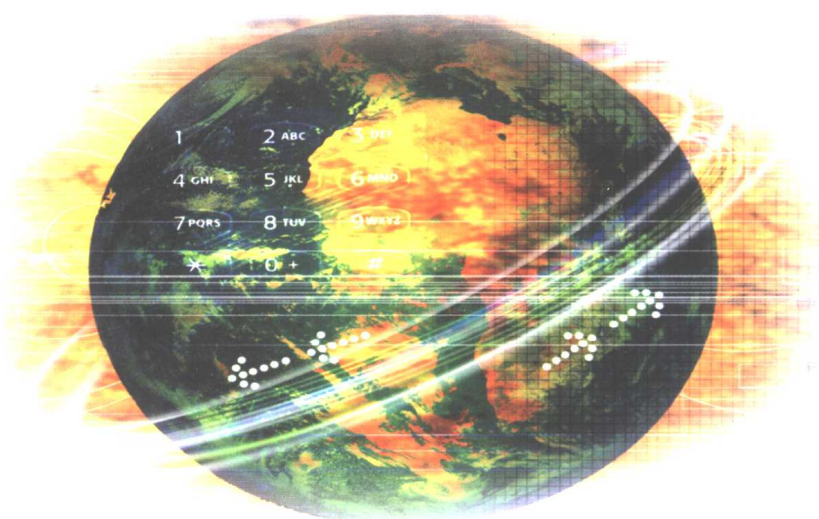


Research and Application of Geological Dating  
and Gas Hydrate Experimental Technology

# 地质测年与天然气水合物 实验技术研究及应用

业渝光 著



海洋出版社

**Research and Application of Geological Dating  
and Gas Hydrate Experimental Technology**  
——Achievements Collections in Scientific Research of Prof. Ye Yuguang

# 地质测年与天然气水合物 实验技术研究及应用

业渝光 著

海洋出版社

2003 年 · 北京

## 内 容 简 介

本书汇集了作者长期从事地质测年与天然气水合物实验技术研究与应用的项目、课题研究成果。内容包括稀释 $^{14}\text{C}$ 测年技术、ESR（电子自旋共振）测年技术和天然气水合物实验技术。这些实验测试技术对地质测年，尤其是对所谓“哑层”测年，具有良好的应用效果，为提高海洋地质工作水平发挥了重要作用。天然气水合物模拟实验技术，成功合成带有沉积物的天然气水合物，并点燃“可燃冰”，成为我国第一项拥有完全自主知识产权的实验技术，是一项具有创新性的高新技术。

## 图书在版编目（CIP）数据

地质测年与天然气水合物实验技术研究及应用 / 业渝光著.  
—北京：海洋出版社，2003.2  
ISBN 7-5027-5844-5

I. 地… II. 业… III. ①地质年代学—文集  
②天然气—水合物—实验—文集 IV. ①P533-53  
②P618.13-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2003）第 006112 号

责任编辑：李 莉  
特约编辑：屠 强  
责任校对：张丽萍  
责任印制：刘志恒

海洋出版社 出版发行

<http://www.oceanpress.com.cn>

（100081 北京市海淀区大慧寺路 8 号）

北京海洋印刷厂印刷 新华书店发行所经销

2002 年 8 月第 1 版 2002 年 8 月北京第 1 次印刷

开本：787 mm×1092 mm 1/16 印张：15.75

字数：450 千字 印数：1~1000 册

定价：40.00 元

海洋版图书印、装错误可随时退换

## 序

我认识业渝光研究员缘于认识他的父亲业治铮先生，真正对他有所了解则是由于工作上的接触与合作。

国土资源部青岛海洋地质研究所和中国科学院海洋研究所有着多年的良好合作关系，不仅有调查研究项目方面的合作，而且有人才培养、学术交流等多方面的合作。我自己的课题也有很多样品的分析测试是在业渝光研究员领导的实验检测中心完成的。我还受聘担任国土资源部海洋沉积开放研究实验室学术委员会的副主任、中国地质调查局海岸带地质研究中心学术委员会主任，因而对业渝光研究员和他的同事们有了更多的接触和了解。

马克思说过：“在科学的道路上没有平坦的大道可走，惟有在崎岖的小路上不畏艰险、勇敢攀登的人，有希望到达光辉的顶点”。我认为，业渝光研究员正是在科学的道路上不断攀登的一位科学工作者。虽然他所学的专业与他所从事的工作跨度较大，但他仍然刻苦钻研，孜孜以求，在较短的时间里成为地质年代测试方面的行家里手，并取得了令同行赞誉的成果。他领导的课题组完成了“稀释技术 $^{14}\text{C}$ 测年及其应用研究”，不仅使样品的用量减少到常规用量的 $1/10$ ，而且达到了国际先进水平，其后的应用实践也令人信服地证明了这项成果的可靠性。他自己印证和报道了沉积物中石英天然 Ge 心的晒退曲线，并应用于众多的第四纪沉积物测年。在此基础上他大胆探索，提出用石英氧空位浓度测定沉积物的年代，并将这种方法应用于塔里木盆地库车河剖面、西藏伦坡拉盆地和内蒙古巴丹吉林盆地等石油钻井的新、中生代“哑层”测年，取得了良好的应用效果。

从 2000 年开始他就注意跟踪国内外关于天然气水合物的调查研究动态，适时开展了“天然气水合物模拟实验技术”研究项目，并在不到一年的时间里建成了我国第一个拥有完全自主知识产权，并能合成带有沉积物的天然气水合物的实验室，引起了领导机关、

新闻媒体、国内外同行和社会公众的广泛关注。我是这个项目的立项设计审查专家组组长，也是这个项目的验收评审专家组组长，我认为这确实是高新技术的一个很好的例证。

江泽民总书记指出：“创新是一个民族进步的灵魂”。业渝光研究员的可贵之处正在于创新。我认为，稀释 $^{14}\text{C}$ 测年技术、ESR测年技术和天然气水合物实验技术是他在向科学攀登的道路上迈出的三大步，是对海洋地质研究工作的重要贡献。

业渝光研究员的另一个显著特点是注重于理论与实践的结合。他运用国内外的先进理论指导自己的实践，又善于将自己的实践经验进行总结。他除完成了大量的实验研究报告之外，还在中外刊物上发表论文80余篇，其中有近30篇被SCI、EI和GeoRef所收录和检索。

