

doi: 10. 11720/wtyht. 2023. 1281

黄平安,王夏青,唐湘玲,等. X 射线荧光光谱岩心扫描影响因素及校正方法的研究进展[J]. 物探与化探, 2023, 47(3): 726–738. <http://doi.org/10.11720/wtyht.2023.1281>

Huang P A, Wang X Q, Tang X L, et al. Research progress in the influencing factors and correction methods of XRF-CS[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2023, 47(3): 726–738. <http://doi.org/10.11720/wtyht.2023.1281>

X 射线荧光光谱岩心扫描影响因素 及校正方法的研究进展

黄平安^{1,2}, 王夏青², 唐湘玲¹, 王玉堂^{1,2}, 李玮², 罗增², 吕飞亚²

(1. 桂林理工大学 地球科学学院, 广西 桂林 541004; 2. 湖南文理学院 地理科学与旅游学院, 湖南常德 415000)

摘要: X 射线荧光光谱岩心扫描(XRF Core Scanner, XRF-CS)经过 20 余年的发展,在多类型沉积岩心的元素分析、古环境重建、矿藏储层及丰度的勘探等领域得到了广泛应用,并展示出巨大的潜力。然而,对 XRF-CS 元素信号影响因素和校正的研究较为少见(特别是在国内),限制了该仪器的正确使用和数据的准确解读。本文对比分析了 XRF-CS 相较于传统 X 射线荧光光谱技术的快速、连续、无损且高分辨率的优势和特点,结果表明其测试时间仅为传统分析技术的 1/10,而分辨率可高达 0.02 mm;但 XRF-CS 的元素信号值为半定量,无法精确识别元素组成。在此基础上,归纳总结了 XRF-CS“仪器”和“岩心”的影响因素、程度和效果,指出在最优仪器设置的前提下,选取适当的扫描间隔和曝光时间可以实现 XRF-CS 元素信号强度和“经济性”的平衡;在扫描过程中,通过晾干和平整岩心表面,尽可能排除含水量和粒度分布对元素信号的削弱作用。此外,本文系统阐述了国际通用的 Normalized Median-Scaled(NMS)模型、Log-ratio Calibration Equation(LRCE)及改进的 Multivariate Log-ratio Calibration(MLC)模型、Normalized Polynomial-scaled Calibration(NPS)和 Polynomial-Corrected Multivariate Log-ratio Calibration(P-MLC)模型,指出 3 种模型的校正过程和应用潜力,进而提高 XRF-CS 元素信号的准确性。今后,需进一步增强多类型仪器间同一因素影响效果对比分析、校正模型优化和可视化软件包开发、多种传感器搭载和“一体化”扫描、地质矿藏资源探测与评估的广泛应用等多方面的研究。

关键词: X 射线荧光光谱岩心扫描;影响因素;校正方法;元素分布;沉积岩心

中图分类号: P595

文献标识码: A

文章编号: 1000-8918(2023)03-0726-13

0 引言

陆相、湖相、海相等连续沉积岩心被公认是重建多样地理环境地质以及历史时期的自然和人文信息、勘探矿产资源储层情况的良好载体^[1-3]。20 世纪 90 年代兴起的 XRF 岩心扫描(XRF Core Scanning, XRF-CS)技术^[4]由于其快速、连续、无损且高分辨率等特点,极大提升了沉积岩心地球化学元素组成和变化特征分析精度,为识别短时间尺度的气

候变化及地质事件、快速检测和推断各类矿产资源丰度提供了可能^[5-8]。但是, XRF-CS 技术获得的元素信号强度除受控于元素绝对含量外,也受仪器设置、扫描时间、沉积岩心物理属性等影响,可能会产生如下问题:①生成无效值(负值或 0)或削弱的元素信号强度^[9-13];②过度或错误解释岩心记录^[11,14];③错失关键矿藏储层和重大地质事件层理^[8,15-16]。

正确分析 XRF-CS 元素信号强度的影响因素,并通过合理校正得到其“真实”的元素信号,是基于

收稿日期: 2022-06-01; 修回日期: 2022-10-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(42167062); 青海省自然科学基金面上项目(2022-ZJ-920); 湖南省教育厅科学研究优秀青年项目(22B0697); 湖南文理学院博士科研启动项目(21BSQD33)及地理学应用特色学科资助项目(湘教通[2022]351号)

第一作者: 黄平安(1996-),男,硕士研究生,研究方向为元素地球化学。Email:2320514411@qq.com

通讯作者: 王夏青(1986-),男,副教授,主要从事流域生态演变及人地关系研究工作。Email:wangxq@huas.edu.cn

沉积岩心元素分布解译古环境记录和勘探矿藏储层情况的首要工作。因此,本文对近 20 余年 XRF-CS 技术手段及应用的最新研究成果进行系统性梳理和归纳,详细分析 XRF-CS 相较于传统 XRF 技术的优缺点,综合评述 XRF-CS 技术在扫描过程中对元素信号的影响因素及国际上较为前沿的 3 种校正方法,为精确鉴别基于 XRF-CS 的元素信号值“真实”的高分辨率分布和准确解释沉积岩心的地球化学记录奠定科学基础。

1 前人研究现状及存在的问题

XRF-CS 技术发展于 20 世纪 90 年代荷兰海洋研究所设计的 CORTEX 扫描仪^[4]。经过 20 余年的发展,市面上的 XRF-CS 仪器主要有 5 种类型,分别为 Avaatech^[12]、Itrax^[13]、Eagele III BKA^[17]、Tatscan-F2^[18]和 Geotek^[19],其中,Avaatech 和 Itrax XRF-CS 仪器在国内外被广泛应用^[20]。当前,XRF-CS 技术广泛用于海洋^[9,14,21-27]、湖泊^[10,28-33]、地表硬岩^[8,34]、黄土^[35-41]、石笋^[42-47]、泥炭^[48-53]、河流沉积^[54-60]等岩心沉积序列分析,也用于环境调查取证^[61-65]、土壤重金属污染分析^[66]、金属矿藏探测^[15]

等方面的研究。XRF-CS 通过对沉积岩心光滑表面原位测量,可获取 Al(13)~U(92)的半定量元素信号强度,其结果单位通常为 counts per second(cps)^[11]。图 1 展示了 1998~2021 年 XRF-CS 技术应用中、英文论文数量变化情况,总体上呈现出以下特点:①国际上自 2005 年以来相关应用成果显著增长,国内于 2010 年开始逐步应用。②分析扫描信号值影响因素及校正的研究相对较少,特别是国内极为少见。例如,张玉枝等^[10]基于 XRF-CS 扫描和传统 X 射线荧光光谱(XRF)技术分析青藏高原西部阿翁错沉积岩心的元素含量,对比发现岩心的含水量显著影响 Al、Si、K 的元素信号强度,经现有模型校正后 Al 的元素信号强度与真实含量的相关系数(r^2)由 0.03 提高到 0.48,Si 的相关系数由 0.04 提高到 0.57,K 的相关系数由 0.35 提高到 0.65。然而,大多类似研究仅分析单一因素(如含水量^[10-11]、粒度^[67-68]等)的影响程度,也仅利用某一校正方法进行分析和解释^[25,69-71]。整体性地审视 XRF-CS 扫描结果综合影响因素的相关研究较为少见,且仍未见全面性归纳国际上最新数据校正方法等方面的报道,限制了 XRF-CS 这一先进技术手段的独特优势和应用潜力的深度挖掘及广泛应用。

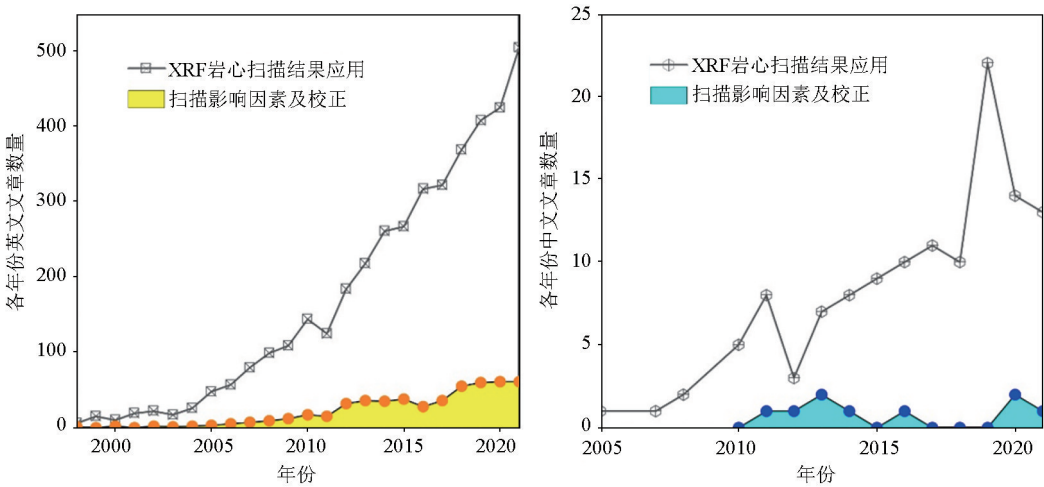


图 1 1998~2021 年 XRF-CS 扫描应用的中英文论文数量统计(源自 Google Scholar)
Fig. 1 Statistics of the number of Chinese and English papers on XRF-CS scanning applications from 1998 to 2021 (source Google Scholar)

