

禚宇添, 詹文欢, 姚衍桃, 等. 海南岛西北部更新世海相地层的石英 ESR 测年探讨 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2022, 42(3): 123-132.

XUAN Yutian, ZHAN Wenhuan, YAO Yantao, et al. Testing of quartz ESR dating for the marine strata on the northwestern coast of Hainan Island[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2022, 42(3): 123-132.

海南岛西北部更新世海相地层的石英 ESR 测年探讨

禚宇添^{1,2}, 詹文欢^{1,2,3}, 姚衍桃^{1,3}, 王玘^{1,3}, 李健^{1,3}, 冯英辞^{1,3}

1. 中国科学院边缘海与大洋地质重点实验室, 南海海洋研究所, 南海生态环境工程创新研究院, 广州 511458

2. 中国科学院大学, 北京 100049

3. 南方海洋科学与工程广东省实验室(广州), 广州 511458

摘要:利用石英 ESR 测年法对海南岛西北部出露海相地层的上部 and 下部进行了定年, 尝试获得该出露地层的年龄范围, 并探讨石英 ESR 法在热带海相地层年代学研究中的适用性。结果显示, 上部地层年龄为 $(33 \pm 6.6) \sim (53 \pm 10.6)$ ka, 下部地层年龄为 $(1\ 835 \pm 202) \sim (2\ 567 \pm 256)$ ka, 反映了该地层的沉积时代基本属于更新世。根据各样品 ESR 信号强度与辐照剂量的线性拟合结果判断, 7 个样品中以最顶部和最底部 2 个样品的拟合度最佳, 而且最底部样品的 ESR 信号强度随辐照剂量增大而趋于饱和, 表明上部地层年龄以 51 ± 8.9 ka 最为可靠, 地层的底部则可能超出了更新世。本次研究是石英 ESR 测年法在我国热带海岸更新世海相地层的探讨性应用, 其研究结果是下一步采用其他顺磁中心对该地层开展全面和深入的石英 ESR 测年的重要基础, 同时也为更新世其他海相地层的 ESR 年代学研究提供参考。

关键词:海相地层; 石英 ESR 测年; 更新世; 海南岛

中图分类号: P736.21

文献标识码: A

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2021122302

Testing of quartz ESR dating for the marine strata on the northwestern coast of Hainan Island

XUAN Yutian^{1,2}, ZHAN Wenhuan^{1,2,3}, YAO Yantao^{1,3}, WANG Pin^{1,3}, LI Jian^{1,3}, FENG Yingci^{1,3}

1. Key Laboratory of Ocean and Marginal Sea Geology, South China Sea Institute of Oceanology, Innovation Academy of South China Sea Ecology and Environmental Engineering, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 511458, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. Southern Marine Science and Engineering Guangdong Laboratory (Guangzhou), Guangzhou 511458, China

Abstract: In order to obtain the age range of the marine strata exposed on the northwestern coast of Hainan Island, quartz ESR (electron spin resonance) dating method was adopted to date 7 samples from the upper and bottom outcrops of the strata. In addition, the application of quartz ESR dating method for chronostratigraphy of tropical marine strata was also discussed. Age dating results show that the upper layers are between $(33 \pm 6.6) \sim (53 \pm 10.6)$ ka and the bottom layers are between $(1\ 835 \pm 202) \sim (2\ 567 \pm 256)$ ka, reflecting that the marine strata were accumulated mainly during the Pleistocene. According to the linear fitting results of the ESR signal intensity and irradiation dose, only two samples, one from the uppermost and one from the nethermost, have the best fit, and the ESR signal intensity of the nethermost sample tends to saturation with the irradiation dose. This indicates that 51 ± 8.9 ka is the most reliable age for the upper layers, and the bottom of the strata may be beyond the Pleistocene. It is the first application of quartz ESR dating to Pleistocene marine strata of domestic tropical coast in this study. The results not only are the important basis for comprehensive and in-depth quartz ESR dating of the strata exposed in northwestern Hainan Island, but also provide great insights for the ESR dating research of other Pleistocene marine strata.

