

# 南海中更新世以来的碳酸盐溶解作用变化 与深水古海洋学特征

李保华<sup>①②</sup> 赵泉鸿<sup>②</sup> 陈民本<sup>③</sup> 翦知湮<sup>②</sup> 汪品先<sup>②</sup>

(<sup>①</sup>中国科学院南京地质古生物研究所, 南京 210008; <sup>②</sup>同济大学海洋地质开放实验室, 上海 200092; <sup>③</sup>台湾大学海洋地质研究所, 台北 10617. E-mail: bhli@public1.ptt.js.cn)

**摘要** 研究发现位于南沙海区溶跃面之上的 17957-2 柱状样碳酸盐溶解作用的变化, 在近 0.8 Ma 以来  $\text{CaCO}_3$  含量存在冰期高、间冰期低的“太平洋型”碳酸盐旋回, 数次碳酸盐强溶解作用均发生在间冰期向冰期的转折期. 频谱分析结果显示, 南海长时间尺度的碳酸盐旋回以近 500 ka 和近 100 ka 等周期为主. 与印度洋深海沉积物的粗组分综合指数及浮游有孔虫保存状况变化对比, 南海碳酸盐旋回近 500 ka 的周期可能反映了长时间尺度上大洋深水循环的特征.

**关键词** 更新世 南海 碳酸盐溶解作用 深水古海洋学

南海末次冰期及晚更新世以来的古海洋学调查分析表明: 溶跃面之上  $\text{CaCO}_3$  含量主要受陆源碎屑沉积物的稀释作用控制, 冰期时  $\text{CaCO}_3$  含量低, 间冰期含量高, 是“大西洋型”碳酸盐旋回; 在溶跃面之下, 主要受深海溶解作用控制, 冰期时含量高, 间冰期含量低, 是“太平洋型”碳酸盐旋回<sup>[1,2]</sup>. 近年南海古海洋学研究多集中在晚更新世、高分辨率基础上表层海水古环境变化上<sup>[3-6]</sup>; 碳酸盐旋回是全球碳循环的一个重要组成部分, 涉及两大洋盆地的沉积分馏<sup>[7]</sup>, 对深水溶解作用的研究不仅为探索其机制, 更为理解全球性环境变迁提供依据. 但南海在长时间尺度上的碳酸盐旋回和深水溶解作用变化如何, 其全球性与区域性意义如何, 却因材料所限, 研究较少涉及. 本文拟通过分析“太阳”号 95 航次的 17957-2 柱状样, 探讨南海近 0.8 Ma 以来冰期旋回中碳酸盐溶解作用变化及其深水古海洋学演化特征.

## 1 研究材料及地层学

柱状样 17957-2 位于南海南沙海区(图 1, 10°53.9'N, 115°18.3'E), 水深 2195 m, 柱长 13.84 m<sup>[8]</sup>, 使用重力取样器采集. 柱状样岩性均一, 为一套连续的深灰色生物软泥, 无明显的浊流或沉积间断. 该研究仅对其上部 8 m 的沉积物进行分析. 采样间距为 5 cm, 每样 3 mL. 样品的处理均采用微体古生物学标准方法, 在同济大学海洋地质开放实验室进行. 对所有大于 154  $\mu\text{m}$  的组分进行微体古生物学统计, 其中浮游有孔虫(PF)碎壳率计算采用 Le 等人<sup>[9]</sup>的公式, 底栖有

孔虫分析以 10 cm 样品间距进行.  $\text{CaCO}_3$  含量和浮游有孔虫氧稳定同位素的测定均在台北大学海洋地质研究所进行, 样品间距亦为 10 cm. 稳定同位素测试运用 VG Micromass 602 质谱仪, 材料为壳径 250~350  $\mu\text{m}$  的无袋型 *Globigerinoides sacculifer*, 测试精度为  $\pm 0.12\%$ .