业渝光研究员既是实验检测中心的领导，也是学术带头人。他带领的课题组是一个学风严谨、学术思想活跃、团结协作的科研团队，我认为这也是他们取得成功的关键所在。

本书汇集了业渝光研究员的若干研究项目的成果报告，这是他们辛勤耕耘的心血结晶。在本书即将出版之际应邀作序，我感到非常高兴，我真诚地祝愿业渝光研究员和他的同事们在科学研究道路上的前进过程中不断取得新的成就，我相信这也是我们大家的共同愿望。

中国科学院院士、教授

秦蕴珊

2002年8月12日

# 目 次

|                                            |       |
|--------------------------------------------|-------|
| 序 .....                                    | ( 1 ) |
| $^{14}\text{C}$ 测定年代报告 (HD) I .....        | ( 1 ) |
| 稀释技术 $^{14}\text{C}$ 测年及其应用 .....          | ( 8 ) |
| 现代黄河三角洲 $^{210}\text{Pb}$ 剖面标准化方法的研究 ..... | (18)  |
| 沉积物的 ESR 测年 .....                          | (41)  |
| 西沙珊瑚礁电子自旋共振 (ESR) 年代学的研究 .....             | (82)  |
| 第四纪前石英 ESR 测年的研究 .....                     | (106) |
| 石油地质“哑层” ESR 测年的研究 .....                   | (123) |
| 巴丹吉林地区 ESR 测年 .....                        | (181) |
| 西藏地区 ESR 测年 .....                          | (194) |
| 我国海域天然气水合物资源调查——海洋天然气水合物模拟实验研究<br>.....    | (206) |
| 跋 .....                                    | (245) |

## Contents

|                                                                                                                |       |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Introduction .....                                                                                             | ( 1 ) |
| $^{14}\text{C}$ Dating Report (HD) I .....                                                                     | ( 1 ) |
| $^{14}\text{C}$ Dating and Application of Dilution Technology .....                                            | ( 8 ) |
| $^{210}\text{Pb}$ Section Standardized Method Studies in Present Yellow River Delta<br>.....                   | (18)  |
| ESR Dating of Sediments .....                                                                                  | (41)  |
| Electron Spin Resonance (ESR) Chronology in Xisha Coral Reef .....                                             | (82)  |
| Pre-Quaternary Quartz ESR Dating Studies .....                                                                 | (106) |
| ESR Dating Studies in Petroleum Geological “Barren-beds” .....                                                 | (123) |
| ESR Dating in Badanjilin area .....                                                                            | (181) |
| ESR Dating in Tibet area .....                                                                                 | (194) |
| Gas Hydrate Resources Investigation around China Sea——Marine Hydrate<br>Stimulation Experimental Studies ..... | (206) |
| Postscript .....                                                                                               | (245) |

# $^{14}\text{C}$ 测定年代报告 (HD) I

地矿部海洋地质研究所 $^{14}\text{C}$ 实验室筹建于1982年8月,次年10月建成化学制样玻璃真空系统,1984年10月正式发表数据。本报告公布的130个年代数据系1984~1987年测试样品中的一部分,测试样品多为碳酸盐和粘土,采用液体闪烁技术测量,本室代号为HD。

样品的预处理和化学制备基本与文献[1~3]一致。有机样品通氧燃烧,无机样品用6M盐酸酸解,制取 $\text{CO}_2$ ;  $\text{CO}_2$ 气体在玻璃真空系统中用干冰-丙酮、液氮冷阱和真空泵抽气纯化;纯化后的 $\text{CO}_2$ 与不锈钢反应器内加热至 $700^\circ\text{C}$ 的金属锂反应生成碳化锂;将合成的碳化锂进行水解,水解生成的乙炔经数次冷冻抽气纯化,于 $120^\circ\text{C}$ 时在经过再生的含铬硅铝球催化剂下聚合成苯。合成的苯经气相色谱分析,纯度达到市售优级纯苯的标准。

1984年时所使用的测量仪器为国产的FJ-2101液体闪烁计数器,仪器本底为4cpm左右,效率为73%,现代碳标准为“中国糖碳”。

1985年至今使用的仪器是日本Aloka公司生产的LBI低本底液闪计数仪,5mL市售优级纯苯的本底为 $1.25 \pm 0.3\text{cpm}$ (石英样品测量瓶)、 $1.60 \pm 0.04\text{cpm}$ (九五玻璃样品瓶),仪器效率为68%。测量样品的最大年限为40ka,在这个年代范围内数据是可靠的。

为了检验仪器的性能和实验方法的可靠性,在正式发表数据前,我们做过几个已知年代样品的 $^{14}\text{C}$ 年代(北京大学考古系 $^{14}\text{C}$ 实验室已测定过),数据一致,结果见表1。

表1 已知年代样品的测定结果

| 序号 | 实验室编号   | 原编号     | 物质 | 本室测定结果(距今)               | 北大测定结果(距今)              | 仪器        |
|----|---------|---------|----|--------------------------|-------------------------|-----------|
| 1  | HD84003 | BK82021 | 木炭 | $4\,795 \pm 115\text{a}$ | 4 680a                  | FJ-2101   |
| 2  | HD85002 | BK81049 | 木炭 | $4\,365 \pm 80\text{a}$  | $4\,406 \pm 80\text{a}$ | Aloka-LBI |
| 3  | HD85004 | BK80024 | 木炭 | $2\,590 \pm 85\text{a}$  | $2\,695 \pm 70\text{a}$ | Aloka-LBI |
| 4  | HD85005 | BK81027 | 木炭 | $3\,510 \pm 85\text{a}$  | $3\,554 \pm 80\text{a}$ | Aloka-LBI |
| 3  | HD85006 | BK81107 | 泥炭 | $7\,135 \pm 105\text{a}$ | $7\,035 \pm 90\text{a}$ | Aloka-LBI |

本实验室在筹建工作中得到北京大学考古系 $^{14}\text{C}$ 实验室、中国社会科学院考古所 $^{14}\text{C}$ 实验室和国家地震局地质所 $^{14}\text{C}$ 实验室的大力帮助和热情指导,在此一并致谢。

本报告公布的 $^{14}\text{C}$ 年代,半衰期为5 730 a,距今(B.P.)计年以1950年为起点,所有样品的年代数据均未经任何校正,年代误差采用 $1\sigma$ 标准偏差。

针对小样品量用常规方法测不出 $^{14}\text{C}$ 年代的不足,我们于1987年试用稀释技术测定小样品的 $^{14}\text{C}$ 年代取得成功<sup>[4]</sup>(见表2)。