2 XRF-CS 与传统 XRF 分析技术的比较

沉积物元素组成及含量主要通过 XRF 技术手段测定,其基本原理为利用高能量的 X 射线驱逐特定样品原子的内层电子,高能量的外层电子跃迁到低能量状态,多余的能量以辐射形式释放,形成该样

品的特征 X 射线荧光,利用其强度预估样品的不同元素丰度^[20]。传统 XRF 分析方法主要包括波长色散 X 射线荧光(WD-XRF)、能量色散 X 射线荧光(ED-XRF)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)和电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)等^[72-73]。上述传统方法均需将干燥散样(分辨率 ≥ 0.5 cm)研磨压片或融为液态珠状,从而生成一个平整且均

一的表面进行元素含量的精确测定^[74-75],但是样品前处理复杂,所需散样量大,耗时且测试价格昂贵,更重要的是较低的分辨率或许会错失一些极端地质事件^[20,72,76]。因此,需同步发展快速、连续且高分辨率的沉积岩心地球化学元素分析仪器,便携式 X 射线荧光光谱仪(pXRF)和 XRF-CS 在此背景下应运而生。

相较于传统 XRF 技术手段,pXRF 技术因其方便携带、原位、快速、无损等特点,主要应用于野外实地环境的矿产地质勘查^[77-78]、矿石地球化学异常分析^[79-80]、空气环境污染^[81-82]和土壤重金属污染调查修复^[83-84]等。然而,由于野外现场测试样品的基体效应、几何效应、密度效应、湿度效应以及矿化不均等因素的影响^[79],其测试结果误差较大,分分辨率较低,难以达到室内大型仪器的精准程度,从而在一定程度上限制了其应用范围,也不适用于未出露岩心剖面的元素分析。

不同于上述两种元素分析技术,XRF-CS 技术可直接作用于沉积岩心表层进行原位扫描并获取 Al(13)~U(92)元素的信号值分布,还可通过加载多类型传感器(如高清照相机、磁化率仪等)获得高精度光学图像、色度和磁化率等数据,为高分辨率地识别沉积岩心记录提供了极大的便利^[32-33,48,85-86]。Croudace 等^[13]以地中海中部 1 m 长沉积岩心为载体,率先在 55 kV 电压、50 mA 电流、40 s 曝光时间、0.5 mm 扫描间隔下利用 Itrax XRF-CS 获取其元素分布;随后,以 5 mm 间隔分样并冷冻干燥,研磨至 200 目以下通过压片后利用 WD-XRF 光谱仪测定元素含量;在此基础上,全面对比了两种方法的仪器要求、样品准备、数据分辨率及所需时间等(表 1)。结果表明:①XRF-CS 技术分析呈现出样品前处理简单、无损、分辨率高、测试速度快等优势;②XRF-CS 测试的元素范围较少,特别是所获取的半定量元素信号值精确度不高,易受多种仪器和岩心的因素影响。因此,为了正确解读 XRF-CS 扫描数据和科学应用,需全面梳理影响元素信号的因素和校正方法。

3 XRF-CS 元素信号值的影响因素

3.1 仪器设置方面的影响因素

3.1.1 X 射线光管限定扫描元素范围

Avaatech 和 Itrax XRF-CS 仪器均提供了多种 X 射线光管和过滤片类型,用于测定不同元素的信号强度。Avaatech XRF-CS 仪器仅利用铑(Rh)射线管,采用锆(No)过滤片测定 Al、Si、S、Cl、K、Ca、Ti、

表 1 Itrax XRF-CS 和传统 WD-XRF 比较^[13]

Table 1 Comparison between Itrax XRF-CS and traditional WD-XRF^[13]

参数	Itrax XRF-CS	WD-XRF
仪器要求	三相电源、液态水冷却	一相或三相电源、液态水冷却
X-ray 光管	Mo、Cr、Cu	Rh
高分辨率 X 光照相	是	否
高精度光学图像	是	否
X 光照相分辨率	≥0.1 mm	否
可添加传感器	是	否
X 光照相和光学图像的获取时间 [#]	0.5 h	否
样品处理和准备要求	无损坏、平坦和光滑的表面,并覆盖 4μm 聚乙烯薄膜	分离样品烘干、研磨、压片或融化,约需 5g 左右
真空系统要求	可选	是
对挥发或研磨样品的 He 气系统要求	否	是
样品扫描分辨率	≥0.02 mm	≥5 mm
测量元素	Al-U	Na-U
获取数据所需时间(K、Ca、Fe)	2h [#]	10 个工作日 ^{\$}
获取数据所需时间(Si、Al、K、Ca、Ti、Fe、Mn、Zn、Sr、Zr)	15h [#]	10 个工作日 ^{\$}
获取数据所需时间(Si、Al、S、Cl、K、Ca、Fe、As、Pb、Zn、Br、Rb、Sr、Zr)	48h [#]	10 个工作日 ^{\$}
分析数据质量	较好	高精度

注:“[#]”表示 0.2 mm 分辨率扫描 1 m 岩心;“^{\$}”表示 1 cm 分辨率分析 1 m 岩心。

Mn 和 Fe 等元素,采用铅(Pd)过滤片测定 Cu、Zn、Ga、Br、Rb、Sr、Y、Zr 等元素,采用铜(Cu)过滤片测定 Ba、Pb 和 U 等元素^[12],因此无需考虑 Avaatech XRF-CS 仪器 X 射线光管的影响。相较而言,Itrax XRF-CS 仪器分别采用铬(Cr)、钼(Mo)和铜(Cu)射线管获取不同元素的信号值^[13,87](图 2)。根据各类射线管对应的不同元素的激发效率^[87],通常推荐采用 Cr 阳极管获取原子量小于 Cr(Z=24)的元素的信号强度值,采用 Mo 阳极管获取原子量大于 Cr(Z=24)的元素的信号强度值^[13,87],国际上少见专用 Cu 阳极管获取激发效率最高的 Mn 和 Fe 的元素信号值。

X 射线光管的使用寿命也是影响沉积岩心元素信号强度的一个因素。使用不同寿命的 X 射线光管扫描同一岩心的不同岩心段,会导致获得的元素信号值无法在时间轴上进行比较,从而错误地解释岩心的连续沉积过程及其记录的古环境信息。因此,为解决以上问题并获取同一岩心可靠的元素信号值分布,建议在较短时间内一次性完成所有岩心段的扫描工作。

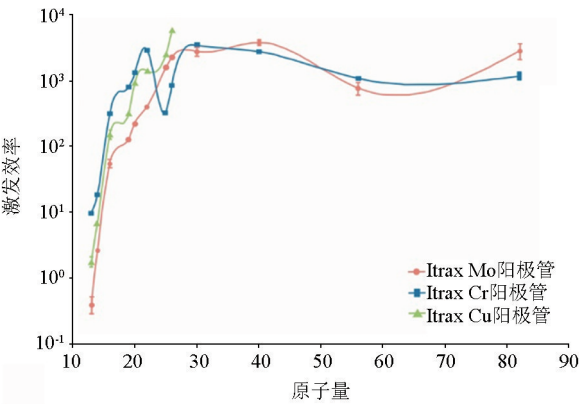


图 2 Itrax XRF-CS 仪器不同阳极靶的 X 射线管激发效率比较^[87]

Fig. 2 Comparison of excitation efficiency for X-ray tubes with different anode targets in the Itrax XRF-CS^[87]

3.1.2 电压和电流强度决定扫描元素信号强度

X 射线生成的峰域面积或激发的电子数与光管的功率(电压和电流)成正比。电压的变化改变韧致辐射的形状,不同的电压决定相应的电子能够被激发并到达阴极靶。因此,可以调整 X 射线光管的电压使特定元素的激发效果达到最佳^[88]。但是,长时间使用过大的功率会大大缩短 X 射线光管的寿命,进而增加仪器的运行成本。Távora 等^[89]认为采用较低的电压能使辐照强度与韧致辐射的比值达到最大,进而获取更精确的信号强度。

Avaatech XRF-CS 仪器只使用一个 X 射线光管。因此在利用其获取岩心元素信号值时,通常使用 10 kV 电压测定 Al、Si、S、Cl、K、Ca、Ti、Mn 和 Fe

等元素,用 30 kV 测定 Cu、Zn、Ga、Br、Rb、Sr、Y、Zr 等元素,用 50 kV 测定 Ba、Pb 和 U 等元素^[12]。这是 Avaatech 仪器公司推荐且国际公认的电压要求。