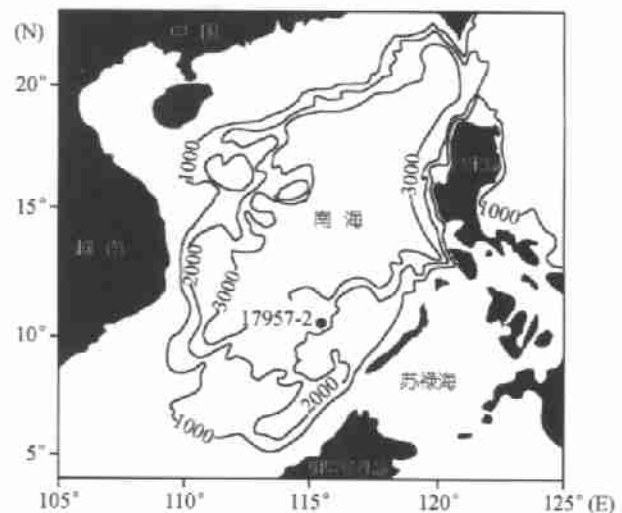


图 1 研究站位 17957-2 位置

结合印度洋、太平洋区 120 kaBP<sup>[10]</sup>消失的浮游有孔虫 *Globigerinoides ruber*(粉红色)及 458~510 kaBP<sup>[11,12]</sup>绝灭的钙质超微化石 *Pseudoemiliania lacunosa* 在本研究钻孔中的深度分布, 根据浮游有孔虫 *Globigerinoides sacculifer* 氧同位素变化曲线与太平洋 V28-238 的变化<sup>[13]</sup>进行对比, 建立了 17957-2 同

位素地层序列(图 2)。0~8 m 地层包括氧同位素 1~19 期沉积。井深 7.95 m 处为布容/松山古地磁极性倒转界线<sup>[14]</sup>，根据更新世地质年代最近天文校对结果，为 780 或 790 kaBP<sup>[15~17]</sup>，本文采用 780 kaBP。

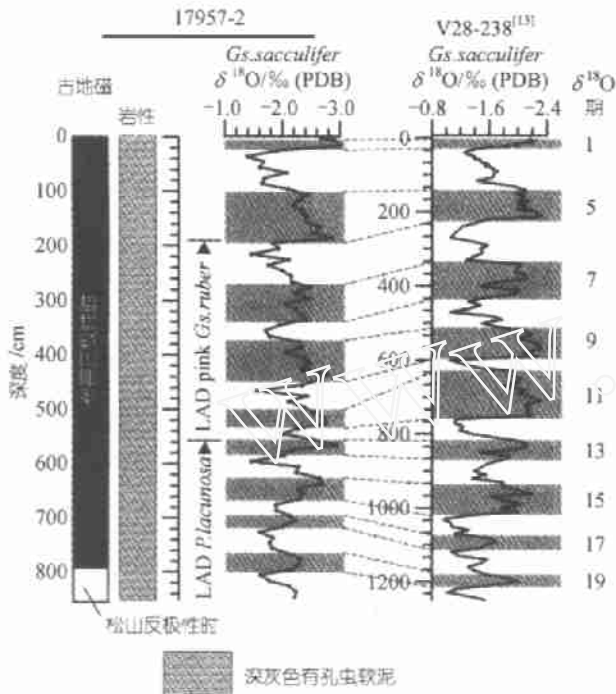


图 2 柱状样 17957-2 地层划分及其与 V28-238 孔对比。V28-238 孔同位素资料据文献<sup>[13]</sup>，17957-2 孔古地磁资料据文献<sup>[14]</sup>。图右侧所标为氧同位素期。LAD pink *Gs. ruber* 指粉红色 *Globigerinoides ruber* 未现面(井深 185 cm)；LAD *P. lacunosa* 指 *Pseudoemiliania lacunosa* 未现面(井深 565 cm)

## 2 结果

### 2.1 粗组分、浮游有孔虫丰度和碳酸盐旋回

位于溶跃面之上的沉积物溶解作用明显地表现在大于 154 μm 的粗组分中<sup>[18]</sup>，其组分基本上都是易受溶解作用影响的有孔虫壳体。现代南海溶跃面大约为 2900~3000 m<sup>[19]</sup>，17957 站正是溶跃面之上的沉积。根据对 17957-2 柱状样的沉积物成分的观察，其有孔虫丰度和粗组分都直接受溶解作用控制。

图 3(a)~(c)是 0.8 Ma 以来 17957-2 柱状样中浮游有孔虫丰度、粗组分和 CaCO<sub>3</sub> 百分含量变化曲线。CaCO<sub>3</sub> 含量平均高于 60%，冰期最高达 79.3%，间冰期最低亦高达 45.8%，反映陆源物质输入较少或海水古生产力相当高。除了 δ<sup>18</sup>O 第 18 期粗组分含量为一低谷、CaCO<sub>3</sub> 部分含量高峰出现在冰期与间冰期的转折(如 δ<sup>18</sup>O 第 9-10 和 18-19 期)及冰期中(δ<sup>18</sup>O 第 17

