

海洋沉积物质¹⁴C测年的若干问题*

张月红 史玉兰

(中国科学院海洋研究所)

关键词 ¹⁴C测年, 误差, 污染, 海洋沉积物质, 表观年龄

提要 本文根据海洋沉积物质测年中的一些具体实例, 结合国际上的研究动态, 探讨了测年中表观年龄与储存效应及污染程度的关系。它从储存年龄的客观性角度强调了校正的必要性, 并且对不同的海洋物质在测年中的可靠性做了探究, 尤其就无机样品的误差形成原因及途径进行了分析, 指出“死碳”的混入及碳酸盐物质缓慢的生长速率是主要的误差来源。

自五十年代¹⁴C测年方法问世以来, 晚第四纪的研究工作有了长足的进展, 尤其涉及到海洋沉积、海平面变化及海岸线的研究等方面,¹⁴C测年工作所起的作用更是显而易见的。

一、¹⁴C测年的基本原理与要求

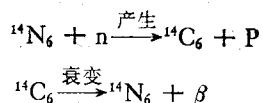
1. 基本原理

¹⁴C产生于地球大气圈, 被氧化并与大气圈混合, 在绿色植物的光合作用中被吸收, 或通过食物链为其它生物间接吸收。用上述方式吸收的量, 其¹⁴C和稳定碳的比例和大气圈中的比例基本一致。当生物死亡时交换就停止, 不稳定¹⁴C就受放射性衰变的控制。

¹⁴C在地球大气圈中产生的机理是, 宇宙射线轰击而产生中子, 不带电的粒子和中子使任何与它们相撞的原子核发生蜕变, 如氮-14蜕变成碳-14, 随后¹⁴C在大气圈中氧化成CO₂ (仅占大气圈的0.033%)。CO₂的大部分碳原子主要是由稳定的¹²C组成(98.89%), 少量为稳定的¹³C(1.11%), ¹⁴C仅占 1×10^{-12} 。

大气层中的CO₂既进入生物圈也进入海洋, 碳的交换场所包括大气圈、海面、深海、生物圈以及地表腐殖质。绿色植物在光合作用中吸收的所有CO₂都会有微量的¹⁴C。碳酸盐如方

解石和文石也吸收¹⁴C。CO₂的吸收在植物死亡后终止, 生物体内的放射性碳只受到放射性衰变的控制, 通过β衰变的裂变方式¹⁴C蜕变为稳定氮, ¹⁴C的产生与衰变过程如下:



其中¹⁴N₆表示大气氮; n表示自由质子; ¹⁴C₆表示碳-14; P表示中子; β为β粒子。

我们就是利用β粒子放射强度来确定¹⁴C的量, 从而达到测年的目的, 样品越老, 残留的放射性强度越小。¹⁴C的衰变速率即半衰期为 5730 ± 40 年, 经过十个半衰期, 原来的放射性只剩下十分之一, 这个数值被看作该法的理论极限, 事实上要达到比较困难, 一般极限为8.5半衰期, 这就决定了¹⁴C测年的极限范围为4—5万年左右。

2. 样品要求

一般要满足两个条件, 一是该物质曾经与大气圈、水圈、生物圈保持了碳交换平衡, 二是停止交换后不再与外界发生碳交换。这两个条件对许多物质虽然基本上可满足, 但往往要加

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第1693号

以研究分析。因为样品长期埋在水中, 地下或暴露地表, 会腐烂分解或风化剥蚀, 与周围物质混杂, 甚至发生碳交换。所以, 采集样本时了解这些情况是很重要的, 针对具体标本, 对其生成及埋藏保存情况, 需要做予处理工作。对海洋物质标本的一些具体要求:

1. 贝壳 潮间带至浅海区, 一般都生长有大量的各种贝类软体动物。这些贝类软体动物死亡以后遗留下来的外壳是很好的 ^{14}C 测定标本, 同时也是推测当时环境的主要资料。活的贝类动物从食物中吸取含碳物质和钙质长成壳体。壳体的结构好似将碳酸钙填充在极薄的有机膜组成的无数小室之中, 有机膜保护碳酸盐中的 CO_2 不与外界交换, 一旦有机膜破失, 贝壳表面失去光泽, 则贝壳碳酸盐中的 CO_2 有可能与外界的 CO_2 进行交换, 故而受到外来碳的污染。从贝壳的结构观察, 贝壳的成份主要是文石, 而文石是不稳定的, 在埋藏环境中会重新结晶为方解石, 在重结晶过程中也有可能发生碳交换而受到不同程度的污染。所以, 予处理时要消除风化部分, 使露出新鲜有光泽的表面以后再行化学制备, 测出的年代数据最为可靠。

2. 淤泥 一般来说, 淤泥的成份比较复杂, 变化很大, 随着沉积环境的不同而异。其中包含有各种生物残体, 如贝壳碎屑、各种浮游和底栖的微小生物及腐殖质, 还有沉积的碳酸盐。但可能混有老的碳酸盐矿物碎屑。所以通常取有机碳测定比较可靠。如能清除掉古老的碳酸盐矿物碎屑, 或提取贝壳碎屑, 微体化石等也可以取无机碳测定。根据淤泥中含的生物群落, 可以推定当时的气候环境。根据沉积厚度和测出的年代数据, 可以推知沉积物的沉积速率。

3. 泥炭 泥炭是一种陆相植物堆积。主要是在沼泽环境下, 植物生长旺盛, 堆积较快, 不能完全分解而与土壤混合成一体形成的。滨海、泻湖、沼泽地往往形成泥炭, 由于泥炭的有机质含量较高, 封闭条件好, 很适合作 ^{14}C 测定样品, 泥炭中含有丰富的孢子花粉, 是推定过去

气候环境的重要资料。但不封闭的泥炭层, 如在失水变干、受上层雨水淋漓、或处于地下水活动频繁的情况下, 则容易受到污染。如受到不同年代的腐殖质的污染就很难去除。若有后期植物根系插入, 则应尽量剔除, 一般说来, 含碳量高的泥炭标本测出的年代还是相当可靠的。

4. 海滩岩 热带或亚热带海滩海水快速蒸发留下的碳酸盐等物质把沙石胶结在一起, 就形成了海滩岩。因此海滩岩中的胶结碳酸盐可以用来测定海滩岩形成的年代。但由于胶结碳酸盐含量很少, 且沙石中可能混有老的碳酸盐, 因此要分选出胶结碳酸盐可能是困难的。但在没有其它标本的情况下, 这也是一种可供测试的标本。另外, 在胶结物中常含有贝壳可供测定, 贝壳的年代应在海滩岩形成之前。

利用上述标本测出的年代, 仅能代表本物质停止与外界碳交换的年代, 而它们能否代表所在地层的年代, 还要进行分析。海洋是活动的, 海洋动力的作用会把沉积物质进行再搬运。例如潮间带和浅海生长的贝类遗体会被海浪冲击到高潮线以上形成贝壳堤, 潮汐和海流的作用可以把泥沙等沉积物搬运到很远。搬运沉积的规律随地形、海流各有不同, 河口、海峡、海湾等有其再搬运的情况和沉积规律。这些都说明了应用 ^{14}C 方法测定的年代数据与海岸线变迁、海洋考察工作密切相关^[2]。

二、海洋物质测年中表现年龄的探讨

由于诸多原因, 我们所测的海洋物质 ^{14}C 年龄仅是一个粗略的平均年龄——也称为表现年龄。绝不能把它看成是沉积物开始堆积的时间。对于表现年龄, 有两个突出的问题有待考虑。一是海洋生物的 ^{14}C 年龄与陆地物质的 ^{14}C 年龄之间的关系; 二是样品污染的分析与校准。

