

湖泊沉积物 XRF 元素连续扫描与常规 ICP-OES 分析结果的对比及校正——以兹格塘错为例*

雷国良¹, 张虎才^{1**}, 常凤琴¹, 朱 芸¹, 李春海¹, 谢 昕², 类延斌¹, 张文翔³, 蒲 阳¹

(1: 中国科学院南京地理与湖泊研究所湖泊与环境国家重点实验室, 南京 210008)

(2: 同济大学海洋地质国家重点实验室, 上海 200092)

(3: 云南师范大学旅游与地理科学学院, 昆明 650092)

摘 要: 岩芯 X 荧光光谱扫描仪(XRF)可以无需破坏样品, 直接通过对剖开岩芯表面扫描获知沉积物的元素化学组成, 但目前少有关于 XRF 连续扫描方法测试结果精度和准确性的研究。本文以高原封闭咸水湖泊兹格塘错湖相沉积岩芯为研究对象, 利用 XRF 方法进行了高分辨率连续扫描, 同时在岩芯不同层位选取了 60 个样品利用 ICP-OES 方法进行元素测定, 通过对比及相关性分析, 探讨了岩芯 XRF 元素连续扫描结果相对于 ICP-OES 分析结果的对比性及其影响因素。结果显示: XRF 方法与 ICP-OES 方法所测 K、Ca、Ti、Cr、Mn、Fe 和 Sr 等元素结果的相关系数较高, XRF 扫描强度的变化可以反映样品元素含量的变化; 两种方法测得元素 S 的结果相关系数较低, 即 XRF 方法得到的元素 S 扫描结果不能真实反映沉积物中元素 S 含量的变化, 进一步证实了 XRF 方法对非金属变价元素测试的局限性; 受含水量影响, XRF 元素的扫描强度随含水量增加而降低, 尤其是 K、Ca 和 Fe 等元素的扫描强度相对于其含量在岩芯剖面上呈现由岩芯底部到顶部逐渐降低的趋势, 利用元素 Cl 的扫描强度作为沉积物含水量的代用指标, 对 K、Ca、Ti 和 Fe 元素扫描结果进行校正, 校正后 XRF 扫描强度与元素含量的相关系数得到明显提高, 基于此对兹格塘错沉积物 XRF 元素扫描结果进行定量转换, 转换结果与 ICP-OES 所测非常一致, 这为 XRF 元素分析方法在湖泊沉积物元素分析上的应用提供有力的支持和依据。

关键词: 湖泊沉积物; 岩芯 X 荧光光谱扫描仪; ICP-OES 元素分析; 兹格塘错

Comparison and correction of element measurements in lacustrine sediments using X-ray fluorescence core-scanning with ICP-OES method: A case study of Zigetang Co

LEI Guoliang¹, ZHANG Hucui¹, CHANG Fengqin¹, ZHU Yun¹, LI Chunhai¹, XIE Xin², LEI Yanbin¹, ZHANG Wenxiang³ & PU Yang¹

(1: State Key Laboratory of Lake Science and Environment, Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, P. R. China)

(2: State Key Laboratory of Marine Geology, Tongji University, Shanghai 200092, P. R. China)

(3: College of Tourist and Geography, Yunnan Normal University, Kunming 650092, P. R. China)

Abstract: Using an X-ray Fluorescence (XRF) core scanner, chemistry features of bulk sediment can be measured directly which does not destruct sediment surface nor split sediment cores. This method has been potentially and widely applied to core sediment analysis, but little is known about the effects of sediment physical properties on XRF core scanner measurements. Comparison of intensities obtained by XRF and the chemical concentration measured by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES), indicates effects of physical properties varied from different elements on elemental intensities in the lacustrine sediments of a core from Zigetang Co in the central Tibetan Plateau. Correlation among elements K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe and Sr between the two measurement methods of the XRF and the ICP-OES is high, but the correlation is low for element sulfur. This indicates that XRF

* 国家自然科学基金项目(40871096, 40903004)、DAAD 基金项目和中国科学院南京地理与湖泊研究所领域前沿项目(NIGLAS2010XK01)联合资助。2010-05-25 收稿; 2010-08-02 收修修改稿。雷国良, 男, 1981 年生, 博士, 助理研究员; E-mail: leiguoliang@gmail.com.

** 通讯作者; E-mail: zhanghc@niglas.ac.cn.

measurements for non-metal elements such as sulfur, which has a multi-chemical valence, could be strongly affected by sediment properties. Comparing the ratios between element intensities and concentration, we found that the lower XRF element intensities were related to the amount of water. Using the intensity of Cl as an indicator of water content, the element intensities of K, Ca, Ti and Fe in the core samples were corrected. The correlation coefficients of each pairs of the two datasets among K, Ca, Ti and Fe were significantly raised. These data sets with highly correlations were used to produce a transfer function to relate XRF element intensity with element concentration. Calculated element concentrations from the intensities show only minor differences from concentrations obtained by ICP-OES, indicating XRF core scanners are a very useful tool for measuring element concentration in lacustrine sediments.

