因这些变化反映了沉积物的地球化学特征变化及沉积时的周围环境和条件, 所以, 结合沉积物的物理特性和其它相关的环境指标, 达到研究的定量化和重建高分辨率环境变化的效果。

4 结 语

目前在湖泊沉积与环境演变研究中, 可利用的环境指标很多, 如孢粉、硅藻、介形虫、矿物、色素、磁学参数、元素含量及其比值、碳酸盐含量、自生碳酸盐氧同位素、有机碳同位素、总碳总磷及其比值、氢指数、有机化合物、粒度等。湖泊沉积研究目前正着力于环境指标的综合运用与定量化、高分辨率, 以及改善湖泊沉积与环境演变代理指标的解释, 并力求实现整体一致性。进行 XRF 岩芯扫描分析首先要求有高质量沉积岩芯, 然后对样品的异质性、表面的粗糙度、沉积物的含水量等因素的影响进行有效的校正。由于 XRF 扫描分析能够提供元素的精确含量, 给出元素化学组成相对变动的可靠记录, 因此, 结合其沉积物的岩性、粒度等, 采用多环境指标从不同的角度对湖泊环境进行综合判断, 使 XRF 岩芯扫描分析能达到相应的定量分析和高分辨率的研究。并且, XRF 扫描分析方

法有着对测试样品无损坏、连续扫描、快速分析的优点, 能提供多种化学元素及其比值的连续变化曲线。随着校正技术和分析方法臻于完善和国内同行对该方法了解的加深, XRF 岩芯扫描分析技术会在湖泊沉积和环境变化研究领域很快得到广泛的应用。

参考文献:

- [1] Richter T O, Gaast S, Koster B, et al. The Aava tech XRF Core Scanner: technical description and applications to NE Atlantic sediments [J]. // Rothwell R G. New Techniques in Sediment Core Analysis. London: The Geological Society, 2006 (267): 39—50.
- [2] Zavarin M, Donner H E. Interpretation of heterogeneity effects in synchrotron X-ray fluorescence microprobe data [J]. *Geochim Trans*, 2002, 3 (7): 51—55.
- [3] Tjallingii R, Rohlf U, Kolling M, et al. Influence of the water content on X-ray fluorescence core scanning measurements in soft marine sediments [J]. *Geochim Geophys Geosyst*, 2007, 2 (8): 2—3.
- [4] Kido Y, Koshikawa T, Tada R. Rapid and quantitative major element analysis method for wet fine-grained sediments using an XRF microscanner [J]. *Marine Geology*, 2006, 229 (3—4): 209—225.
- [5] Phedorin M A, Goldberger E L. Prediction of absolute concentrations of elements from SR-XRF scan measurements of natural wet sediments [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2005, 543 (1): 274—279.
- [6] Louber M, Verbyn S. Combining XRF and XRD analyses and sample preparation to solve mineralogical problems [J]. *South African Journal of Geology*, 2008, 111 (2—3): 229—238.
- [7] Nayak P S, Singh B K. Instrumental characterization of clay by XRF, XRD and FTIR [J]. *Indian Academy of Sciences*, 2007, 30 (3): 235—238.
- [8] Weltje G J, Tjallingii R. Calibration of XRF core scanners for quantitative geochemical logging of sediment cores: Theory and application [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 27 (3—4): 423—438.
- [9] Koshikawa T, Kido Y, Tada R. High-resolution rapid elemental analysis using an XRF microscanner [J]. *Journal of Sedimentary Research*, 2003, 73 (5): 824—829.
- [10] 王君波, 朱立平. 青藏高原湖泊沉积与环境演变研究现状与展望 [J]. *地理科学进展*, 2005, 24 (5): 1—12.
- [11] 吉磊. 中国过去 2000 年湖泊沉积记录的高分辨率研究: 现状与问题 [J]. *地球科学进展*, 1995, 10 (2): 169

— 175

[12] Daryina A V, Kalugina I A, Maksimova N V et al Use of a scanning XRF analysis on SR beams from VEPP-3 storage ring for research of core bottom sediments from Teletskoe Lake with the purpose of high resolution quantitative reconstruction of last millennium paleoclimate [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2005, 543 (1): 255—258

[13] Zolotarev K V, Gokherg E L, Kondratiev V I et al Scanning SR-XRF beam line for analysis of bottom sediments [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2001, 470(1—2): 376—379

[14] Rothwell R G, Hooekker B, Thomson J et al Turbidite emplacement on the southern Balearic Abyssal Plain (western Mediterranean Sea) during Marine Isotope Stages 1—3: an application of ITRAX XRF scanning of sediment cores to lithostratigraphic analysis [C] // Rothwell R G New Techniques in Sediment Core Analysis London: The Geological Society, 2006(267): 79—98

[15] Balsam W L, McCoy F W. Atlantic sediments: glacial / interglacial comparisons [J]. Paleogeography, 1987, 2 (5): 531—542

[16] Boyle J F. Rapid elemental analysis of sediment samples by isotope source XRF [J]. Journal of Paleolimnology, 2000, 23(2): 213—221

[17] 陈诗越, 王苏民, 金章东, 等. 青藏高原中部湖泊沉积物中 Zr/Rb值及其环境意义 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2003, 23(4): 35—38

[18] Yu J Q, Zhang L S. LAKE QINGHAI: Paleoenvironment and Paleoclimate M]. Beijing: Science Press, 2008

[19] 任景玲, 张经一, 刘素美. 以 AI/T 比值为地球化学示踪剂反演海洋古生产力的研究进展 [J]. 地球科学进展, 2005, 20(12): 1314—1320

XRF Core Scanning and Applications on Lake Sediments

CHENG Ai-ying², YU Jun-qing², ZHANG Li-sha¹, GAO Chun-liang²

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;
2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039, China)

Abstract XRF core scanning analysis on both marine and lake sediments has been successfully applied to establish high-resolution proxy records of climate change. In China, however, its application reports aren't plentiful. The advantage of XRF core scanning analysis is apparent: non-destructive of sediment cores, easily to measure almost without sample preparation, particularly in multiple element high-resolution records. Its application on the research of paleolimnological and paleoclimate changes is drawing more attention of researchers. By analysing the theories, characters, effect factors and calibrating methods of the results of XRF core scanning measurement, the authors give the current situation and prospect of the method.

Key words XRF core scanning analysis; Lake sediments; Environmental change