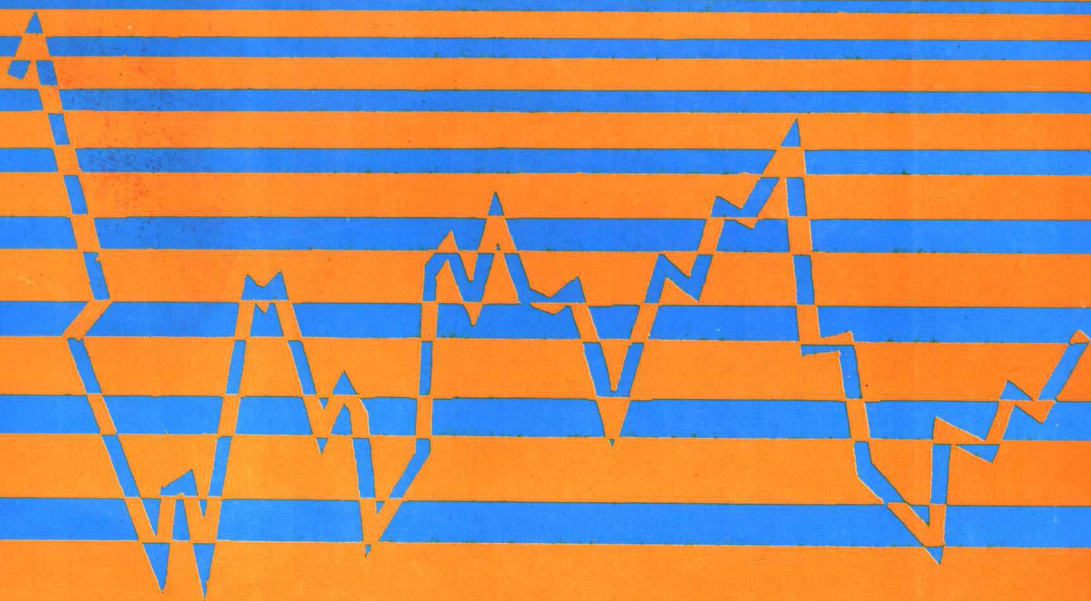


南沙群岛海区 同位素地球化学研究

ISOTOPE GEOCHEMISTRY
OF THE NANSHA ISLANDS SEA AREA

中国科学院南沙综合科学考察队

陈毓蔚 桂训唐等 编著



科学出版社

南沙群岛海区
同位素地球化学研究

ISOTOPE GEOCHEMISTRY OF THE
NANSHA ISLANDS SEA AREA

中国科学院南沙综合科学考察队

陈毓蔚 桂训唐等 编著

科学出版社

1998

内 容 简 介

本书是“八五”国家专项南沙综合考察项目中专题研究的成果性专著之一。书中较全面系统地介绍了氧、碳、锶、钕、铅多同位素体系的海洋地球化学特性及大量研究结果。重点论述该海区更新世以来古气候变化旋回以及边缘海沉积作用的特点。同时还简介了海洋沉积物定年方法的现代进展,丰富和开拓了同位素地球化学学科的应用研究领域。

本书可供地学、海洋学、同位素地球化学等领域内从事教学、科研、开发应用等工作者的参阅。

南沙群岛海区同位素地球化学研究

ISOTOPE GEOCHEMISTRY OF THE NANSHA ISLANDS SEA AREA

中国科学院南沙综合科学考察队

陈毓蔚 桂训唐等 编著

责任编辑 钟如松

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

(邮政编码 100717)

广东省出版技工学校南海市河东联营彩印厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1998年5月第1版 开本: 787×1092 1/16

1998年5月第1次印刷 印张: 12 1/8

印数: 001—500 字数: 280 000

ISBN 7-03-005871-2/P·974

定价: 25.00元

序 言

南海包括西沙群岛、南沙群岛、中沙群岛和东沙群岛的岛礁及其领海,行政上隶属于我国海南省。南海具有半封闭性边缘海的特点,由于地理位置和地质结构独特,它的形成与演化一直受到国内外地学界的广泛关注。人们试图用它作为“天然窗口”来观察南海海底的地球动力作用过程、重建板块结构模式、查清海底资源的展布及其开发应用前景等。欲要深刻认识南海的形成演化历史及相关的地质地球化学基本问题,就须开展多学科综合考察研究,获取多方面丰富资料并进行综合分析总结。本书正是应用现代同位素地球化学先进技术与方法,对南沙群岛及其邻近海区进行系统深入研究后撰写的一本重要专著。