Keywords: Lacustrine sediments; X-ray Fluorescence core scanner; ICP-OES elements analysis; Zigetang Co

湖泊沉积物是记录湖泊及流域气候变化信息的有效载体^[1-2],元素作为湖泊沉积物的基本组成,其变化已成为恢复和重建古环境演化的重要代用指标之一^[3].岩芯X荧光光谱扫描仪(XRF)可以无需损坏样品的整体性,直接通过对剖开的湖泊岩芯剖面表层进行连续扫描获得沉积物地球化学元素组成信息.该方法具有分辨率高、测试快等特点,目前已被应用到不同时间尺度的高分辨率地层对比和古气候重建中^[4-7].由于XRF应用的巨大潜力,深入研究其扫描结果的可靠性、精度及影响因素,并针对其影响因素探索校正方法,不但可极大地缩短实验室分析周期,也可以节约大量的测试经费,因而具有很大的应用价值.

常规X荧光元素分析采用干燥均质粉末为分析载体,避免了沉积物物性变化对计数结果的影响,其元素的扫描强度取决于元素的含量.而XRF是通过对岩芯表面一定面积的沉积物进行扫描完成测试,以总计数或单位时间的计数作为扫描强度来衡量沉积物的元素地球化学组成.湖泊沉积物是非均一的,随含水量、矿物组成等的变化,岩芯样品的密度和空隙度也会发生变化,从而影响XRF对元素的扫描计数结果^[5],但如果所测样品较细,当XRF扫描面积较大时,会降低或减弱由于岩芯表面的不均匀和粗糙等因素对测试结果的影响^[8-9].已有的研究表明,富含碳酸盐的沉积物较泥岩等沉积物的XRF测试强度低^[6],海洋沉积物间隙水的内聚力和聚合力形成的覆盖薄膜与沉积物之间的水膜会明显降低分析结果中Al和Si等元素的强度^[10-11],但对K、Ca、Ti和Fe等元素影响较小^[10].虽然相对于传统方法(如ICP、常规X荧光元素分析)而言,XRF连续扫描结果无法直接转化成元素的含量,但对海洋沉积物XRF连续扫描与传统X荧光元素分析测量结果的对比发现^[8,10-12],K、Ca、Ti和Fe等元素的XRF连续扫描结果可以代表其含量的相对变化,证实了XRF连续扫描结果的可靠性^[10,13].对于湖泊沉积物,目前此方面专门的研究较少,湖泊沉积物XRF连续扫描结果和传统方法的对比性仍然存在不确定性.基于以上的事实,本文以湖相沉积物为研究对象,通过对

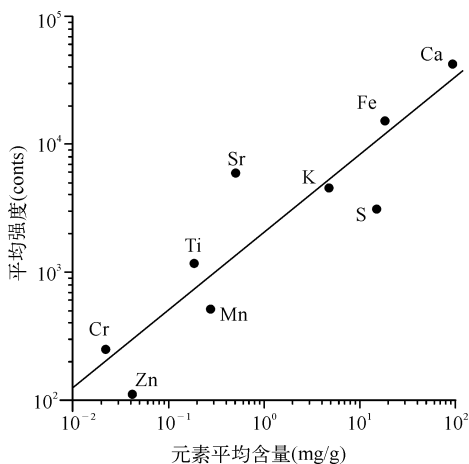


图1 兹格塘错沉积物各元素XRF平均扫描强度和ICP-OES所测平均含量结果的对比

Fig. 1 Comparison of the average intensities by XRF analyses and average chemical concentrations by ICP-OES in lake sediments of Zigetang Co

高原封闭咸水湖泊兹格塘错湖相沉积物高分辨率的XRF岩芯元素连续扫描和ICP-OES元素分析,探讨岩芯XRF连续扫描结果与ICP-OES结果的对比性及其影响因素,并针对兹格塘错湖泊沉积物提出由XRF连续扫描结果校正计算元素含量的方法.

1 材料与方法

兹格塘错位于青藏高原中部,其沉积物记录了高原中部全新世以来的气候演化历史,对研究青藏高原中部甚至更大地域范围环境演变具有重要意义^[14-17].基于沉积物的²¹⁰Pb、¹³⁷Cs和AMS¹⁴C高分辨率测年结果分析表明,兹格塘错沉积速率稳定,不同年代模型得到的年龄结果一致^[18-19].2006年本研究组利用水上岩芯钻取平台在湖泊水深25m处钻取了约10m的岩芯(32°03.9'N,90°50.1'E).