Key words: marine strata; quartz ESR dating; Pleistocene; Hainan Island

位于雷琼第四纪火山活动区的海南岛西北部 这套地层是目前我国除台湾省外在沿海和岛屿所
神尖灯塔附近海岸出露了一套前全新世海相地层, 见的惟一的更新世海相地层^[1]。目前, 有关这套地

资助项目:国家自然科学基金项目“海南岛西北部海相地层的沉积时代及其古环境演化记录研究”(41876067); 国家科技基础资源调查专项“南海及其附属岛礁地质环境历史资料整编”(2017FY201406); 南方海洋科学与工程广东省实验室(广州)人才团队引进重大专项“粤港澳大湾区地质构造三维成像与 VR 仿真实现”(GML2019ZD0204)

作者简介:禚宇添(1995—), 男, 硕士研究生, 主要从事海洋新构造与地质灾害研究, E-mail: ytxuan@scsio.ac.cn

通讯作者:姚衍桃(1980—), 女, 副研究员, 主要从事第四纪海平面变化与海岸演化研究, E-mail: yaoyt@scsio.ac.cn

收稿日期:2021-12-23; **改回日期:**2022-03-02 文凤英编辑

层的年代学研究虽然不多,但也存在着上新世、早更新世和晚更新世等几种不同的观点。如袁宝印^[2]根据上覆玄武岩的古地磁分析,认为该套地层属湛江组,时代为早更新世;孙建中^[3]根据孢粉分析和黏土矿物鉴定结果,认为其下部应属于上新世晚期地层;钟石兰^[4]在砂岩层中发现了化石颗石藻类 *Reticulofenestra pseudoumbilica* 带,从而确定该地层为早上新世晚期的产物;赵希涛等^[1]曾应用电子自旋共振(ESR)测定上部 and 下部两个生物碳酸盐样品的年龄分别为 0.3 ± 0.06 MaBP 和 > 1 MaBP,并结合古地磁、孢粉、古生物等多种手段对地层年代进行综合探讨分析,推测地层时代跨越了早、中更新世。其¹⁴C法测得的晚更新世年龄与曹琼英^[5]、王颖和周旅复^[6]的¹⁴C测年结果基本一致,与姚衍桃等^[7]测定的下部牡蛎壳的 AMS¹⁴C 年龄(42886 ± 356 aBP)也比较相符。但是,神尖灯塔剖面地层的实际年龄可能远超出了¹⁴C的测年范围,而且生物碎屑颗粒内部大都有泥晶方解石^[8],故¹⁴C法测得的贝壳年龄不能用于表征海相地层的沉积时代,生物碳酸盐电子自旋共振(ESR)年龄的可靠性也值得商榷。

从上述情况看,海南岛西北部这套特殊海相地层的“绝对”年龄仍是个未知数,各种观点的分歧也较大。此外,海相地层因受构造、风化和植被覆盖等因素影响,原地层露头分布不连续,依据野外构造、地貌和沉积特征恢复的部分层序也存在不确定性^[7]。如果地层年龄问题得不到解决,将影响我们对低纬度沿海地区早、中第四纪时期的气候波动、海平面变化和地壳运动等重要理论问题的深入探讨,也将影响这套地层与邻区第四纪海相地层的对比^[1]。

近年来,电子自旋共振(ESR)测年技术有了很大的提高,因而其在地质科学研究领域也得到了蓬勃的发展,是第四纪地质构造和地貌、环境演化、沉积物年代学等研究的主要测年方法^[9-14]。ESR测年法不仅测年范围广,其测年矿物种类也较多^[15],被认为是非常具有发展前景的第四纪年代学方法之一,弥补了几十万至上百万年区间的测年方法空白^[11]。李振军等^[16]认为其至少能提供中更新世更为可信的沉积年龄,Rink等^[9]的研究更是显示ESR法可获得大约2.5 MaBP以来的水成沉积物年龄。因此,ESR测年方法在第四纪地层(特别是早、中更新世地层)年代学研究中的应用,使一些过去难以解决年龄问题的地层实现了定年,或者修正了一些较老地层的年龄。如比利时东北部 Campine 地区 Mol 组地层的年代框架缺乏年龄约束,过去通过