该书作者长期从事同位素地球化学研究,造诣深厚。是我国这一领域的重要专家。近年来这批专家对南沙群岛及其邻近海域沉积物、微体古生物壳、碳酸盐岩与少量海底岩石、铁锰结核(壳)进行了多同位素(Sr, Nd, Pb, O, C)体系研究,获得了许多关于南海沉积作用特点与海洋演化史等的最新研究成果,并汇集了部分重要相关参考资料,编写成此书。该书是我国海洋地质地球化学领域第一本不可多得的、具有专业特色的成果性专著。

本书系统总结了Sr, Nd, Pb, O, C的海洋同位素地球化学特性,建立了一个反映南海25万a以来与环境演化历史的高分辨率(3 ka)、高精度氧同位素时间坐标。沉积物中Sr, Nd, Pb同位素组成变异研究,揭示了南海沉积物多源性及其物源变动的突发事件,拓展了研究古海洋环境在时间上和空间上演化的新途径,加深了海-陆、陆-海相互影响的认识,展现出西太平洋边缘海研究所具有的重要特色。

傅家谟

一九九六年元月二十九日

前 言

本书是“八五”国家专项南沙群岛及其邻近海域综合科学考察中一个子专题研究成果报告。

海洋同位素地球化学是一个非常宽的研究领域，它在海洋地质、地球化学研究中一直起着较有影响的推动作用，因为它的研究成果往往会联系到海洋地质理论和全球变化因素。

国际海洋同位素地球化学研究已列入国际海洋深海钻探规划，研究目标以世界开放大洋为主。南沙群岛海域是四面临陆的半封闭性边缘海，但也有与世界大洋海水沟通的一面。所以研究这个很有特殊性的海域，除了在政治、军事、经济上具有极重要的意义外，在学术上也是具有得天独厚的优势。

诚然，在海洋同位素地球化学学科中包括着放射性同位素和稳定同位素两类，我国在放射性同位素地球化学研究方面发展较早，在海洋化学、化学海洋学和海洋沉积学研究中已有较好基础，并有一些专著及论文发表。在生物化石的 C, O 稳定同位素地球化学研究方面，也趋向成熟阶段，与世界大洋沉积物的碳酸盐 C, O 同位素变化的标准曲线对比中获得了许多我国海域古温度、古气候变化的重要信息，我们通过对南沙群岛海域 4 个沉积柱样中有孔虫的 C, O 同位素研究，尤其对西部陆坡 NS90-103 柱样的加密取样，建立了高精度高分辨率 (3 ka) 氧同位素地层时间坐标，记录了 25 万年以来南沙群岛海域经历了 4 个暖期、3 个冷期的气候变化，即两次完整的冰期-间冰期旋回。通过对“南永 1 井”礁体灰岩 C, O, Sr, Pb 同位素研究表明，广泛分布在南海的珊瑚礁体沉积同样记录了古环境变迁， $\delta^{18}\text{O}$ 值分为 4 个段，对比古地磁资料，第Ⅱ和第Ⅲ段界年龄为 73 万年，由此标出冰期间冰期的时间序列。

近年来由于高灵敏、高精度固体质谱计的引用，高洁净实验室的建立，使得有可能对海洋沉积物以及直接对沉积物中微体生物化石壳进行 Sr, Nd, Pb 等同位素测定。由于 Sr 在海水中存留时间远大于大洋混合时间，所以海水中 Sr 同位素组成在全球范围空间内是均一的，海水经历一定时间后 Sr 同位素组成发生变化，即可用于该体系的高分辨定年，并能指示出空间上变化的地质海洋环境的变动因素。Nd, Pb 同位素在海水中存留时间远低于大洋混合时间，所以 Nd, Pb 同位素组成呈明显的区域性分布特征，完全反映其物质来源的空间变化以及陆地表层岩石的岩性和地质时代。这样，在海洋沉积物中这些同位素的综合研究可以获得沉积物在时间上和空间上演化的综合信息。我们初次在南海沉积物中作了较系统的 Pb, Sr, Nd 同位素地球化学研究 (Nd 同位素较少些)，因而在本书中占较大篇幅的进行重点论述。微体生物化石中 Sr 同位素组成分析及其古环境意义是一项较新的研究成果列入本书内。海洋沉积作用与海底岩石及铁锰结核(壳)的成因和形成过程均有紧密联系，所以本书中除了我们自己所做的数据外，还搜集了国内外学者发表的本海区的数据和资料，以便为多方综合探讨南沙群岛海域的成因与演化以及全球变

化的影响等问题提供基础资料。

通过本专题研究,可以认为沉积物中 Sr, Pb, O 同位素的空间分布特征,是反映了南海、南沙群岛海域古环境(周边地质环境,海洋动力学,海底构造,地形等)制约因素的变迁过程,并且整个南海沉积物具有的区域性沉积作用特点,因其沉积速度较快,所以沉积物中(包括珊瑚沉积)保存了第四纪以来冰期、间冰期古气候环境的变化记录。