岩芯剖开后,在同济大学海洋地质国家重点实验室利用Avaatech型岩芯X荧光扫描仪对岩芯进行了扫描,扫描面积为5mm(长度)×10mm(宽度),扫描时间30s^[12],获得从Al到Sr各元素的扫描强度.同时,对应于XRF元素

扫描在岩芯剖面采集了 60 个岩芯样品,在柏林自由大学按照标准的 ICP 预处理程序,采用 LGC6156 (Portsmouth harbour sediment <200 μm) 作为标准参考物值,用 ICP-OES Perkin Elmer Optima 2100DV 进行常量元素含量分析.

2 结果与分析

在对数坐标轴上,兹格塘错沉积物各元素的 XRF 平均扫描强度与 ICP 平均含量总体上显示出较好的正相关性(图 1). 随着不同元素在沉积物中含量的增加,其 XRF 扫描强度也增加,表明可以利用 XRF 扫描强度对不同元素含量进行粗略的比对.

对于具体元素而言,XRF 扫描强度均与 ICP 所测的元素含量呈正相关,但不同元素两种方法的相关系数变化范围为 0.313 - 0.928,相关系数差异较大(图 2). 其中元素 S 和 Zn 的 XRF 扫描结果与 ICP 分析结果的相关系数(r 分别为 0.313, 0.487)较低,而 K、Ca、Ti、Cr、Mn、Fe 和 Sr 等元素用两种方法所测的结果的相关系数(r 变化范围为 0.567 - 0.928)较高,且均通过了 0.01 水平的相关性检验,尤其是元素 Ti 和 Fe,其 r 值超过了 0.9. 对比发现,ICP 所测的元素 Sr 在沉积物中含量并不高,其平均含量约为元素 K 含量的十分之一,但 XRF 扫描强度较高,几乎超过了元素 K 的扫描强度,且其 r 值仅低于元素 Ti 和 Fe. 元素 S 和 Zn 的

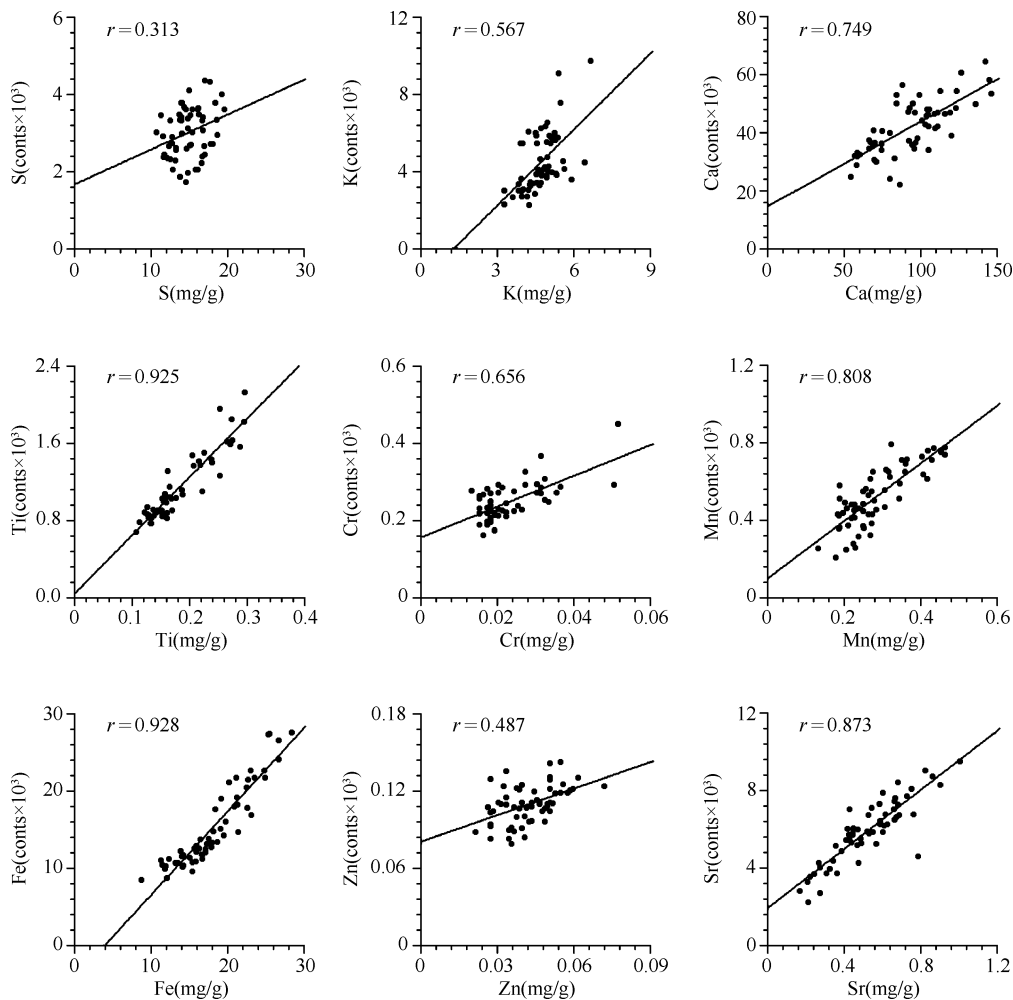


图 2 兹格塘错沉积物各元素 XRF 扫描强度与 ICP 含量的相关性分析

Fig. 2 Correlation analysis between the intensities by XRF and chemical concentrations by ICP-OES in lake sediments of Zigetang Co