地层对比判定为上新世晚期,Beerten等^[17]利用ESR测年,结合光释光和宇宙放射性核素测年,对其进行了年龄验证,确定了其年龄最老不超过5 Ma。Fan等^[18]对我国白碱湖古湖岸阶地的沉积地层开展了ESR年代学研究,结果显示1310~1320 m的高湖面阶地(腾格里“晚第四纪大湖期”)形成于早更新世晚期至中更新世,远早于前人报道的时间。

石英因其包含多种顺磁中心以及在岩石上的普遍性而成为ESR测年的重要矿物之一^[19],也是近十年来ESR测年法应用最多的矿物^[15]。该方法要求沉积物中石英的顺磁中心完全被光晒退(即信号归零),而海相沉积特别是海岸带的海陆交互相,其沉积环境及沉积过程均较为复杂,且沉积物源多源,光晒退机制尚不明确。因此,目前石英ESR测年主要应用于有长距离搬运过程和光晒退作用较为彻底的河流相沉积中^[13,20-22],在干旱地区的风成沉积^[23-24]、湖相沉积^[16,18]和冰川沉积^[25-26]中也有一些应用,但在海岸带海相沉积定年的应用则相对较少。Bartz等^[27]尝试利用钾长石 pIR-IRSL 法和石英ESR法测试干旱环境中冲积扇复合体的年龄,结果发现两种测年方法的结合在更新世时间尺度上是研究冲积扇形成的一种有潜力的手段。

海南岛西北部海岸出露的更新世地层以半固结或松散的中细砂和粉砂为主,石英含量较高,因此本文尝试将石英ESR测年法应用于该套海相地层的年代学探讨中。若该方法能在海南岛西北部更新世海相地层中得到成功的应用,相关的研究结果不仅能够有效地解决多年来有关这套地层的年龄争议问题,为该地区的古环境恢复和构造演化反演提供前提和基础,而且是石英ESR测年法在我国热带海岸更新世海相地层的探讨性应用,因此本研究具有重要的科学意义。

1 研究区概况

海南岛是中国东南陆缘海域中最大的岛屿,位于太平洋板块、印度-澳大利亚板块和欧亚板块结合部位。中生代以来,海南岛发生了花岗岩的重新侵入、流纹岩火山活动以及拉张与转换拉张盆地的发育。新生代期间,海南岛北部拉张盆地范围进一步扩大,引发区域性地体的垂直差异升降运动,并出现了大范围的玄武岩火山喷发,构成了琼北地区的火山熔岩台地和基岩岬角。这些火山活动具有多期多次的特点,海南岛西北角的火山主要分布在儋州湾即新英湾以北,主要的火山锥有莲花山、德

义岭、笔架岭和春历岭,大致沿 NW 向断裂展布^[28]。前人获得的火山岩样品年龄^[29-33]表明,德义岭和莲花山的喷发时间主要是在中更新世,晚更新世至全新世可能也有活动,但喷发规模不大,沿海岸断裂带形成串珠状的小火山^[6]。

此外,第四纪以来全球气候出现多次冷暖交替变化和相应的海平面升降。与世界其他地区一样,海南岛经历了更新世历次海平面升降和海岸线变迁的过程,使海岸带发育了海拔约 80、60~40 和 20 m 的阶地及海岸沙坝系统^[28]。早、中更新世时期低海面的古海岸线遗迹因受后期海侵与海退的侵蚀和泥沙覆盖尚难以确定^[34],而晚更新世末即末次盛冰期的最低海面大致在现今海平面 100 多米之下的海底附近,此时海南岛周边浅海区出露成为陆地。