表 2 样品<sup>14</sup>C 测年结果

| 实验室编号   | 样品名称  | 送样单位     | 采样地点及层位                                                       | 距今年代 (a BP)    |
|---------|-------|----------|---------------------------------------------------------------|----------------|
| HD86045 | 粘土质粉砂 | 地矿部海洋地质所 | 山东垦利县军马场北 ZK224 孔 (38°01'N, 118°48'E) 地下 22.48~22.65m         | 8 180 ± 95     |
| HD86044 | 粘土质粉砂 | 地矿部海洋地质所 | 山东垦利县军马场北 ZK224 孔 (38°01'N, 118°48'E) 地下 26.67~26.75m         | 11 600 ± 400   |
| HD86083 | 粘土质粉砂 | 地矿部海洋地质所 | 山东垦利县军马场北 ZK224 孔 (38°01'N, 118°48'E) 地下 29.41~29.80m         | 15 185 ± 230   |
| HD86049 | 贝 壳   | 地矿部海洋地质所 | 山东垦利县建林镇东 ZK218 孔 (37°45'05"N, 118°53'E) 地下 16.67~17.74m      | 1 085 ± 65     |
| HD86040 | 粘 土   | 地矿部海洋地质所 | 山东垦利县建林镇东 ZK218 孔 (37°45'05"N, 118°53'E) 地下 16.67~17.74m      | 8 870 ± 105    |
| HD86085 | 粘土质粉砂 | 地矿部海洋地质所 | 山东垦利县建林镇东 ZK218 孔 (37°45'05"N, 118°53'E) 地下 27.38~28.22m      | 21 290 ± 3 000 |
| HD86084 | 粘 土   | 地矿部海洋地质所 | 山东垦利县军马场西 ZK228 孔 (37°48'03"N, 118°41'E) 地下 12.6~13.48m       | 3 780 ± 75     |
| HD86042 | 粘土质粉砂 | 地矿部海洋地质所 | 山东垦利县军马场西 ZK228 孔 (37°48'03"N, 118°41'E) 地下 22.90~23.03m      | 8 835 ± 100    |
| HD85079 | 泥 炭   | 地矿部海洋地质所 | 山东垦利县广利河北 ZK214 孔 (37°24'05"N, 118°47'E) 地下 15.68~15.90m      | 8 340 ± 175    |
| HD85069 | 贝壳砂   | 地矿部海洋地质所 | 山东无棣县马山子村 ZK101 孔 (38°02'05"N, 117°51'E) 地下 1.38~1.80m        | 5 180 ± 85     |
| HD85070 | 贝壳砂   | 地矿部海洋地质所 | 山东无棣县马山子村 ZK101 孔 (38°02'05"N, 117°51'E) 地下 3.6~4.00m         | 5 370 ± 90     |
| HD85085 | 泥 炭   | 地矿部海洋地质所 | 山东无棣县马山子村 ZK101 孔 (38°02'05"N, 117°51'E) 地下 11.45~11.50m      | 7 780 ± 170    |
| HD85081 | 泥 炭   | 地矿部海洋地质所 | 山东沾化县太平村 ZK106 孔 (37°56'02"N, 118°19'E) 地下 19.36~19.42m       | 8 455 ± 120    |
| HD85075 | 贝 壳   | 地矿部海洋地质所 | 山东沾化县丁家屋子南 ZK107 孔 (37°52'02"N, 118°18'5"E) 地下 18.00~18.69m   | 6 970 ± 100    |
| HD85064 | 贝壳砂   | 地矿部海洋地质所 | 山东垦利县夏镇南义和村西北 D29 孔 (37°55'05"N, 118°51'E) 地下 54.82~56.00m    | 34 740 ± 2 270 |
| HD85071 | 贝 壳   | 地矿部海洋地质所 | 山东东营市河口陈庄公层子 D113 孔 (37°55'05"N, 118°36'5"E) 地下 36.40~38.17m  | 28 030 ± 530   |
| HD85068 | 贝 壳   | 地矿部海洋地质所 | 山东沾化县下河村后 D16 孔 (37°49'05"N, 118°17'E) 地下 28.65~29.05m        | 32 286 ± 1 200 |
| HD85067 | 贝壳砂   | 地矿部海洋地质所 | 山东垦利县赵家屋子南 D21 孔 (37°40'05"N, 118°43'E) 地下 53.71~56.19m       | > 40 000       |
| HD86005 | 钙质结核  | 地矿部海洋地质所 | 山东无棣县河口陈庄公社屋子 (37°55'05"N, 118°39'05"E) 大山火山的顶部盖层, 位于烘烤变质的黄土中 | 8 390 ± 100    |
| HD85072 | 贝壳砂   | 地矿部海洋地质所 | 山东无棣县邢山子 A0007 地质点 (38°05'06"N, 117°45'05"E) 地下 0.5~2.00m     | 6 250 ± 100    |
| HD85073 | 贝壳砂   | 地矿部海洋地质所 | 山东无棣县杨庄 A0032 地质点 (37°06'03"N, 117°54'E) 地下 1.30~1.50m        | 5 500 ± 80     |
| HD85076 | 贝壳砂   | 地矿部海洋地质所 | 山东无棣县岔尖西北潮沟贝壳堤 85Y1038 地质点地下 0.65~0.75m                       | 3 260 ± 85     |
| HD85077 | 贝壳砂   | 地矿部海洋地质所 | 山东无棣县埕口东 1km 85Y1017 地质点 (37°08'04"N, 118°11'E) 地下 0.37~0.62m | 1 920 ± 65     |