XRF 扫描强度偏低,元素 S 和 Zn 明显偏离回归位于回归线下方位置,相关分析也表明其相关系数相对较低(图 1,图 2). K 和 Ca 是典型的碱金属元素,在沉积物中元素 Ca 的含量高于元素 K,而分析结果显示 r_{Ca} 高于 r_K . 在元素周期表中位置较为接近的元素 Ti、Cr、Mn 和 Fe,其分析结果显示随 XRF 扫描强度和元素含量的增加,其相关系数呈增加的趋势. 元素 XRF 扫描强度与元素含量及其相关系数的分布特征揭示,在湖泊沉积物中,其扫描强度主要受元素含量的控制. 同时也表明,元素的 XRF 扫描强度在一定程度上受到其它因素的影响,且不同元素具有相异的影响程度,尽管如此,这些影响并未改变扫描强度与含量的正比关系,利用 XRF 连续扫描方法可以进行岩芯元素含量的比较.

在 XRF 测试中,X 射线源的能量等级和沉积物的理化性质均会对测量结果产生较大的影响^[5-6,8-9]. 前人对海洋沉积物的研究表明,岩芯含水量、碳酸盐含量、粒度组成、矿物组成以及密度和空隙度的变化均会影响 XRF 的扫描结果,其中岩芯含水量是最主要的因素,较高的含水量会明显降低 XRF 对元素的扫描强度,而通过含水量对元素的校正可以明显提高元素 XRF 扫描结果的准确性^[10]. 在本研究中,岩芯 XRF 扫描结果与 ICP 分析结果之间存在差异,这与海洋沉积物岩芯的研究结果一致,因此也表明沉积物岩芯物理性质变化对兹格塘沉积物 XRF 连续扫描结果存在影响.

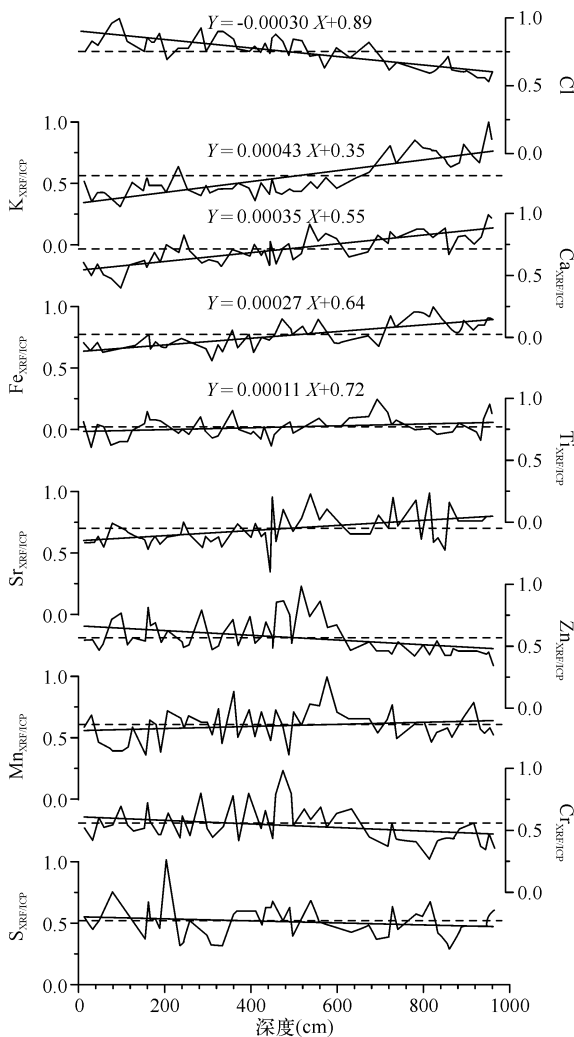


图 3 兹格塘元素 Cl 的扫描强度及沉积物元素扫描强度与其含量的比值 ($R_{XRF/ICP}$)

Fig. 3 Variation of the intensities for elements Cl, and the ratio of intensities and concentration ($R_{XRF/ICP}$) of Zigetang Co

度,而通过含水量对元素的校正可以明显提高元素 XRF 扫描结果的准确性^[10]. 在本研究中,岩芯 XRF 扫描结果与 ICP 分析结果之间存在差异,这与海洋沉积物岩芯的研究结果一致,因此也表明沉积物岩芯物理性质变化对兹格塘沉积物 XRF 连续扫描结果存在影响.

