论 文

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

杨涵菲^{1,2}, 赵艳^{1,2}, 崔巧玉^{1*}, 任维鹤^{1,2}, 李泉¹

1. 中国科学院地理科学与资源研究所地表层格局与模拟院重点实验室, 北京 100101;

2. 中国科学院大学, 北京 100049

* 通讯作者, E-mail: qiaoyu.cui@igsrr.ac.cn

收稿日期: 2020-01-21; 收修改稿日期: 2020-06-27; 接受日期: 2020-07-30; 网络发表日期: 2020-10-14

中国科学院战略性先导科技专项A类项目(编号: XDA20070101)、国家自然科学基金项目(批准号: 41690113、41888101)和国家重点研发计划项目(编号: 2016YFA0600501)资助

摘要 XRF岩芯扫描技术是古气候研究中的重要工具, 其中所获得的基于湖泊岩芯的Rb/Sr比值在古气候研究中被广泛用于表征流域化学风化的强度。然而在不同的地质背景下, 影响Rb/Sr比值变化的因素不同, 使得其古气候解释意义较为复杂。本研究选取青藏高原东部若尔盖盆地的湖泊沉积物岩芯, 获取了高分辨率的XRF岩芯扫描Rb/Sr比值、传统XRF测试Rb/Sr比值、化学蚀变指数CIA以及其他古气候替代指标, 开展了不同指标间的对比分析。研究结果显示: (1) 在细粒物质为主的沉积段, 岩芯扫描Rb/Sr和CIA可作为指示化学风化强度的可靠指标; (2) 岩芯扫描Rb/Sr和CIA的低值对应于总有机碳含量、乔木花粉含量、碳酸盐含量和C/N比值的高值, 综合分析各古气候代用指标的指示意义, 认为岩芯扫描Rb/Sr可指示亚洲夏季风强度的变化; (3) 受“粒度效应”和测试精度限制, 若尔盖岩芯25~0.3和56~47m沉积段的扫描Rb/Sr数据不适用于化学风化强度的重建, 在今后若尔盖盆地古气候演化历史的重建工作中应加以注意。本研究指出, 当涉及XRF岩芯扫描Rb/Sr在其他研究区古气候分析中的应用时, 应通过多指标间的相互验证来明确其特有的古气候指示意义。

关键词 Rb/Sr比值, XRF岩芯扫描, 湖泊沉积物, 青藏高原, 古气候意义

1 引言

自20世纪80年代起, X射线荧光(X-ray fluorescence, XRF)岩芯扫描技术因其能够快速、无损地获取高分辨元素地球化学数据而受到广泛关注(Jansen等, 1998)。元素数据被认为是多时间尺度下气候与环境演变的“指纹”(Croudace和Rothwell, 2015), 其中Rb/

Sr比值被广泛用来反映地质历史时期化学风化强度的变化。基于化学风化强度是温度和降雨的函数这一假设(金章东和张恩楼, 2002), Rb/Sr比值被用来重建古气候和古环境的演变历史(Wu等, 2006; Fritz等, 2018)。早在20世纪60年代, 有研究发现风化岩碎屑中Rb/Sr比值的大小与化学风化强度存在正相关关系(Bottino和Fullagar, 1968; Dasch, 1969)。随后在中国黄土-古土壤

中文引用格式: 杨涵菲, 赵艳, 崔巧玉, 任维鹤, 李泉. 2021. 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. 中国科学: 地球科学, 51(1): 73–91, doi: 10.1360/N072020-0023

英文引用格式: Yang H, Zhao Y, Cui Q, Ren W, Li Q. 2021. Paleoclimatic indication of X-ray fluorescence core-scanned Rb/Sr ratios: A case study in the Zoige Basin in the eastern Tibetan Plateau. Science China Earth Sciences, 64(1): 80–95, <https://doi.org/10.1007/s11430-020-9667-7>

研究中, Rb/Sr比值(又或 $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$)开始被用来示踪古土壤的来源及风化成壤过程, 进而指示东亚夏季风强度的变化(Gallet等, 1996; 陈骏等, 1998; Chen J等, 1999; Sun, 2002; 陈暘等, 2003). 随着研究工作的扩展, Rb/Sr比值在基于湖泊沉积物的古气候研究中也得到了广泛应用. 例如Jin等(2001, 2006)曾将Rb/Sr比值用作化学风化强度的指标, 以此重建了全新世岱海湖泊流域内的化学风化历史. 最近的研究则进一步将Rb/Sr比值的指示意义与亚洲夏季风和西风强度的变化相关联(An等, 2011; Chang等, 2013; Si等, 2014; Zhao等, 2020).

不同的气候因子、研究区植被覆盖、源岩的物理化学性质, 甚至人类活动都有可能影响Rb/Sr比值对气候与环境变化的指示意义. 例如, 在化学风化较弱的情况下, 湖泊沉积物Rb/Sr比值的变化可能更多地反映了源区物质的变化而非化学风化强度的变化(Ren等, 2019). 另有学者将Rb/Sr比值视为未风化的陆源碎屑物质向湖输入情况的指标(Kalugin等, 2005, 2007). 除此之外, 沉积物运移过程中的粒度分选效应也可能导致Rb元素在黏土物质中富集, 而Sr元素在粉砂和砂粒物质中富集, 从而使得Rb/Sr比值更多地记录了湖泊沉积物粒度变化的信息(申洪源等, 2006; 曾艳等, 2011). 为了减小来自粒度变化的影响, 有研究建议仅用细粒沉积物的Rb/Sr比值来重建化学风化强度的变化(Xiong等, 2010; Bao等, 2019). 涉及黄土-古土壤研究时, 由于硅酸盐矿物中淋溶出的Sr元素会通过置换碳酸盐中的Ca元素而在成壤过程中形成次生碳酸盐(Wedepohl, 1978), 从而使得古土壤中Sr元素的富集程度无法直接反映硅酸盐物质风化淋溶的情况, 因此通常利用去除了碳酸盐的母源物质来进行Sr元素含量的测定, 以此来剔除次生碳酸盐带来的分析偏差(Buggle等, 2011). 由此可以看出, 对Rb/Sr比值的局限性及其影响因素的深入了解是开展其古气候意义译解及应用的科学基础.

青藏高原东部地区是响应全球气候变化的敏感区域. 在此区域已开展的古气候研究大多依据的是全新世黄土和泥炭样品中粒度、磁化率、稳定同位素和孢粉等指标的分析(Zhao等, 2014; Wen等, 2017; Wang等, 2018; 李泉和赵艳, 2019), 而涵括过去更长时间尺度的古气候研究则主要集中于青藏高原东北部的柴达木盆地(Jian等, 2013; Ren等, 2019). 自20世纪80年代以来, 研究学者在青藏高原东部若尔盖盆地的红原地区获取

多个泥炭剖面, 据此重建了末次冰期以来的古气候演化历史(王富葆等, 1993, 1996; 孙广友等, 2001; 周卫建等, 2001; 王燕等, 2006; 于学峰等, 2006). 另外, 若尔盖盆地沉积中心的RH和RM湖泊钻孔多指标记录在长时间尺度上重建了当地0.9Ma以来的气候演化历史(王苏民和薛滨, 1996). 然而, 上述研究大多基于孢粉、同位素、岩性和磁化率等代用指标的分析(Liu等, 1994; Wang等, 1995; Chen F H等, 1999; Hu等, 1999; 吴敬禄等, 2000; Shen等, 2005), 少有涉及若尔盖盆地元素地球化学指标的相关研究, 使得该地区元素记录的古气候意义尚待阐明.

本研究利用青藏高原东部若尔盖盆地ZB13-C1湖泊沉积物钻孔, 基于XRF岩芯扫描数据Rb/Sr、化学蚀变指数CIA(chemical index of alteration)、总有机碳含量(total organic carbonate, TOC)、有机质C/N比值以及传统XRF测试所得Rb/Sr的对比分析: (1) 通过与CIA的对比分析, 讨论岩芯扫描Rb/Sr指标在化学风化方面的指示意义; (2) 通过与其他古气候指标(TOC、C/N、乔木花粉含量和碳酸盐含量等)的对比, 验证岩芯扫描Rb/Sr作为亚洲夏季风指标的可靠性; (3) 基于岩芯扫描Rb/Sr、传统XRF测试所得Rb/Sr、CIA以及粒度数据之间的相关分析, 探讨沉积物粒度变化对岩芯扫描Rb/Sr数据的影响. 本研究尝试从以上多维度探讨XRF岩芯扫描Rb/Sr比值作为湖泊流域化学风化强度和亚洲夏季风指标的可靠性, 这将有助于提高青藏高原东部地区元素记录在古气候重建工作中的准确性.

