

# 珊瑚礁中 $Mn^{2+}$ 的 ESR 信号 及其古气候指示意义\*

业渝光 周世光 刘新波

(地质矿产部海洋地质研究所 青岛 266071)

**提要** 1989 年 3—5 月在海南岛三亚浅钻取心,用岩石地层学和地质年代学方法研究了海南岛周缘珊瑚礁的基本特征和成礁时代,在此岩心的基础上进一步研究珊瑚礁的 ESR 谱学特征。结果表明,珊瑚礁  $Mn^{2+}$  的 ESR 信号和古气候变化直接相关,在 100% 文石基础上归一的  $Mn^{2+}$  ESR 信号是一种新的灵敏的古气候指示物,其指示的古气候变化和前人发表的研究成果相一致。海南岛三亚珊瑚礁  $Mn^{2+}$  ESR 信号表明,中国全新世大暖期出现在距今 8.6—3.5ka,在距今 5.6—3.0ka 显示气候波动剧烈,在大约距今 5.5ka 有短暂降温,之后又明显回升,这些气候变化也和中国哺乳动物化石的分布一致。

**关键词** 古气候变化 珊瑚礁  $Mn^{2+}$  ESR 信号 矿物组成

**学科分类号** P532

近年来国内有些学者注意到 Mn 含量在不同地质时期的变化。苍树溪等(1993)在太平洋特定海域 15 万 a 以来古海洋学研究中发现,在地层中氧同位素 1 期 / 2 期(全新世 / 晚更新世),3 期 / 4 期(玉木 II 和玉木 III)界线上出现 Mn 异常,即元素 Mn 在气候寒冷期向温暖期过渡时含量有跃移现象。因此,他们认为这样 Mn 异常与气候由冷转暖的快速变化有关,故有可能作为小区域气候剧变的标志。郭丽芬等(1993)报道了南永一井(152m)Mn 含量的情况,发现 Mn 含量按时间序列组成有高低交替的规律变化,可以与洛川黄土的古气候旋回、深海沉积物的氧同位素阶段以及柴达木盆地 CK-6 孔有机碳阶段做对比。国外有些学者对现代珊瑚礁的 Mn 含量在不同季节的变化也做了一些工作(Glen *et al.*, 1991)。本项工作用 ESR 方法测试珊瑚礁  $Mn^{2+}$  的 ESR 信号,为了解其与古气候变化的相关关系,试图寻求一种新的灵敏的古气候指示物。

## 1 珊瑚礁 $Mn^{2+}$ ESR 信号

碳酸盐晶体中  $Mn^{2+}$  是顺磁性物质,是 ESR 方法最适宜测试的物质, $Mn^{2+}$  6 条超精细结构谱线极易辨认;珊瑚礁中的  $Mn^{2+}$  含量较低,一般为几十  $\mu g / g$ ,这一含量是 ESR 谱仪最适宜的测试范围(0.1%—0.0001%);用化学分析方法测试的珊瑚礁中 Mn 含量是总 Mn 含量,它不仅包括碳酸盐晶格上的  $Mn^{2+}$ ,还有硫酸盐、有机络合物和含锰碎屑悬浮物等,而 ESR 方法测试的仅是碳酸盐晶格上的  $Mn^{2+}$ ;碳酸盐中  $Mn^{2+}$  的 ESR 信号十分稳定,与

\* 地质行业科学技术发展基金资助项目,9507号。业渝光,男,出生于1946年4月,研究员,Fax:0086-0532-5720553  
收稿日期:1997-03-20,收修改稿日期:1998-04-08

年代无关。根据以上 4 条理由,珊瑚礁中  $Mn^{2+}$  ESR 信号强度(即  $Mn^{2+}$  的电子自旋浓度)看来反映了碳酸盐晶体中  $Mn^{2+}$  的本质。

### 2 实验和结果

58 个样品取自海南三亚三井,该井是一个浅钻,钻井岩心 13.9m 以下是陆源物质基底,无论在外观和各项参数上都很容易辨认出来。所有实验都在地矿部海洋地质实验测试中心进行的。