XRF 连续扫描与 ICP 分析虽然分析元素的原理和方法不同,但是其结果均是对元素含量的描述. 那么在理论上对于同一元素而言,虽然两种分析方法描述元素含量的数值不同,元素含量在剖面上会发生变化,但是两者的比值 ($R_{XRF/ICP}$) 应为定值. 为了便于 XRF 测试结果与 ICP 的对比,认识区分岩芯理化性质对 XRF 扫描结果的影响,本文计算了各元素 XRF 连续扫描强度结果与 ICP 浓度结果的比值 ($R_{XRF/ICP}$, 图 3). $R_{XRF/ICP}$ 计算方法为: $R_{XRF/ICP} = Element_{XRF} / Element_{ICP}$, 其中 $Element_{XRF}$ 为元素 XRF 扫描强度, $Element_{ICP}$ 为 ICP 所测元素含量,由于不同元素 $R_{XRF/ICP}$ 差异较大,为便于不同元素的对比,分别对不同元素的 $R_{XRF/ICP}$ 元素 Cl 扫描强度在 [0, 1] 区间进行标准化. 各元素的 $R_{XRF/ICP}$ 值在剖面上呈现波动变化(图 3),其中元素 S、Mn、Cr、Zn 和 Sr 的 $R_{XRF/ICP}$ 值在剖面上的波动幅度较大,而元素 K、Ca、Fe 的 $R_{XRF/ICP}$ 值在剖面上波动幅度相对较小,并且明显呈现自岩芯顶部至底部逐渐增加的趋势. 沉积物中元素 Mn、Cr 和 Zn 的含量较低,相应地 XRF 扫描强度也较低,因此其 $R_{XRF/ICP}$ 值较大的波动幅度可能与较低的元素含量导致的分析结果误差增大有关. 沉积物中元素 S 的含量较高,但由于元素 S 不仅为典型变价非金属元素,而且赋存于多种状态,如金属矿物(FeS 等)或有机质,其扫描强度与 ICP 含量之间相关性较差,这可能主要是由于赋存状态的多样性和变价性所致,这也进一步证实了

XRF 方法对非金属变价元素分析结果的不确定性^[20].

3 讨论

以上分析表明,元素化学性质和岩芯理化性质的变化对 XRF 元素扫描强度的影响非常复杂,不同元素具有相异的响应表现.兹格塘错岩芯沉积物中元素 Ti 和 Fe 两种分析方法间的相关系数超过 0.9,揭示 XRF 连续扫描方法对部分元素检测是可行的,具有很高的准确性和可靠性.元素 K 和 Ca 是沉积物中主要的化学元素,在兹格塘错岩芯沉积物中虽然不同方法所测这两种元素间的相关系数较元素 Ti 和 Fe 低,但其 $R_{XRF/ICP}$ 比值在剖面上呈线性规律变化,揭示出沉积物 XRF 扫描强度的影响因素存在规律性.通过对不同元素 XRF 与 ICP 方法间结果差异的深入分析,如何认识并区分 XRF 连续扫描的影响因素,建立元素 XRF 连续扫描强度与含量之间的关系成为评估 XRF 连续扫描方法准确性和可靠性的关键问题.针对这一问题,同时考虑到较高的元素含量有利于降低仪器分析的误差,因此本文选取了沉积物含量较高的元素 K 和 Ca,以及与 ICP 结果相关系数较高的元素 Ti 和 Fe 来进行进一步讨论.

3.1 XRF 扫描强度影响因素分析

一般来说,沉积物中间隙水的含量会随着深度增加、压实作用增强而降低.在海洋沉积物中,沉积物孔隙水为海水,而化学活性极强的元素 Cl 是海水的重要组成部分,因此元素 Cl 的扫描强度变化被用作沉积物岩芯含水量变化的代用指标,含水量越高,元素 Cl 的扫描强度越高^[10].兹格塘错为一咸水湖泊,其湖水的盐度为 41.36g/L, Cl^- 是湖水阴离子的重要组成部分^[16].兹格塘错岩芯剖面元素 Cl 的扫描强度随深度降低的趋势(图 3),与岩芯沉积物从顶部到底部含水量逐渐降低的趋势相一致,两者的分布特征也十分相似.因此我们认为兹格塘错沉积物元素 Cl 的扫描强度可以作为含水量的代用指标.