2 研究区概况

若尔盖盆地位于青藏高原东部(图1a), 盆地面积达19400km², 海拔高度为3400~3600m a.s.l.(meter above sea level), 盆地周围山脉海拔在4000~5000m a.s.l. 在40ka BP以前, 若尔盖盆地曾经是一个广阔的湖泊(Wang等, 1995; 薛滨等, 1997). 现今若尔盖盆地内的主要河流包括黄河及其支流白河、黑河和加曲河.

若尔盖地区的气候主要受亚洲季风影响(叶笃正和高由禧, 1979; Ding, 1992). 据若尔盖气象站1987~2016年的气象观测记录显示, 研究区年均气温为1.9℃, 最冷月1月的平均温度为-9.0℃, 最热月7月的平均温度为11.5℃; 年均降雨量为654.3mm, 降雨主要集中在5~9月(图1b). 若尔盖地区的主要植被类型为

图1 青藏高原东部若尔盖盆地地理位置和气候条件

(a) ZB13-C1钻孔和若尔盖气象站(33°35'N, 102°58'E, 3441.4m a.s.l.); (b) 若尔盖气象站1987~2016年的月均温和月均降雨量, 气象数据获取自国家气象信息中心(<http://data.cma.cn>)

沼泽植被和亚高山草甸, 沼泽植被主要分布在盆地内地势低平的宽谷、湖滨洼地和沼泽边缘地带, 主要优势种为木里苔草(*Carex muliensis*)和矮生蒿草(*Kobresia humilis*)。亚高山草甸植被多覆盖于盆地边缘海拔3400~3800m的高山坡地, 主要包括四川高草(*K. setchwanensis*)、垂穗披碱草(*Clinelymus nutans*)、草地早熟禾(*Poa partensis*)以及菊科(*Asteraceae*)、毛茛科(*Ranunculaceae*)和豆科(*Fabaceae*)。盆地边缘海拔4000m以上的高山坡地散布着高山针叶林, 包括云杉(*Picea asperata*)、青杆(*P. wilsonii*)、紫果云杉(*P. purpurea*)、岷江冷杉(*Abies faxoniana*)、高山松(*Pinus densata*)、白桦(*Betula platyphylla*)和辽东栎(*Quercus liaotungensis*)(Shen等, 2005)。

3 研究材料与方法

3.1 岩芯描述

2013年研究小组在若尔盖盆地获取了本研究所用的湖泊沉积物岩芯ZB13-C1(33°54.72'N, 102°41.39'E, 3458m a.s.l.)(图1a)。该岩芯总长近110m, 钻孔总取芯率达94%。

ZB13-C1岩芯主要由粉砂质黏土和黏土组成(分

别占全部岩芯的40%和26%), 黏土质粉砂、粉砂和细砂则分别占约13%、6%和7%。深度25m以上的沉积层粗粒沉积物所占比例明显较多, 中间夹有富含有机质的薄层。下部沉积层中的4处有机质层分别分布于84.83~82.88、68.22~67.58、64.19~63.23和46.05~44.93m深度处。另外在深度91.70、70.50~69.90、12.50和7.45m处有钙质结核出现(图2)。

3.2 岩芯的XRF扫描

本研究使用兰州大学西部环境教育部重点实验室的荷兰Avaatech岩芯扫描仪(Richter等, 2006)完成了ZB13-C1钻孔的XRF岩芯扫描分析, 获取了岩芯表面扫描图像与元素组成数据。在扫描测试之前首先将岩芯表面处理平整, 随后在表面覆盖一层4μm厚度的Ultralene薄膜, 以减小样品的几何效应(如不平整表面)对XRF测试结果的影响。对元素Al、Si、K、Ca、Ti和Fe的测试采用1cm扫描间距、15s测试时长、10kV扫描电压和1mA扫描电流的测试条件, 对元素Rb、Sr和Zr的测试采用1cm扫描间距、25s测试时长、30kV扫描电压和2mA扫描电流的测试条件。最终获取的元素扫描结果为半定量数据, 反映了化学元素的相对变化, 以计数率值的形式表示(counts per second, cps)。计数

图2 若尔盖盆地ZB13-C1钻孔岩性柱状图

岩性柱中白色空白部分表示缺失岩芯的层位

率值低于500cps的测试数据因可靠性较低而在随后的数据分析过程中被删除, 删除的测试点仅占总测试点的0.34%.

本研究使用主成分分析(principal component analysis, PCA)提取了元素数据集的主要信息. 在分析前, 所有的XRF元素扫描数据经过了中心化对数比转换(Aitchison, 1982), 以避免可能导致元素地球化学成分间假相关的“闭合效应”问题(Rollinson, 1993).

3.3 传统XRF元素测试

本研究以约20cm间距对ZB13-C1钻孔岩芯进行了连续取样, 共完成了512个样品的传统XRF元素测试工作. 测试所得的化合物百分含量数据经转换为摩尔分数后, 被用于计算化学蚀变指数CIA($CIA = [Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O + K_2O)] \times 100$), 其中 CaO^* 仅代表硅酸盐中的 CaO , 即去除了碳酸盐组分后样品中的 CaO . 去除碳

酸盐的具体步骤为: 将研磨至200目的粉末在室温下与 1mol L^{-1} 的醋酸溶液充分反应至少10h(Jackson, 1956). 随后利用去离子水对剩余样品进行酸洗, 重复3遍后烘干样品并将其研磨成200目的粉末备用. 去除了碳酸盐的样品在上机测试前的制备过程为: 将干燥的样品粉末(重量为 $(0.7 \pm 0.0003)\text{g}$)置于马弗炉中于 1000°C 的高温下灼烧1h, 灼烧后的样品与 $(7 \pm 0.0003)\text{g}$ 的无水四硼酸锂熔剂($Li_2B_4O_7$)在室温下充分混合后倒入铂金坩埚中, 滴入4滴溴化锂($LiBr$)脱模剂后将坩埚置于熔样机中, 在 1000°C 的高温条件下将样品粉末制成表面平整光滑的玻璃样片, 以供上机测试使用. 全部样品的测试工作在中国科学院地质与地球物理研究所土壤结构与矿物实验室中利用Axios波长色散X射线荧光光谱仪(PANalytical)完成. 元素及化合物的测试结果利用48件中国标准物质(包括26个土壤标样(GSS 1~26)、4个河流沉积物标样(GSD 9~11, 20)和18个岩石标样(GSR

1~18))进行校正, 测试误差在 $\pm 3\%$ 以内。

3.4 TOC和C/N比值测试

在中国科学院地理科学与资源研究所理化分析中心利用元素分析仪(Vario MACRO cube)完成了512个样品的有机质TOC、总氮(total nitrogen, TN)和C/N比值的测试工作。首先利用 1 mol L^{-1} 的醋酸将其中的碳酸盐去除(方法同传统XRF测试), 随后进行样品的制备: 称取粉末样品($160\sim 200\pm 0.01\text{ mg}$)置于提前捏制好的锡杯中, 然后将装有样品的锡杯捏紧, 压制成片后放入仪器中进行测试。TOC和TN的测试结果利用苯丙

氨酸标样进行校正, 分析精度 $<0.1\%$ 。

4 结果

4.1 岩芯扫描Rb/Sr和PCA分析结果

ZB13-C1钻孔连续的、高分辨率Rb元素、Sr元素和Rb/Sr比值的XRF岩芯扫描结果显示(图3a), Rb和Sr元素含量在整个沉积序列上基本呈相反的变化趋势。Rb和Sr元素的极低值处对应于有机质层(图2), 这反映了岩芯中有机质可能对元素的扫描结果产生“稀释效应”(Rollinson, 1993)。单元素扫描结果的比值能够减小

图3 若尔盖盆地ZB13-C1钻孔XRF元素扫描结果

(a) XRF岩芯扫描的Rb、Sr和Rb/Sr数据在整个沉积序列上的变化情况, 其中Rb/Sr数据线上叠加的黑色水平虚线代表其平均值0.38, 紫色实线为20点滑动平均值, Rb和Sr分别为求取自然对数后的结果; (b) 岩芯扫描Rb/Sr分别与Sr和Rb元素之间的关系

稀释效应对数据结果的影响(Weltje和Tjallingii, 2008), 如图3a中Rb/Sr比值减弱了有机质对单元素扫描结果的稀释效应. Rb/Sr比值与Sr元素间的相关性更高(决定系数 $R^2=0.73$; 图3b), 而与Rb元素间的相关性则相对较低($R^2=0.50$), 表明Rb/Sr比值的变化主要取决于Sr元素的活动性.