期)之外，浮游有孔虫丰度(a)、粗组分(b)和碳酸盐含量(c)之间存在相同的变化趋势(相关系数分别为  $R_{a,b} = 0.83$ ;  $R_{a,c} = 0.56$ ;  $R_{b,c} = 0.61$ )。尽管不同时期 CaCO<sub>3</sub> 峰值与氧同位素峰值(图 2)相位各不相同，有超前也有滞后，但 CaCO<sub>3</sub> (以及粗组分、浮游有孔虫丰度)总体上对应于冰期-间冰期旋回：冰期含量高而间冰期含量较低，体现了受深水溶解作用控制为主的“太平洋型”碳酸盐旋回。

### 2.2 浮游有孔虫碎壳率、底栖有孔虫、胶结壳底栖有孔虫含量变化与中布容中溶解旋回

浮游有孔虫碎壳率、底栖有孔虫、胶结壳底栖有孔虫含量变化亦反映海水溶解作用变化(图 3(d)~(f))。由于底栖有孔虫相对于浮游有孔虫、胶结壳底栖有孔虫相对于钙质(玻璃质)底栖有孔虫较抗溶，因此浮游有孔虫碎壳率越高<sup>[9]</sup>，底栖有孔虫与胶结壳底栖有孔虫含量越高，表明海水溶解作用越强；反之，海水溶解作用较弱。

从图 3 中可以看出，氧同位素 14~18 期浮游有孔虫碎壳率、胶结壳与底栖有孔虫含量均较低，反映了沉积物受海水溶解作用影响较弱。浮游有孔虫碎壳率在氧同位素 13 期以来，呈现明显的冰期-间冰期周期性变化；底栖有孔虫含量则在氧同位素 11 期以来含量较高，也存在着较大的冰期-间冰期波动；而胶结壳底栖有孔虫含量在氧同位素 11~13 期有较高含量、氧同位素 6~8 期含量较低、氧同位素 4~5 期含量又较高。胶结壳底栖有孔虫含量这种较长时间尺度上的变化，存在着约 500 ka 的周期性。氧同位素 11 期(400 kaBP)的溶解高峰是中布容中溶解旋回(mid-Brunhes dissolution cycle)特征<sup>[20-22]</sup>，反映了晚第四纪深海碳酸盐长周期振荡的最后一个周期。

南沙海区的碳酸盐溶解作用具有赤道太平洋的特征，深水碳酸盐在间冰期时受溶解作用影响较强，而冰期时则相对较弱。根据浮游有孔虫碎壳率和 CaCO<sub>3</sub> 含量变化与赤道太平洋地区的碳酸盐含量变化<sup>[23]</sup>对比，可识别出中更新世以来重要的碳酸盐含量低谷(图 3(c))或溶解高峰事件(图 3(d))：B3, B5a, B5c, B7, B9, B11 和 B17 较明显，但 B13 和 B15 在浮游有孔虫碎壳率上体现不显著。各溶解作用高峰之间相比较，氧同位素 4~5 期的 B3 以 11 期末的 B9 和 13 期末的 B11 为 0.8 Ma 以来南沙海区深水溶解作用最强烈的时期。其中 B5a, B9, B11, B13 和 B15 均发生在间冰期向冰期的转折期。值得注意的是，CaCO<sub>3</sub> 含量