Itrax XRF-CS 仪器采用 3 个 X 射线光管获取不同元素的信号值。因此,不同的光管要选取合适的电压来获取最佳的元素信号强度。图 3 显示了标准样品中的各个元素在不同电压强度(10~50 kV)下采用 Cr 阳极管和 Mo 阳极管扫描的相对激发效率。采用 Cr 阳极管扫描标准样品时(图 3a),大多数元素(特别是原子量相对较小的元素(如 $Z \leq 24$))在高于 30 kV 的电压下的激发效率基本保持稳定,而 Sr、Zr 和 Mo 的激发效率在电压 50 kV 条件下达到最大。因此,30 kV 的电压是 Cr 阳极管扫描较轻元素($Z \leq 24$)信号强度的理想电压。采用 Mo 阳极管扫描标准样品时(图 3b),元素($Z \leq 24$)信号强度在低于 30 kV 时有明显的韧致辐射。一些重金属元素(如 Cu、Ga、W、Hg 等)在 15 kV 电压下同样存在显著的韧致辐射,但在 30 kV 电压下这些元素的激发效率基本保持稳定。对于 Br、Sr 和 Zr 元素,在 50 kV 的电压下元素激发效率达到最大值。因此,30 kV 是 Mo 阳极管扫描较轻元素($Z \geq 24$)信号强度的理想电压,而 50 kV 是获取 Br、Sr 和 Zr 元素信号强度的理想电压^[87]。

除电压外,XRF-CS 测得的元素峰域面积与 X 光管电流也成正比,电流越强,元素信号强度越高,而一些较轻的元素(如 Al)在低电流条件下由于较低电子辐射和空气吸收使得元素信号强度较低^[25]。但是持续较高的电流强度也会大大缩短 X

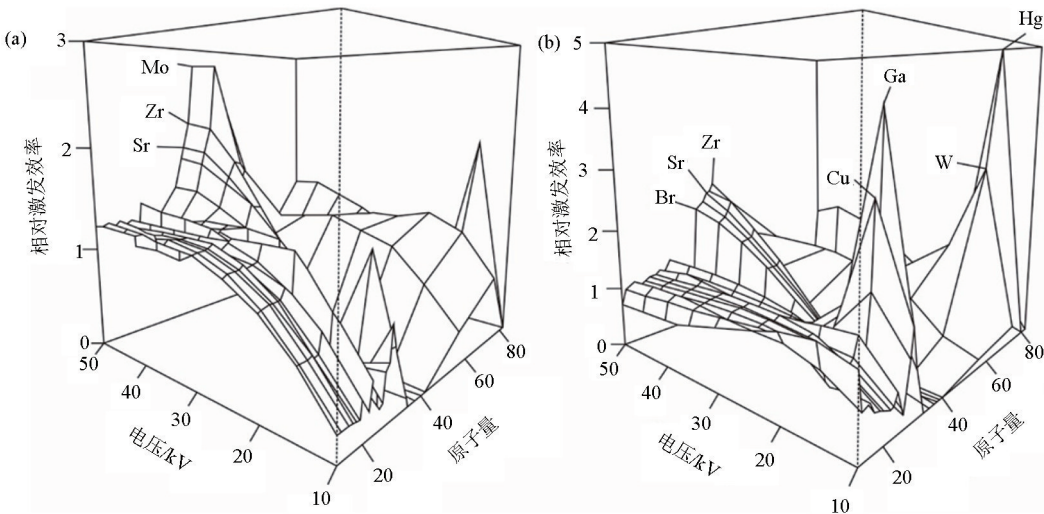


图 3 Cr 阳极管(a)和 Mo 阳极管(b)在一组不同管电压的地球化学参考样品中记录的每个元素的相对计数^[87]

Fig. 3 Relative counts recorded per element in a set of geochemical reference samples with different tube voltages for Cr anode tube (a) and Mo anode tube (b)^[87]

光管的使用寿命。Avaatech XRF-CS 仪器常使用的电流强度为 1~2 mA,Itrax XRF-CS 仪器建议的可靠电流强度为 30~50 mA。综上所述,为了获得目标元素足够的信号强度并延长光管的使用寿命,在 XRF-CS 测试过程中要选择适当的电压和电流强度。

3.1.3 扫描间隔和曝光时间共同控制实验耗时

对于单个岩心段,XRF-CS 扫描所需总时间主要取决于两个方面:扫描间隔和曝光时间^[12-13,90]。扫描间隔需根据岩心沉积相特征、颗粒组成等进行设置,特别是高分辨率鉴定岩心的年纹层理和“关键层”需更小间隔才能实现。XRF-CS 的扫描间隔最小可达 200 μm^[13],但要大于沉积岩心颗粒的最大粒径。然而,扫描间隔越小,完成扫描所需的时间越长。为了缩短扫描时间并减少经济花费,最佳办法是选择尽可能短且合适的曝光时间。曝光是每个测试点在扫描过程中暴露于 X 射线下的时间,其长短显著影响不同元素的扫描计数。理论上,曝光时间越长,扫描信号强度越高。因此,扫描间隔和曝光时间之间的平衡在很大程度上影响了扫描花费的总时间和费用,并影响元素的高分辨率分布和关键层理的鉴定。然而,过长的曝光时间不仅影响 X 光管的使用寿命,还延长了岩心段的扫描时间并提高了实验费用。因此,在确保扫描间隔的条件下,需分析和选择最佳的曝光时间。

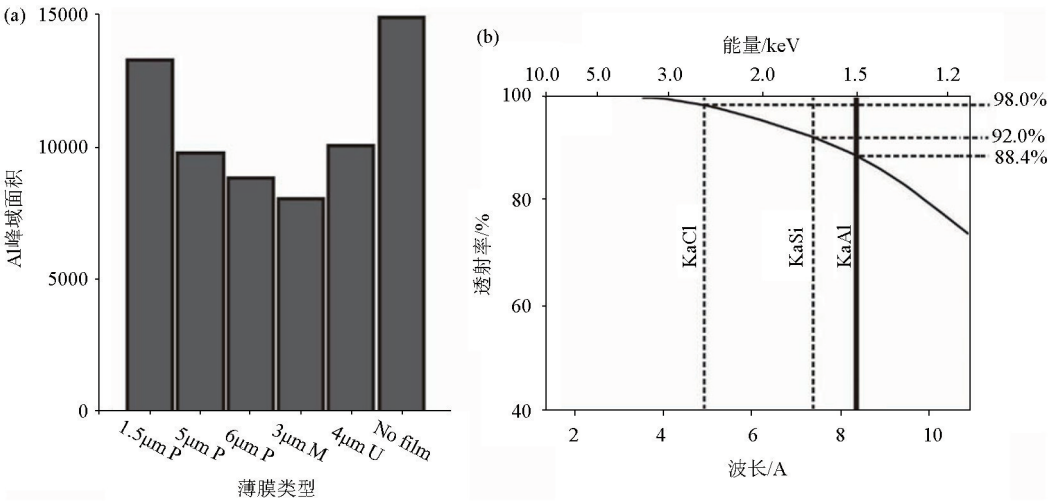
当前,曝光时间的推荐选择在国际应用中存在

些许矛盾。Huang 等^[90]在不同的曝光时间下利用 Itrax XRF-CS 扫描了 6 种地质参考材料,发现曝光时间对元素测量精度的影响微小。但庞红丽等^[60]在不同曝光时间下使用 Avaatech XRF-CS 扫描了典型河流沉积岩心,发现不同轻、重元素的最佳曝光时间有所差异。因此,我们建议:①如关注单一元素的信号强度变化,可根据元素丰度适当调整曝光时间;②为保持同一岩心测试条件的一致性,通常选择仪器公司推荐曝光时间。

3.1.4 塑料薄膜确保扫描样品无污染

利用高分辨率 Avaatech 和 Itrax XRF-CS 扫描沉积岩心表面时,为了避免仪器探头污染和表面沉积物在扫描过程中变干,通常在岩心表面覆盖塑料薄膜,并确保薄膜无褶皱且膜下无气泡^[4,11,13-14,87]。塑料薄膜对岩心元素信号强度的影响主要表现为两方面:①削弱了个别元素从样品表面到探测器的 X 射线转换率;②由于岩心表层样品水分蒸发,在薄膜下易形成水膜,进而吸收一些较轻元素的信号^[11]。目前常用的塑料薄膜有聚丙烯膜(Polypropylene,1.5 μm、5 μm 和 6 μm)、聚酯薄膜(Mylar,3 μm)和聚乙烯膜(Ultralene,4 μm)。