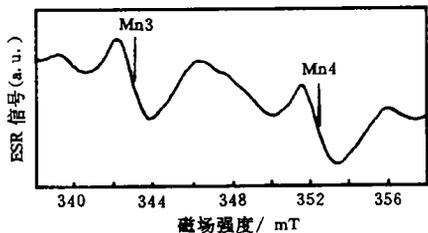


图1 样品的典型ESR谱图

Fig.1 Typical ESR spectrum of the sample

ESR 谱测试是用 ECS-106型 ESR 谱仪(德国 BRUKER 公司)完成的,测试条件是室温,微波功率为 2mW,磁场范围为  $348 \pm 10mT$ ,调幅为 0.1mT,转换时间为 5.12ms,时间常数为 327.68ms。

为了增加可比性,所有样品的粒径都控制在 0.15—0.20mm 范围内,连续测试 3 次,然后取其平均值为测量值。样品的典型 ESR 谱图见图 1,在中心磁场左右的 Mn3 和 Mn4 峰极易辨认,测试结果见图 2a。

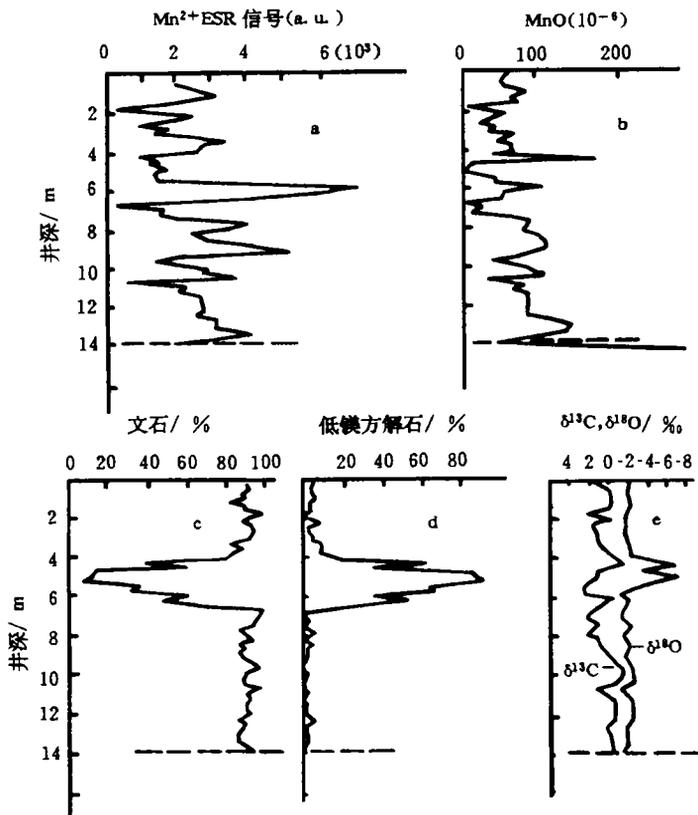


图2  $Mn^{2+}$  ESR信号(a), MnO(b), 文石(c), 低镁方解石(d), 碳氧同位素曲线(e)随井深的变化

Fig.2 ESR intensity of  $Mn^{2+}$  (a), MnO(b), Aragonite(c), Low-Mg calcite(d), Stable isotope(e) change with the depth

用 JTY38S 电感耦合等离子体原子扫描光谱仪(法国 JION YVON 公司)测试了样品

中的  $MnO$  含量, 测试结果见图 2b; 用 DMax-RA 转靶 X 射线衍射仪(日本 RIGAKU 公司)确定了样品的矿物成分, 文石和低镁方解石的含量见图 2c 和图 2d。三亚三井已做过碳氧稳定同位素分析, 测试结果见图 2e(张明书等, 1990)。

### 3 $Mn^{2+}$ 的 ESR 信号与古气候指示意义

珊瑚礁中  $Mn^{2+}$  的 ESR 信号和  $MnO$  含量随井深的变化是一致的, 只在孔深 4.5m 处化学  $MnO$  的含量比 ESR 方法的  $Mn^{2+}$  高。总的来看, 化学分析测试的珊瑚礁中  $Mn$  含量主要还是结合在碳酸盐晶格上的  $Mn^{2+}$ , 其它组分较少。从图 2c 中可看出, 珊瑚礁的成分是以文石为主, 图 2d 孔深 4—7m 位置低镁方解石含量明显增加, 这说明此时的珊瑚礁经历了淡水的强烈改造, 把不稳定的文石变成了稳定的低镁方解石。