由于时间仓促,笔者专业知识水平有限,上述问题未能作出更广泛、深入的探讨。另外,所研究的样品数量及分析项目受到经费限制,所以尚不能完整地反映出更精确的变化信息,请读者在提出宝贵意见时给予理解。

本专题执行研究计划过程中,曾获得三项国家自然科学基金课题:“南沙海域沉积物的 Sr 同位素体系和古气候环境的演变”(桂训唐,1993);“南永 1 井礁相碳酸盐 O、C 同位素及其古环境意义”(于津生,1994);“太平洋铁锰结壳成因演化的地球化学研究”(陈毓蔚,1993),取得的部分研究成果也列进本书中。对国家基金委给予的经费资助在此深表谢意。

本专题研究计划的实施完成,由南沙群岛及其邻近海区综合科学考察项目提供经费资助,在此感谢项目负责人陈清潮研究员的大力支持与指导,感谢“南沙”项目办公室陈俊德高级工程师等的支持和关怀。南海海洋研究所沉积室罗又郎、王有强两位主任及全室人员在协作过程中给予支持和专业交流、提供样品以及安排出海指导采样等;“南永 1 井”礁灰岩的样品全部由赵焕庭、朱袁智、聂宝符提供,是我们完成本专题的重要条件,特表衷心谢意。我们尤其缅怀前沉积室主任、课题负责人陈绍谋研究员,他在促进与我们的协作、提供资料和样品以及良好的学术作风和品德始终铭记在我们心中。

本书前言、第一、二、三、七、九章及英文目录由陈毓蔚执笔完成,第四章由涂霞、韦刚健、郑范、吴良基执笔完成,第五、六章由桂训唐、韦刚健执笔完成,第八章由于津生执笔完成,结束语及英文摘要由桂训唐、于津生执笔完成。出版过程中还得到薛承林、袁超、邱华宁、韦刚健帮助。

本专题完成过程中,虞福基、彭建华、张德科参加过分析测试工作,贾蓉芬、李献华曾给予指导和帮助。中国科学院地球化学研究所领导、科技处、行政办公室、图书资料复印等部门都给予许多支持与具体帮助,在此一并致深切谢意。

编著者
一九九七年十一月

目 录

序言	(I)
前言	(II)
第一章 海洋沉积物定年方法进展	(1)
第一节 ^{14}C 定年法	(2)
一、同位素分馏作用问题	(2)
二、测定的 ^{14}C 年龄与真实年龄差问题	(3)
三、 ^{14}C 定年样品的污染问题	(9)
第二节 ^{10}Be 定年法	(10)
一、 ^{10}Be 的初始值	(10)
二、 ^{10}Be 定年进展	(11)
三、 ^{10}Be 的海洋学应用	(12)
四、 ^{26}Al , ^{32}Si 等宇宙沉降核素的应用	(13)
第三节 不平衡 U 系法	(14)
一、不平衡 U 系法定年基础	(14)
二、不平衡 U 系法的两种类型	(14)
第四节 热释光定年法 (TL)	(19)
第五节 电子自旋共振法 (ESR)	(19)
第二章 南沙群岛海区沉积物沉积速率	(20)
第一节 南沙海水和沉积物中 U, Th 含量和 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 值	(21)
第二节 ^{210}Pb 法测定南海大陆架浅海沉积速率	(21)
第三节 南海北部深水沉积物的沉积速率	(23)
第四节 南沙群岛海区沉积物的沉积速率	(24)
第五节 南海沉积速率的分布特点	(25)
第六节 南海沉积作用特点	(29)
第三章 南海海底岩石的同位素地球化学特征	(30)
第一节 南海海底岩石样品的的基本资料 and 分布	(30)
第二节 南海海底岩石的同位素年龄	(32)
第三节 南海玄武岩的 Sr, Nd, Pb 同位素组成特征	(34)
第四章 南沙群岛海区沉积物的 C, O 同位素地球化学研究	(38)
第一节 样品及方法	(38)
第二节 基本原理	(39)
第三节 氧同位素记录	(41)
一、氧同位素组成	(45)
二、氧同位素气候期次划分	(45)