对全部元素Si、Al、Ti、K、Rb、Zr、Fe、Ca和Sr扫描数据的PCA分析结果显示(图4), 前两个主成分(principal component, PC)共占数据总方差的64.1%, 其中第一主成分PC1的方差贡献率达到39.6%, 表明其基本上代表了整个元素集的主要变化特征. 如图4所示, 成岩元素Si、Al、Zr、K、Ti、Rb和Fe均位于第一主成分轴的正方向, 而碳酸盐元素Sr和Ca则位于第一主成分轴的负方向. 由于成岩元素Si、Al、Zr、K、Ti、Rb和Fe代表沉积物中的硅酸盐组分而Sr和Ca元素被认为代表了自生碳酸盐组分(王云飞等, 1995; Chen F H等, 1999), 由此认为PC1反映了湖泊沉积物中外来物质相对内生物质的变化.

4.2 传统XRF测试结果

去除了碳酸盐的样品中Rb和Sr含量、Rb/Sr比值、CIA指数以及参与CIA计算的化合物含量的测试结果显示(图5), Al_2O_3 的变化范围为6~20wt.%, 而 K_2O 的变化范围为1~4wt.%, 二者的变化趋势高度一致; 而 Na_2O 和 CaO 的变化特征则有别于 Al_2O_3 和 K_2O , 其各自的均值分别为1.97wt.%和0.96wt.%, 可见 CaO 为平均含

图4 若尔盖盆地ZB13-C1钻孔XRF扫描元素的主成分分析结果

量最小的化合物, 这也表明样品中几乎全部的碳酸盐已经被去除. CIA指数的变化范围为53~75, 平均值为62.69, Rb/Sr比值的变化范围为0.5~3, 平均值为1.46.

4.3 TOC、TN和C/N

ZB13-C1钻孔TOC、TN和C/N的测试结果(图6)与岩性(图2)的对比表明, TOC与TN的高值均对应于钻孔中的有机质层, 反映了测试结果的准确性. C/N比值的变化范围为1.92~24.26, 平均值为7.69. TOC、TN与C/N的相关分析显示, TOC与C/N之间具有更高的相关性($R^2=0.87$), 而TN与C/N之间的相关性则相对较低($R^2=0.68$), 表明C/N比值的变化主要取决于TOC含量的变化.

5 讨论

5.1 XRF扫描Rb/Sr与CIA的对比

湖泊沉积物的Rb/Sr比值是表征湖泊流域内化学风化强度的常用指标(金章东和张恩楼, 2002). 在陆地表生环境中, Rb元素通常以类质同象的形式存在于富钾矿物中(如钾长石和云母). 在化学风化的过程中, 富钾矿物被分解, 同时Rb元素被释放. 然而, 被释放的Rb元素很容易再次被富钾黏土所吸附, 从而使得大部分仍然保留在母源区, 仅有一小部分随地表径流被搬运至湖泊中(庞奖励等, 2001). 与Rb元素不同, 地球化学活性强的Sr元素在化学风化的过程中优先被淋滤, 随后以游离态的形式随地表径流迁移, 被带入湖泊中, 最终通过吸附于有机质或通过化学沉淀形成碳酸盐的形式而沉积于湖底(Wedepohl, 1978), 从而造成湖泊沉积物中Rb/Sr比值的降低. 由此可见, 湖泊沉积物的Rb/Sr比值可以记录湖泊流域内的化学风化信息.

CIA是另一个包含化学风化信息的指标. CIA最初被用来评估长石矿物的原地化学风化程度(Nesbitt和Young, 1982), 其解释意义为: 钙、钠和钾在化学风化作用下从长石矿物中淋滤而出, 使得风化残留物中氧化铝相对碱金属化合物(CaO 、 Na_2O 、 K_2O)的比值增加, 即CIA指数增加. 然而对于湖泊沉积环境来说, 这些游离出的Ca、Na和K元素会随着地表径流被搬运入湖, 从而造成湖泊沉积物中CIA指数的降低(An等, 2011).

若尔盖盆地ZB13-C1钻孔XRF岩芯扫描Rb/Sr和

图 5 若尔盖盆地ZB13-C1钻孔传统XRF测试结果

CaO*代表硅酸盐中的CaO; Rb/Sr、CIA、Na₂O和CaO*数据线上叠加的黑色虚线代表其各自的平均值(分别为1.46、62.69、1.97wt.%和0.96wt.%); 1ppm=1μg g⁻¹

CIA的对比结果显示(图7a), 二者变化趋势一致, 相关性适中(相关系数 $r=0.45$), 在某些沉积段内对应关系相对较弱(图7b)。为探究不同沉积段内二者之间的相互关系, 我们将ZB13-C1钻孔的整个沉积序列根据岩性的变化划分为4个沉积单元, 分别为含62%黏土的沉积单元 I (104~78.62m)、含62%粉砂质黏土的沉积单元 II (78.62~35.51m)、含66%粉砂的沉积单元 III (35.51~25m)和含45%细砂的沉积单元 IV (25~0.3m)(图7a)。Rb/Sr和CIA在以上4个沉积单元内的

相关系数从沉积单元 I ~IV逐渐减小(图7c), 表明以黏土组分占优势的沉积段内Rb/Sr与CIA的协同变化最好, 可共同作为可靠的化学风化强度指标。

5.2 岩芯扫描Rb/Sr和CIA的指示意义

湖泊沉积物的化学组成往往受到多种因素的影响, 如物源区母岩物质组成的变化, 沉积物搬运过程中的分选作用, 沉积环境的变化以及沉积物在风化、运移和埋藏过程中发生的化学反应等(Bjørlykke, 2010)。

图6 若尔盖盆地ZB13-C1钻孔TOC、TN和C/N测试结果

(a) TOC、TN和C/N数据在整个沉积序列上的变化情况, C/N数据线上叠加的黑色水平虚线代表其平均值7.69; (b) C/N分别与TOC和TN之间的关系

这些影响因素会导致Rb/Sr比值和CIA指数译解的复杂化. 因此, 我们对若尔盖ZB13-C1钻孔中Rb/Sr与CIA的指示意义进行了讨论.

若尔盖古湖作为一个相对封闭的湖泊(盛海洋, 2007), 湖泊沉积物大多来源于陆源物质的输入, 即湖泊流域内风化剥蚀的岩石碎屑或土壤经过地表径流和/或风的作用被搬运入湖(Hakanson和Jansson, 1983). 若尔盖地块的沉积盖层主要由三叠纪浅变质砂岩、页

岩和炭质板岩组成, 地块内岩浆活动十分微弱(徐茂其, 1988; 四川省地质矿产局, 1991). 因此, 若尔盖地块沉积盖层岩性相对单一, 沉积盆地物源范围较小, 使得物源区母岩物质组成变化对湖泊沉积物化学组成的影响可以忽略不计. 另外根据Fralick和Kronberg(1997)提出的元素比值图解分析法, 地球化学行为稳定的元素比值间的散点图能够反映沉积物源区母岩物质的平均组成, 在母岩成分发生变化或沉积物在沉积之前并

图 7 岩芯扫描Rb/Sr与CIA的对比

(a) 扫描Rb/Sr和CIA数据在整个沉积序列上的对比情况, 其中叠加于数据线上的2条黑色水平虚线分别代表扫描Rb/Sr和CIA的平均值: 0.38和62.69, 连接在Rb/Sr和CIA之间的黑色垂直点线标注了二者表现为相同数据变化特征的沉积段; (b) 扫描Rb/Sr和CIA在整个钻孔中的散点图; (c) 4个沉积单元内扫描Rb/Sr与CIA之间的散点图

未混合均匀的情况下, 元素比值散点图中的样点会呈现分散状. 由于Al、Ti和Nb元素被认为是化学风化过程中的稳定元素(MacLean和Hoy, 1991; Fralick和Kronberg, 1997), 因此选择 TiO_2/Nb 和 $\text{Nb}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 进行散点图的绘制. 结果显示(图8), 除了位于有机质层的5个样点以外, 其余样点均分布在线性拟合直线上. 这表明若尔盖盆地内湖泊沉积物的物源区母岩并未发生成分的改变, 不会是造成ZB13-C1岩芯中Rb/Sr比值和CIA变化的主要原因.