海南岛地层(含火山岩地层)总出露面积约 12240 km²,占全岛面积的 36%^[35]。前人研究认为该区域最老地层为中元古界,中元古代以来,除缺失中志留统一泥盆系、侏罗系外,其他地层均有出露^[36]。海南岛的第四纪地层主要分布在滨岸带的滨海平原、三角洲平原和北部火山岩台地地区^[37],其中以北部火山岩台地的第四系分布面积最广,厚度也较厚。与陆相地层相比,出露的海相地层可能指示着构造抬升或大幅度的海平面下降,因此海相地层的

出露具有特殊的构造意义或古气候、古海洋学意义。

研究区的海相地层断续出露于海南岛西北部莲花山周缘海岸一带(图 1),出露总长约 2 km。由于沿岸风浪的长期侵蚀作用而形成了高达 20 多米的海蚀陡崖。因地层随莲花山隆起而呈低角度穹窿构造,其出露厚度逾 40 m。赵希涛等^[1]对该地层的沉积特征(岩性、生物化石、沉积结构)、年代学和沉积环境开展了详细的调查与研究,结果显示出露地层富含海相生物化石,沉积层理明显,主要由泥质粉砂岩、砂岩和含砾粉砂岩组成。总体以海相沉积为主,夹有风成沉积,反映了水下、水上两种环境的交替变化^[7]。该地层以其沉积和岩石的多样性、海相生物化石的丰富多彩以及构造和火山作用形迹的发育为特征,是研究我国和西太平洋海相更新世地层和沉积环境不可多得的地点^[1]。

姚衍桃等^[7]根据该套地层的岩性、产状和地貌等特征,结合其沉积时代和莲花山周缘海岸的地貌特征,探讨了区内海岸带的地貌演化过程:中更新世以前,有河流自东南向西北经德义岭、莲花山入海,海相地层沉积区属于滨岸环境,是该海岸带当时受海水进退作用的主要区域,接受着波浪从北面、河流从南面带来的沉积物;中更新世至今,受雷琼地区火山活动的影响,河流被隆起的火山锥阻挡