三、氧同位素地层划分的几个问题讨论	(48)
四、氧同位素地层与其它定年方法的结果比较	(51)
第四节 有关古海洋特征的讨论	(52)
一、表层古水温与古气候变化	(52)
二、沉积速率	(54)
三、表层古海流的变化	(55)
第五节 有孔虫碳同位素的古海洋特征讨论	(58)
一、有孔虫 $\delta^{13}\text{C}$ 变化特点	(58)
二、南沙群岛海区沉积物有孔虫 $\delta^{13}\text{C}$ 随气候变化特征	(58)
三、海水 $\delta^{13}\text{C}$ 变化的古海洋演化特征	(60)
第六节 小结	(62)
第五章 南沙群岛海区沉积物的 Sr 同位素地球化学研究	(64)
第一节 Sr 同位素地层学	(64)
一、海洋中 Sr 的地球化学特征	(64)
二、海水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的演化及其所反映的构造及环境意义	(65)
三、锶同位素地层学	(71)
第二节 南沙群岛海区表层沉积物 Sr 同位素组成特征及其古环境示踪意义	(72)
一、实验方法和测定结果	(72)
二、硅酸盐相的 Sr-O 同位素组成特征	(76)
三、与南海北部的对比	(83)
四、南沙群岛海区沉积物(碳酸盐相)的 Sr 同位素组成特征	(85)
第三节 南沙群岛海区柱样沉积物 Sr 同位素组成及其古环境、古气候意义	(86)
一、柱样地理位置对 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的制约	(86)
二、硅酸盐相沉积物 Sr 同位素组成随深度的变化规律及其古环境、古气候意义	(87)
三、90-103 柱样浮游有孔虫 Sr 同位素组成演化	(90)
第四节 小结	(93)
第六章 南沙群岛海区沉积物的 Nd 同位素地球化学研究	(94)
第一节 显生代古海洋的 Nd 同位素演化	(94)
一、太平洋-原始大洋的演化	(94)
二、太平洋 Nd 同位素的演化	(96)
三、大西洋 Nd 同位素的演化	(98)
第二节 河流中 Nd 同位素体系	(99)
一、河流中 Nd 同位素体系	(99)
二、河流中 Sr 同位素体系	(99)
三、河流悬浮物与源区岩石同位素体系的关系	(100)
第三节 南沙群岛海区 90-103 柱样硅酸盐相沉积物 Nd 同位素组成特征	(101)
一、地理位置	(101)
二、实验方法	(101)

三、Nd 同位素的演化	(101)
第四节 小结	(104)
第七章 南沙群岛海区沉积物的铅同位素地球化学研究	(105)
第一节 世界大洋沉积物 Pb 同位素组成	(106)
第二节 海水中的 Pb 含量及 Pb 同位素组成	(108)
一、大洋海水	(108)
二、南沙群岛海区海水	(109)
第三节 南沙群岛海区沉积物中 Pb 含量及其存在形式	(110)
第四节 南沙群岛海区沉积物 Pb 同位素分析方法	(111)
第五节 南沙群岛海区沉积物中碳酸盐矿物的 Pb 同位素地球化学研究	(111)
一、南沙群岛海区表层沉积物中碳酸盐矿物 Pb 同位素组成特征	(112)
二、 $(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}) \text{CO}_3^{2-} / (^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}) \text{SiO}_3^{2-}$ 比值的环境指示意义	(114)
三、碳酸盐矿物中 U、Pb 含量及 Pb 同位素组成的柱样剖面变化及其古海洋环境意义	(115)
第六节 南海沉积物中硅酸盐矿物 Pb 同位素地球化学研究	(117)
一、南海北部沉积物 Pb 同位素组成的地球化学特征	(117)
二、南沙群岛海区表层沉积物硅酸盐相 Pb 同位素地球化学研究	(122)
三、南沙群岛海区柱样沉积物中硅酸盐矿物的 Pb 同位素组成及其古环境变迁意义	(126)
四、南沙群岛海底沉积物 Pb 同位素与周边大陆的物源关系	(131)
第七节 南沙群岛海区沉积物中的锆石研究	(133)
一、锆石在显微镜下观察的描述	(133)
二、锆石的同位素年龄测定	(134)
第八节 小结	(135)
第八章 南沙群岛海区碳酸盐岩同位素地球化学研究	(136)
第一节 岩性描述	(136)
第二节 取样和同位素分析	(136)
一、取样	(136)
二、矿物鉴定	(138)
三、C、O 同位素组成分析	(138)
四、Sr 同位素组成分析	(138)
五、Pb 同位素组成分析	(138)
第三节 同位素组成特征	(138)
一、C、O 同位素	(138)
二、Sr 同位素	(139)
三、Pb 同位素	(144)
第四节 古环境意义的讨论	(145)
一、生物礁相碳酸盐 O、C 同位素组成的古环境意义	(145)
二、地层时代	(146)
三、古环境变迁	(146)

第九章 南海铁锰结核(壳)的同位素地球化学研究..... (152)

 第一节 南海铁锰结核(壳)的主要化学成分..... (152)

 第二节 南海铁锰结核(壳)的生长速率和生长开始年龄..... (155)

 第三节 铁锰结核(壳)同位素地球化学研究意义..... (162)

 一、可以获得海洋水体在时间和空间上的演化信息..... (162)

 二、可以获得小尺度(几厘米)范围内铁锰结壳生长历史的变化信息..... (162)