湖泊沉积物的运移过程也会对其化学组成产生影响, 主要体现为水动力或风动力的分选过程对沉积物粒度变化的影响. 例如, 有学者认为湖泊沉积物中Ti/K

比值的减小和Fe/Ti比值的增大反映了因物质输送能量降低导致的沉积物粒径的减小(Marshall等, 2011). 另外Peloponnese半岛东北部Stymphalia湖的湖泊沉积物中Ti/Al、Rb/Al和Zr/Al比值的同步变化被认为指示了河流输入的碎屑矿物/黏土矿物的多寡(Heymann等, 2013). 实际上, 唯有惰性/非移动性元素(如Ti、Zr和Al)会对物质运移过程中的动力条件变化十分敏感(其往往不受化学风化作用和氧化还原条件变化的影响); 而易被淋滤的可溶性元素(如Ca、Na、K和Sr)则通常被视为指示化学风化强度变化的有效指标, Rb/Sr比值和CIA的化学风化指示意义就是基于这样的译解原理(Dasch, 1969; Nesbitt和Young, 1982). 另外, ZB13-C1钻

图8 ZB13-C1钻孔Nb/Al₂O₃与TiO₂/Nb比值散点图

孔的沉积速率在整个沉积序列上表现稳定(任维鹤, 2020), 这也表明若尔盖湖泊沉积过程中没有发生过碎屑物质大量输入的事件, 从而影响Rb/Sr比值和CIA的变化。

为了进一步明确陆源碎屑物质输入对Rb/Sr比值和CIA的化学风化指示意义的影响, 本研究以ZB13-C1钻孔岩芯样品的平均粒度数据(任维鹤, 2020)来指示沉积物运移动力(主要指水动力)(Francke等, 2013; Dietze等, 2014), 以主成分分析中的PC1来指示湖泊沉积物中陆源物质相对自生物质的变化, 在此基础上对岩芯扫描Rb/Sr、CIA、沉积物平均粒径、PC1和碳酸盐含量(任维鹤, 2020)进行对比分析。对比结果表明(图9), 在沉积单元I和II中, 沉积物平均粒径并无明显变化(有机质层和碳酸盐层位的粒度变化除外), 说明此阶段内沉积物的运移动力变化不大, 陆源碎屑物质输入在较长的时间范围内保持稳定, 不会是导致湖泊沉积物中元素组成发生变化的主要因素。进一步对比发现, 沉积单元I和II中Rb/Sr比值和CIA的低值几乎全部对应着碳酸盐物质占比增加的层位。若尔盖盆地已有研究(RH钻孔; 距本研究ZB13-C1钻孔以西16km)表明, 若尔盖古湖沉积物中的碳酸盐物质多由自生碳酸盐矿物组成(王云飞等, 1995; Chen F H等, 1999)。而前文的相关分析已经表明, 本研究中湖泊沉积物中岩芯扫描Rb/Sr比值的变化主要取决于Sr元素的活动性(图3b)。通常情况下, 当湖泊流域内的化学风化作用增强时, 物源区母岩物质中的Sr元素会因遭受淋滤而从

矿物中释放出来, 随后绝大部分以Sr²⁺的形式随地表径流进入湖泊, 在湖水中的Sr²⁺会优先形成自生碳酸盐(通过化学沉淀), 亦或吸附于有机质上而被保存在湖泊沉积物中(Chang等, 2013), 由此造成湖泊沉积物中Sr元素的富集和湖泊水体自生碳酸盐物质的形成。相反地, 在碳酸盐物质占比极低的、几乎全部由陆源碎屑物质组成的沉积段内, Rb/Sr比值和CIA多为高值, 代表着Sr、K、Na和Ca元素淋滤作用的减弱。由此可见, 在主要由细粒黏土物质组成的沉积单元I和II中, 岩芯扫描Rb/Sr和CIA能够可靠地反映化学风化强度的变化。

在沉积单元III的沉积初始时期, 沉积物的平均粒径突然增大(图9), 对应着岩性由黏土向粉砂的转变, 可能反映了降雨的突然增加增强了水动力, 导致更多粗粒物质被带入湖泊。同时降雨的增加有助于化学风化作用的进行, 此时Rb/Sr与CIA均表现为低值, 但相较于碳酸盐含量显著增加且Rb/Sr和CIA明显减小的28~25m的沉积段, 沉积单元III初始时期的化学风化强度相对弱于此单元的末期。由此可以认为, 沉积单元III内的岩芯扫描Rb/Sr和CIA仍然能够有效反映化学风化的变化情况。

沉积单元IV以含量高达45%的细砂和强烈波动的沉积物平均粒径为主要特征(图9)。陆源碎屑物质的占比在此沉积单元内明显居高, 而自生碳酸盐物质的相对含量明显减少, 可能反映了Sr元素淋滤作用的减弱以及湖泊流域内化学风化速率的减慢。然而Rb/Sr比值在此沉积单元内却以低值为主, 与化学风化的指示意义不符。Wang等(1995)曾利用若尔盖古湖的沉积学证据判断黄河约在38~35ka BP时溯源侵蚀若尔盖古湖, 此后沉积物多以粗粒的河流相沉积为主。由此推断沉积单元IV中河流相沉积替代了原本稳定的湖相沉积, 这种沉积环境的改变使得沉积单元IV内的岩芯扫描Rb/Sr和CIA不能可靠地指示化学风化强度的变化。

5.3 XRF岩芯扫描Rb/Sr与其他古气候指标的对比

为了验证岩芯扫描Rb/Sr作为化学风化和亚洲夏季季风强度指标的可靠性, 将岩芯扫描Rb/Sr和CIA与ZB13-C1钻孔的其他古气候指标进行对比分析(图10), 结果显示Rb/Sr和CIA的低值对应于TOC含量、C/N比值、乔木花粉含量(arboreal pollen, AP)和碳酸盐含量的高值(任维鹤, 2020)。

图9 ZB13-C1钻孔CIA、岩芯扫描Rb/Sr、PC1、碳酸盐含量和沉积物平均粒径间的对比

CIA和扫描Rb/Sr数据线上叠加的黑色水平虚线表示其各自的平均值62.69和0.38。叠加于平均粒径数据线上的粉色水平实线表示4个沉积单元内沉积物平均粒径的平均值。平均粒径数据中绘制为蓝色虚线的部分表示有机质层和碳酸盐层内的平均粒径测试值

湖泊沉积物中有机质的C/N比值被广泛地用来示踪有机质的来源(Xu等, 2017; 蓝江湖等, 2019)。已有研究发现, 水生植物的降解产物中含有较多的蛋白质, 陆生高等植物的有机质中富含纤维束而蛋白质含量较少, 因此通常认为水生植物的C/N比值一般小于7, 而陆生高等植物的C/N比值一般大于20(Aitkenhead和McDowell, 2000; Vane等, 2013a, 2013b; Khan等, 2015)。当C/N比值介于7~20时, 往往反映了湖泊自生浮游/沉水植物与陆生高等植物的混合来源(Meyers, 1994)。湖泊沉积物中的TOC含量是有机质丰度的基本参数, 通

常被用来反映湖泊的生产力水平(Wu等, 2006; Liu等, 2018)。若尔盖盆地ZB13-C1钻孔中, TOC含量的高值(>20%)与C/N比值的高值(>7)同步出现(图10), 意味着若尔盖古湖中陆源有机物质输入量的增加, 可间接指示降雨量和地表径流的增强。

如图10所示, AP含量的高值对应Rb/Sr和CIA的低值。若尔盖盆地沉积物中AP的含量被认为与夏季温度有关(Shen等, 2006), AP含量的增加代表了湖泊流域内水热条件良好时森林的扩张。同时若尔盖湖泊沉积物中碳酸盐含量的高值被认为反映了当时较高的湖平面

(Zhao等, 2020). 由此可见, 在若尔盖盆地水热配置良好的气候时期(在古气候指标中表现为TOC含量、C/N比值、AP含量和碳酸盐含量的同时升高), 有助于化学风化作用的快速进行, 表现为此时期岩芯扫描Rb/Sr和CIA的低值.