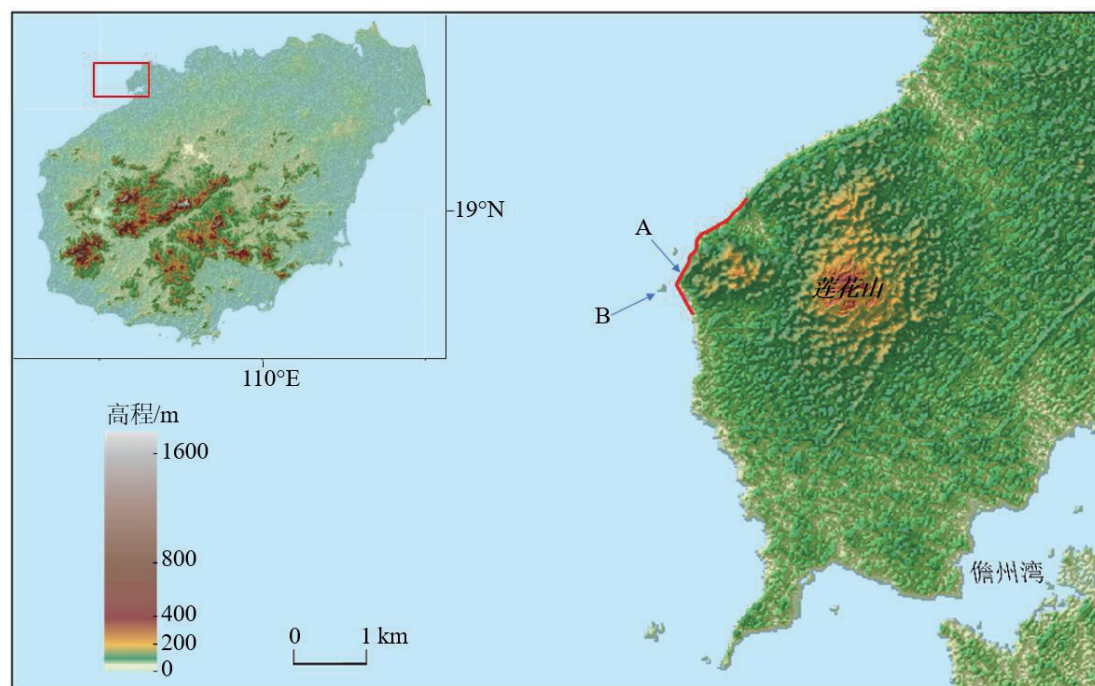


图 1 研究区位置

A. 神尖灯塔剖面, B. 神尖石剖面。红色线表示地层露头沿海岸的分布。

Fig.1 Location of the research area

A. Shenjian-lighthouse profile, B. Shenjian-stone profile. The red line indicates the distribution of stratigraphic outcrops along the coast.

而截流或改道,海相地层沉积区则被抬升成为陆地。

2 采样剖面地层特征

2.1 神尖灯塔剖面

近几年因围填海工程,神尖灯塔东北侧(莲花山西海岸)一带的海蚀平台被填为陆地,原先自然出露的剖面也因此而被埋藏,因而无法直接采样。此外,考虑到本次研究主要是探讨石英 ESR 方法是否适用于海南岛西北部更新世海相地层的定年,故采样时以该套地层的上部和下部为主。根据姚衍桃等^[7]通过详细野外调查对该套地层恢复的层序,目前出露的地层底部为莲花山穹隆构造的轴部,即神尖灯塔下方,顶部推测为神尖石孤岛侵蚀残余的海相地层,因此选择了沿岸典型露头剖面中的神尖灯塔剖面 and 神尖石剖面(位置见图 1)进行采样。石英 ESR 测年要求样品所在部位颗粒均匀,且粒径既不能太粗也不能太细,以 100~200 μm 为最优,样品避光保存,因此采样时须尽量选择符合测年要求的层位。下面对两个采样剖面的岩性特征作详细介绍。

由野外构造和地貌恢复的层序显示,神尖灯塔剖面地层属于出露的整套地层的底部^[7]。该剖面位于海南岛莲花山西海岸神尖灯塔脚下(19°47.19'N、109°09.65'E),因海岸侵蚀不断后退,形成了约 12 m 高的海蚀陡崖。剖面自上而下主要分为 6 层(图 2),

各层特征如下:

⑥土黄色中砂岩,含少量生物化石碎片;呈明显的板状交错层理,为钙质胶结,胶结程度较致密;岩层顶面曾遭受风化剥蚀,后期被玄武岩风化而来的红色土壤所覆盖,残留厚度约 1 m。

⑤浅黄—土黄色细砂岩,海相生物化石较少;无明显层理,质匀,钙质胶结,但胶结程度较低,厚约 4 m。

④浅黄色板状中粗砂岩,海相生物化石含量高;平行层理明显,其中呈板状的钙质胶结层较硬,而较松散的深黄色泥质透镜体则夹于其中;沉积物颗粒磨圆度较高,分选性好,反映了较强的水动力环境;剖面位置出露厚度约 1 m,向北尖灭。

③浅黄—深黄色泥质粉砂岩,海相生物化石较多,有少量次棱角状砾石;钙质胶结,胶结程度较好,分选性较差;剖面处出露厚度仅 0.5 m,且向北尖灭。

②灰白—灰黄色砂砾岩,含有大量较完整的海相生物化石,并有少量较小的黄色泥团胶结于其中,除泥团外的部分为致密状钙质胶结;砾石呈次棱角状,分选性差,生物化石呈无定向的大小混杂堆积;厚度约 1 m,与层①接触的底界面呈大型波浪状,反映了较强的水动力环境,推测其可能为风暴沉积。