 三、可以获得古气候变化信息..... (163)

结束语..... (165)

参考文献..... (167)

Abstract..... (176)

Contents

Preface	(1)
Foreword	(I)
Chapter 1 The development of radiometric dating methods for marine sediments	(1)
Section 1 ^{14}C geochronology	(2)
1. Isotopic fractionation of ^{14}C	(2)
2. Differences between conventional ^{14}C ages and actual ages	(3)
3. Contamination problem in ^{14}C dating	(9)
Section 2 ^{10}Be geochronology	(10)
1. Initial concentration of ^{10}Be	(10)
2. The development of ^{10}Be geochronology	(11)
3. The application of ^{10}Be in oceanography	(12)
4. The application of ^{26}Al , ^{36}Si etc. in oceanography	(13)
Section 3 Uranium-Series disequilibrium methods	(14)
1. The basis of Uranium-Series disequilibrium method	(14)
2. Two types of Uranium-Series methods	(14)
Section 4 Thermoluminescence Method (TL)	(19)
Section 5 Electron Spin Resonance (ESR)	(19)
Chapter 2 The sedimentary rate of Nansha Islands sea area	(20)
Section 1 U, Th contents and $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ratio in sea water and sediments from Nansha Islands sea area	(21)
Section 2 Determination of sedimentary rate of shallow continental shelf by ^{210}Pb method	(21)
Section 3 The sedimentary rate of deep water area in Northern South China Sea	(23)
Section 4 The sedimentary rate of Nansha Islands sea area	(24)
Section 5 The distribution characteristics of sedimentary rate of the South China Sea	(25)
Section 6 The sedimentation characteristics of the South China Sea	(29)
Chapter 3 The isotope geochemistry properties of rocks from the South China Sea	(30)
Section 1 A summary of the location and rock types of samples from the South China Sea	(30)
Section 2 The isotope ages of rocks from the South China Sea	(32)
Section 3 Sr, Nd and Pb isotopic compositions of rocks from the South China Sea	(34)
Chapter 4 Oxygen and carbon isotopic geochemical studies in sediments from Nansha Islands sea area	(38)
Section 1 Samples and methods	(38)
Section 2 Basic principle	(39)
Section 3 The oxygen isotope records	(41)

1. Composition of oxygen isotope	(45)
2. Classification of climate periods by oxygen isotope records	(45)
3. Discussion on some problems concerning the oxygen stratigraphy	(48)
4. Comparison of results by O isotope stratigraphy and other dating methods	(51)
Section 4 Discussion on some paleoceanography characters	(52)
1. Ventilation of sea surface temperature and their climatic implications	(52)
2. Deposit accumulating rate	(54)
3. The variation of surface current	(55)
Section 5 Discussion on carbon isotope records of foraminifera and their paleoceanographic impli- cation	(58)
1. Characters of the carbon isotope record ventilation	(58)
2. Relationship between climate and plankton foraminifera $\delta^{13}\text{C}$ signals from Nansha Islands Sea Area	(58)
3. Discussion on the characteristics of paleoceanographic evolution and sea water $\delta^{13}\text{C}$ ratios fluctuation	(60)
Section 6 Conclusion	(62)
Chapter 5 Geochemical studies of Strontium isotope on sediments from Nansha Islands sea area	(64)
Section 1 Strontium isotope stratigraphy	(64)
1. Geochemical properties of Strontium in sea water	(64)
2. The evolution of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio in sea water and its tectonic and environmental signifi- cance	(65)
3. Strontium isotope stratigraphy	(71)
Section 2 The characteristics of Sr isotopic compositions in surface sediments from Nansha sea area and its indicative significance of environment	(72)
1. Method and results	(72)
2. The character of Sr-O isotopic compositions in silicate phase	(76)
3. Comparison with Northern South China Sea	(83)
4. The characteristics of Sr isotopic compositions in carbonate phase of sediments from Nansha Islands sea area	(85)
Section 3 Sr isotopic compositions of sediment cores from Nansha sea area and its paleoenviron- mental and paleoclimatic significance	(86)
1. The constraint of geographic localities of cores to $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio	(86)
2. The variational regularity of Sr isotopic compositions in silicate phase with depth and its paleoclimatic significance	(87)
3. The evolution of Sr isotopic composition of foraminifera in core 90-103	(90)
Section 4 Conclusion	(93)
Chapter 6 Neodymium isotope geochemical studies in sediments from Nansha sea area...	(94)
Section 1 Neodymium isotopic variations in sea water during Phanerozoic time	(94)
1. Pacific evolution of primary ocean	(94)