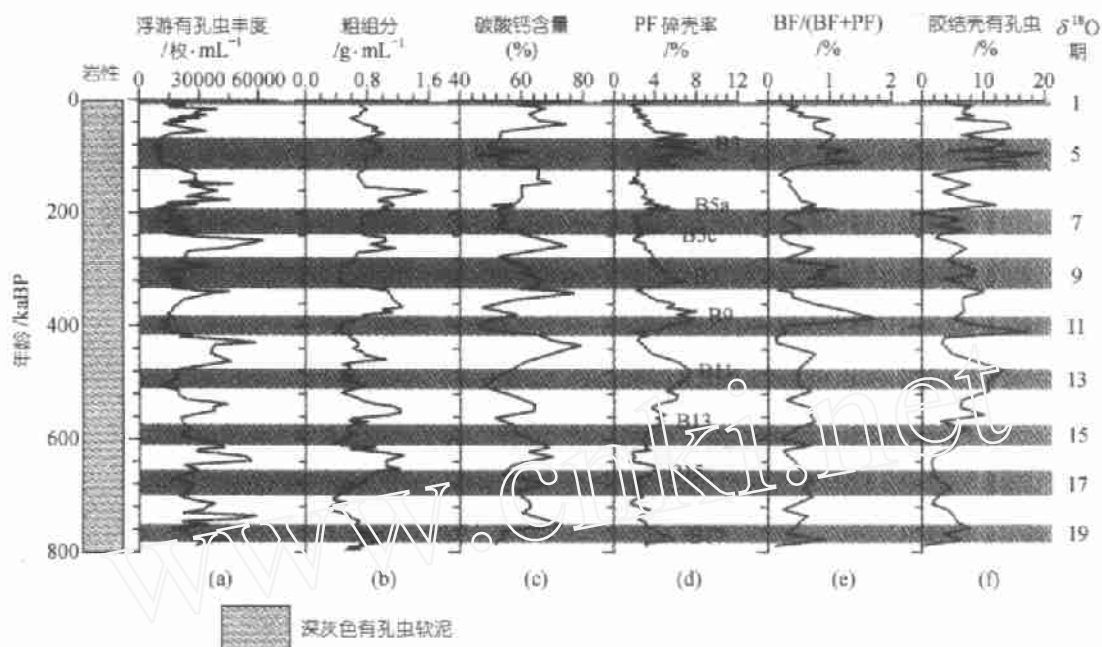


图3 17957-2 柱状样中 0.8 Ma 以来  $\text{CaCO}_3$  含量、粗组分含量、浮游有孔虫丰度、浮游有孔虫碎壳率、底栖有孔虫含量和胶结壳底栖有孔虫含量变化  
B3, B5, ...等所示为布容正极性时中的低  $\text{CaCO}_3$  值(强溶解)事件, 阴影及右侧所示为间冰期. (a)和(b)中的横坐标应为每 3 mL 中的含量

低谷并未与碳酸盐溶解作用高峰一致, 例如 B7, B9, B11 和 B15  $\text{CaCO}_3$  含量低谷早于碳酸盐溶解作用高峰, 显示了碳酸盐旋回可能除海水溶解作用变化的主导控制之外, 尚有其他因素的影响.

南海末次冰期时的溶解作用, 据 Thunell 等人<sup>[24]</sup>研究, 末次冰期时溶解作用减弱, 碳酸盐补偿深度(CCD)与文石补偿深度(ACD)至少分别下降 400 与 1200 m, 达到 4200 与 2200~2500 m. 实际上, 南海的碳酸盐旋回本质上都是属于“太平洋型”, 溶跃面之上的所谓“大西洋型”旋回只是陆源冰期输入增加而造成的表面现象<sup>[3]</sup>. 从南海南部 17957-2 柱状样的  $\text{CaCO}_3$  含量以及溶解作用变化就体现了这种溶跃面

之上的“太平洋型”旋回: 它们远离陆源物供给区, 尽管它位于溶跃面之上, 碳酸盐旋回仍体现冰期中溶解作用减弱、间冰期溶解作用加强的特点.

### 3 南海 0.8 Ma 以来的碳酸溶解作用变化的周期性

采用 Schulz 等人<sup>[25]</sup>的 SPPECTRUM 频谱分析方法, 得出南沙海区 0.8 Ma 以来的  $\text{CaCO}_3$  含量、浮游有孔虫碎壳率、底栖有孔虫含量以及胶结壳底栖有孔虫含量变化的周期性.