①上部为浅黄色粉砂、细砂,含极少量的海相生物化石碎片,无明显层理,质匀,胶结程度低,厚

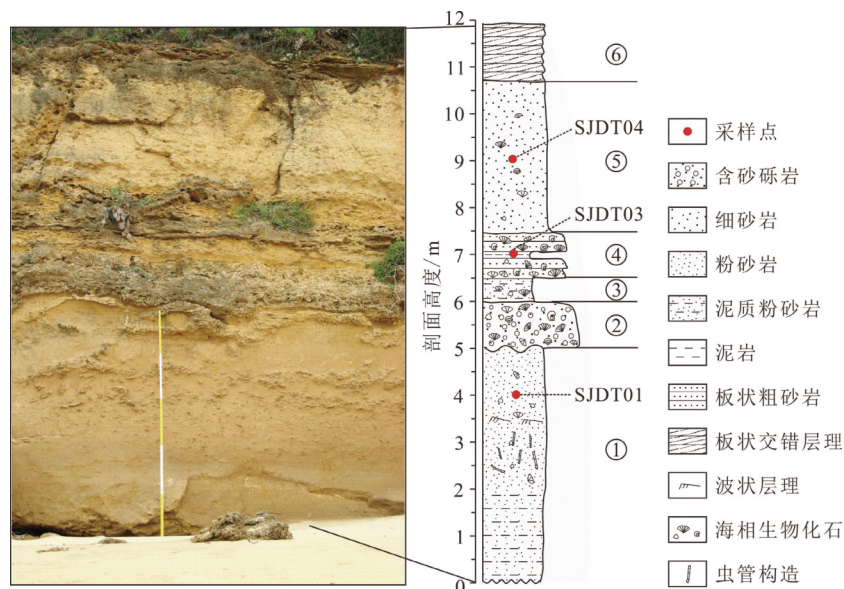


图 2 神尖灯塔海相地层剖面
照片中塔尺高度为 5 m,黄白相间中的每一节颜色为 1 m。

Fig.2 Marine strata profile of Shenjiandengta

The height of the ruler is 5 m, each section of the color is 1 m.

约 3 m; 中部为浅黄色粉砂岩, 呈不连续的波状层理, 往下出现较多的铁质虫管构造; 下部为灰黄色泥质粉砂岩, 出露厚度约 2 m, 未见底。

2.2 神尖石剖面

神尖石为海蚀残余的小孤岛, 位于神尖灯塔西南侧约 500 m 处(19°47.09'N, 109°09.39'E)(图 1B)。根据姚衍桃等^[7]的地层对比结果, 推测神尖石剖面可能位于出露地层的顶部, 即属于该套地层中较年轻的层段。根据野外考察, 神尖石剖面自上而下可划分为 5 层(图 3), 各层岩性特征如下:

⑤灰黄—土黄色含砾砂岩, 海相生物化石碎片含量丰富, 化石以双壳类为主, 部分化石保存完好, 砾石呈次棱角状; 岩层内无明显层理, 呈半胶结状态, 分选性差, 剥蚀残留厚度约 2 m。

④土黄色含泥粉砂或细砂岩, 海相生物化石含量较少; 上部无明显层理, 胶结程度较低, 质匀; 下部呈交错层理, 胶结程度较高, 整层厚度约 3.5 m。

③灰白—土黄色泥质粉砂岩, 含大量小型的海相生物化石(图 3A), 化石保存完好; 层内无明显层理, 质匀, 胶结程度低, 层厚约 3.5 m, 推测其为水动力条件较弱环境下的潮滩或潟湖沉积。

②灰黄—土黄色砂岩, 含少量海相生物化石碎片和少量磨圆度较好的砾石。上部胶结程度低, 下部则胶结较好, 质匀, 岩层整体呈平缓的槽状交错层理, 厚约 1.5 m。