珊瑚礁  $Mn^{2+}$  的 ESR 信号和文石呈负相关, 而和低镁方解石呈正相关, 这主要是由于  $Mn^{2+}$  与文石和方解石中  $Ca^{2+}$  离子半径有差异的缘故。 $Ca^{2+}$  在文石和方解石中离子半径是不一样的, 文石是斜方晶系具九次配位(每个氧结合三个阳离子), 因此文石中的  $Ca^{2+}$  离子半径较大(0.126nm); 而方解石是三方晶系具六次配位(每个氧结合二个阳离子), 所以方解石中  $Ca^{2+}$  离子半径较小(0.106nm)。 $Mn^{2+}$  的离子半径为 0.091nm, 它与方解石中的  $Ca^{2+}$  的离子半径相近, 更容易取代方解石中的  $Ca^{2+}$  而进入碳酸盐的晶格, 所以和低镁方解石呈正相关。

由于珊瑚礁中矿物成分的改变, 无法判断  $Mn^{2+}$  ESR 信号的变化是由矿物成分的变化, 还是由古气候的变化而引起的。文石是热带珊瑚礁的初始矿物成分, 可以在 100% 文石基础上对  $Mn^{2+}$  的 ESR 信号进行归一, 结果见图 3, 作者认为这个曲线反映了古气候的情况。

珊瑚礁中  $Mn^{2+}$  的 ESR 信号的变化和碳氧稳定同位素的变化, 总的来说大体是相一致的, 但仔细对比还是有一些显著的差别, 其中的原因有待于进一步的研究和解释。

### 4 结论

作者曾对三亚三井的铀系年龄进行过研究(业渝光等, 1991), 表明海南岛的珊瑚礁是末次冰消期以后, 主要是全新世形成的, 三亚三井井深 7.1m 处保持化学封闭样品(文石 95.47%)的铀系年龄为  $7.1 \pm 0.5ka$ , 粗略看来, 可认为井深 1m 即为 1ka。

根据以上的讨论情况, 可得出以下二点初步结论。

**4.1** 珊瑚礁中  $Mn^{2+}$  的 ESR 信号和  $MnO$  含量都可以反映古气候情况, 在暖期  $Mn^{2+}$  的 ESR 信号较大,  $MnO$  含量较高, 这说明海南岛三亚珊瑚礁周围海域海水的化学成分受径流所带进的陆源物质中的化学元素所控制。

**4.2** 在 100% 文石基础上归一的  $Mn^{2+}$  ESR 信号是一种新的古气候替代指标, 和前人研究的成果十分相应。施雅风等(1992)综合多种资料(孢粉、冰岩芯、古湖泊、古土壤、考古、海岸变化)指出中国全新世大暖期出现在距今 8.5—3.0ka, 而图 3 中  $Mn^{2+}$  的 ESR 信号在井深

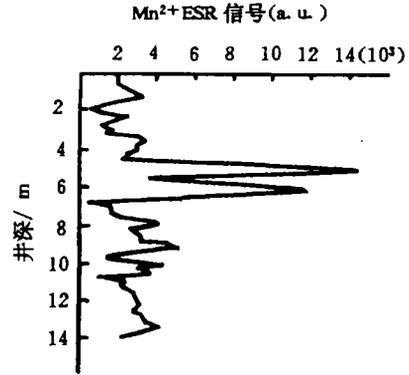


图 3 在 100% 文石基础上归一的  $Mn^{2+}$  ESR 信号随井深的变化

Fig.3 ESR intensity of  $Mn^{2+}$  change with depth on 100% aragonite

3—9m 中最强。计宏祥(1996)根据全国各地的哺乳动物化石的情况指出,在距今 7.6—6.0ka 这一时期内的哺乳动物,偏南的种类更为明显,如浙江余姚河姆渡有亚洲象、苏门犀等。在距今 5.6—3.0ka 这一时期内动物变化较多,南北类型混杂,显示气候波动剧烈,大约在 5.5ka 有短暂降温,之后又明显上升。这一研究成果和图 3 十分一致,在井深 5.5m 处  $Mn^{+2}$  的 ESR 信号急剧下降,尔后又迅速回升。距今 7.3ka 和 4.0ka 的寒冷事件在图 3 中都十分明显。由此看来,图 3 反映的古气候变化是有意义的。