岩心表面覆盖的塑料薄膜减弱 X 射线迁移。以 Al 的峰域面积为例(图 4a),同一材质的薄膜越薄,X 射线衰减越少。但是,这一衰减效应主要受薄膜材质的影响,如 3 μm 的聚酯薄膜比 6 μm 的聚丙烯膜衰减作用更强。需指出的是,在实际操作中,虽



a—使用一系列可用的 XRF 薄膜和无薄膜记录的 Al 峰域面积的比较(使用 Mo 阳极管在 30 kV 和 30 mA 下扫描,计数时间为 100 s,引自文献 [87]);b—用于 XRF 岩心扫描仪分析的 Ultralene 薄膜的透射特性,以及元素 Al、Si 和 Cl 的 Kα 荧光能量,引自文献 [11]
a—a comparison of recorded Al peak areas using a range of available XRF films and no film (scanned with Mo anode tube at 30 kV and 30 mA, with 100 s count time,cited in [87]);b—transmission properties of the Ultralene foil used for the XRF core scanner analyses, and the Kα fluorescence energies of elements Al, Si, and Cl,cited in [11]

图 4 塑料薄膜对 XRF 峰域面积的影响
Fig. 4 Effect of plastic film on XRF peak areas

然 1.5 μm 的聚丙烯薄膜衰减作用最弱,但很难将它平整覆盖到岩心表面,易产生褶皱,进一步削弱 X 射线强度。因此,在实际操作中常用 4 μm 厚度的 Ultralene 薄膜^[87]。

Ultralene 薄膜对激发能量大于 3 keV 或波长小于 4 的元素影响较小(图 4b),而主要影响 Al、Si 和 Cl 元素的信号强度。但是,在扫描过程中使用同一材质和厚度的薄膜,对 Al、Si 和 Cl 3 种元素的信号衰减是一致的。因此,这 3 种元素信号强度在整个岩心的变化并未受到影响^[11]。但是,如果单独评估某一深度沉积物的元素含量,则需使用衰减率最低的 1.5 μm 的聚丙烯薄膜。

3.2 岩心物理属性的影响

3.2.1 含水量和薄膜下水汽吸收 X 射线光谱

相较于压实且干燥的岩石等地质样品,海相和湖相沉积岩心中均含有一定量的水分,其含水量随着深度的增加先升高,其后随着压实作用增强而降低^[71,91]。另外,岩心表面覆盖塑料薄膜后,岩心中水汽蒸发和吸附作用会在薄膜下形成水膜。这些水分一方面会稀释固相沉积,另一方面会吸收 XRF-CS 激发的部分元素 X 射线光谱^[11],进而影响这些元素信号的扫描强度以及古气候解释。水分对元素射线光谱的吸收效果可依据 Lambert-Beer 定律^[11]确定,透光率(I)表明了 X 射线穿透某介质损失的强度,并通过以下指数方程计算:

$$I_x = I_0 e^{-\alpha}, \quad (1)$$

式中: I_x 为剩余 X 光强度; I_0 为初始 X 光强度; α 为质量衰减系数。

研究表明,沉积岩心的含水量显著影响原子量较低元素(如 Al(13)和 Si(14))的信号强度,而对 K(19)、Ca(20)、Ti(22)和 Fe(26)的元素信号强度的影响可忽略不计^[11]。因此,为了合理解释这些受影响元素的信号分布,需利用含水量校正相关元素的原始扫描值。在海相和咸水湖相沉积岩心中,Cl 是孔隙水的指标性元素,二者间成正比^[11]。雷国良等^[91]基于 XRF-CS 扫描典型咸水湖泊兹格塘错沉积岩心,证实 Cl 的扫描信号强度与含水量的变化趋势相一致。因此,Cl 的扫描强度变化被用作沉积物岩心含水量变化的代用指标。而对于其他淡水湖或陆源沉积岩心,Cl 信号强度作为含水量代用指标的可行性需进一步评估。

3.2.2 粒度分布和表面平整度增加 X 射线散射

在传统的 XRF 荧光分析中,通常将沉积物样品均匀研磨进而最大程度削弱粒度的影响。然而,

XRF-CS 扫描对象为原状沉积岩心,岩心粒度分布被认为会对 XRF-CS 的元素信号强度产生影响^[13-14,67]。XRF-CS 早期主要用于海相和湖相沉积物的扫描,岩心粒度变化较小,粗颗粒的影响仅体现在薄膜下水汽的富集,通过含水量校正后可消失其误差,故颗粒组成的影响通常会被忽略^[14]。然而,该仪器在广泛应用于陆相沉积的扫描分析后发现,粒径范围为 10~20 μm 的颗粒组成影响可忽略不计^[67];而对粗颗粒(>63 μm)的含量高于 25% 的岩心段,粒度变化会增加 X 射线的散射程度,进而削弱了获得的元素信号强度^[68]。因此,XRF-CS 仪器更加适用于主要由细颗粒(黏土和粉砂)组成的沉积岩心扫描。

表面平整度又称为样品表面的粗糙度,不平整的岩心表面易增强 X 射线的散射,从而降低元素信号强度。传统的 XRF 分析是将干燥样品研磨压片或融为液态珠状形成表面平滑的薄片,以此避免非均质和物相变化的干扰^[74-75]。然而,即便利用高精度切割仪器纵向对半分分离沉积岩心也无法确保岩心表面完全平整和均一。为消除以上误差,常用做法是在扫描前利用塑料三角铲仔细平整岩心表面,并覆盖塑料薄膜防止岩心表面干燥和探头污染,扫描过程中尽可能选择相对较大的辐射面积^[11]。

3.2.3 岩心裂隙和基质产生无效信号值

不同相沉积岩心在垂直分样过程中,岩心表面可能会出现裂隙,特别是一些含水量较低且松散的陆相沉积,如黄土、古河道沉积等。这些裂隙通常在岩心表面肉眼可见,XRF-CS 扫描的结果均表现为一致的低值或无效值,在后期数据处理时较易识别和排除。需指出的是,在前期处理岩心表面时,需将可见裂隙保留下来,从而确保岩心的完整性^[40]。

在 XRF 分析中,目标元素强度由于其他元素的存在而衰减或增强的现象称为基质效应^[14]。其中,沉积岩心的总含水量即为基质效应的一种,可吸收部分元素(如 Al、Si 等)的信号强度。此外,在 XRF-CS 扫描 CaCO_3 含量较高的沉积岩心时,含量较高的 Ca 会对 Fe、Ti 和 K 的元素信号强度产生基质效应^[14]。但是,Hennekam 等^[14]在分析 CaCO_3 含量较高(高达 58%)的海洋沉积岩心中,并未观察到基质效应对 K 元素信号值的影响。因此,基于 XRF-CS 扫描高含水量和富含 CaCO_3 的沉积序列时,需视情况考虑基质效应对个别元素信号强度的影响^[11]。

综上所述,基于 XRF-CS 技术获取的不同类岩心元素信号值分布受仪器(X 射线光管类型、电压和

电流强度、扫描间隔和曝光时间、塑料薄膜)和岩心(含水量和薄膜下水汽、粒度分布和表面平整度、岩心裂隙和基质)的多种因素影响,难以直接用于古环境研究、矿产资源的评估勘探、土壤污染防治修复等。因此,亟需探求能广泛应用的校正方法消除岩心扫描数据的不确定性,从而激发高分辨率 XRF-CS 的全部潜力并基于扫描数据正确解译其元素地球化学信息。

4 XRF-CS 元素信号值的校正方法

在 XRF-CS 扫描过程中,通用操作是先后扫描标准样品和对照标准光谱,判别仪器设置的稳定程度^[92]。目前,判读扫描数据准确性的常见方法是 XRF-CS 数据和传统 XRF 数据的线性相关分析,进而选取影响较小的扫描元素分布解释其意义。但是,对影响较大的元素却难以利用和分析,限制了 XRF-CS 技术优势的发挥。此外,XRF-CS 扫描元素信号值的误差是上述多种因素共同作用的结果,单一因素影响结果的校正难以排除其他因素的影响。因此,国际上广泛使用的校正模型均是对多种因素综合作用下的扫描元素信号值进行校正,以期准确解读扫描数据。

4.1 Normalized Median-Scaled (NMS) 模型

为了消除半定量的 XRF 扫描信号值差异,需要在校正前将所有信号值归一化,使 XRF 峰域面积测量范围与扫描元素的峰域面积范围相匹配,Lyle 等^[25]提出了扫描信号值缩减方法,即 Normalized Median-Scaled (NMS) 模型。

在理想情况下,如果所有沉积组分都被测定,则元素比例总和应是 100%。然而,在岩心因素的影响下,XRF 扫描数据缩放后的总和常低于 100%^[25]。而扫描数据归一化可消除上述误差,具体公式为:

$$NMS_c = C \times 100 / (\text{raw sum}), \quad (2)$$

式中: NMS_c 是元素的归一化标准值; raw sum 为原始测定值; C 是元素的中值比例。在此基础上,基于各元素组分的 WD-XRF 浓度校正其归一化标准值,进而生成沉积物中各元素成分的校正浓度^[25]。

4.2 Log-ratio Calibration Equation (LRCE) 和 Multivariate Log-ratio Calibration (MLC) 模型

在常规 XRF 定量分析中,元素的净强度与质量比例换算的一般方程^[69]如下:

$$W_{ij} = K_j I_{ij} M_{ij} S_i, \quad (3)$$

式中: W_{ij} 表示元素 j 在样品 i 中的浓度; K_j 表示仪器

对元素 j 的检测效率; I_{ij} 代表样品 i 中元素 j 的净强度; M_{ij} 是样品中其他元素对 I_{ij} 的基质效应; S_i 是样品均质效应^[69]。