续表

| 实验室编号   | 样品名称   | 送样单位     | 采样地点及层位                                                              | 距今年代 (a BP)    |
|---------|--------|----------|----------------------------------------------------------------------|----------------|
| HD86015 | 贝壳     | 地矿部海洋地质所 | 山东无棣县老砂头堡贝壳堤 (32°11'02"N, 117°58'E) A0048 地质点                        | 1 540 ± 45     |
| HD86016 | 贝壳砂    | 地矿部海洋地质所 | 山东沾化县下鄆西湖黄河桥北 200 米 85Y1019 地质点 (37°05'08"N, 118°05'E) 地下 1.14~1.25m | 4 575 ± 90     |
| HD86012 | 贝壳砂    | 地矿部海洋地质所 | 山东垦利县夏镇 85Y29098 地质点 (38°0'10"N, 118°04'05"E) 地下 0.81~1.51m          | 1 025 ± 70     |
| HD86013 | 贝壳砂    | 地矿部海洋地质所 | 山东垦利县建林镇 85Y2041 地质点 (37°04'05"N, 118°4'2"E), 深度: 1.90~2.50m         | 1 285 ± 65     |
| HD86014 | 贝壳     | 地矿部海洋地质所 | 山东无棣县岔尖西北潮沟贝壳堤 85Y1038 地质点 (117°58'05"N, 38°07'04"E) 地下 0.15~0.25m   | 2 395 ± 85     |
| HD86043 | 粘土     | 地矿部海洋地质所 | 山东垦利县黄河故道北 ZK227 孔 (38°05'03"N, 118°42'06"E) 地下 21.17~21.69m         | 7 370 ± 110    |
| HD86004 | 贝壳     | 地矿部海洋地质所 | 黄海表层 (32°12'36"N, 123°14'51"E) 水深 75m                                | 33 480 ± 1 320 |
| HD85014 | 贝壳     | 地矿部海洋地质所 | 黄海 8431 站位 (32°12'36"N, 122°42'18"E) 表层水深 31.70m                     | 2135 ± 220     |
| HD85017 | 扇贝     | 地矿部海洋地质所 | 黄海 8424 站位 (33°04'30"N, 123°06'30"E) 表层水深 39.70m                     | 875 ± 118      |
| HD85020 | 钙质砂岩   | 地矿部海洋地质所 | 黄海 8424 站位 (33°04'30"N, 123°06'30"E) 表层水深 39.70m                     | 19 978 ± 356   |
| 85078   | 粘土     | 地矿部海洋地质所 | 黄海 8408 站位 (34°16'46"N, 120°35'14"E) 水深 64.30m 表层下 3.3m              | 14 100 ± 810   |
| 85083   | 粘土     | 地矿部海洋地质所 | 黄海 (34°55'03"N, 120°51'27"E) 水深 40.60m 表层下 1.30~1.45m                | 8 930 ± 225    |
| 85074   | 粘土     | 地矿部海洋地质所 | 黄海 (34°16'21"N, 123°34'24"E) 水深 78.30m, 表层下 0.70~1.00m               | 28 150 ± 580   |
| 85038   | 粘土     | 地矿部海洋地质所 | 黄海 QC1 孔 (32°31'N, 122°30'E) 水深 29.50m, 表层下 10.67m                   | >40 000        |
| 85034   | 粘土     | 地矿部海洋地质所 | 黄海 QC1 孔 (32°31'N, 122°30'E) 水深 29.50m, 表层下 3.83m                    | 7 760 ± 445    |
| 85037   | 粘土     | 地矿部海洋地质所 | 黄海 QC1 孔 (32°31'N, 122°30'E) 水深 29.50m, 表层下 13.13m                   | >35 000        |
| 85039   | 粘土     | 地矿部海洋地质所 | 黄海 QC2 孔 (34°18'N, 122°16'E) 水深 49.05m, 表层下 28.47m                   | 28 500 ± 820   |
| 85033   | 粘土     | 地矿部海洋地质所 | 黄海 QC3 孔 (32°42'N, 123°41'E) 水深 39.23m, 表层下 13.03m                   | 24 600 ± 1 060 |
| 85046   | 含泥炭细砂  | 地矿部海洋地质所 | 广东省徐闻柳尾矿区采造场东部 (22°31'35"N, 110°27'30"E) 地下 3m                       | 1 460 ± 225    |
| 85047   | 贝壳     | 地矿部海洋地质所 | 广东省阳江南山海林东约 1km (21°31'33"N, 110°30'40"E) 地下 3m                      | 3 960 ± 80     |
| 84011   | 砂屑灰岩   | 地矿部海洋地质所 | 西沙群岛永乐环礁西部的珊瑚岛西北岸砾堆积                                                 | 1 564 ± 105    |
| 84013   | 珊瑚     | 地矿部海洋地质所 | 西沙群岛东岛东部礁块                                                           | 2 425 ± 83     |
| 84016   | 生物砾屑灰岩 | 地矿部海洋地质所 | 西沙群岛永乐环礁东南缘晋乡岛东侧砾堤堆积                                                 | 862 ± 65       |