**致谢** 张明书研究员提供样品,谨志谢忱。

### 参 考 文 献

- 计宏祥,1996. 中国全新世大暖期哺乳动物与气候波动. 海洋地质与第四纪地质, 16(1): 5—16
- 业渝光 和杰 刁少波等,1991. 南海全新世珊瑚礁 ESR 和铀系年龄的研究. 地质论评, 37(2): 165—171
- 苍树溪 闫军 李铁钢等,1993. 西太平洋特定海域 15 万年以来古海洋学研究. 海洋地质与第四纪地质, 13(3): 97—101
- 张明书 刘健 李浩等,1990. 海南岛周缘珊瑚礁的基本特征和成礁时代. 海洋地质与第四纪地质, 10(2): 38
- 郭丽芬 陈婉颜 陈丽虹,1993. 南沙群岛永暑礁区近百万年来的古气候变化. 热带海洋, 12(4): 39—46
- 施雅凤 孔昭辰,1992. 中国全新世大暖期气候与环境. 北京: 海洋出版社. 1—18
- Glen T S, Todd M C, Robert B D *et al*, 1991. Paleochemistry of manganese in corals from the Galapagos Island. Coral Reefs, 10: 91—100

## $Mn^{2+}$ ESR SIGNALS OF CORAL REEFS AND IT'S IMPLICATIONS FOR PALEOCLIMATE

YE Yu-guang, ZHOU Shi-guang, LIU Xin-bo

(*Institute of Marine Geology, Ministry of Geology and Mineral Resources, Qingdao, 266071*)

**Abstract** The paleoclimatic change since the Tertiary period was recorded in coral reefs in the South China Sea. It had a direct effect on the changes in  $Mn^{2+}$  ESR signals of coral reefs. The mineral composition, content of Mn and  $Mn^{2+}$  ESR signals of coral reefs in Sanya, Hainan Island, suggest that the normalized  $Mn^{2+}$  ESR signal on the basis of 100% aragonite is a new and sensitive paleoclimatic indicator; the paleoclimatic changes indicated by  $Mn^{2+}$  ESR signals show a very similar changing pattern to the Holocene paleoclimatic fluctuations of China revealed elsewhere. For example, the warmest period from 8.5 to 3.0 ka B.P. corresponds to the most intense ESR signals of  $Mn^{2+}$  in the well Sanya-3 drilled on Hainan Island, and the violently fluctuating climate during 5.6 to 3.0 ka B.P. and a remarkable short-term lowering of temperature around 5.5ka B.P. and a rapid rising after that time are also demonstrated by the ESR signals. The ESR signals of  $Mn^{2+}$  are positively correlated to the calcite content but inversely to aragonite content in the coral reef. This can be explained by the fact that the radius of  $Ca^{2+}$  ions in aragonite is different from that in calcite. The mechanism that ESR signals of  $Mn^{2+}$  or Mn content in coral reefs record paleoclimatic changes may be tentatively interpreted as climatic control over the input of run off-carried terrigenous materials into the sea. During warm periods, more terrigenous materials were carried into the sea by runoffs, increasing the concentration of  $Mn^{2+}$  in seawater and thus more  $Mn^{2+}$  being incorporated into lattices of coral reefs. But during cold times, the case is reversed. Although ESR signals of  $Mn^{2+}$  and Mn content in coral reefs can both reflect paleoclimatic changes, the former is more sensitive and reliable than the latter. For example, the short-term lowing of temperature around 5.5ka B.P. is clear in the figure of ESR intensity shown by  $Mn^{2+}$  change with the depth but it cannot be seen in the figure for the Mn content. These paleoclimatic changes are also consistent with the distributions of mammal fossils in China.

**Key words** Paleoclimatic change Coral reefs ESR Signals Mineral composition

**Subject classification number** P532