如图 4 所示频谱分析结果:  $\text{CaCO}_3$  含量的变化主要以近于 100 和 42 ka 的周期显著, 浮游有孔虫碎壳

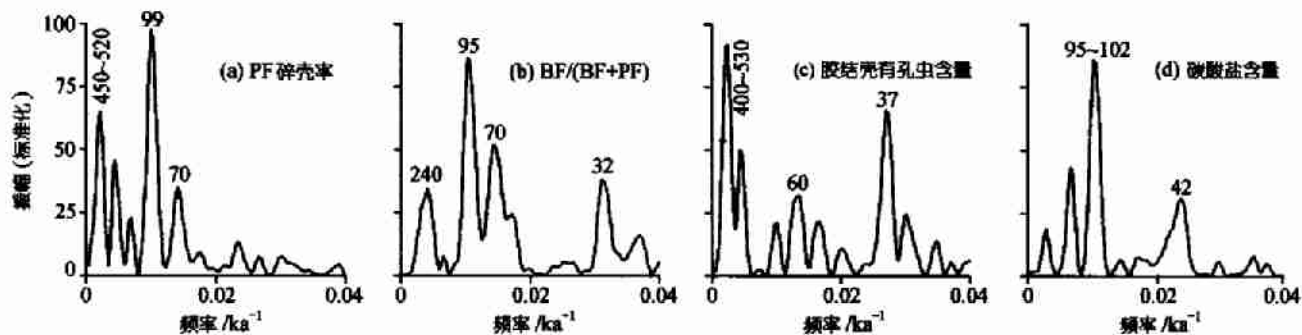


图4 17957-2 柱状样中碳酸盐溶解作用变化指数的频谱分析结果  
曲线上数值单位: ka

率的变化以近于 500 ka 和近于 100 ka 的周期为主, 底栖有孔虫含量以近于 100 ka 的周期, 胶结壳底栖有孔虫含量以近于 500 和 37 ka 的周期为特征。这些碳酸溶解作用变化标志的频谱分析结果表明, 南沙海区的深水碳酸盐循环除了有米兰柯维奇(Milankovitch)周期之外, 在长时间尺度上体现了大洋晚第四纪以来的深水碳酸盐溶解作用的长周期(近 500 ka)振荡, 证实了前述直观所看到的布容中期溶解旋回这种长周期。

和晚更新世气候周期(如  $\delta^{18}\text{O}$ )相比, 南海碳酸盐旋回变化缺乏米兰柯维奇周期的岁差周期(近 20 ka)。由于采样平均时间分辨率为 5 ka(部分时段更低, 如氧同位素 17 期每样分辨率仅 12 ka), 17957-2 柱状样揭示的碳酸盐溶解作用变化缺乏岁差周期, 可能就与柱状样沉积物记录分析的分辨率低有关。岁差周期在碳酸盐溶解作用旋回中是否存在, 还需要用更高的分辨率研究来回答。

Bassinot 等人<sup>[22]</sup>在研究印度洋粗组分综合指数与浮游有孔虫保存状况(完整壳比例)时, 发现其存在着 500 ka 的周期, 认为这种周期性振荡可能不是一个真正的周期, 而是大洋长时期  $\text{Ca}^{2+}$  通量的变化。Berger 等人<sup>[16]</sup>从西太平洋第四纪深海沉积速率的变化上揭示出较长周期(近 400 ka)的存在, 并推测可能与浮游生物生产力波动以及深水太平洋的碳循环有关。从南海南沙海区深水碳酸盐溶解作用存在长周期性(近 500 ka)的变化来看, 可以肯定这种长周期应是海洋深水循环的共同特征。第四纪南海与开放大洋深水溶解作用在长周期(近 500 ka)上的一致性表明了整个大洋深水循环对南海碳酸盐溶解作用变化旋回的控制。