若尔盖盆地位于青藏高原的季风主导区(图1), 响应亚洲季风系统变化敏感(叶笃正和高由禧, 1979; Ding, 1992). 同时, 若尔盖盆地也是世界上高海拔泥炭沼泽分布最广的地区, 印度夏季风带来的暖湿水汽是若尔盖盆地泥炭沼泽广泛发育的关键(Wang等, 2004). 已有研究表明若尔盖泥炭沉积中灰分含量可以指示冬季风强弱的变化, 灰度值、泥炭腐殖化度以及木里苔草纤维素 $\delta^{13}\text{C}$ 值可以指示夏季风强弱的变化(周卫建等, 2001; Hong等, 2003; 于学峰等, 2006). 这些指标数值大小的变化与季风的两个基本要素温度和降水密切相关, 由此可被用作季风强度的指标. 同样地, 温度和降水也是影响化学风化强度的两个关键因素(张虎才, 1997). 在夏季风增强的时期, 碳酸盐矿物、斜长石矿物、铁镁质矿物和硫化物矿物的化学风化过程加剧, 矿物的分解使得不稳定氧化物和溶解态离子(如 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Na^{+} 和 K^{+} 等)得以大量释放, 随后进入湖泊中造成湖泊沉积物中Rb/Sr比值和CIA指数的减小(An等, 2011). 结合若尔盖盆地ZB13-C1钻孔中岩芯扫描Rb/Sr和CIA与其他古气候替代指标TOC、C/N、AP和碳酸盐的同步变化来看, XRF岩芯扫描Rb/Sr可被间接地视为亚洲夏季风强度变化的替代指标.

5.4 粒度对XRF岩芯扫描Rb/Sr的影响

沉积物的粒度变化常被看作是影响化学风化指标指示意义的重要因素(Xiong等, 2010). 为了探明ZB13-C1钻孔沉积物粒度变化对元素化学风化指标的影响, 我们对CIA指数、传统XRF测试所得 Al_2O_3 、 K_2O 、 Na_2O 、 CaO 、Rb/Sr、Rb和Sr、岩芯扫描Rb/Sr、Rb和Sr以及粒度数据(任维鹤, 2020)进行了相关性分析. 由于有机质和碳酸盐层位的沉积物中极高的平均粒径(图9)并非反映硅酸盐物质的粒度变化, 因此在进行相关性分析前, 我们对这些层位中的粒度数据及相应的元素地球化学数据进行了剔除. 同时由于ZB13-C1钻孔25m以上主要由粗粒物质组成, 而25m以下以细粒粉砂和黏土为主(图9), 因此将ZB13-C1钻孔的沉积序列分为104~25和25~0.3m两段分别开展相关性分析.

相关性分析结果显示(图11), 在104~25m沉积段, CIA和传统XRF测试Rb/Sr均与平均粒径存在较高的相关性, Pearson相关系数分别为-0.64和-0.42; 相比之下岩芯扫描Rb/Sr与平均粒径之间的相关性则较弱, 相关系数为-0.33. 此沉积段传统XRF测试Rb/Sr、岩芯扫描Rb/Sr与平均粒径间的相关性主要源于Rb元素与黏土组分含量间的相关性(相关系数 $r=0.27$ 和 0.33 ; 图11), 这是因为在表生地球化学环境中, Rb元素极易被黏土矿物所吸附. 同时传统XRF测试所得Sr也呈现出与黏土组分间相关系数为-0.23的微弱负相关, 而岩芯扫描Sr元素与各粒级组分含量间则不相关. 对于湖泊沉积物来说, Sr元素优先富存于碳酸盐矿物中, 如方解石和文石(Croudace和Rothwell, 2015), 这使得Sr元素对主要由硅酸盐矿物组成的沉积物的粒度变化并不敏感. 考虑到岩芯扫描Rb/Sr的变化特征主要取决于化学风化过程中Sr元素的活性, 因此尽管岩芯扫描Rb/Sr与沉积物平均粒径间存在微弱的负相关, 仍然可以认为在指示化学风化强度变化时, 岩芯扫描Rb/Sr不会受到沉积物粒度变化的干扰.

在25~0.3m沉积段, CIA与平均粒径之间的相关系数为-0.23; 传统XRF测试Rb/Sr与平均粒径间的相关系数为0.38; 岩芯扫描Rb/Sr与平均粒径间则并无明显的相关性. CIA与平均粒径间的弱相关可能源于其中的化学组分与粒度间的相关性. 如图11所示, Al_2O_3 和 K_2O 分别与黏土组分(粒径 $<4\mu\text{m}$)含量间呈现较高的正相关性($r=0.7$ 和 0.62). 沉积物粒度与其化学组分间的相关性取决于某些矿物与特定元素之间的紧密联系(Volborth, 1969). 湖泊沉积物黏土组分内的主要组成矿物为伊利石、高岭石和绿泥石, 这些矿物能够吸附诸如Cs、K和Rb等相对来说离子半径较大的元素(Cohen, 2003; Croudace和Rothwell, 2015). 在表生风化作用的过程中, 黏土矿物通过铝硅酸盐与孔隙水间的化学反应形成(Chamley, 1989), Al_2O_3 和 K_2O 则分别是高岭石和伊利石的主要化学组分, 因此黏土物质中通常富含Al和K元素(Wehausen和Brumsack, 2000; Hebbeln等, 2006). 由于CIA指数由化合物 Al_2O_3 、 K_2O 、 Na_2O 和 CaO 计算而得, 因此CIA与黏土组分含量间表现出较高的相关性($r=0.68$; 图11). 类似地, 传统XRF测试Rb/Sr和沉积物平均粒径间的相关性源于Sr元素与粉砂组分间的联系($r=0.51$). 值得注意的是, 本研究中传统XRF测试所得的元素Sr的含量指的是去除了碳酸盐的

图 10 ZB13-C1 钻孔 TOC、C/N、AP、CIA、扫描 Rb/Sr 和碳酸盐含量间的对比

扫描 Rb/Sr 数据中的紫色实线为 20 点滑动平均值。CIA 和扫描 Rb/Sr 数据线上叠加的黑色水平虚线代表二者的平均值 62.69 和 0.38。图中竖直浅灰色条带表示 ZB13-C1 钻孔中多古气候指标共同指示的气候温暖湿润时期

样品中 Sr 元素的测试结果。

沉积物粒度变化对 XRF 岩芯扫描过程的影响也会进一步影响岩芯扫描 Rb/Sr 数据。虽然 XRF 岩芯扫描能够实现样品的无损、原位和高分辨率的测试，但其在有效地加快数据获取速度的同时也带来一个难以解决的问题，即沉积物粒度变化导致的岩芯表面粗糙度的

增加和物质均一性的降低均会对元素的扫描结果产生影响 (Croudace 等, 2006)。不平整的岩芯表面会造成样品对入射 X 射线的非均匀性吸收，从而使得扫描结果中产生较大的误差 (罗立强等, 2008)。为了探讨 ZB13-C1 钻孔沉积物粒度变化对岩芯扫描 Rb/Sr 存在的潜在影响，本研究利用滑动相关分析 (滑动窗大小为 10 m) 对

图 11 ZB13-C1 钻孔 104~25m 和 25~0.3m 沉积段内 XRF 岩芯扫描数据、传统 XRF 测试数据和粒度数据之间的 Pearson 相关系数。粒度数据包括沉积物的平均粒径(μm)和各粒级组分的百分含量: 黏土组分(粒度 $<4\mu\text{m}$)、粉砂组分(粒度介于 $4\sim63\mu\text{m}$)和砂粒组分(粒度 $>63\mu\text{m}$)