续表

| 实验室编号   | 样品名称   | 送样单位     | 采样地点及层位                                    | 距今年代 (a BP)       |
|---------|--------|----------|--------------------------------------------|-------------------|
| 84019   | 生物砾屑灰岩 | 地矿部海洋地质所 | 西沙群岛宣德环礁北侧七连屿的南端, 南沙洲的北侧, 该生物砾屑灰岩中楔状槽状层理发育 | $2\,934 \pm 70$   |
| 84012   | 生物砾屑灰岩 | 地矿部海洋地质所 | 西沙群岛宣德环礁北侧七连屿的南东段                          | $1\,670 \pm 242$  |
| HD84020 | 生物砾屑灰岩 | 地矿部海洋地质所 |                                            | $4\,253 \pm 106$  |
| 85021   | 螺 螺    | 地矿部海洋地质所 | 西沙群岛石岛猪圈                                   | $7\,118 \pm 105$  |
| 85022   | 生物砾屑灰岩 | 地矿部海洋地质所 | 西沙群岛永乐环礁南缘、广金岛南岸、砾堤堆积                      | $2\,348 \pm 84$   |
| 85023   | 海滩岩    | 地矿部海洋地质所 | 西沙群岛永乐环礁西北缘、广富岛岛西侧潮间带沉积                    | $863 \pm 50$      |
| 85024   | 生物砾屑灰岩 | 地矿部海洋地质所 | 西沙群岛永七连屿西段的赵树岛的北侧                          | $1\,723 \pm 78$   |
| 85025   | 生物砾屑灰岩 | 地矿部海洋地质所 | 西沙群岛宣德东环礁东北缘, 东岛东北部砾堤堆积                    | $4\,213 \pm 78$   |
| 85030   | 生物砾屑灰岩 | 地矿部海洋地质所 | 西沙群岛银屿                                     | $1\,790 \pm 80$   |
| 85031   | 生物砾屑灰岩 | 地矿部海洋地质所 | 西沙群岛金银岛西北侧砾堤堆积                             | $1\,900 \pm 150$  |
| 85032   | 骨架灰岩   | 地矿部海洋地质所 | 西沙群岛永乐环礁南缘琛航岛东南侧礁坪原生礁灰岩                    | $4\,990 \pm 100$  |
| 85052   | 海滩岩    | 地矿部海洋地质所 | 西沙群岛七连屿西沙洲北侧新海滩岩                           | $830 \pm 75$      |
| 85057   | 生物砾屑灰岩 | 地矿部海洋地质所 | 西沙群岛金银岛生物砾屑灰岩堆积                            | $1\,850 \pm 72$   |
| 85060   | 生物砾屑灰岩 | 地矿部海洋地质所 | 西沙群岛珊瑚岛                                    | $1\,640 \pm 85$   |
| 85061   | 生物骨屑砂砾 | 地矿部海洋地质所 | 海南岛鹿回头采坑剖面第二层                              | $2\,450 \pm 75$   |
| HD85059 | 珊瑚碎块   | 地矿部海洋地质所 | 海南岛鹿回头采坑剖面第三层                              | $2\,425 \pm 85$   |
| 85058   | 生物骨屑砂砾 | 地矿部海洋地质所 | 海南岛鹿回头采坑剖面第四层                              | $2\,720 \pm 100$  |
| 85012   | 生物砂屑灰岩 | 地矿部海洋地质所 | 西沙群岛石岛中部第五期丘期沉积                            | $27\,000 \pm 610$ |
| 84025   | 生物砂屑灰岩 | 地矿部海洋地质所 | 西沙群岛石岛第五期风成沙上沉积                            | $15\,387 \pm 365$ |
| 85055   | 生物砂屑灰岩 | 地矿部海洋地质所 | 西沙群岛石岛第五期风成沙上沉积                            | $19\,270 \pm 190$ |
| 84018   | 生物砂屑灰岩 | 地矿部海洋地质所 | 西沙群岛石岛第四化石土壤层                              | $11\,980 \pm 254$ |
| 85056   | 生物砂屑灰岩 | 地矿部海洋地质所 | 西沙群岛石岛第四化石土壤层下部                            | $18\,800 \pm 170$ |
| 85026   | 生物砂屑灰岩 | 地矿部海洋地质所 | 西沙群岛石岛第四化石土壤层                              | $15\,500 \pm 230$ |
| 85050   | 生物砂屑灰岩 | 地矿部海洋地质所 | 西沙群岛石岛第四化石土壤层上部                            | $12\,550 \pm 190$ |
| 85053   | 生物砂屑灰岩 | 地矿部海洋地质所 | 西沙群岛石岛第四化石土壤层中部                            | $11\,100 \pm 145$ |
| 85054   | 生物砂屑灰岩 | 地矿部海洋地质所 | 西沙群岛石岛第四化石土壤层母质层                           | $19\,070 \pm 190$ |
| 84017   | 生物砂屑灰岩 | 地矿部海洋地质所 | 西沙群岛石岛西岸第四期风成沙上沉积                          | $12\,275 \pm 156$ |
| 85027   | 生物砂屑灰岩 | 地矿部海洋地质所 | 西沙群岛石岛第三土壤层上部                              | $10\,300 \pm 110$ |
| 85028   | 生物砂屑灰岩 | 地矿部海洋地质所 | 西沙群岛石岛第三土壤层下部                              | $13\,000 \pm 130$ |
| 85029   | 灰质壳    | 地矿部海洋地质所 | 西沙群岛石岛第三土壤层                                | $14\,000 \pm 200$ |

续表

| 实验室编号   | 样品名称   | 送样单位         | 采样地点及层位                        | 距今年代 (a BP)          |
|---------|--------|--------------|--------------------------------|----------------------|
| 84026   | 灰质壳    | 地矿部海洋地质所     | 西沙群岛石岛第三土壤层                    | $12\,587 \pm 360$    |
| 85048   | 根管石    | 地矿部海洋地质所     | 西沙群岛石岛第三土壤层成土化伴生物              | $13\,600 \pm 150$    |
| 85051   | 生物砂屑灰岩 | 地矿部海洋地质所     | 西沙群岛石岛第三土壤层成土化伴生物              | $19\,000 \pm 340$    |
| 84023   | 生物砂屑灰岩 | 地矿部海洋地质所     | 西沙群岛石岛西岸第三期风成沙上沉积              | $13\,258 \pm 220$    |
| 84024   | 生物砂屑灰岩 | 地矿部海洋地质所     | 西沙群岛石岛西岸第三期风成丘间沉积              | $15\,213 \pm 209$    |
| 85007   | 生物砂屑灰岩 | 地矿部海洋地质所     | 西沙群岛石岛第二土壤层                    | $13\,715 \pm 150$    |
| 85008   | 生物砂屑灰岩 | 地矿部海洋地质所     | 西沙群岛石岛第二土壤层                    | $15\,825 \pm 180$    |
| 85013   | 生物砂屑灰岩 | 地矿部海洋地质所     | 西沙群岛西岸第二土壤层                    | $16\,935 \pm 185$    |
| 85010   | 生物砂屑灰岩 | 地矿部海洋地质所     | 西沙群岛石岛第二期风成灰岩                  | $15\,970 \pm 174$    |
| 85009   | 生物砂屑灰岩 | 地矿部海洋地质所     | 西沙群岛石岛第二期风成沉积                  | $11\,215 \pm 117$    |
| 85049   | 生物砂屑灰岩 | 地矿部海洋地质所     | 西沙群岛石岛第二期风成沙上沉积                | $18\,680 \pm 225$    |
| 86065   | 生物砂屑灰岩 | 地矿部海洋地质所     | 西沙群岛石岛、西石一井钻孔孔深 0.4m           | $23\,630 \pm 300$    |
| 86064   | 生物砂屑灰岩 | 地矿部海洋地质所     | 西沙群岛石岛、西石一井钻孔孔深 1.6m           | $25\,280 \pm 380$    |
| 86063   | 生物砂屑灰岩 | 地矿部海洋地质所     | 西沙群岛石岛、西石一井钻孔孔深 3.0m           | $25\,810 \pm 400$    |
| 86066   | 生物砂屑灰岩 | 地矿部海洋地质所     | 西沙群岛石岛、西石一井钻孔孔深 4.5m           | $20\,200 \pm 235$    |
| 86054   | 生物砂屑灰岩 | 地矿部海洋地质所     | 西沙群岛石岛、西石一井钻孔孔深 4.58 ~ 4.7m    | $17\,900 \pm 170$    |
| 85084   | 生物砂屑灰岩 | 地矿部海洋地质所     | 西沙群岛石岛、西石一井钻孔孔深 9.32 ~ 9.45m   | $19\,590 \pm 195$    |
| 86062   | 生物砂屑灰岩 | 地矿部海洋地质所     | 西沙群岛石岛、西石一井钻孔孔深 9.6m           | $24\,720 \pm 330$    |
| 86052   | 生物砂屑灰岩 | 地矿部海洋地质所     | 西沙群岛石岛、西石一井钻孔孔深 17.4m          | $26\,930 \pm 690$    |
| 86051   | 生物砂屑灰岩 | 地矿部海洋地质所     | 西沙群岛石岛、西石一井钻孔孔深 23.2m          | $19\,350 \pm 1\,050$ |
| 85082   | 生物砂屑灰岩 | 地矿部海洋地质所     | 西沙群岛石岛、西石一井钻孔孔深 24.32 ~ 24.68m | $22\,310 \pm 410$    |
| 86047   | 生物砂屑灰岩 | 地矿部海洋地质所     | 西沙群岛石岛、西石一井钻孔孔深 25.6m          | $>38\,845$           |
| 86061   | 生物骨屑砂砾 | 地矿部海洋地质所     | 西沙群岛琛航岛西深一井钻孔孔深 1m             | $2\,100 \pm 70$      |
| 86060   | 生物骨屑砂砾 | 地矿部海洋地质所     | 西沙群岛琛航岛西深一井钻孔孔深 3m             | $1\,865 \pm 60$      |
| 86058   | 生物骨屑砂砾 | 地矿部海洋地质所     | 西沙群岛琛航岛西深一井钻孔孔深 6m             | $2\,155 \pm 65$      |
| 86048   | 生物骨屑砂砾 | 地矿部海洋地质所     | 西沙群岛琛航岛西深一井钻孔孔深 9m             | $2\,685 \pm 70$      |
| 86050   | 生物骨屑砂砾 | 地矿部海洋地质所     | 西沙群岛琛航岛西深一井钻孔孔深 10m            | $3\,000 \pm 70$      |
| 86053   | 礁灰岩    | 地矿部海洋地质所     | 西沙群岛琛航岛西深一井钻孔孔深 12.3 ~ 12.42m  | $4\,170 \pm 70$      |
| 85015   | 礁灰岩    | 地矿部海洋地质所     | 西沙群岛琛航岛西深一井钻孔孔深 16.31 ~ 16.91m | $24\,870 \pm 450$    |
| 86046   | 礁灰岩    | 地矿部海洋地质所     | 西沙群岛琛航岛西深一井钻孔孔深 20m            | $36\,750 \pm 1\,350$ |
| 85011   | 礁灰岩    | 地矿部海洋地质所     | 西沙群岛永兴岛西永二井孔深 32.76 ~ 35.75m   | $>40\,000$           |
| HD86095 | 砂质软泥   | 武汉地质学院北京研究生部 | 冲绳海槽冲绳 920 站 3.4 ~ 3.5m        | $15\,930 \pm 1\,660$ |