**致谢** 本工作受国家自然科学基金(批准号: 49999560)、中国科学院科技创新基金和中国科学院南京地质古生物研究所现代古生物学及地层学开放研究实验室(No.013114)资助。

### 参 考 文 献

- 1 卞云华, 汪品先, 郑连福. 南海北部晚第四纪浮游有孔虫的溶解作用旋回. 见: 叶之铮, 汪品先编. 南海晚第四纪古海洋学研究. 青岛: 青岛海洋大学出版社, 1992. 261~273
- 2 汪品先. 西太平洋边缘海的冰期碳酸盐旋回. 海洋地质与第四纪地质, 1998, 18(1): 1~11
- 3 汪品先等. 十五万年来的南海. 上海: 同济大学出版社, 1995. 1~184
- 4 房殿勇, 葛知潜, 汪品先. 南沙海区南部近 30 ka 来的古生产力记录. 科学通报, 1998, 43(18): 2005~2008
- 5 Wang L, Sarnthein M, Erlenkeuser H, et al. East Asian monsoon climate during the late Pleistocene: High-resolution sediment records from the South China Sea. *Marine Geology*, 1999, 156: 245~284
- 6 陈木宏, 涂霞, 郑范, 等. 南海南部近 20 万年来沉积序列与古气候变化关系. 科学通报, 2000, 45(5): 542~548
- 7 Crowley T J. Depth-dependent carbonate dissolution changes in the eastern North Atlantic during the last 170000 years. *Marine Geology*, 1983, 54: M25~M31
- 8 Sarnthein M, Pflaumann U, Wang P, et al, eds. Preliminary Report on Sonne-95 Cruise "Monitor Monsoon" to the South China Sea. *Berichte-Reports, Geol-Paläont Inst Univ Kiel*, 1994, 68: 1~225
- 9 Le J, Shackleton N J. Carbonate dissolution fluctuation in the western equatorial Pacific during the late Quaternary. *Paleoceanography*, 1992, 7(1): 21~42
- 10 Thompson P R, Bé A W H, Duplessy J C, et al. Disappearance of pink-pigmented *Globigerinoides ruber* at 120,000 yr BP in the Indian and Pacific Oceans. *Nature*, 1979, 280: 554~558
- 11 Thierstein H R, Geitzenauer K R, Molfinao B, et al. Global synchronicity of late Quaternary coccolith datum levels: Validation by oxygen isotopes. *Geology*, 1977, 5: 400~404
- 12 Wei W. Calibration of upper Pliocene-lower Pleistocene nannofossil events with oxygen isotope stratigraphy. *Paleoceanography*, 1993, 8(1): 85~99
- 13 Prell W L, Imbrie J, Martinson D G, et al. Graphic correlation of oxygen isotope stratigraphy application to the late Quaternary. *Paleoceanography*, 1986, 1(2): 137~162
- 14 赵泉鸿, 葛知潜, 李保华, 等. 南海中更新世沉积物中的微陨石及其意义. 中国科学, D 辑, 1999, 29(1): 45~49
- 15 Shackleton N J, Berger A, Peltier W R. An alternative astronomical calibration of the lower Pleistocene timescale based on ODP site 677. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh Earth Sciences*, 1990, 81: 251~161
- 16 Berger W H, Yasuda M K, Bickert T, et al. Quaternary time scale for the Ontong Java Plateau: Milankovitch Template for Ocean Drilling Program. *Geology*, 1994, 22: 463~467
- 17 Berggren W A, Kent D V, Swisher C C, et al. A revised Cenozoic geochronology and chronostratigraphy. In: Berggren W A, Kent D V, Aubry M P, et al, eds. *Geochronology Time Scales and Global Stratigraphic Correlation*. SEMP Special Publication, 1995, 54: 129~212
- 18 Peterson L C, Prell W L. Carbonate dissolution in recent sediments of the eastern equatorial Indian Ocean: Preservation patterns and carbonate loss above the lysocline. *Marine Geology*, 1985, 64: 259~290
- 19 李粹中. 南海深水碳酸盐沉积作用. 沉积学报, 1989, 7(2): 35~43
- 20 Vincent E. Carbonate stratigraphy of Hess Rise, central north Pacific and paleoceanographic implications. *Initial Report of Deep Sea Drilling Project*, 1981, 62: 571~606

- 21 Gardner J V. High-resolution carbonate and organic-carbon stratigraphies for the late Neogene and Quaternary from the Western Caribbean and east equatorial Pacific. Initial Report of Deep Sea Drilling Project, 1982, 68: 347-364
- 22 Bassinot F C, Beaufort L, Vincent E, et al. Coarse fraction fluctuations in pelagic carbonate sediments from the tropical Indian Oceans: A 1500 kyr record of carbonate dissolution. *Paleoceanography*, 1994, 9(4): 579-600
- 23 Farrel J W, Prell W L. Climatic change and CaCO<sub>3</sub> preservation: A 800000 year bathymetric reconstruction from the central equatorial Pacific Ocean. *Paleoceanography*, 1989, 4(4): 447-466
- 24 Thunell R C, Miao Q, Calvert S E, et al. Glacial-Holocene biogenic sedimentation patterns in the South China Sea: Productivity variations and surface water pCO<sub>2</sub>. *Paleoceanography*, 1992, 7: 143-162
- 25 Schulz M, Statterger K. Spectral analysis of unevenly spaced paleoclimatic time series. *Computers and Geosciences*, 1997, 23: 929-945

(2001-02-19 收稿, 2001-04-27 收修改稿)

## 坩埚旋转下降法生长硫镓银单晶体及其特性观测

赵北君 朱世富 李正辉 于丰亮 朱兴华 高德友

(四川大学材料科学系, 成都 610064. E-mail: zhaobeijun@263.net)