然而,由于 XRF-CS 扫描数据受仪器和岩心的多重因素影响,难以直接利用上述理想模型预测各元素的净强度。Weltje 等^[69]结合了 XRF 光谱理论、数据分析原理和经验,提出了 Log-ratio Calibration Equation (LRCE) 对数校正模型,强调利用元素扫描强度和真实浓度的对数比较正二者间的非线性关系。在合并简化等多个步骤后,无量纲的标准对数校正方程为:

$$\ln\left(\frac{W_{ij}}{W_{id}}\right) = \alpha_{jd} \ln\left(\frac{I_{ij}}{I_{id}}\right) + \beta_{jd}, \quad (4)$$

式中:系数 α 和 β 分别是 X 射线荧光光谱法中单一元素分析的基质效应和检测效率的对数比值常数; D 为元素 j 的绝对含量;变量 I 和 W 以无量纲对数比的形式考虑。LRCE 与组分数据分析原理保持一致性,且不考虑分析前的数据归一化,故该模型没有单位和非负性的约束^[69]。

在此基础上,Weltje 等^[70]又提出了改进的多变量对数校正模型 Multivariate Log-ratio Calibration (MLC)。MLC 模型有效利用了测量元素强度和真实浓度之间的协方差,将对数比的不确定性最小化,并扩展到未扫描的元素,从而产生“绝对”浓度^[70]。得益于多元校正,MLC 可通过将未测试元素的并集作为一个“元素”来预测整体元素浓度。为了促进 XRF 岩心扫描技术的发展和数据的科学解释,在 www.ascar.nl 网站上可下载 XELERATE 软件包,进而对 XRF 岩心扫描数据进行评估、处理和可视化^[70]。

4.3 Normalized Polynomial-Scaled Calibration (NPS) 和 Polynomial-Corrected Multivariate Log-ratio Calibration (P-MLC) 模型

Chen 等^[71]利用上述两种方法校正中国南海 50.8 m 长岩心的 XRF-CS 扫描数据时,发现校正后的元素信号值仍存在偏差,且长岩心中不均匀分布的孔隙水是导致这种偏差的主要因素。为此,Chen 等^[71]利用二次多项式拟合进一步改进了 NMS 和 MLC 的校正过程,即 NPS 和 P-MLC,以消除孔隙水在长岩心中不均匀分布的影响。

相较于上述介绍的 NMS 模型,NPS 改进的地方主要体现在:①拟合的二次多项式替代了 NMS 模型中的元素中值;②元素信号强度归一为该元素的绝对含量;③使用线性回归方程将校正的组分浓度转

化为元素绝对含量。

在 P-MLC 校正中,最主要的改进即为对所有可能的对数比率组合执行多项式校正,从而选择最佳对数比的元素用作公共分母,以获得最准确的校正。最后使用 XELERATE 软件对多项式校正强度执行标准 MLC 校正^[71]。

5 结论与展望

XRF-CS 技术因其样品前处理简单、分辨率高、无损、测试速度快、可同步获得高精度光学图像和色度数据等优势 and 特点,在近 20 余年的沉积岩心地球化学元素分析中得到了广泛使用,并取得了富有成效的研究进展。随着该技术研究 and 应用进入“深水区”,对 XRF-CS 岩心扫描的影响因素及元素信号值校正等方面的关注逐步提升。本文归纳分析了 XRF-CS 技术的“仪器”和“岩心”两大类因素产生的影响效果,并简要介绍了国际上通用的校正模型,得出了以下结论:①沉积岩心在稳定且最佳的仪器设置下应一次性完成 XRF 岩心扫描,尽可能消除仪器因素对元素信号值的影响。②扫描海洋、湖泊、河流等含水量高的岩心时,需通过适当晾干降低水汽的削弱作用;扫描黄土、泥炭、岩石等颗粒分布不均的岩心时需尽可能平整表面减弱粗颗粒的散射作用。③对沉积岩心的 XRF 元素信号值分析时,基于多重因素的综合考虑选择最佳模型对其进行校正,以此获取各元素的真实分布。

下一步可以在以下方面开展深入研究,获取新的进展或认识:①深入分析单一影响因素对 XRF-CS 元素信号值的影响效果,揭示各因素的影响机制和过程;开展 Avaatech 和 Itrax 等多类型 XRF-CS 仪器间同一因素影响效果的异同,以期实现不同类型仪器元素信号的横向对比。②针对不同理化特征的多类型沉积岩心,优化当前使用的 XRF-CS 元素信号校正模型,提高扫描数据的准确性;开发能够搭载在 Python 或 R 等计算机语言上的通用且可视化的软件包,简化数据校正的过程。③探讨在 XRF-CS 设备上搭载多类型传感器(如含水量、颗粒组成、孔隙度等)的可能性,实现对沉积岩心的高分辨率“一体化”分析。④对比分析 XRF-CS 与 pXRF 技术快速测试岩石等地质样品元素分布的优缺点,探寻野外和室内测试相结合的矿藏地球化学元素的最优分析手段,全面探索 XRF-CS 在岩矿勘探和测试中的应用前景。

致谢:感谢中国科学院青藏高原研究所高少鹏

高级工程师对 Itrax XRF Core Scanner 仪器使用的指导;感谢兰州大学西部环境与气候变化研究院潘燕辉老师对 Avaatech XRF Core Scanner 扫描岩心的帮助。特此感谢编辑和审稿专家提出的建设性意见。

参考文献 (References):

[1] Yu J M, Oppo D W, Jin Z D, et al. Millennial and centennial CO₂ release from the Southern Ocean during the last deglaciation[J]. Nature Geoscience, 2022, 15: 293–299.

[2] Wilhelm B, Rapuc W, Amann B, et al. Impact of warmer climate periods on flood hazard in the European Alps[J]. Nature Geoscience, 2022, 15(2): 118–123.

[3] 廖时理, 陶春辉, 赵江南, 等. 基于便携式 X 射线荧光光谱 (PXRF) 分析的西南印度洋脊龙角区沉积物地球化学找矿研究[J]. 地质科技通报, 2022, 41(3): 264–272.

Liao S L, Tao C H, Zhao J N, et al. Application of PXRF in sediment analysis for geochemical prospecting in Dragon Horn area on the southwestern Indian Ridge[J]. Bulletin of Geological Science and Technology, 2022, 41(3): 264–272.

[4] Jansen J H F, Van der Gaast S J, Koster B, et al. CORTEX, a ship-board XRF-scanner for element analyses in split sediment cores[J]. Marine Geology, 1998, 151(1–4): 143–153.

[5] Yi L, Wang H F, Deng X G, et al. Geochronology and geochemical properties of Mid-Pleistocene sediments on the Caiwei Guyot in the Northwest Pacific imply a surface-to-deep linkage[J]. Journal of Marine Science and Engineering, 2021, 9(3): 253.

[6] Gregory B R B, Patterson R T, Galloway J M, et al. The impact of cyclical, multi-decadal to centennial climate variability on arsenic sequestration in lacustrine sediments[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2021, 565: 110189.

[7] Guo F, Clemens S C, Wang T, et al. Monsoon variations inferred from high-resolution geochemical records of the Linxia loess/paleosol sequence, western Chinese Loess Plateau[J]. Catena, 2021, 198: 105019.

[8] Henares S, Bloemsmas M R, Donselaar M E, et al. The role of detrital anhydrite in diagenesis of aeolian sandstones (upper Rotliegend, the Netherlands): Implications for reservoir-quality prediction[J]. Sedimentary Geology, 2014, 314: 60–74.

[9] 吴兰军, 黎刚. XRF 岩心扫描估算海洋沉积物有机碳含量的适用性[J]. 热带海洋学报, 2022, 41(2): 112–120.

Wu L J, Li G. The estimation of organic contents in marine sediments based on bromine intensity by the XRF scanner[J]. Journal of Tropical Oceanography, 2022, 41(2): 112–120.

[10] 张玉枝, 张家武, 毛春晖, 等. 湖泊沉积物含水量和结构对 XRF 扫描结果影响的评估及校正——以西藏阿翁错为例[J]. 第四纪研究, 2020, 40(5): 1145–1153.

Zhang Y Z, Zhang J W, Mao C H, et al. Accuracy assessment and calibration of the impact of water content and structure of lake sediments on the XRF scanning data—A case study of Aweng Co in the Tibetan Plateau[J]. Quaternary Sciences, 2020, 40(5): 1145–1153.