2. The evolution of Nd isotope in Pacific Ocean	(96)
3. The evolution of Nd isotope in Atlantic Ocean	(98)
Section 2 Nd isotopic system in river	(99)
1. Nd isotopic system in river	(99)
2. Sr isotopic system in river	(99)
3. The relationship between suspension in river and isotopic system of source provenance rock	(100)
Section 3 The characteristics of Nd isotopic compositions in silicate phase of sediment core from Nansha Islands sea area	(101)
1. Geographic locality	(101)
2. Methods	(101)
3. The evolution of Nd isotopic composition	(101)
Section 4 Conclusion	(104)
Chapter 7 Geochemical studies of lead isotopes in sediments from Nansha Islands sea area	(105)
Section 1 The lead isotopic compositions in sediments from open oceans	(106)
Section 2 Lead content and lead isotopic composition in sea water	(108)
1. Open Ocean Water	(108)
2. Nansha Islands sea water	(109)
Section 3 Lead content and the nature of occurrence of lead in sediments from Nansha Islands sea area	(110)
Section 4 Method of Pb isotope analysis in sediments from Nansha Islands sea area	(111)
Section 5 Geochemical study on Pb isotopes in carbonate mineral of sediment from Nansha Islands sea area	(111)
1. The characteristics of lead isotopic compositions in carbonate mineral of surface sediments from Nansha Islands sea area	(112)
2. ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (carbonate) / ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) (silicate) used as an indicator in research the stability of sedimentary environment	(114)
3. Profiles variation of U and Pb contents and lead isotopic compositions in carbonate mineral of sediment and its paleoenvironmental implication	(115)
Section 6 Geochemical studies of Pb isotopes in silicate minerals of sediment from the South China Sea	(117)
1. The geochemical character of Pb isotopic composition of sediments from northern South China Sea	(117)
2. Geochemical studies of Pb isotopic compositions in silicate mineral of surface sediment from Nansha Islands sea area	(122)
3. Studies of the Pb isotopic compositions in silicate mineral of core sediment from Nansha Islands sea area and its indicative significance of paleoenvironmental change	(126)
4. The relationship between Pb isotopic compositions of sediments and source provenance from surrounding continents	(131)

Section 7	The study of Zircon separated from sediment of Nansha Islands sea area	(133)
Section 8	Conclusion	(135)
Chapter 8	The C, O, Sr, Pb isotope compositions of reef-facies carbonates of NY-1 core and their paleoenvironmental implications	(136)
Section 1	Lithological character	(136)
Section 2	Sample and analytical procedue	(136)
1.	Sampling	(136)
2.	Appraisement of mineral	(138)
3.	Composition of C and O isotopes	(138)
4.	Composition of Sr isotope	(138)
5.	Composition of Pb isotope	(138)
Section 3	Character of isotope composition	(138)
1.	C, O isotopes	(138)
2.	Sr isotopes	(139)
3.	Pb isotopes	(144)
Section 4	Discussion on paleoenvironmental implication	(145)
1.	Paleoenvironmental of C, O isotope composition of reef-facies carbonate	(145)
2.	Stratigraphic sequence	(146)
3.	Palaeoenvironmental changes	(146)
Chapter 9	Geochemical investigation of Mn-Fe nodual (crust) from the South China Sea	(152)
Section 1	The chemical compositions of Mn-Fe noduals (crust) from the South China Sea	(152)
Section 2	The growth rate and growth starting ages of Mn-Fe noduals (crust) from the South China Sea	(155)
Section 3	Geochemical study on Mn-Fe nodual (crust) can provide	(162)
1.	The environmental change information of sea water with time and spatial	(162)
2.	The information of variation in growth history of Mn-Fe nodual (crust) in a fine scale (several cm)	(162)
3.	The information of paleoclimatic variation	(163)
Conclusion		(165)
References		(167)
Abstract		(176)

第一章 海洋沉积物定年方法进展

海洋定年方法繁多，有的已比较成熟，有些正处于发展阶段，总括起来可分成 3 大类：

(1) 放射性计时技术：又可分成应用放射性同位素核衰变和裂变原理以及和应用核辐射能两类。

(2) 建立古地磁和稳定同位素地层年表。

(3) 建立相对时间程序表，应用区域性同时发生的事件对比。

放射性计时技术中第一类分成宇宙成因放射性核素计时法和 U, Th 放射性衰变系列中放射性不平衡法；第二类则如热释光和电子自旋共振法。

宇宙成因放射性核素计时方法是基于大气和对流层中宇宙线与气体分子 (N, O, Ar, Kr) 发生核反应，产生许多放射性核素，其中长寿命的宇宙成因核素如 ^{14}C , ^{10}Be , ^{36}Cl , ^{39}Ar , ^{81}Kr 等就可以用于年龄测定，计时用的有关物理参数列于表 1.1。

表 1.1 用于放射性计时的宇宙成因核素的物理参数 (参考 Geyh & Schleicher, 1990)