**摘要** 报道了红外非线性光学材料硫镓银多晶原料合成与单晶生长的方法——两温区气相输运温度振荡合成和坩埚旋转下降法。合成了高纯单相致密的 AgGaS<sub>2</sub> 多晶材料, 生长出尺寸为  $\phi 15 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$  的 AgGaS<sub>2</sub> 单晶锭。对晶体的完整性进行了结构分析, 观测到 AgGaS<sub>2</sub>{011}面族的六级 X 射线衍射峰呈现高级次的衍射强度异常增强的反常现象。对晶体的位错蚀坑进行了扫描电子显微镜(SEM)观察。

**关键词** 红外非线性光学晶体 硫镓银 多晶合成 单晶生长 X 射线衍射 位错观察

目前, 在紫外光至可见光波段, 已有不少成熟的非线性光学晶体, 但在红外光波段性能优良的非线性光学晶体尚不多。硫镓银(AgGaS<sub>2</sub>)晶体是一种 I-III-VI<sub>2</sub> 三元化合物半导体, 黄铜矿结构,  $\bar{4}2m$  点群,  $I\bar{4}2d$  空间群<sup>[1]</sup>, 晶格常数  $a = 0.5758 \text{ nm}$ ,  $c = 1.03072 \text{ nm}$ <sup>[2]</sup>, 禁带宽度  $2.76 \text{ eV}$ <sup>[3]</sup>。熔点  $996^\circ\text{C}$ , 常温下呈黄色。它具有优异的红外非线性光学性质, 包括红外透明范围宽( $0.45 \sim 13 \mu\text{m}$ )<sup>[4]</sup>及非线性光学系数大( $d_{36} = 18 \times 10^{-12} \text{ m/V}$ )<sup>[1]</sup>, 具有适宜的双折射和低色散, 而且非线性品质因素高。因此, AgGaS<sub>2</sub> 晶体对  $1.8 \sim 11 \mu\text{m}$  红外范围的谐波能够实现相位匹配, 还可进行和频、差频、三波混频和光参量振荡<sup>[4-6]</sup>。用硫镓银晶体制作的非线性光学器件, 能够在  $1.8 \sim 11 \mu\text{m}$  获得多种频率的输出光, 尤其是通过和频上转换, 可将低频弱红外讯号转换成为高频强可见光波, 这在 CO<sub>2</sub> 激光雷达探测、红外遥测、激光通信、红外导航和环境科学等方面可有广泛用途。

S 在沸点( $444^\circ\text{C}$ )附近蒸汽压很高, 在合成过程中极易导致石英安瓿炸裂, 所以 AgGaS<sub>2</sub> 多晶原料不能用通常的熔体反应法合成。加之 AgGaS<sub>2</sub> 晶体具有反常热膨胀效应, 当其从熔点冷却至室温时, 会沿着 C 轴方向膨胀 1%左右, 导致生长安瓿和晶锭破裂,

极难生长出完整的大单晶体。AgGaS<sub>2</sub> 晶体通常采用 Bridgman 法生长<sup>[3,4,6,7]</sup>, 也有报道采用化学输运法生长<sup>[8]</sup>的。但前者长出的晶体中含有孪晶、滑移以及大量的微观散射中心, 后者生长出的晶体中又含有输运剂包裹, 可用于器件制作的晶体不多。

我们采用两温区气相输运温度振荡法合成了高纯、单相及致密的 AgGaS<sub>2</sub> 多晶材料, 并对传统的 Bridgman 法进行了改进, 在两温区立式炉中用坩埚旋转下降法生长出  $\phi 15 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$  的 AgGaS<sub>2</sub> 单晶体, 晶体外观完整, 无裂纹。观察到 AgGaS<sub>2</sub> 晶体 {011}面族 X 射线多重衍射峰, 呈现高级次的衍射强度异常增强的反常现象。对晶体的位错进行了扫描电子显微镜(SEM)观测, 上述测试分析表明, 用新方法生长出的 AgGaS<sub>2</sub> 晶体单晶性好, 品质高, 可用于器件制作。

### 1 多晶合成

AgGaS<sub>2</sub> 化合物的组分元素 Ag, Ga 和 S 的熔点差别很大, 分别为  $960, 29$  和  $115^\circ\text{C}$ , 且 S 的蒸汽压在反应温度下超过  $2.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ , 极易挥发从而导致石英安瓿破裂, 所以 AgGaS<sub>2</sub> 多晶合成难度较大。

经反复实验, 提出了两温区气相输运温度振荡