兹格塘错湖泊岩芯岩性均一,沉积物粒度分析结果也表明沉积物粒径分布于小于 $60\mu m$ 的范围内,主要由粘土或粉砂质粘土组成,指示了其稳定的沉积环境^[21].在此条件下,由于沉积物间隙水对 XRF 扫描强度的影响,随着岩芯从顶部到底部含水量逐渐降低,元素 Cl 的扫描强度降低,元素 K、Ca、Ti、Fe 的扫描强度增加.即在元素含量不变的条件下,沉积物中含水量的增加导致 XRF 对 K、Ca、Ti、Fe 等元素的扫描强度相对减弱,从而导致 XRF 扫描强度与 ICP 结果比值增加,与本文实测的元素 $R_{XRF/ICP}$ 比值在剖面呈现的规律变化相一致(图 3).当然,沉积物岩芯理化性质和其它因素也会影响 XRF 扫描结果,从而表现为元素 $R_{XRF/ICP}$ 比值呈现波动变化,但随深度增加 $R_{XRF/ICP}$ 比值增大是其主要的变化趋势.元素 Cl 随深度变化方程的斜率约为 -0.3% ,而 K、Ca、Fe 的 $R_{XRF/ICP}$ 值随深度变化斜率分别约为 0.43% 、 0.35% 和 0.27% (图 3),与元素 Cl 降低的幅度比较接近,指示含水量的变化可能是元素 K、Ca、Fe 的 $R_{XRF/ICP}$ 值发生变化的主要影响因素.

利用元素 Cl 的扫描强度作为含水量变化的代用指标,对元素 K、Ca、Ti 和 Fe 等的扫描结果进行含水量影响的校正(图 4),其结果显示,虽然元素 K、Ca、Ti 和 Fe 的扫描强度与 ICP 数据校正前已经具有较好的相关性,且通过了 0.01 置信度的检验,但是元素 K 和 Ca 的回归曲线明显偏离原点.校正后,各元素的计算结果与 ICP 实测结果的相关系数均得到提高,并且回归线十分接近原点,显示出扫描强度与元素含量存在较好的正相关趋势,尤其是元素 K 和 Ca,校正后的相关系数分别由 0.567 和 0.749 提高到 0.667 和 0.917.相比较而言,校正前后元素 Fe 和 Ti 的相关系数变化不大,指示了含水量对 Fe 和 Ti 扫描强度变化的影响明显较 K、Ca 和 Fe 弱.同时,XRF 对元素 Ti 的扫描结果与 ICP 的测试结果最为接近,表明元素 Ti 连续扫描结果几乎不受含水量变化的影响.元素 Ca 是湖泊碳酸盐的重要组成部分,与沉积物碳酸盐含量密切相关.校正后,元素 Ca 的相关系数增加幅度最大(由 0.749 提高到 0.917),指示了含水量对元素 Ca 的 XRF 连续扫描结果影响较大,是其主要的影响因素,同时也排除了碳酸盐含量变化产生较大影响的可能.

3.2 基于 XRF 方法元素含量计算模型的建立

兹格塘错湖泊沉积物研究表明,对于元素 K、Ca、Ti 和 Fe,其 XRF 扫描强度主要取决于元素的含量,尤其是通过 Cl 元素校正之后,元素 K、Ca、Ti 和 Fe 等的 XRF 扫描强度与 ICP 分析结果的线性相关系数较高,因此可以建立由 XRF 扫描强度到元素含量的定量转换方法.

基于以上的事实,通过线性回归方法分别建立了兹格塘错沉积物元素 K、Ca、Ti 和 Fe 的含量(mg/g)与 XRF 扫描强度($conts \times 10^3$)的定量关系,如: $K_{XRF} = 1.733 \times K_{ICP} - 0.137, r = 0.667$; $Ca_{XRF} = 0.604 \times Ca_{ICP} +$

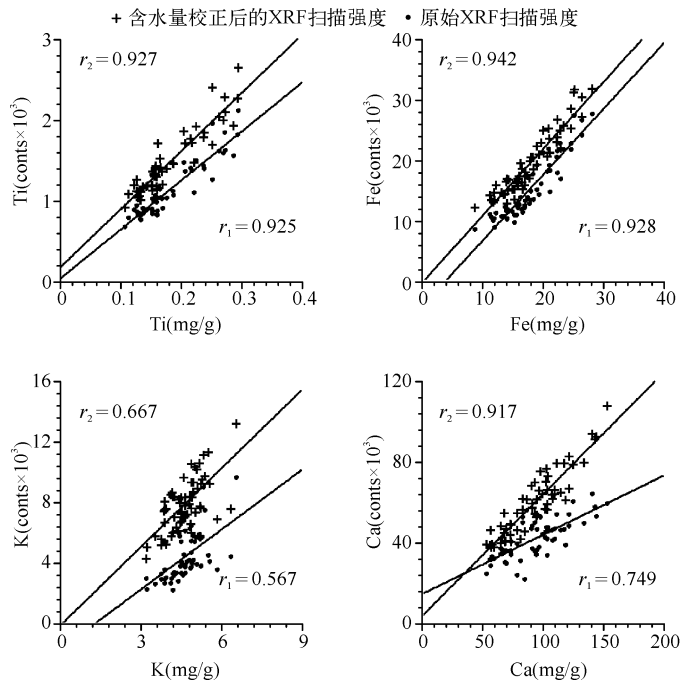


图4 兹格塘错沉积物元素 K、Ca、Ti、Fe 的 XRF 扫描强度值在校正前后的对比

Fig. 4 The water corrected intensities shows significantly higher correlation coefficients than the measurement intensities at the sediments surface for elements K, Ca, Ti and Fe in lake sediments of Zigetang Co