传统 XRF 测试所得 Rb/Sr 和 Rb、岩芯扫描 Rb/Sr 和 Rb 以及 CIA 指数之间的相关性在整个沉积序列上的变化情况展开进一步的分析。结果显示(图 12), 传统 XRF 测试 Rb/Sr 和岩芯扫描 Rb/Sr 之间的相关性在 86.95~83.95m、56~50.03m 和 25~0.3m 沉积段较低且出现相关系数为负的情况, 表明岩芯扫描 Rb/Sr 在这些沉积段的数据精度较低。由于传统 XRF 测试是针对去除了碳酸盐的样品进行的, 导致传统 XRF 测试所得的 Sr 元素与岩芯扫描所得的 Sr 元素之间没有直接的对比性。而 Rb 元素则几乎不受沉积物中碳酸盐变化的影响, 因此进一步对两种方法测试所得的 Rb 元素开展滑动相关分析。结果显示二者之间的相关系数同样在这 3 个沉积段内表现为负值(图 12), 与通过两种 XRF 测试方法所得的 Rb/Sr 数据滑动相关分析的结果相一致, 因此初步判断元素的 XRF 岩芯扫描结果在上述 3 个沉积段内可能存在数据精度较低的情况。CIA 与岩芯扫描 Rb/Sr 间的滑动相关分析显示(图 12), 二者之间的相关系数在 56~47m 和 25~0.3m 两个沉积段内出现负值, 而在 86.95~83.95m 的沉积段内却并未出现负相关关系。这可能是由于此沉积段内包含厚约 2m 的有机质层和 0.8m 的岩芯缺失, 意味着此沉积段内将近半数的粒度和元素数据并未参与滑动相关分析, 因此认为 86.95~83.95m 沉积段内 XRF 岩芯扫描数据的精度并未因沉积物粒度的不均一而降

低, 此沉积段内存在的有机质层和岩芯缺失可能是影响数据之间相关性的主要因素。

综上所述, 25~0.3m 的沉积段对应于沉积单元 IV, 此段主要由粗粒细砂组成且沉积物粒度变化剧烈(图 12), 由此而产生的粒度效应会显著影响 XRF 岩芯扫描的测试结果。因此, 25~0.3m 沉积段内的岩芯扫描 Rb/Sr 在指示化学风化和亚洲夏季风强度的变化时存在着一定的不确定性。而对于 25m 以下且除 56~47m (CIA、扫描 Rb/Sr 和传统 XRF 测试 Rb/Sr 在此阶段内存在异常的负相关情况, 不能用来指示湖泊流域内化学风化和亚洲夏季风强度的变化情况)以外的沉积段来说, 其主要由细粒沉积物组成并且沉积物粒度变化不大, 岩芯扫描 Rb/Sr 的数据精确度相对较高。

实际上 XRF 岩芯扫描测试所得的元素数据首先反映的是沉积岩芯的化学组成变化, 而非粒度的变化或沉积过程的变化等干扰信息(Hunt 等, 2015); 除非是某些特定的响应沉积物粒度变化敏感的元素(如 Zr、Ti、Fe 和 K 元素等), 其标准化后的元素扫描结果可被直接用作沉积物粒度变化的指标(Dypvik 和 Harris, 2001; Wennrich 等, 2014; Liu 等, 2019)。值得注意的是, 在对特定研究区进行古气候分析之前, 通过多指标间的相互验证来确定不同元素指标的古气候指示意义仍是十分必要的。

图 12 岩芯扫描和传统XRF测试Rb/Sr、Rb以及CIA之间的滑动相关分析

绘制于相关系数数据线上的矩形框标注了相关系数出现负值的沉积段。叠加于平均粒径数据线上的粉色水平实线表示4个沉积单元内沉积物平均粒径的平均值。岩芯有机质层和碳酸盐层中的平均粒径数据已剔除

6 结论

本文通过多指标间的对比研究明确了青藏高原东部若尔盖盆地ZB13-C1钻孔中XRF岩芯扫描Rb/Sr比值的古气候指示意义, 取得了以下认识。

(1) 岩芯扫描Rb/Sr、CIA指数和其他古气候指标(包括TOC、C/N比值、AP和碳酸盐含量)的对比验证表明, 岩芯扫描Rb/Sr可被用来可靠指示若尔盖古湖流域内的化学风化强度, 并且可以被进一步用作亚洲夏季季风指标。

(2) 沉积物粒度数据与元素数据间的相关性分析表明在56~47和25~0.3m的沉积段内, 沉积物的粒度变化对岩芯扫描Rb/Sr的指示意义产生影响, 而在除此之外的沉积段内岩芯扫描Rb/Sr的数据精度较高, 古气候指示意义可靠。因此沉积段56~47和25~0.3m内的岩芯扫描Rb/Sr不能被视为可靠的化学风化和亚洲夏季风指标, 在今后若尔盖盆地古气候演化历史的重建工作中应加以注意。

本研究指出, 当涉及XRF岩芯扫描Rb/Sr在其他研究区古气候分析中的应用时, 有必要通过多指标间的相互验证来明确其特有的古气候指示意义。

致谢 感谢两位匿名审稿专家对文章提出的宝贵意见。感谢中国科学院地质与地球物理研究所胡彬以及中国科学院地理科学与资源研究所孙丹丹在实验过程中给予的指导, 同时感谢王新航、周辉阳、胡晨辉、彭莉雯和祖为灵在测试工作中的协助。

参考文献

陈骏, 安芷生, 汪永进, 季峻峰, 陈旸, 鹿化煜. 1998. 最近800ka洛川黄土剖面中Rb/Sr分布和古季风变迁. 中国科学D辑: 地球科学, 28: 498-504

陈暘, 陈骏, 刘连文, 季峻峰, 张建新. 2003. 最近13万年来黄土高原Rb/Sr记录与夏季风时空变迁. 中国科学D辑: 地球科学, 33: 513-519

金章东, 张恩楼. 2002. 湖泊沉积物Rb/Sr比值的古气候含义. 科学技术与工程, 2: 20-22

蓝江湖, 徐海, 郁科科, 盛恩国, 周慷恩, 王甜莉, 叶远达, 严东娜, 吴慧贤, 程鹏, 外力·阿布列孜, 谭亮成. 2019. 中亚东部晚全新世水文气候变化及可能成因. 中国科学: 地球科学, 49: 1278-1292

李泉, 赵艳. 2019. 青藏高原东部若尔盖盆地泥炭发育记录的全新世气候突变. 第四纪研究, 2019, 39: 1323-1332

罗立强, 詹秀春, 李国会. 2008. X射线荧光光谱仪. 北京: 化学工业出版社. 188

庞奖励, 黄春长, 张占平. 2001. 陕西岐山黄土剖面Rb、Sr组成与高分辨率气候变化. 沉积学报, 19: 637-641

任维鹤. 2020. 青藏高原东部末次间冰期以来植被与气候变化. 博士学位论文. 北京: 中国科学院大学. 1-186

申洪源, 贾玉连, 李徐生, 吴敬禄, 魏灵, 王朋岭. 2006. 内蒙古黄旗海不同粒级湖泊沉积物Rb、Sr组成与环境变化. 地理学报, 61: 1208-1217

盛海洋. 2007. 青藏高原东北缘若尔盖盆地晚新近纪地质及其环境演化. 博士学位论文. 成都: 成都理工大学. 1-166

四川省地质矿产局. 1991. 四川省区域地质志. 北京: 地质出版社. 293-308

孙广友, 罗新正, Turner R E. 2001. 青藏东北部若尔盖高原全新世泥炭沉积年代学研究. 沉积学报, 19: 177-206

王富葆, 韩辉友, 阎革, 曹琼英, 周卫健, 李升峰, Donahue D J. 1996. 青藏高原东北部30ka以来的古植被与古气候演变序列. 中国科学D辑: 地球科学, 26: 111-117

王富葆, 阎革, 林本海. 1993. 若尔盖高原泥炭 $\delta^{13}\text{C}$ 的初步研究. 科学通报, 38: 65-67

王苏民, 薛滨. 1996. 中更新世以来若尔盖盆地环境演化与黄土高原比较研究. 中国科学D辑: 地球科学, 26: 323-328

王燕, 赵志中, 乔彦松, 王书兵, 李朝柱, 宋利峰. 2006. 川北若尔盖高原红原泥炭剖面孢粉记录的晚冰期以来古气候古环境的演变. 地质通报, 25: 827-832

王云飞, 王苏民, 夏威夷. 1995. 若尔盖盆地RH孔沉积矿物学及环境解释. 见: 青藏项目专家委员会, 编. 青藏高原形成演化、环境变迁与生态系统研究学术论文年刊. 北京: 科学出版社. 189-198

吴敬禄, 王苏民, 施雅风, 吉磊. 2000. 若尔盖盆地200ka以来氧同位素记录的古温度定量研究. 中国科学D辑: 地球科学, 30: 73-80

徐茂其. 1988. 川西北若尔盖高原第四纪环境演变概要. 西南师范大学学报, 4: 94-100

薛滨, 王苏民, 夏威夷, 吴敬禄, 王云飞, 钱君龙, 胡守云, 吴艳宏, 张平中. 1997. 若尔盖RM孔揭示的青藏高原900kaBP以来的隆升与环境变化. 中国科学D辑: 地球科学, 27: 543-547