①土黄色砂岩, 含少量海相生物化石碎片; 胶

结较硬, 质匀, 层内无明显层理; 剖面处出露厚度仅约 1 m, 但未见底。

3 样品采集与测试分析

3.1 样品采集

按照石英 ESR 测年样品的要求, 神尖灯塔剖面适合于采样的层位主要有层⑤、层③和层①, 层④虽然粒度较粗, 但仍含有部分颗粒较小的夹层, 且石英含量丰富, 沉积物分选好、磨圆度高。因此, 本次研究由下而上在这 4 个岩层的合适位置中各采集了 1 个样品, 分别命名为 SJDT01、SJDT02、SJDT03 和 SJDT04, 在样品前处理过程中因 SJDT02 胶结程度较高, 难以取足量散样进行研磨, 故只对样品 SJDT01、SJDT03 和 SJDT04 开展 ESR 年龄测试分析。其中, 样品 SJDT01 取自神尖灯塔剖面层位①, 高度约 4 m; 样品 SJDT03 取自剖面层位④, 高度约 7 m; 样品 SJDT04 取自剖面层位⑤, 高度约 9 m(图 2)。

神尖石剖面比较适合于采集石英 ESR 测年样品的层位主要为层④和层③, 本次研究对该剖面采集了 4 个样品(图 3), 分别命名为 ST01、ST02、ST03 和 ST04, 这 4 个样品均开展了 ESR 年龄测试分析。其中, 样品 ST01 取自神尖石剖面层位③的底部, 位于剖面约 3 m 高的位置, 样品 ST02 取自剖面层位③的上部约 5 m 高处, 这 2 个样品均为粉砂岩, 胶结程度低, 含大量小型海相生物化石, 指示水

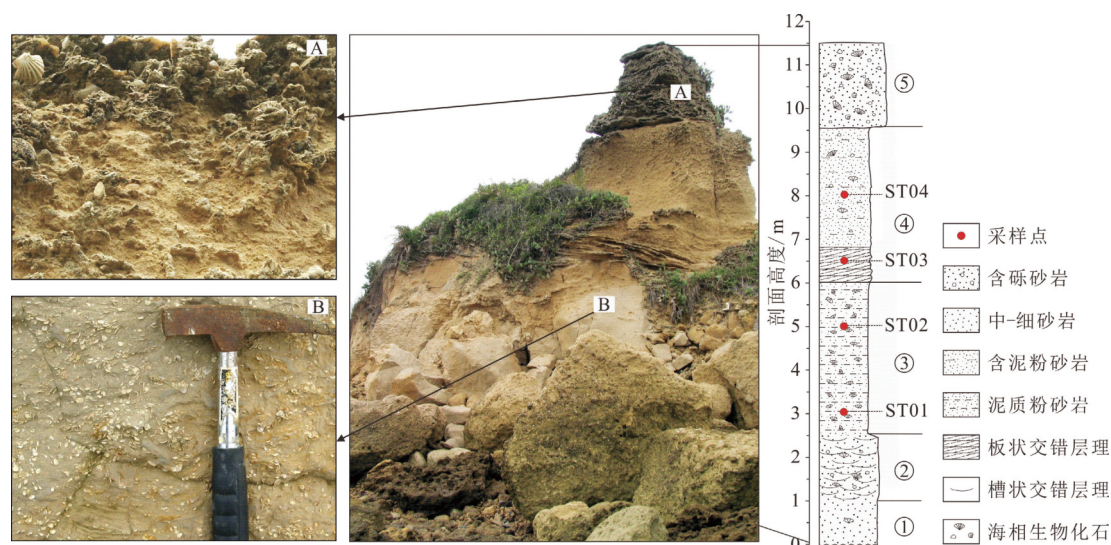


图 3 神尖石海相地层剖面及其沉积特征

A. 神尖石剖面层位⑤的海相生物化石; B. 神尖石剖面层位③的盖虫化石。

Fig.3 Profile of the marine strata in Shenjianshi and some details of its deposition characteristics