$3.367, r = 0.917; Fe_{XRF} = 7.207 \times Fe_{ICP} + 0.169, r = 0.942; Ti_{XRF} = 1.106 \times Ti_{ICP} + 0.381, r = 0.927.$

据此计算了元素 K、Ca、Ti 和 Fe 含量在岩心剖面上的变化,与 ICP 结果相比,K、Ca、Ti 和 Fe 的平均误差分别为 13.2%、8.9%、7.5% 和 7.7%。在岩芯剖面上,回归计算的元素含量与 ICP 测试结果在剖面上的变化趋势和幅度都非常吻合(图 5),特别是对元素含量的细微波动指示准确,可以满足古气候古环境高分辨率研究的需要。

4 结论

通过对高原咸水封闭湖泊兹格塘错沉积物 XRF 元素扫描强度与传统方法 ICP-OES 测试结果的对比,对常量元素的 XRF 扫描结果的准确性及其影响因素进行分析和探讨,得出以下结论:

(1) XRF 扫描结果与元素含量呈正相关,通过 XRF 的扫描强度可判断相近元素含量的高低变化。其中两种方法所测元素 S 含量相关性较差,表明 XRF 方法所测结果不能真实反映沉积物中元素 S 的真实含量的变化。元素 K、Ca、Ti、Cr、Mn、Fe 和 Sr 的相关系数较高,其连续扫描强度的变化可以反映含量的变化。XRF 扫描结果在反映湖泊沉积岩芯地球化学元素组成信息上具有准确性和可靠性。

(2) 岩芯理化性质的变化,特别是含水量的变化对 XRF 的元素扫描结果有一定的影响。在岩芯剖面上,元素 Cl 的扫描强度可以作为沉积物含水量的代用指标。对元素 K、Ca、Ti 和 Fe 用元素 Cl 的扫描强度进行校正后,相关性分析显示校正后其扫描结果与含量的相关系数得到显著提高,指示了含水量变化是 XRF 连续扫描分析方法的主要影响因素。对比发现,含水量对元素 K 和 Ca 的影响明显强于元素 Fe 和 Ti,尤其对元素 Ca 的影响较大。

(3) 基于元素 XRF 扫描强度与含量呈现较好的线性关系,通过线性回归模型对 XRF 的扫描结果进行了含量转换,与兹格塘错沉积物 ICP-OES 方法所测元素 K、Ca、Ti 和 Fe 的含量一致,这为解译和应用 X 荧光光谱仪扫描湖泊沉积物岩芯的测试数据提供了有力支持。且相对于传统的 ICP 方法,XRF 方法明显简单易行,测试分析成本较低,在古气候古环境的研究中具有很大的应用潜力和广阔前景。

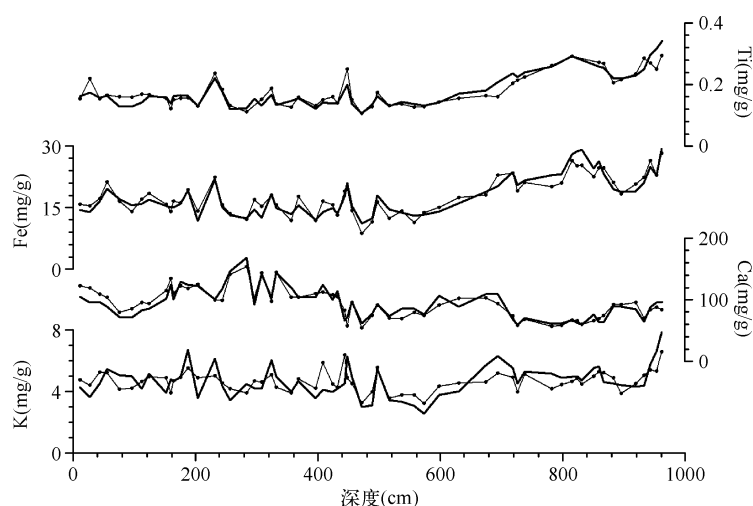


图5 兹格塘错沉积物元素 K、Ca、Ti 和 Fe 的 XRF 方法计算含量与 ICP 测试结果的对比
(图中细实线(加点)为 ICP 所测元素含量,粗实线为回归计算所得的元素含量)