叶笃正, 高由禧. 1979. 青藏高原气象学. 北京: 科学出版社. 62-73

于学峰, 周卫健, Franzen L G, 鲜锋, 程鹏, Jull A J T. 2006. 青藏高原东部全新世夏季风变化的高分辨率泥炭记录. 中国科学D辑: 地球科学, 36: 182-187

曾艳, 陈敬安, 朱正杰, 李键. 2011. 湖泊沉积物Rb/Sr比值在古气候/古环境研究中的应用与展望. 地球科学进展, 26: 805-810

张虎才. 1997. 元素表生地球化学特征及理论基础. 兰州: 兰州大学出版社. 258-262

周卫健, 卢雪峰, 武振冲, 邓林, Jull A J T, Donahue D, Beck W. 2001. 若尔盖高原全新世气候变化的泥炭记录与加速器放射性碳测年. 科学通报, 46: 1040-1044

Aitchison J. 1982. The statistical analysis of compositional data. J Roy Stat Soc B, 44: 139-177

Aitkenhead J A, McDowell W H. 2000. Soil C:N ratio as a predictor of annual riverine DOC flux at local and global scales. Glob Biogeochem Cycle, 14: 127-138

An Z S, Steven C C, Shen J, Qiang X K, Jin Z D, Sun Y B, Warren L P, Luo J J, Wang S M, Xu H, Cai Y J, Zhou W J, Liu X D, Liu W G, Shi Z G, Yan L B, Xiao X Y, Chang H, Wu F, Ai L, Lu F Y. 2011. Glacial-interglacial Indian summer monsoon dynamics. Science, 333: 719-723

Bao J, Song C C, Yang Y B, Fang X M, Meng Q Q, Ying F, He P J.

2019. Reduced chemical weathering intensity in the Qaidam Basin (NE Tibetan Plateau) during the Late Cenozoic. *J Asian Earth Sci*, 170: 155–165
- Bjørlykke K. 2010. Sedimentary geochemistry: How sediments are produced. In: Bjørlykke K, ed. *Petroleum Geoscience: From Sedimentary Environments to Rock Physics*. 2nd ed. Berlin: Springer-Verlag. 91–117
- Bottino M L, Fullagar P D. 1968. The effects of weathering on whole-rock Rb-Sr ages of granitic rocks. *Am J Sci*, 266: 661–670
- Buggle B, Glaser B, Hambach U, Gerasimenko N, Marković S. 2011. An evaluation of geochemical weathering indices in loess-paleosol studies. *Quat Int*, 240: 12–21
- Chamley H. 1989. *Clay Sedimentology*. Berlin: Springer-Verlag. 623
- Chang H, An Z S, Wu F, Jin Z D, Liu W G, Song Y G. 2013. A Rb/Sr record of the weathering response to environmental changes in westerly winds across the Tarim Basin in the late Miocene to the early Pleistocene. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 386: 364–373
- Chen F H, Bloemendal J, Zhang P Z, Liu G X. 1999. An 800 ky proxy record of climate from lake sediments of the Zoige Basin, eastern Tibetan Plateau. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 151: 307–320
- Chen J, An Z S, Head J. 1999. Variation of Rb/Sr ratios in the loess-paleosol sequences of central China during the last 130000 years and their implications for monsoon paleoclimatology. *Quat Res*, 51: 215–219
- Cohen A S. 2003. *Paleolimnology: The History and Evolution of Lake Systems*. Oxford: Oxford University Press. 162–207
- Croudace I W, Rindby A, Rothwell R G. 2006. ITRAX: Description and evaluation of a new multi-function X-ray core scanner. In: Rothwell R G, ed. *New Techniques in Sediment Core Analysis*. London: Geological Society. 51–63
- Croudace I W, Rothwell R G. 2015. *Micro-XRF Studies of Sediment Cores. Developments in Paleoenvironmental Research*. Berlin: Springer-Verlag. 189–226
- Dasch E J. 1969. Strontium isotopes in weathering profiles, deep-sea sediments, and sedimentary rocks. *Geochim Cosmochim Acta*, 33: 1521–1552
- Dietze E, Maussion F, Ahlborn M, Diekmann B, Hartmann K, Henkel K, Kasper T, Lockot G, Opitz S, Haberzettl T. 2014. Sediment transport processes across the Tibetan Plateau inferred from robust grain-size end members in lake sediments. *Clim Past*, 10: 91–106
- Ding Y H. 1992. Effects of the Qinghai-Xizang (Tibetan) Plateau on the circulation features over the plateau and its surrounding areas. *Adv Atmos Sci*, 9: 112–130
- Dypvik H, Harris N B. 2001. Geochemical facies analysis of fine-grained siliciclastics using Th/U, Zr/Rb and (Zr+Rb)/Sr ratios. *Chem Geol*, 181: 131–146
- Fralick P W, Kronberg B I. 1997. Geochemical discrimination of clastic sedimentary rock sources. *Sediment Geol*, 113: 111–124
- Francke A, Wennrich V, Sauerbrey M, Juschus O, Melles M, Brigham-Grette J. 2013. Multivariate statistic and time series analyses of grain-size data in Quaternary sediments of Lake El'gygytyn, NE Russia. *Clim Past*, 9: 2459–2470
- Fritz M, Unkel I, Lenz J, Gajewski K, Frenzel P, Paquette N, Lantuit H, Körte L, Wetterich S. 2018. Regional environmental change versus local signal preservation in Holocene thermokarst lake sediments: A case study from Herschel Island, Yukon (Canada). *J Paleolimnol*, 60: 77–96
- Gallet S, Jahn B, Torii M. 1996. Geochemical characterization of the Luochuan loess-paleosol sequence, China, and paleoclimatic implications. *Chem Geol*, 133: 67–88
- Hakanson L, Jansson M. 1983. *Principles of Lake Sedimentology*. Berlin: Springer-Verlag. 148–176
- Hebbeln D, Knudsen K L, Gyllencreutz R, Kristensen P, Klitgaard-Kristensen D, Backman J, Scheurle C, Jiang H, Gil I, Smelror M, Jones P D, Sejrup H P. 2006. Late Holocene coastal hydrographic and climate changes in the eastern North Sea. *Holocene*, 16: 987–1001
- Heymann C, Nelle O, Dörfler W, Zagana H, Nowaczyk N, Xue J, Unkel I. 2013. Late Glacial to mid-Holocene palaeoclimate development of Southern Greece inferred from the sediment sequence of Lake Stympalia (NE-Peloponnese). *Quat Int*, 302: 42–60
- Hong Y T, Hong B, Lin Q H, Zhu Y X, Shibata Y, Hirota M, Uchida M, Leng X T, Jiang H B, Xu H, Wang H, Yi L. 2003. Correlation between Indian Ocean summer monsoon and North Atlantic climate during the Holocene. *Earth Planet Sci Lett*, 211: 371–380
- Hu S Y, Appel E, Wang S M, Wu J L, Xue B, Wang Y X, Qian J L, Xiang L. 1999. A preliminary magnetic study on lacustrine sediments from Zoigê Basin, eastern Tibetan Plateau, China: Magnetostratigraphy and environmental implications. *Phys Chem Earth*, 24: 811–816
- Hunt J E, Croudace I W, MacLachlan S E. 2015. Use of calibrated ITRAX XRF data in determining geochemistry and provenance in Agadir Basin, Northwest African Passive Margin. In: Croudace I W, Rothwell R G, eds. *Micro-XRF Studies of Sediment Cores. Developments in Paleoenvironmental Research*. Berlin: Springer-Verlag. 127–146
- Jackson M L. 1956. *Soil Chemical Analysis-Advanced Course*. Madison: University of Wisconsin. 991
- Jansen J H F, Van der Gaast S J, Koster B, Vaars A J. 1998. CORTEX, a shipboard XRF-scanner for element analyses in split sediment cores.