[11] Tjallingii R, Röhl U, Kolling M, et al. Influence of the water con-

- tent on X-ray fluorescence core-scanning measurements in soft marine sediments[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2007, 8(2): Q02004.
- [12] Richter T O, Van der Gaast S, Koster B, et al. The Avaatech XRF core scanner; Technical description and applications to NE Atlantic sediments[J]. *Geological Society of London Special Publication*, 2006, 267: 39–50.
- [13] Croudace I W, Rindby A, Rothwell R G. ITRAX: Description and evaluation of a new multi-function X-ray core scanner[J]. *Geological Society of London Special Publication*, 2006, 267: 51–63.
- [14] Hennekam R, de Lange G. X-ray fluorescence core scanning of wet marine sediments: Methods to improve quality and reproducibility of high-resolution paleoenvironmental records[J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2012, 10: 991–1003.
- [15] Zuo R G. ITRAX: A potential tool to explore the physical and chemical properties of mineralized rocks in mineral resource exploration[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2013, 132: 149–155.
- [16] Halim A Y, Kelloway S J, Marjo C, et al. A Hylogger-Itrax core-scanner comparison for multi-scale high-resolution petrophysical characterisation workflow[J]. *Applied Geochemistry*, 2021, 133: 104956.
- [17] Haschke M. The Eagle III BKA system, a novel sediment core X-ray fluorescence analyser with very high spatial resolution[J]. *Geological Society of London Special Publication*, 2006, 267: 31–37.
- [18] Sakamoto T, Kuroki K, Sugawara T, et al. Non-destructive X-Ray fluorescence (XRF) core-imaging scanner, TATSCAN-F2[J]. *Scientific Drilling*, 2006, 2: 37–39.
- [19] Boyle J F, Chiverrell R C, Schillereff D. Approaches to water content correction and calibration for μ XRF core scanning: Comparing X-ray scattering with simple regression of elemental concentrations [G]//Croudace I W, Rothwell R G. *Micro-XRF studies of sediment cores: Applications of a non-destructive tool for the environmental sciences*. Dordrecht, Netherlands: Springer, 2015: 373–390.
- [20] 陈宇亮, 郑洪波. XRF 岩心扫描在第四纪沉积物研究中的应用[J]. *海洋地质前沿*, 2014, 30(4): 51–59.
- Chen Y L, Zheng H B. The application of XRF core scanning to Quaternary sediments[J]. *Marine Geology Frontiers*, 2014, 30(4): 51–59.
- [21] Mondal M N, Horikawa K, Seki O, et al. Investigation of adequate calibration methods for X-ray fluorescence core scanning element count data; A case study of a marine sediment piston core from the Gulf of Alaska[J]. *Journal of Marine Science and Engineering*, 2021, 9(5): 540.
- [22] Nowaczyk N R, Liu J B, Plessen B, et al. A high-resolution paleosecular variation record for marine isotope stage 6 from Southeastern Black Sea sediments[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2021, 126(3): e2020JB021350.
- [23] Hansen K E, Giraudeau J, Limoges A, et al. Characterization of organic matter in marine sediments to estimate age offset of bulk radiocarbon dating[J]. *Quaternary Geochronology*, 2022, 67: 101242.
- [24] Johnson J E, Phillips S C, Clyde W C, et al. Isolating detrital and diagenetic signals in magnetic susceptibility records from methane-bearing marine sediments[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2021, 22(9): e2021GC009867.
- [25] Lyle M, Lyle A O, Gorgas T, et al. Data report: Raw and normalized elemental data along the Site U1338 splice from X-ray fluorescence scanning[J]. *Proceedings of the Integrated Ocean Drilling Program*, 2012, 320/321: 1–19.
- [26] 张喜林, 范德江, 王亮, 等. X 射线岩心扫描系统对海洋沉积物成分测定质量的综合评价和校正[J]. *海洋学报*, 2013, 35(6): 86–95.
- Zhang X L, Fan D J, Wang L, et al. The calibration and quality evaluation of elemental analysis results of marine sediment measured by an X-ray fluorescence core scanner[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2013, 35(6): 86–95.
- [27] Shackford J K, Lyle M, Wilkens R H, et al. Data report: Raw and normalized elemental data along the Site U1335, U1336, and U1337 splices from X-ray fluorescence scanning[J]. *Proceedings of the Integrated Ocean Drilling Program*, 2014, 320/321: 1–19.
- [28] Lefebvre P, Sabatier P, Mangeret A, et al. Climate-driven fluxes of organic-bound uranium to an alpine lake over the Holocene[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 783: 146878.
- [29] Hagemans K, Nooren K, de Hass T, et al. Patterns of alluvial deposition in Andean lake consistent with ENSO trigger[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2021, 259: 106900.
- [30] Zhao Y T, An C B, Zhou A F, et al. Late Pleistocene hydroclimatic variabilities in arid north-west China: Geochemical evidence from Balikun Lake, eastern Tianshan, China[J]. *Journal of Quaternary Science*, 2021, 36(3): 415–425.
- [31] Knieringer W, Huang J J S, Strasser M, et al. Late Holocene periods of copper mining in the Eisenerz Alps (Austria) deduced from calcareous lake deposits[J]. *Anthropocene*, 2021, 33: 100273.
- [32] 杨涵菲, 赵艳, 崔巧玉, 等. 基于 XRF 岩芯扫描的 Rb/Sr 比值的古气候意义探讨——以青藏高原东部若尔盖盆地为例[J]. *中国科学: 地球科学*, 2021, 51(1): 73–91.
- Yang H F, Zhao Y, Cui Q Y, et al. Paleoclimatic indication of X-ray fluorescence core-scanned Rb/Sr ratios: A case study in the Zoige Basin in the eastern Tibetan Plateau[J]. *Science China Earth Sciences*, 2021, 51(1): 73–91.
- [33] 崔巧玉, 赵艳. 大兴安岭阿尔山天池湖泊沉积物记录的全新世气候突变[J]. *第四纪研究*, 2019, 39(6): 1346–1356.
- Cui Q Y, Zhao Y. Climatic abrupt events implied by lacustrine sediments of Arxan Crater Lake, in the central Great Khingan Mountains, NE China during Holocene[J]. *Quaternary Sciences*, 2019, 39(6): 1346–1356.
- [34] 范鹏飞, 邓述培, 邹源, 等. XRF 半定量分析技术在矿石光片鉴定中的作用[J]. *吉林大学学报: 地球科学版*, 2021, 51(3): 783–791.
- Fan P F, Deng S P, Zou Y, et al. Application of XRF semi-quantitative analysis technology in identifying ore on polished section[J]. *Journal of Jinlin University: Earth Science Edition*, 2021, 51(3): 783–791.
- [35] Wang X Q, Wang Z S, Xiao J, et al. Soil erosion fluxes on the central Chinese Loess Plateau during CE 1811 to 1996 and the roles of

monsoon storms and human activities [J]. Catena, 2021, 200: 105148.

[36] Sun Y B, Clemens S C, Guo F, et al. High-sedimentation-rate loess records: A new window into understanding orbital- and millennial-scale monsoon variability [J]. Earth-Science Reviews, 2021, 220: 103731.

[37] Wang X Q, Jin Z D, He Z, et al. New insights into dating the sediment sequence within a landslide-dammed reservoir on the Chinese Loess Plateau [J]. The Holocene, 2019, 29(6): 1020–1029.

[38] Sun Y B, Liang L J, Bloemendal J, et al. High-resolution scanning XRF investigation of Chinese loess and its implications for millennial-scale monsoon variability [J]. Journal of Quaternary Science, 2016, 31(3): 191–202.

[39] Wang X Q, Jin Z D, Zhang X B, et al. High-resolution geochemical records of deposition couplets in a palaeolandslide-dammed reservoir on the Chinese Loess Plateau and its implication for rainstorm erosion [J]. Journal of Soils and Sediments, 2018, 18(3): 1147–1158.

[40] Wang X Q, Jin Z D, Chen L M, et al. High-resolution X-ray fluorescence core scanning of landslide-dammed reservoir sediment sequences on the Chinese Loess Plateau: New insights into the information and geochemical processes of annual freeze-thaw layers [J]. Geoderma, 2016, 279: 122–131.

[41] Liang L J, Sun Y B, Yao Z Q, et al. Evaluation of high-resolution elemental analyses of Chinese loess deposits measured by X-ray fluorescence core scanner [J]. Catena, 2012, 92: 75–82.

[42] Xue G, Cai Y J, Lu Y B, et al. Speleothem-based hydroclimate reconstructions during the penultimate deglaciation in Northern China [J]. Paleoclimatology and Paleoclimatology, 2021, 36(4): e2020PA004072.

[43] Liu X X, Sun Y B, Vandenberghe J, et al. Centennial- to millennial-scale monsoon changes since the last deglaciation linked to solar activities and North Atlantic cooling [J]. Climate of the Past, 2020, 16(1): 315–324.

[44] Tan L C, Cai Y J, Cheng H, et al. Centennial- to decadal-scale monsoon precipitation variations in the upper Hanjiang River region, China over the past 6650 years [J]. Earth and Planetary Sciences Letters, 2018, 482: 580–590.