续表

| 实验室编号 | 样品名称 | 送样单位              | 采样地点及层位                                                      | 距今年代 (a BP)    |
|-------|------|-------------------|--------------------------------------------------------------|----------------|
| 86096 | 泥质粉砂 | 武汉地质学院北京研究生部      | 东海东海大陆架柳浪站 0.9~1.0m                                          | 12 870 ± 660   |
| 86099 | 泥质粉砂 | 武汉地质学院北京研究生部      | 东海东海大陆架孤山站 3.5~3.6m                                          | 11 710 ± 360   |
| 87041 | 泥 碳  | 南京大学              | 四川省西昌市螺山大海子 DH 孔 1.6~1.70m                                   | 4 360 ± 160    |
| 87042 | 泥 碳  | 南京大学              | 四川省西昌市螺山大海子 DH 孔 6.5~6.6m                                    | 11 050 ± 550   |
| 87022 | 黄 土  | 山东冶金勘察公司<br>济南分公司 | 山东省济南市西郊医院地下 5.1m                                            | 7 200 ± 270    |
| 87021 | 黄 土  | 山东冶金勘察公司<br>济南分公司 | 山东省济南市西郊医院地下 9.1m                                            | 10 600 ± 120   |
| 87044 | 亚粘土  | 辽宁省地矿局第六地质大队      | 辽宁省瓦房店市三堂乡西北岛村 QJC0434 河流二级阶地堆积物                             | 2 320 ± 75     |
| 87045 | 亚粘土  | 辽宁省地矿局第六地质大队      | 辽宁省瓦房店市太阳乡楼房村 QJ1612 河谷一级阶地                                  | 1 660 ± 85     |
| 87018 | 粘 土  | 福建省第二水文地质工程地质大队   | 福建省长乐县首占钻孔 DLCK-7-1 (25°56' N, 119°29'E) 采样深度 6.52m          | 3 920 ± 70     |
| 87020 | 粘 土  | 福建省第二水文地质工程地质大队   | 福建省长乐县首占钻孔 DLCK-7-1 (25°56' N, 119°29'E) 采样深度 19.6m          | >35 000        |
| 87019 | 粘 土  | 福建省第二水文地质工程地质大队   | 福建省长乐县首占钻孔 DLCK-7-1 (25°56' N, 119°29'E) 采样深度 34.4m          | >36 000        |
| 87038 | 粘 土  | 福建省第二水文地质工程地质大队   | 福建省长乐县首占钻孔 DLCK-7-1 (25°56' N, 119°29'E) 采样深度 41.50m         | >40 000        |
| 87037 | 粘 土  | 福建省第二水文地质工程地质大队   | 福建省长乐县鹤上 DLCK-11-1 钻孔 (25°56' N, 119°33'E) 采样深度 4.00m        | 11 630 ± 250   |
| 87040 | 粘 土  | 福建省第二水文地质工程地质大队   | 福建省长乐县鹤上 DLCK-11-1 钻孔 (25°56' N, 119°33'E) 采样深度 14.80m       | 33 600 ± 1 700 |
| 87034 | 粘 土  | 福建省第二水文地质工程地质大队   | 福建省长乐县鹤上 DLCK-11-1 钻孔 (25°56' N, 119°33'E) 采样深度 28.50m       | 34 800 ± 1 700 |
| 87033 | 粘 土  | 福建省第二水文地质工程地质大队   | 福建福州市牯雷 CK <sub>2</sub> 钻孔 (25°59'N, 119°22'E) 采样深度 14.70m   | 7 740 ± 125    |
| 87035 | 粘 土  | 福建省第二水文地质工程地质大队   | 福建福州市牯雷 CK <sub>2</sub> 钻孔 (25°59'N, 119°22'E) 采样深度 29.90m   | >40 000        |
| 87036 | 粘 土  | 福建省第二水文地质工程地质大队   | 福建长乐县古槐 CK <sub>13</sub> 钻孔 (28°53'N, 119°32'E) 采样深度 11.45m  | 29 300 ± 1 600 |
| 87039 | 粘 土  | 福建省第二水文地质工程地质大队   | 福建长乐县古槐 CK <sub>13</sub> 钻孔 (28°53'N, 119°32'E) 采样深度 18.20m  | >40 000        |
| 87031 | 粘 土  | 福建省第二水文地质工程地质大队   | 福建长乐县东山林 CK <sub>10</sub> 钻孔 (28°53'N, 119°35'E) 采样深度 32.10m | 29 800 ± 1 750 |
| 87032 | 粘 土  | 福建省第二水文地质工程地质大队   | 福建长乐县东山林 CK <sub>10</sub> 钻孔 (28°53'N, 119°35'E) 采样深度 43.80m | >29 000        |
| 87030 | 粘 土  | 福建省第二水文地质工程地质大队   | 福建省福州新店地表下 1.5m                                              | 2 900 ± 85     |