- Mar Geol*, 151: 143–153
- Jian X, Guan P, Zhang W, Feng F. 2013. Geochemistry of Mesozoic and Cenozoic sediments in the northern Qaidam basin, northeastern Tibetan Plateau: Implications for provenance and weathering. *Chem Geol*, 360–361: 74–88
- Jin Z D, Cao J J, Wu J L, Wang S M. 2006. A Rb/Sr record of catchment weathering response to Holocene climate change in Inner Mongolia. *Earth Surf Process Landf*, 31: 285–291
- Jin Z D, Wang S M, Shen J, Zhang E L, Li F C, Ji J F, Lu X W. 2001. Chemical weathering since the Little Ice Age recorded in lake sediments: A high-resolution proxy of past climate. *Earth Surf Process Landf*, 26: 775–782
- Kalugin I, Daryin A, Smolyaninova L, Andreev A, Diekmann B, Khlystov O. 2007. 800-yr-long records of annual air temperature and precipitation over southern Siberia inferred from Teletskoye Lake sediments. *Quat Res*, 67: 400–410
- Kalugin I, Selegei V, Goldberg E, Seret G. 2005. Rhythmic fine-grained sediment deposition in Lake Teletskoye, Altai, Siberia, in relation to regional climate change. *Quat Int*, 136: 5–13
- Khan N S, Vane C H, Horton B P, Hillier C, Riding J B, Kendrick C P. 2015. The application of $\delta^{13}\text{C}$, TOC and C/N geochemistry to reconstruct Holocene relative sea levels and paleoenvironments in the Thames Estuary, UK. *J Quat Sci*, 30: 417–433
- Liu D W, Bertrand S, Weltje G J. 2019. An empirical method to predict sediment grain size from inorganic geochemical measurements. *Geochem Geophys Geosyst*, 20: 3690–3704
- Liu G X, Shen Y P, Zhang P Z, Wang S M. 1994. Pollen record and its palaeoclimatic significance between 800–150 ka. B.P. from RH-core in Zoige Basin in Qinghai-Xizang (Tibet) Plateau. *Acta Sedimentol Sinica*, 12: 101–109
- Liu J, Wang Y, Wang Y, Guan Y, Dong J, Li T. 2018. A multi-proxy record of environmental changes during the Holocene from the Haolaihure Paleolake sediments, Inner Mongolia. *Quat Int*, 479: 148–159
- MacLean W H, Hoy L D. 1991. Geochemistry of hydrothermally altered rocks at the Horne Mine, Noranda, Quebec. *Econ Geol*, 86: 506–528
- Marshall M H, Lamb H F, Huws D, Davies S J, Bates R, Bloemendal J, Boyle J, Leng M J, Umer M, Bryant C. 2011. Late Pleistocene and Holocene drought events at Lake Tana, the source of the Blue Nile. *Glob Planet Change*, 78: 147–161
- Meyers P A. 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chem Geol*, 114: 289–302
- Nesbitt H W, Young G M. 1982. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, 299: 715–717
- Ren X P, Nie J S, Saylor J E, Li H, Bush M A, Horton B K. 2019. Provenance control on chemical weathering index of fluvio-lacustrine sediments: Evidence from the Qaidam Basin, NE Tibetan Plateau. *Geochem Geophys Geosyst*, 20: 3216–3224
- Richter T O, Van der Gaast S, Koster B, Vaars A, Gieles R, De Stigter H, De Haas H, vanWeering T C E. 2006. The Avaatech XRF core scanner: Technical description and applications to NE Atlantic sediments. In: Rothwell R G, ed. *New Techniques in Sediment Core Analysis*. London: Geological Society. 39–50
- Rollinson H R. 1993. *Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation*. New Jersey: Pearson Education. 37–41
- Shen C M, Liu K B, Tang L Y, Overpeck J T. 2006. Quantitative relationships between modern pollen rain and climate in the Tibetan Plateau. *Rev Palaeobot Palynol*, 140: 61–77
- Shen C M, Tang L Y, Wang S M, Li C H, Liu K. 2005. Pollen records and time scale for the RM core of the Zoige Basin, northeastern Qinghai-Tibetan Plateau. *Chin Sci Bull*, 50: 553–562
- Si Y J, Li B S, Zhang D D, Wen X H, Wang F N, Du S H, Niu D F, Guo Y H. 2014. Climate fluctuation on a kiloyear scale during the Late Last Glacial in Mu Us Desert, China: Evidence from Rb and Sr contents and ratios. *Environ Earth Sci*, 72: 4521–4530
- Sun J M. 2002. Provenance of loess material and formation of loess deposits on the Chinese Loess Plateau. *Earth Planet Sci Lett*, 203: 845–859
- Vane C H, Kim A W, Moss-Hayes V, Snape C E, Diaz M C, Khan N S, Engelhart S E, Horton B P. 2013a. Degradation of mangrove tissues by arboreal termites (*Nasutitermes acajutlae*) and their role in the mangrove C cycle (Puerto Rico): Chemical characterization and organic matter provenance using bulk $\delta^{13}\text{C}$, C/N, alkaline CuO oxidation-GC/MS, and solid-state. *Geochem Geophys Geosyst*, 14: 3176–3191
- Vane C H, Rawlins B G, Kim A W, Moss-Hayes V, Kendrick C P, Leng M J. 2013b. Sedimentary transport and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) from managed burning of moorland vegetation on a blanket peat, South Yorkshire, UK. *Sci Total Environ*, 449: 81–94
- Volborth A. 1969. *Elemental Analysis in Geochemistry—A Major Elements*. Amsterdam: Elsevier Publishing Company. 7
- Wang H, Hong Y T, Zhu Y X, Hong B, Lin Q H, Xu H, Leng X T, Mao X M. 2004. Paleoclimatic significance of humification degree of peat in the Tibetan Plateau. *Chin Sci Bull*, 49: 686–691
- Wang Q F, Jin H J, Huang Y D. 2018. Mid-late Holocene Asian monsoon evolution indicated by peat deposits in the source area of the Yellow River, northeastern Tibetan Plateau. *Theor Appl Climatol*, 134: 499–512

- Wang Y F, Wang S M, Xue B, Ji L, Wu J L, Xia W L, Pan H X, Zhang P Z, Chen F H. 1995. Sedimentological evidence of the piracy of fossil Zoige lake by the Yellow River. *Chin Sci Bull*, 40: 1539–1544
- Wedepohl K H. 1978. *Handbook of Geochemistry II-4*. Berlin: Springer-Verlag. 38-D-1–38-D-17
- Wehausen R, Brumsack H J. 2000. Chemical cycles in Pliocene sapropel-bearing and sapropel-barren eastern Mediterranean sediments. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 158: 325–352
- 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
- Wen X Y, Chen M L, Feng W L, Huang C M. 2017. Mid-late Holocene climatic changes recorded by loess deposits in the eastern margin of the Tibetan Plateau: Implication for human migrations. *Quat Int*, 441: 77–88
- Wennrich V, Minyuk P S, Borkhodoev V, Francke A, Ritter B, Nowaczyk N R, Sauerbrey M A, Brigham-Grette J, Melles M. 2014. Pliocene to Pleistocene climate and environmental history of Lake El'gygytgyn, Far East Russian Arctic, based on high-resolution inorganic geochemistry data. *Clim Past*, 10: 1381–1399
- Wu Y H, Lücke A, Jin Z D, Wang S M, Schleser G H, Battarbee R W, Xia W L. 2006. Holocene climate development on the central Tibetan Plateau: A sedimentary record from Cuoe Lake. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 234: 328–340
- Xiong S F, Ding Z L, Zhu Y J, Zhou R, Lu H J. 2010. A ~6 Ma chemical weathering history, the grain size dependence of chemical weathering intensity, and its implications for provenance change of the Chinese loess-red clay deposit. *Quat Sci Rev*, 29: 1911–1922
- Xu H, Zhou X Y, Lan J H, Liu B, Sheng E G, Yu K K, Cheng P, Wu F, Hong B, Yeager K M, Xu S. 2017. Late Holocene Indian summer monsoon variations recorded at Lake Erhai, Southwestern China. *Quat Res*, 83: 307–314
- Zhao Y, Tang Y, Yu Z C, Li H, Yang B, Zhao W W, Li F R, Li Q. 2014. Holocene peatland initiation, lateral expansion, and carbon dynamics in the Zoige Basin of the eastern Tibetan Plateau. *Holocene*, 24: 1137–1145
- Zhao Y, Tzedakis P C, Li Q, Qin F, Cui Q Y, Liang C, Birks H J B, Liu Y L, Zhang Z Y, Ge J Y, Zhao H, Felde V A, Deng C L, Cai M T, Li H, Ren W H, Wei H C, Yang H F, Zhang J W, Yu Z C, Guo Z T. 2020. Evolution of vegetation and climate variability on the Tibetan Plateau over the past 1.74 million years. *Sci Adv*, 6: eaay6193

(责任编委: 吴海斌)