1. 海洋生物的 ^{14}C 年龄与陆地物质的 ^{14}C 年龄之间的关系

放射性碳循环中, 大多数碳溶解在大洋中, 由于大洋物质循环过程相比与大气混合作用相

比较缓慢得多;大洋中的 ^{14}C 与大气中的相比较为贫乏;陆地植物的光合作用从大气中得到碳。因而,从海水中吸收碳的海洋碳酸盐或植物的表观年龄(Mangened, 1972)比同期陆地物质的大。此时的表观年龄实际上可称为贮存年龄,它是同时代在大气中和在其它碳贮存库中同时形成的样品之间 ^{14}C 的年龄差,它与贮存库的大小、输入输出量及大气的交换量、大气中 ^{14}C 的变化有关。由于湖泊和海洋等储存库中的 ^{14}C 放射性的比度与大气中的不同,因此,对在其贮存库中形成的样品其年代校准是必要的,这是因为通常只考虑了 $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 的分馏,而没做放射性比度的校正^[3]。

图1给我们展示了距今BC8000年来大气 ^{14}C 的变化量;图2显示了BC7750年以来大气、混合层及深海区的 ^{14}C 变化量。从这两个图中可看出,在混合层中存在着一个由较高的 $\Delta^{14}\text{C}$ 频率大幅度衰减的倾向;在深海区表现出长期缓变的趋势。前者与大气中的 $\Delta^{14}\text{C}$ 相比要慢几个差拍。这些已经证明,在海区等贮存库中 ^{14}C 的比度较低,故而表现在 ^{14}C 测年中年龄略要偏老。

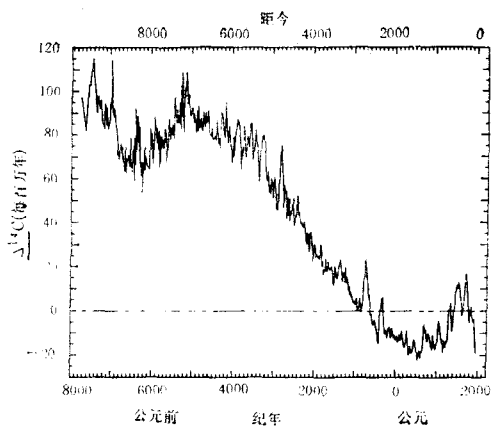


图1 相应年代的大气 ^{14}C 的变化量($\Delta^{14}\text{C}$)
Fig. 1 Atmospheric $\Delta^{14}\text{C}$ vs age

海水的贮存年龄可用在原子弹试验前收集的海洋生物的 ^{14}C 年龄来确定。近来国际上对这个问题的研究日趋深入,已相继对北大西洋沿岸、东太平洋沿岸、大洋洲沿岸等作出了贮

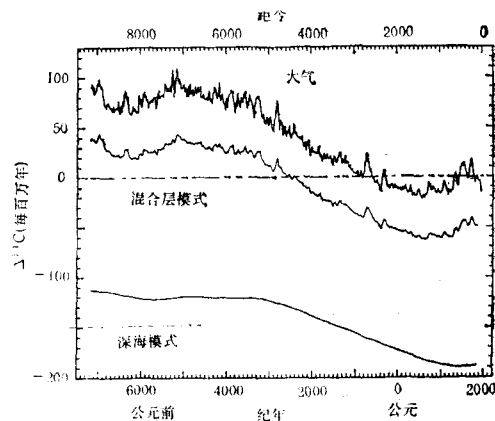


图2 大气混合层和深海(以20年为单位)计算的 $\Delta^{14}\text{C}$ 模式

Fig. 2 Atmospheric $\Delta^{14}\text{C}$ (bi-decadal values) as used for the model calculations and calculated mixed layer and deep ocean $\Delta^{14}\text{C}$ values

存年龄的汇编图。尽管这些图解中有些年龄高达2500年,但更为典型的年龄大都在300—500年。在这方面国内尚未有过系统的研究,因此当我们遇到一些具体问题时,如在1986年10月的国际海平面会议上,国内学者多次测定山东常家庄牡蛎 ^{14}C 年龄为8000多年,但东京大学的太田洋子先生对此举出一些证据认为该年龄略偏老,从样品的处理方面基本可排除嫌疑,因为相继由不同实验室做过校对。这是否在理论上可以考虑为贮存效应尚待探讨,我们一些从事海洋第四纪工作的同志已考虑到这个因素,这说明贮存年龄的校正在国内是一个亟待研究的课题。