### 参考文献

- [1] 北京大学历史系考古专业 $^{14}\text{C}$ 实验室. 液体闪烁法 $^{14}\text{C}$ 年代测定工作初步报告. 文物, 1976, (12): 80~84
- [2] 中国科学院贵阳地球化学研究所 $^{14}\text{C}$ 实验室.  $^{14}\text{C}$ 年龄测定方法及其应用. 北京: 科学出版社, 1977, 13~20
- [3] 中国社会科学院考古研究所. 中国考古学中 $^{14}\text{C}$ 年代数据集. 北京: 文物出版社, 1993, 240~292
- [4] 业渝光等. 稀释法技术测定小样品的 $^{14}\text{C}$ 年龄. 地质实验室, 1987, 3 (4): 274~277

### 附记:

本报告负责人: 业渝光, 参加测试人员: 业渝光、王雪娥、刁少波、隋卫东。报告编写人: 业渝光。本报告公布的 $^{14}\text{C}$ 年代, 半衰期为 5 730 年, 距今 (B.P.) 计年以 1950 年为起点, 年代误差采用 1 $\sigma$  标准偏差。1989 年发表于《海洋地质与第四纪地质》, 第 9 卷, 第 1 期, 第 115~117 页。

# 稀释技术 $^{14}\text{C}$ 测年及其应用

## 1 引言

$^{14}\text{C}$  测年已广泛应用于更新世地质学的研究,它是确定上更新统地层的有效方法之一。测定样品 $^{14}\text{C}$  年龄的方法有很多,如加速器质谱(AMS)法、气体正比计数法和液体闪烁计数法等。其中,液体闪烁计数法具有方法比较规范化、实验设备易置、效率高、操作简便等优点。自 1975 年北京大学 $^{14}\text{C}$  实验室成功应用液体闪烁计数法测定样品的 $^{14}\text{C}$  年龄以来,国内 $^{14}\text{C}$  实验室由最初的几家迅速发展到 40 余家<sup>[1]</sup>,为我国的晚第四纪地质学、考古学、海洋学、古地理学和古气候学等学科的研究,提供了大量的数据。然而液体闪烁计数法也并非十分完美,其最大的不足就是测定样品用量较多,一般来说需要 7~10g 纯 C,相当于较纯净的碳酸盐样品 200g 左右、有机质淤泥 1kg 左右<sup>[2]</sup>。这样大的样品用量,如系地表样品可能尚无太大的问题,但是对钻孔岩心取样却往往很难得到满足。花费昂贵代价取得的陆地或海洋钻孔岩心样品都是很宝贵的,有时虽然仅薄薄一层的生物贝壳或有机淤泥,却包含着许多重要的古地理和古气候的信息。

如何测定总含 C 量较少的样品的 $^{14}\text{C}$  年龄是摆在我们面前一个很现实的问题。小体积气体计数法是一个很好的途径,但是需要重新建设一套实验装置,而且操作较为严格,并不是一件容易的事。在全国第三次 $^{14}\text{C}$  学术会议上,我们了解到澳大利亚国立大学 $^{14}\text{C}$  实验室采用特制的高效双氧气流式的装置,使用稀释技术测定样品的 $^{14}\text{C}$  年龄,他们将含 C 量为 250mg 的样品制备成苯,进行 $^{14}\text{C}$  年龄测定,并提供了可信的结果。我们分析了自己实验室的实际情况,认为在不增加设备和基本上不改动现有操作流程的前提下,也可采用稀释技术 $^{14}\text{C}$  测年。于是我们在 1986 年就开始进行稀释技术 $^{14}\text{C}$  测年试验,并成功地应用到生产和科研实践中去,取得了较好的效果,受到了地质人员的欢迎。

## 2 方法原理和实验过程

在用液闪计数法进行 $^{14}\text{C}$  测年的化学制样过程中,制  $\text{CO}_2$  (无机样品酸解,有机样品燃烧)、合成碳化物,水解制乙炔和合成苯等各步骤中,因时间的关系或设备的影响,很难把每一步的化学反应都进行到底,也不可能把每一步的化学产物全部回收,都有或多或少的损失。样品中的 C>合成苯的 C 的转换率一般在 70% 左右,样品中的含 C 量越少,相对最小损失量占样品的含量亦越大,这样难以对合成的 3~5mL 苯进行放射性测量。稀释技术 $^{14}\text{C}$  测年的原理极为简单,实际上早已在气体计数法 $^{14}\text{C}$  测年中得到应

用,就是在上述情况时,把本底 CO<sub>2</sub> (无烟煤产生的或取自天然 CO<sub>2</sub> 气井中的)补充到制样系统中去,即把样品的 CO<sub>2</sub> 稀释,可以大大减少样品中 C 的损失,再合成出 3~5mL 苯进行放射性测量。实验过程也很简单,在原有的制样玻璃真空线上,把无机样品加 HCl 分解成 CO<sub>2</sub>,纯化后导入两个贮气瓶,用 U 型压力计测量样品转换的 CO<sub>2</sub> 的压强,用  $P_1$  表示。然后燃烧无烟煤转换成本底 CO<sub>2</sub>,纯化后导入同样两个贮气瓶中与瓶中样品的 CO<sub>2</sub> 均匀混合,用 U 型压力计测量混合后的 CO<sub>2</sub> 的压强,用  $P_2$  表示<sup>[3]</sup>。