[45] 李东, 谭亮成, 郭飞, 等. Avvatech XRF 岩芯扫描分析方法在石笋 Sr/Ca 测试中的应用 [J]. 中国科学: 地球科学, 2019, 49(6): 1014–1023.

Li D, Tan L C, Guo F, et al. Application of Avaatech X-ray fluorescence core-scanning in Sr/Ca analysis of speleothems [J]. Science China Earth Sciences, 2019, 49(6): 1014–1023.

[46] Finné M, Kylander M, Boyd M, et al. Can XRF scanning of speleothems be used as a non-destructive method to identify paleoflood events in caves? [J]. International Journal of Speleology, 2015, 44(1): 17–23.

[47] 谭亮成, 蔡演军, 安芷生, 等. 石笋氧同位素和微量元素记录的陕南地区 4200~2000 a B. P. 高分辨率季风降雨变化 [J]. 第四纪研究, 2014, 34(6): 1238–1245.

Tan L C, Cai Y J, An Z S, et al. High-resolution monsoon precipitation variations in southern Shaanxi, Central China during 4200 ~ 2000 a B. P. as revealed by speleothem $\delta^{18}\text{O}$ and Sr/Ca records [J]. Quaternary Sciences, 2014, 34(6): 1238–1245.

[48] 杨欢, 曾蒙秀, 彭海军, 等. 基于 XRF 岩芯扫描的贵州喀斯特地区晚全新世泥炭古环境研究 [J]. 第四纪研究, 2020, 40(5): 1154–1169.

Yang H, Zeng M X, Peng H J, et al. Application of XRF core scanning method in Late Holocene environment change study derived from a peat core from southwestern Guizhou, Southwestern China [J]. Quaternary Sciences, 2020, 40(5): 1154–1169.

[49] Kern O A, Koutsodendris A, Stüfke F, et al. Persistent, multi-sourced lead contamination in Central Europe since the Bronze Age recorded in the Fürmoos peat bog, Germany [J]. Anthropocene, 2021, 36: 100310.

[50] Longman J, Veres D, Wennrich V. Utilisation of XRF core scanning on peat and other highly organic sediments [J]. Quaternary International, 2019, 514: 85–96.

[51] Kern O A, Koutsodendris A, Mächtle B, et al. XRF core scanning yields reliable semiquantitative data on the elemental composition of highly organic-rich sediments: Evidence from the Fürmoos peat bog (Southern Germany) [J]. Science of the Total Environment, 2019, 697: 134110.

[52] Chawchai S, Kylander M E, Chabangborn A, et al. Testing commonly used X-ray fluorescence core scanning-based proxies for organic-rich lake sediments and peat [J]. Boreas, 2016, 45(1): 180–189.

[53] Poto L, Gabrieli J, Crowhurst S, et al. Cross calibration between XRF and ICP-MS for high spatial resolution analysis of ombrotrophic peat cores for palaeoclimatic studies [J]. Analytical and Bio-analytical Chemistry, 2015, 407(2): 379–385.

[54] Kang S J, Kim J H, Joe Y J, et al. Long-term environmental changes in the Geum Estuary (South Korea): Implications of river impoundments [J]. Marine Pollution Bulletin, 2021, 168: 112383.

[55] Zhou L, Shi Y, Zhao Y Q, et al. Extreme floods of the Changjiang River over the past two millennia: Contributions of climate change and human activity [J]. Marine Geology, 2021, 433: 106418.

[56] Perez L, Crisci C, Lüning S, et al. Last millennium intensification of decadal and interannual river discharge cycles into the Southwestern Atlantic Ocean increases shelf productivity [J]. Global and Planetary Change, 2021, 196: 103367.

[57] Chen J H, Chyi S J, Yen J Y, et al. Holocene fluvial landscape evolution driven by sea level and tectonic controls in the Gangkou River, Hengchun Peninsula [J]. Terrestrial Atmospheric and Oceanic Sciences, 2021, 32(3): 339–360.

[58] 韦璐, 范代读, 吴伊婧, 等. 近百年来长江水下三角洲高分辨率洪水沉积记录及其控制机理 [J]. 地质通报, 2021, 40(5): 707–720.

Wei L, Fan D D, Wu Y J, et al. High resolution flood records in the Yangtze subaqueous delta during the past century and control mechanism [J]. Geological Bulletin of China, 2021, 40(5): 707–720.

[59] Turner J N, Jones A F, Brewer P A, et al. Micro-XRF applications in fluvial sedimentary environments of Britain and Ireland: Progress and prospects [G] // Croudace I W, Rothwell R G. Micro-XRF

- studies of sediment cores; Applications of a non-destructive tool for the environmental sciences. Dordrecht, Netherlands: Springer, 2015:227-265.
- [60] 庞红丽,高红山,刘晓鹏,等. 河流沉积物原位 XRF 岩芯扫描结果定量估算的初步研究[J]. 第四纪研究, 2016, 36(1): 237-246.
- Pang H L, Gao H S, Liu X P, et al. Preliminary study on calibration of X-ray fluorescence core scanner for quantitative element records in the yellow river sediments [J]. Quaternary Sciences, 2016, 36(1): 237-246.
- [61] Gardes T, Portet-Koltalo F, Debert M, et al. Historical and post-ban releases of organochlorine pesticides recorded in sediment deposits in an agricultural watershed, France [J]. Environmental Pollution, 2021, 228: 117769.
- [62] Cerdà-Domènech M, Frigola J, Sanchez-Vidal A, et al. Calibrating high resolution XRF core scanner data to obtain absolute metal concentrations in highly polluted marine deposits after two case studies off Portmún Bay and Barcelona, Spain [J]. Science of the Total Environment, 2020, 717: 134778.
- [63] Croudace I W, Teasdale P A, Cundy A B. 200-year industrial archaeological record preserved in an Isle of Man saltmarsh sediment sequence: Geochemical and radiochronological evidence [J]. Quaternary International, 2019, 514: 195-203.
- [64] Croudace I W, Romano E, Ausili A, et al. X-ray core scanners as an environmental forensics tool; A case study of polluted harbour sediment (Augusta Bay, Sicily) [G]//Croudace I W, Rothwell R G. Micro-XRF studies of sediment cores; Applications of a non-destructive tool for the environmental sciences. Dordrecht, Netherlands: Springer, 2015:393-421.
- [65] Miller H, Croudace I W, Bull J M, et al. Modern pollution signals in sediments from Windermere, NW England, determined by Micro-XRF and lead isotope analysis [G]//Croudace I W, Rothwell R G. Micro-XRF studies of sediment cores; Applications of a non-destructive tool for the environmental sciences. Dordrecht, Netherlands: Springer, 2015:423-442.
- [66] Roethlin R L, Gilli A, Wehrli B, et al. Tracking the legacy of early industrial activity in sediments of Lake Zurich, Switzerland; Using a novel multi-proxy approach to find the source of extensive metal contamination [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2022, 29: 85789-85801.
- [67] Bertrand S, Huguen K, Giosan L. Limited influence of sediment grain size on elemental XRF core scanner measurements [G]//Croudace I W, Rothwell R G. Micro-XRF studies of sediment cores; Applications of a non-destructive tool for the environmental sciences. Dordrecht, Netherlands: Springer, 2015:473-490.
- [68] MacIachlan S E, Hunt J E, Croudace I W. An empirical assessment of variable water content and grain-size on X-ray fluorescence core-scanning measurements of deep sea sediments [G]//Croudace I W, Rothwell R G. Micro-XRF studies of sediment cores; Applications of a non-destructive tool for the environmental sciences. Dordrecht, Netherlands: Springer, 2015: 173-185.
- [69] 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, 274 (3/4): 423-438.
- [70] Weltje G J, Bloemsa M R, Tjallingii R, et al. Prediction of geochemical composition from XRF core scanner data: A new multivariate approach including automatic selection of calibration samples and quantification of uncertainties [G]//Croudace I W, Rothwell R G. Micro-XRF studies of sediment cores; Applications of a non-destructive tool for the environmental sciences. Dordrecht, Netherlands: Springer, 2015:507-534.
- [71] Chen Q, Kissel C, Govin A, et al. Correction of interstitial water changes in calibration methods applied to XRF core-scanning major elements in long sediment cores: Case study from the South China Sea [J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 2016, 17 (5): 1925-1934.
- [72] Xu F J, Hu B Q, Wang C, et al. Comparison and calibration of elemental measurements in sediments using X-ray fluorescence core scanning with ICP methods: A case study of the South China Sea deep basin [J]. Journal of Ocean University of China, 2021, 20 (4): 845-856.
- [73] 杨明太,张连平. WDXRF 光谱仪与 EDXRF 光谱仪之异同 [J]. 核电子学与探测技术, 2008, 28(5): 1008-1011.
- Yang M T, Zhang L P. Comparison of WDXRF and EDXRF spectrometry [J]. Nuclear Electronics & Detection Technology, 2008, 28(5): 1008-1011.
- [74] 李迎春,张磊,尚文郁. 粉末压片—X 射线荧光光谱法分析富硒土壤样品中的硒及主次量元素 [J]. 岩矿测试, 2022, 41(1): 145-152.
- Li Y C, Zhang L, Shang W Y. Determination of selenium, major and minor elements in selenium-rich soil samples by X-ray fluorescence spectrometry with powder pellet preparation [J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(1): 145-152.
- [75] 周伟,曾梦,王健,等. 熔融制样—X 射线荧光光谱法测定稀土矿石中的主量元素和稀土元素 [J]. 岩矿测试, 2018, 37(3): 298-305.
- Zhou W, Zeng M, Wang J, et al. Determination of major and rare earth elements in rare earth ores by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation [J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(3): 298-305.
- [76] 周锐,李珍,宋兵,等. 长江三角洲平原湖沼沉积物 XRF 岩芯扫描结果的可靠性分析 [J]. 第四纪研究, 2013, 33(4): 697-704.
- Zhou R, Li Z, Song B, et al. Reliability analysis of X-ray fluorescence core-scanning in the Yangtze River delta limnetic sediments [J]. Quaternary Sciences, 2013, 33(4): 697-704.
- [77] 张鹏,张寿庭,邹灏,等. 便携式 X 荧光分析仪在萤石矿勘查中的应用 [J]. 物探与化探, 2012, 36(5): 718-722.
- Zhang P, Zhang S T, Zou H, et al. The application of portable X-ray fluorescence analyzer to fluorite prospecting [J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2012, 36(5): 718-722.
- [78] 孙伟涛,郑有业,牛学瑶,等. 手持式 X 射线荧光光谱分析仪在斑岩铜矿快速勘查中的应用 [J]. 岩矿测试, 2021, 40(2): 206-216.
- Sun W T, Zheng Y Y, Niu X Y, et al. Practicality of hand-held XRF analyzer in rapid exploration of porphyry copper deposit [J].