核数*	半衰期	测年范围	原子比	精度 (%)	稳定同位素	测定制样	同量同位素
^3H	12.43a	1—100a	10^{-16} — 10^{-21}	5	^1H	H	^3He
^{10}Be	1.5Ma	0.01—15Ma	10^{-9} — 5×10^{-5}	2	^9Be	BeO	^{10}B
^{14}C	5730a	3—50ka	1.2×10^{12} — 3×10^{-16}	0.2	^{12}C	C, CO_2	^{14}N
^{26}Al	716ka	0.1—5Ma	2×10^{-12} — 10^{-15}	5	^{27}Al	Al	^{26}Mg
^{36}Cl	301ka	0.1—3Ma	2×10^{-11} — 10^{-6}	1	^{35}Cl	AgCl	^{36}S
^{81}Kr	213ka	0.05—1Ma	$< 5 \times 10^{-13}$	20	—	RIS	—
^{41}Ca	103ka	20—40ka	2×10^{-14} — 2×10^{-15}	20	^{40}Ca	CaF	^{41}K
^{53}Mn	3.7Ma	1—10Ma	$> 3 \times 10^{-10}$	10	^{55}Mn	MnO	^{53}Cr
^{129}I	15.7Ma	3—80Ma	3×10^{-13} — 10^{-14}	10	^{127}I	AgI	^{129}Xe

*尚有半衰期较短的核素如 ^{22}Na , ^{32}Si , ^{39}Ar 等未列出。

这类计时方法最初是由 Libby (1946) 提出一个模式，他假设：(1) 在地质时间内 (一般为 10 个半衰期)，该宇宙成因核素以等速度产生，也就是说要保持恒定的宇宙辐射强度，不能有区域性变化因素 (如某些宇宙成因核素在某一纬度区其产率出现极大值)；(2) 宇宙成因核素在生物圈、大气圈、水圈、岩石圈内保持恒定量，并且具一定的平均持留时间，通常短于半衰期；(3) 测定年龄用样品自形成后计时起处于封闭体系，且保存其原始的放射性比。

通常情况下宇宙成因核素 ^{10}Be , ^{26}Al , ^{23}Si 等主要存留在气溶胶中，然后沉淀到冰、土壤、湖泊和海洋沉积物中。如果这种沉降速率不改变，则其比放射性随深度而降低。以上这些假设和条件在地质时间内往往不能满足，那末只好采用两种宇宙成因核素，它们半衰期差别较大但地球化学性质类似的同时测定年龄值，这样相互比较相互验证，才能确定可信的年龄值。

下面简略介绍几个常用的宇宙成因核素，不平衡铀系法及热释光、电子自旋共振法的应用进展。

第一节 ^{14}C 定年法

自从 ^{14}C 定年技术问世以来，它在海洋学研究中发挥了重要的作用，如在世界洋面变化、边缘海演化、世界陆架沉积模式和发育特征及海洋沉积物沉积速率和测年等研究中获得了许多有重要价值的数据。在我国东海陆架、南海海域均已累积了数百个 ^{14}C 年龄数据，也发表有中国 ^{14}C 年代学研究专著（仇士华等，1990）。

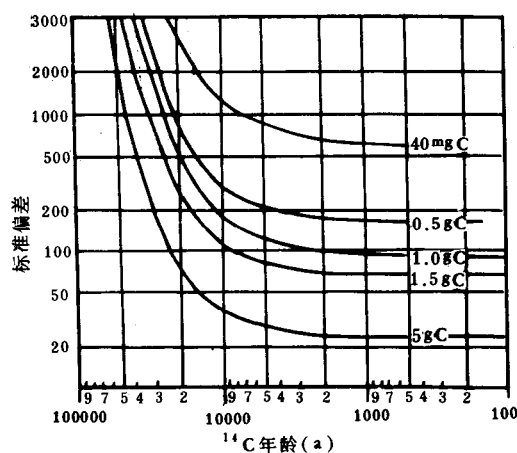


图 1.1 Hannorer ^{14}C 实验室测定
Geyh, 1983

70 年代末加速器质谱计的研制成功与拓展应用，使 ^{14}C 等年代学研究向更微、更长年代发展（Bernert, 1977; Müller, 1977; Nelson 等, 1977; Andree 等, 1984, 1986; Gove, 1987）。使得有可能用 ^{14}C 作示踪剂讨论世界大洋的物理和化学环境问题。重要进展之一是揭示出全新世早期 7 500—8 500a 前的全球气候冷期（Beget, 1983）。我国北京大学建立并开始应用加速器质谱计实验室，成功地测量 ^{14}C ，其精度达 1.7%，灵敏度达 $3 \times$