稀释气体采用从无烟煤燃烧产生的 CO<sub>2</sub>,其生产过程中制样时间较长,耗费较多的电力、液氮和干冰等原材料,使成本增加。针对这种情况,我们在 1988 年改用钢瓶装的 CO<sub>2</sub> 代替燃烧无烟煤产生的 CO<sub>2</sub> 作为稀释气体<sup>[4]</sup>。市售的高纯 CO<sub>2</sub> 一般是由两种来源的 CO<sub>2</sub> 中提取的。一种是从工业尾气提取,工业尾气来源很复杂,既有酒厂和化工厂的发酵尾气,也有炼油厂的燃烧尾气等。显然,由这种原料制取的高纯 CO<sub>2</sub> 不适于作稀释气体,因为这可能有现代植物产生的现代 C 混入。另一种是由天然 CO<sub>2</sub> 气井中提取的,它不可能含有现代 C 的成分,是作为稀释气体的理想材料。我们在实验中使用的稀释气体是由广东佛山地区 CO<sub>2</sub> 实验工厂生产的高纯 CO<sub>2</sub>,其纯度为 99.9% 以上,小钢瓶装(气体净重 2.5kg),使用比较方便。据了解这种 CO<sub>2</sub> 的原料来源于地下 1 400m 深的天然 CO<sub>2</sub> 气井,从井底到生产出成品的 CO<sub>2</sub> 都是在密闭条件下进行的,因此用它作本底气比较合适。由于气体是在加压情况下装入钢瓶,故气体成分混合均一,本底也十分稳定,具体数据见后。采用这种钢瓶装的 CO<sub>2</sub> 作为稀释气体,使实验更加简便,可直接把钢瓶中的 CO<sub>2</sub> 通过两个干冰—丙酮冷阱,直接通入贮气瓶中与样品的 CO<sub>2</sub> 混合,计量贮气瓶中混合气体压力即可。

$K = P_2/P_1$ ,即为稀释系数,混合后的 CO<sub>2</sub> 再进行下一步的碳化物合成,水解制取乙炔、合成苯等过程同常规法一样,最后用 Aloka-LBI 低本底液闪计数仪测定合成苯的放射性比度,测量时间为 1 000min,用下式计算出样品的放射性比度。

$$I = \frac{D \cdot K}{W} \quad (1)$$

式中,  $I$ ——样品中每克苯计数率,用 cpm/g C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 表示;

$D$ ——实测的净计数率,用 cpm 表示;

$W$ ——合成苯的重量,用 g 表示;

$K$ ——稀释系数。

已知样品和现代 C 的放射性比度即可求出样品的<sup>14</sup>C 年龄。

使用稀释技术<sup>14</sup>C 测年时,除了引入一个稀释技术外,实验流程和数据处理完全与常规法一样,因此  $K$  值的确定很重要。 $K = P_2/P_1$ ,  $P_1$  和  $P_2$  是直接观察 U 型压力计确定的,要仔细观察,  $P_1$  和  $P_2$  的误差不应大于 1mmHg<sup>①</sup>,仅 1mmHg 的误差对  $K$  的影响不大,一般不超过 1%,很短的时间内大气压强波动不大,所以我们没有另做误差处理。超过 1mmHg 的误差对  $K$  的影响就较大,这要求在实验过程中,慢慢导气进入贮气瓶,而且待 U 型压力计的汞柱完全稳定后,才仔细读取数据,千万不能由于导气过

① mmHg 已废用, 1mmHg = 133.322Pa。考虑到当时实验结果的真实性,故不做换算。

快使 U 型压力计汞柱中有气泡,而使汞柱波动过大,直接影响稀释法的精度。

### 3 本底

稀释技术测定 $^{14}\text{C}$ 年龄的关键是本底要低而稳定。因为在用稀释计数进行 $^{14}\text{C}$ 测年时,样品中的 $^{14}\text{C}$ 净计数率较常规法要低得多,本底不稳定会直接影响到样品的净计数率,若本底有 1% 偏差,净计数率则有 K% 的偏差,足见影响之大。

我们使用的日产 Aloka-LBI 液闪计数仪本底比较稳定,表 1 是不同时期九五玻璃测量瓶盛装 5mL 优质苯测得的本底数据。

表 1 优质苯的计数率

| 序 号 | 1                 | 2                 | 3                 | 4                 | 5                 |
|-----|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| cpm | $1.585 \pm 0.038$ | $1.607 \pm 0.041$ | $1.622 \pm 0.032$ | $1.572 \pm 0.038$ | $1.613 \pm 0.034$ |
| 序 号 | 6                 | 7                 | 8                 | 9                 | 10                |
| cpm | $1.595 \pm 0.033$ | $1.574 \pm 0.034$ | $1.581 \pm 0.035$ | $1.597 \pm 0.041$ | $1.503 \pm 0.038$ |

自 20 世纪 60 年代初期以来,由于核试验使地表水的氚大大增加,而且因季节、降水及补偿情况变化涨落也较大<sup>[5]</sup>,青岛地区使用的是地表水,因此必须考虑氚的影响。虽然我们曾仔细地调整了固定窗(甄别阈)的设置,但仍有少量的氚引起对本底的贡献。为此,我们每换一批水解用蒸馏水,就测试一次稀释气体合成苯的本底,以消除氚的不稳定而引起本底计数率变化的影响。此外,为了保证本底的稳定,我们每换一次闪烁剂都要重新做本底,糖碳和已知年代样品的实验,并和以前的实验结果作一对比。

我们无论用无烟煤燃烧产生的本底  $\text{CO}_2$ ,还是市售来自  $\text{CO}_2$  气井中的高纯本底  $\text{CO}_2$ ,经合成苯的测试,都是比较稳定的,具体结果见表 2。

表 2 稀释气体合成苯的计数率

| 序 号 | 无烟煤产生的 $\text{CO}_2$ (cpm) | 市售高纯 $\text{CO}_2$ (cpm) |
|-----|----------------------------|--------------------------|
| 1   | $1.859 \pm 0.042$          | $1.662 \pm 0.039$        |
| 2   | $1.837 \pm 0.041$          | $1.641 \pm 0.036$        |

由表 2 可看出,两种不同来源的本底  $\text{CO}_2$  在各自的统计误差范围内一致,完全可以满足稀释技术 $^{14}\text{C}$ 测年的要求。

### 4 稀释技术 $^{14}\text{C}$ 测年的可靠性

在合成苯的过程中,由于大量稀释气体的加入,显然测得的净计数就小,其 $^{14}\text{C}$ 测年的精度比常规法差一些,误差范围也较大。稀释技术测得的 $^{14}\text{C}$ 年龄是否可靠?这是使用人员最为关心的问题。为了验证稀释技术测年的可靠性,几年来我们从各方面做了大量的实验工作,实验结果表明稀释技术测定的 $^{14}\text{C}$ 年龄不但复现性好,而且可靠。