Fig. 5 Comparison of the chemical concentration by ICP and the concentration calculated by XRF measurements at the sediment surface of Zigetang Co

致谢:在分析研究过程中,得到柏林自由大学 Philipp 博士,Manuela 女士的帮助和指导,李世杰研究员、姚书春博士等参加了前期野外工作,郑洪波教授曾给予热情帮助,在此一并致谢。

5 参考文献

- [1] 沈 吉. 湖泊沉积研究的历史进展与展望. *湖泊科学*, 2009, **21**(3): 307-313.
- [2] Zhang HC, Peng JL, Ma Y *et al.* Late Quaternary palaeolake levels in Tengger Desert, NW China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2004, **211**(1-2): 45-58.
- [3] 张文翔,张虎才,雷国良等. 柴达木贝壳堤剖面元素地球化学与环境演变. *第四纪研究*, 2008, **28**(5): 917-928.
- [4] Haug G, Hughen K, Sigman D *et al.* Southward migration of the Intertropical Convergence Zone through the Holocene. *Science*, 2001, **293**(5533): 1304-1308.
- [5] Röhl U, Abrams LJ. High-resolution, downhole, and nondestructive core measurements from Sites 999 and 1001 in the Caribbean Sea: application to the Late Paleocene Thermal Maximum. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 2000, **165**: 191-203.
- [6] Kuhlmann H, Freudenthal T, Helmke P *et al.* Reconstruction of paleoceanography off NW Africa during the last 40,000 years: influence of local and regional factors on sediment accumulation. *Marine Geology*, 2004, **207**(1-4): 209-224.
- [7] Hanebuth T, Henrich R. Recurrent decadal-scale dust events over Holocene western Africa and their control on canyon turbidite activity (Mauritania). *Quaternary Science Reviews*, 2009, **28**(3-4): 261-270.
- [8] Ge L, Lai W, Lin Y. Influence of and correction for moisture in rocks, soils and sediments on in situ XRF analysis. *X-ray Spectrometry*, 2004, **34**(1): 28-34.
- [9] Jansen J, Van der Gaast S, Koster B *et al.* A shipboard XRF-scanner for element analyses in split sediment cores. *Marine Geology*, 1998, **151**(1): 143-153.
- [10] Tjallingii R, Rohl U, Kollig M *et al.* Influence of the water content on X-ray fluorescence core-scanning measurements in soft marine sediments. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2007, **8**(doi 02010. 01029/02006gc001393).
- [11] Kido Y, Koshikawa T, Tada R. Rapid and quantitative major element analysis method for wet fine-grained sediments using an XRF microscanner. *Marine Geology*, 2006, **229**(3-4): 209-225.
- [12] Richter T, van der Gaast S, Koster B *et al.* The Avaatech XRF Core Scanner: technical description and applications to NE Atlantic sediments. *Geological Society London Special Publications*, 2006, **267**(1): 39-50.

- [13] Weltje G, Tjallingii R. Calibration of XRF core scanners for quantitative geochemical logging of sediment cores: Theory and application. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, **274**(3-4): 423-438.
- [14] 李万春,李世杰,尹宇等. 青藏高原腹地半混合型湖泊的发现及其意义. 中国科学(D辑)(增刊), 2001, **30**: 269-272.
- [15] 类延斌,张虎才,李世杰等. 1950年以来青藏高原兹格塘错碳酸盐稳定碳同位素变化及其原因. 湖泊科学, 2010, **22**(1): 143-150.
- [16] Wu Y H, Andreas L, Bernd W *et al.* Holocene climate change in the Central Tibetan Plateau inferred by lacustrine sediment geochemical records. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 2007, **50**(10): 1548-1555.
- [17] 申慧彦,李世杰,于守兵等. 青藏高原兹格塘错沉积物中碳酸盐与可溶盐环境记录的研究. 山地学报, 2008, **26**(2): 189-195.
- [18] Yao SC, Li SJ, Zhang HC. ^{210}Pb and ^{137}Cs dating of sediments from Zigetang Lake, Tibetan Plateau. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2008, **278**(1): 55-58.
- [19] Wu YH, Li SJ, Lücke A *et al.* Lacustrine radiocarbon reservoir ages in Co Ngoin and Zige Tangco, central Tibetan Plateau. *Quaternary International*, 2010, **212**(1): 21-25.
- [20] 李国会,马光祖,罗立强等. X射线荧光光谱分析中不同价态硫对测定硫的影响及地质试样中全硫的测定. 岩矿测试, 1994, **13**(4): 264-268.
- [21] 申慧彦,李世杰,于守兵等. 青藏高原兹格塘错沉积物粒度组成及其环境记录的研究. 第四纪研究, 2007, **27**(4): 613-619.