2. 样品的污染分析与校准

我们经常处理的海洋样品为一些海洋软体动物壳体及灰质的泥沙类,对其采用无机的方法制样,对从较稳定的海洋地质环境中所取的样品,用无机与有机的方法测其 ^{14}C 年龄,其可靠性较好,曾有不少实验室对同一地区有机与无机样品的 ^{14}C 年龄进行过比较,如图3所示的海洋、湖泊钻孔岩心样品对的符合情况较好^[1]。这些样品的有机碳与无机碳样品的 ^{14}C 年龄差值大多数小于1000年。由此说明,在物质来源相对单一,沉积速率较低的条件所取的钻孔

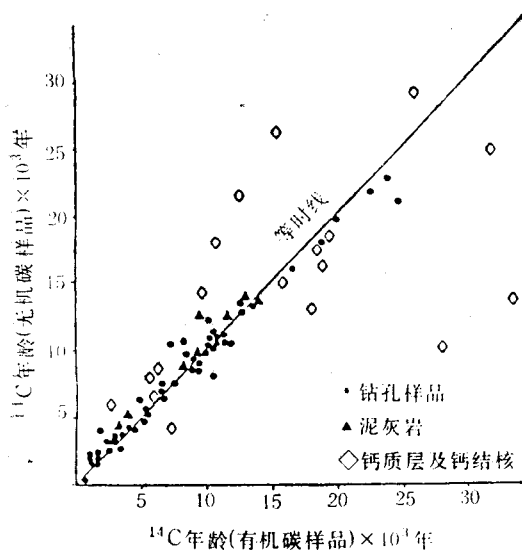


图3 沉积物中共存的碳酸盐样品与有机碳样品的 ^{14}C 年龄的比较

Fig. 3 Comparison of ages of sample pairs for carbonate in sediment and co-existing organic carbon

标本, 如在泥灰沙质成份与有机成份参半的情况下, 我们可以大胆地用无机方法制样, 其结果也较为理想。

表1 长江三角洲碳酸盐样品与有机碳样品的 ^{14}C 年龄比较

Tab. 1 Comparison of ages of sample for carbonate and organic carbon of Changjiang river delt

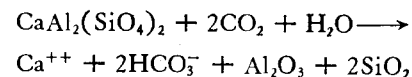
钻孔号	样品组份	深度 (m)	无机碳法(年)	有机碳法(年)
ch ₄	淤泥	32	22500 ± 1000	13230 ± 280
	沙质	34.90—35.05 54.9—55.1	25200 ± 1000 29100 ± 1200	
ch ₅	淤泥	6.2—6.4	18800 ± 600	6440 ± 200
		10.5—10.7		
	沙质	54.1—54.3	18800 ± 1200	
		79.7—79.9		

但是, 在沉积物质来源复杂的三角洲地区, 若不加分析地使用无机碳法, 其结果是大出所望, 如 1987 年我们采用了无机碳法对长江三角洲的几个钻孔样品进行处理, 与其有机碳的结

果大相径庭(见表 1)。很明显, 有机碳的结果较为可靠, 更接近地质解释。这一事例说明可靠的放射性年龄只有在环境背景值被详细地分析研究后才易采用, 否则只具有局部意义, 或仅仅是一个表观年龄。

一般来说, 有机碳的测定比无机碳酸盐要可靠些, 因为后者易受污染, 其污染途径大体有三种, (1) 直接与大气圈和地下水的碳交换; (2) 不同年龄的物质混合, 如“死碳”或“年轻碳”的介入; (3) 样品的不断变化, 如重结晶作用, 原生文石被方解石所置换等。

我们采用测定沉积物的无机碳法——即在灰质泥沙类中取碳酸盐组份, 测定上述长江三角洲的样品, 经分析认为长江三角洲的碳酸盐生成大体通过二种途径, (1) 由陆地土壤中的长石矿物风化产生, 其化学反应为:



由这一反应生成的碳酸盐的碳直接来源于砂土岩石孔隙中的 CO_2 , 这种碳酸盐可称为自生碳酸盐。它们的 ^{14}C 浓度与大气的 ^{14}C 基本达到平衡, 所以, 可根据它的 ^{14}C 放射性比度计算 ^{14}C 年龄。(2) 从较老的土壤剖面中侵蚀下来的钙质微尘经风、水搬运而来, 它们在沉积时就有较低的 ^{14}C 放射性比度, 它们对前一作用生成的碳酸盐的 ^{14}C 放射性比度起到稀释作用, 也就是死碳的介入使年龄偏老。从长江三角洲 ^{14}C 测年的无机碳法中看, 可能是第二种组份的成分偏多, 只有少量的新生碎屑, 死碳的大量加入, 必将使年龄测定结果大大偏老。可见一个含碳酸盐碎屑的砂土质样品将产生含糊不清的年龄。要想获得比较真实的年代, 必须测定死碳在沉积物中所占的比例, 也就是污染程度的确定。假若有足够的样品, 最好用有机碳法较为可靠。

分析碳酸盐的碎屑土质的污染是一个棘手的工作, 而处理海洋生物壳类及碳酸盐结核等同样要慎重。因为生物死亡后其表面分子易与外界进行交换, 受到再溶解-沉积作用或混染作用的影响, 这种污染过程速度很快, 所以我们对

贝壳的测定都是由外向内。(山东常家庄的近江牡蛎贝壳样品就是如此,见表2)。

表2 近江牡蛎的年代数据
Tab. 2 Age dates of *astrea rivularis*

样品名称	产地	实验室编号	年代(年)	测定单位
近江牡蛎贝壳	山东常家庄	XX1272 KH8609	10675±120 5820±170	外单位 本实验室

本实验室所作的数据较为准确,可见样品处理与选择不同,可以造成4855年的误差。近江牡蛎贝壳呈叠层状,生物死后每层之间结构疏松,层间易受次生污染与混杂泥沙,而陆源泥沙又往往混有大量死碳,若用全牡蛎测定误差较大,我们是将样品剥开,取中心部分处理,故接近实际年龄。再如钙结核样品的¹⁴C年龄的内外层差别也说明了这个问题(见表3)。

从表中可见,年龄相差从数百年到一万多年,这说明样品的表层受到再溶解-沉淀作用而变得年轻。有些样品是由于钙结核样品缓慢的

表3 钙结核样品的内、外层¹⁴C年龄
Tab. 3 ¹⁴C ages of carbonate nodule in outer and inner layer (Rafter)

样品	内层 ¹⁴ C年龄(年)	外层 ¹⁴ C年龄(年)
A	7070	6400
B	9900	8210
C	34,400	18,000

生长速率造成的。因此,对于钙结核的样品,尽可能测定其核心部分。

总之,海洋样品测年中常常遇到种种问题,中心是一个准确性问题,亟待解决。

参考文献

- [1] 陈以健等,1987. 沉积物中碳酸盐¹⁴C年龄的可靠性. 海洋地质与第四纪地质 7(2): 133.
- [2] 蔡莲珍等,1985. 中国第四纪海岸线学术讨论论文集. 海洋出版社,242-243页.
- [3] Minze Stuiver. et al, 1986. Radiocarbon Age Calibration of Marine Sample Back to 9000 cal yr Bp. *Radiocarbon* 28(2B): 981-982.

PROBLEMS IN CARBON-14 DATING OF MARINE SEDIMENTS

Zhang Yuehong and Shi Yulan

(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

Key words ¹⁴C dating, Error Pollution, Marine sediments, Apparent ages

Abstract

This review is based on concrete examples from marine sedimentary and in reference to recent developments. Evaluated is the apparent age which is related to reservoir effect and pollution. It emphasizes the necessity of age correction from point of the objective of reservoir ages, and probe into the validity of ¹⁴C dating to different ocean depositing substances, particularly to the cause and way of formation error of inorganic samples. It is shown that the major error is due to incorporation of old limestone, while error in nodule dating is related to their slow growth rate. But there is still much problem it be solved in ¹⁴C dating of marine sediments.

* Contribution No. 1693 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.