10^{-14} — 6×10^{-15} ，将测年上限提高至 43ka（陈佳洱等，1993）。加速器质谱计最大的功效是减少了测量所需的样品量，测量仅需 50—500 μg ，而正比计数法则需 1gC 量，从而克服了样品中 C 含量高低对 ^{14}C 年龄的标准偏差影响问题。图 1.1 为一个统计的数据资料（Geyh, 1983）。

在 ^{14}C 定年中一直很重视的以下三个问题是：同位素分馏作用， ^{14}C 测定年龄与真实年龄差，测定样品的受污染问题。当然三个问题都可归结为与真实年龄差问题。

一、同位素分馏作用问题

同位素分馏作用往往发生在物质形成时或在测年制样过程中由一种碳酸盐到另一种形式碳酸盐的转变过程，或如植物演化样品由吸收的 CO_2 转变为高碳化合物，都会使 ^{14}C 年龄发生偏高或偏低现象，这样必须对 ^{14}C 年龄数据归一到相同的 ^{14}C 初始值上。国际统一用 $\delta^{13}\text{C}$ 进行校正，可用校正公式：

^{14}C 校正值 = ^{14}C 测定值 $\{1 - 2 (\delta^{13}\text{C} + 25) / 1000\}$ (Stuiver and Polach, 1977)，或用

校正曲线图 (图 1.2) (Ferasman, 1982, 录自陈文寄等, 1991)。根据国际协定采用分馏系数为 2, $\delta^{13}\text{C}$ 参数值为 -25% 。用 $\delta^{13}\text{C}$ 校正可以了解被测样品的物质来源及其地球化学历史, 有利于校正碳的贮存库问题, 一般像半干旱地区植物样品校正值为 -200a (Stuiver 和 Polach, 1977)。

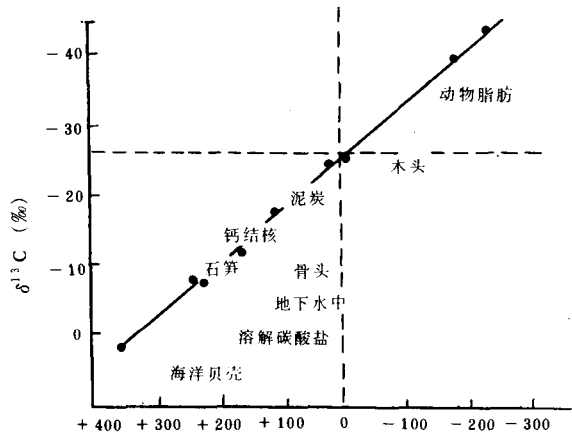


图 1.2 ^{14}C 年龄校正值 (a)
Ferasman, 1982

这里还需要提到一个碳贮存库效应问题, 即是海洋深层水的 ^{14}C 放射性比度较表层水低, 但有时深层水上涌后会使得表层水的 ^{14}C 放射比度被稀释而低于大气中 CO_2 的 ^{14}C 放射比度, 这种情形多发生在两极地区。由此在北极地区 ^{14}C 年龄产生偏差 750a , 在南极地区为 $1-650\text{a}$ 。在我国和澳大利亚海岸 ^{14}C 年龄偏差为 $350-450\text{a}$, 对于海洋碳酸盐样品就没有必要校正 (陈文寄等, 1991)。谢英宗等 (1992) 分析采自台湾东南外海岩心的 ^{14}C 年龄时, 是按 Broecker 和 Peng (1982) 的扣除 400a 。这种大气和海洋间 CO_2 交换量在地区间的差别及岛屿与陆地样品 ^{14}C 浓度差别乃至南北半球 ^{14}C 年龄的不相同, 都有过详细报道 (Lerman, 1970; Stuiver 和 Kra, 1986, 等)。

二、测定的 ^{14}C 年龄与真实年龄差问题

这种年龄差是由两个方面因素引起的: 一是宇宙成因核素产率的变动, 二是自然地质原因。

(一) 宇宙成因核素产率变动因素

^{14}C 年龄差值最先发现人是 De Vries (1958), 后来由 Olson (1970), Stuiver 和 Kra (1986) 等证实, 并从测出的 10ka 以来两种年龄差值中, 发现 ^{14}C 放射比度具有长 (约 $11\,300\text{a}$)、短 (25a) 周期性波动, 解释其原因是由于太阳的周期活动、地磁场和古气候变化所引起的, 由于这些变动因素影响了地球对宇宙射线的吸收, 也就造成大气中 ^{14}C 产率的变化。现今国际上 ^{14}C 年代学者统一以树轮的 ^{14}C 年表来校正这方面年龄差值, 并提供四种进行过系统测定的树轮系列样品作参考用, 时间跨度为 $9\,000-11\,000\text{a}$; $4\,800\text{a}$;