Rock and Mineral Analysis,2021,40(2):206-216.

[79] 马德锡,杨进,陈孝强,等. 便携式 X 荧光仪在多金属矿区的应用[J]. 物探与化探,2013,37(1):63-66.

Ma D X, Yang J, Chen X Q, et al. The application of portable X-ray fluorescence instrument to the polymetallic ore district [J]. Geophysical and Geochemical Exploration,2013,37(1):63-66.

[80] 袁兆宪,周树斌,常浩,等. 基于 pXRF 原位分析的内蒙古兴和曹四夭钼矿床深部岩石地球化学特征[J]. 矿物岩石地球化学通报,2020,39(5):973-982.

Yuan Z X, Zhou S B, Chang H, et al. Lithogeochemistry characterization based on the in-Situ pXRF analyses of rocks in depth of the Caosiyao molybdenum deposit, Inner Mongolia, China [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2020, 39 (5) : 973 - 982.

[81] 罗斌,葛良全,王卓,等. 手持式 X 荧光分析仪在空气颗粒物分析中的应用[J]. 安全与环境学报,2013,13(6):112-114.

Luo B, Ge L Q, Wang Z, et al. Application of handheld X-ray fluorescence in the analysis of air particulate matter [J]. Journal of Safety and Environment,2013,13(6):112-114.

[82] 李秋实,葛良全,王卓,等. 手持式 XRF 分析仪快速检测大气颗粒物中 Cu、Zn、Pb 含量[J]. 核电子学与探测技术,2014,34(5):667-670.

Li Q S, Ge L Q, Wang Z, et al. Determination of Cu, Zn, Pb in atmospheric particulate matter by the handheld X-ray fluorescence analyzer [J]. Nuclear Electronics & Detection Technology, 2014, 34(5):667-670.

[83] 胡明情. 便携式 XRF 仪在土壤重金属检测中的应用[J]. 环境科学与技术,2015,38(S2):269-272.

Hu M Q. Application of portable X-ray fluorescence spectrometer analyzer in field detection of heavy metal [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 38 (S2) : 269 - 272.

[84] 王豹,余建新,黄标,等. 便携式 X 射线荧光光谱仪快速监测重金属土壤环境质量[J]. 光谱学与光谱分析[J]. 2015,35(6):1735-1740.

Wang B, Yu J X, Huang B, et al. Fast monitoring soil environmental qualities of heavy metal by portable X-ray fluorescence spectrometer [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, 35 (6) : 1735 - 1740.

[85] Li H Y, Sun J, Ma C M, et al. Paleoenvironmental evolution and human activities at the Hejia Site on the Ningshao coastal plain in Eastern China [J]. Frontiers in Earth Science, 2021, 8: 609912.

[86] Yang H F, Huang Y J, Ma C, et al. Recognition of Milankovitch cycles in XRF core-scanning records of the Late Cretaceous Nenjiang Formation from the Songliao Basin (northeastern China) and their paleoclimate implications [J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2020, 194: 104183.

[87] Jarvis S, Croudace I W, Rothwell R G. Parameter optimisation for the ITRAX core scanner [G] // Croudace I W, Rothwell R G. Micro-XRF studies of sediment cores: Applications of a non-destructive tool for the environmental sciences. Dordrecht, Netherlands: Springer, 2015: 535-562.

[88] Gupta S, Deep K, Jain L, et al. X-ray fluorescence (XRF) set-up with a low power X-ray tube [J]. Applied Radiation and Isotopes, 2010, 68(10):1922-1927.

[89] Távora L M N, Morton E J, Gilboy W B. Enhancing the ratio of fluorescence to bremsstrahlung radiation in X-ray tube spectra [J]. Applied Radiation and Isotopes, 2001, 54(1):59-72.

[90] Huang J J, Löwemark L, Chang Q, et al. Choosing optimal exposure times for XRF core-scanning: Suggestions based on the analysis of geological reference materials [J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 2016, 17(4):1558-1566.

[91] 雷国良,张虎才,常凤琴,等. 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 [J]. 湖泊科学, 2011, 23(2):287-294.

Lei G L, Zhang H C, Chang F Q, et al. 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 [J]. Journal of Lake Sciences, 2011, 23 (2) : 287 - 294.

[92] 凌媛,孙青,朱庆增,等. 同步辐射 X 射线荧光光谱法测定沉积物中元素含量的归一方法研究——以四海龙湾纹层沉积物为例 [J]. 第四纪研究, 2014, 34(6):1327-1335.

Ling Y, Sun Q, Zhu Q Z, et al. Research on normalization method for element analysis of sediment with Synchrotron Radiation X-Ray Fluorescence (SRXRF)——An example of varved sediment in Lake Sihailongwan, Northeast China [J]. Quaternary Sciences, 2014, 34(6):1327-1335.

Research progress in the influencing factors and correction methods of XRF-CS

HUANG Ping-An^{1,2}, WANG Xia-Qing², TANG Xiang-Ling¹,
WANG Yu-Tang^{1,2}, LI Wei², LUO Zeng², Lyu Fei-Ya²

(1. College of Earth Science, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China; 2. College of Geography and Tourism, Hunan University of Arts and Science, Changde 415000, China)

Abstract: With more than 20 years of development, the X-ray fluorescence core scanners (XRF-CS) have been widely applied in the elemental analysis of multi-type sediment cores, the paleoenvironment reconstruction, and the exploration of mineral reservoirs and their abundance, exhibiting great potential for application. However, there is a lack of studies on the influencing factors and correction of the elemental signals output by XRF-CS (especially in China), which restricts the proper use of XRF-CS and the accurate interpretation of their data. Compared with conventional XRF techniques, XRF-CS enjoy a high processing speed (only 1/10 of the time for convention-

al analysis), high continuity, non-destructive scanning, and a high resolution (up to 0.02 mm). However, XRF-CS only output semi-quantitative values of elemental signals and thus fail to accurately identify the element compositions. This study summarized the influencing factors of the values of the elemental signals output by XRF-CS in terms of instruments and cores, together with the degrees of the influences. On this basis, this study proposed achieving the balance between the intensity of elemental signals output by XRF-CS and cost by selecting appropriate scanning steps and exposure time on the premise of the optimal instrument setting. This study also suggested that the influences of water content and particle sizes on elemental signals should be eliminated as far as possible by drying in the air and smoothing the core surface during the scanning. To improve the accuracy of elemental signals output by XRF-CS, this study systematically introduced three types of international common calibration models and their application potential, namely the normalized median-scaled (NMS) model, the log-ratio calibration equation (LRCE) model, the improved multivariate log-ratio calibration (MLC) model, the normalized polynomial-scaled calibration (NPS) model, and polynomial-corrected multivariate log-ratio calibration (P-MLC) model. Finally, this study proposed further enhancing research on the comparative analysis of the influence exerted by the same factor among multiple types of XRF-CS; the optimization of calibration models and development of visual software packages; the equipment of multiple sensors for integrated scanning, and the extensive applications in the exploration and evaluation of geological and mineral resources.

Key words: XRF core scanner; influencing factor; correction method; element distribution; sediment core

(本文编辑:蒋实)