A. Marine biofossils in layer ⑤ of Shenjianshi profile, B. Foraminifer's fossils in layer ③ of Shenjianshi profile.

动力条件较弱的潮滩或潟湖环境。样品 ST03 取自剖面层位④, 位于剖面约 6.5 m 高处, 含少量生物化石碎片, 其薄层状的交错层理指示其可能为水上风成堆积; 样品 ST04 取自层位④具交错层理的上部, 高度约为 8 m。

样品采集前, 先刨去表层 10~20 cm 的风化层, 以减少后期淡水淋滤和光照等因素对样品沉积年龄准确性的影响, 并尽量选择相对较均匀和无粗大砾石的沉积部位, 样品采集后裹以双层黑色塑料袋, 避光保存并运送至实验室。

3.2 样品预处理与测试分析

用于石英 ESR 测年的样品在中国地震局地质研究所地震动力学国家重点实验室完成前处理, 实验步骤参照 Liu 等^[38]的方法。由于样品多为半胶结状, 故需要对其进行研磨。研磨后, 筛取粒径为 200~105 μm 的部分, 在 30% 的 H₂O₂ 中浸泡 24 h, 除去有机质; 然后在 40% 的 HCl 中浸泡 24 h, 以去除碳酸盐类物质; 之后用 40% 的 HF 处理约 40 min, 除去长石矿物和石英颗粒外部 α 辐射贡献的表层部分, 用蒸馏水洗至中性; 低温烘干后磁选, 以去除磁性矿物; 再分别用密度为 2.73、2.57 g/cm³ 的多钨酸钠重液进行分离, 分选出石英颗粒样品; 最后低温烘干, 红外释光检测提取样品的纯度^[39-40]。将石英颗粒分成多份小样后, 在北京大学钴源辐照室接受辐照, 之后在中国地震局地质研究所地震动力学国家重点实验室完成样品的石英 ESR 信号测量。按照实验室常规 ESR 年龄测定方法, 较年轻的样品采用石英 Ge 心信号, 较老的样品采用石英 E' 心信号, 因此对估算年龄为晚更新世的神尖石剖面地层样品(ST01—ST04)利用石英 Ge 心的古剂量和年剂量进行年龄计算, 对估算年龄为中更新世或更老的神尖灯塔剖面地层样品(SJDT01、SJDT03 和

SJDT04)则利用石英 E' 心的古剂量和年剂量进行年龄计算。

4 结果与讨论

4.1 石英 ESR 测年结果

本次研究所采集样品的石英 ESR 年龄测试结果见表 1。

从表中测试得到的年龄结果来看, 采自于神尖石剖面的样品均为晚更新世晚期, 年龄为 (33±6.6)~(53±10.6)ka; 而采自于神尖灯塔剖面的样品则要老得多, 年龄为 (1 835±202)~(2 567±256) ka, 即主要为早更新世早期, 其中最老的样品甚至到达了上新世。这一结果表明, 海南岛西北部出露的逾 40 m 厚的海相地层时代跨度非常大, 基本跨越了整个更新世, 超出了姚衍桃等^[9]过去认为的“不应晚于中更新世”的时代判断。从层位关系上判断, 并按出露厚度为 40 m 来估算, 神尖石剖面测年样品属于距顶面约 3~8 m 段的地层, 神尖灯塔剖面测年样品属于距顶面约 31~36 m 段的底部地层, 与赵希涛等^[1]对采自距顶面 9.5 m 和 30.5 m 的 2 个海相生物化石的碳酸盐 ESR 年龄测定结果(分别为 0.3±0.06 MaBP 和 >1 MaBP)进行对比, 结果显示本文与赵希涛等^[1]的 ESR 年龄数据基本符合地层学中的新老关系。而在各露头点内, 神尖灯塔剖面样品(SJDT01、SJDT03、SJDT04)的石英 ESR 年代呈现出倒序的情况; 神尖石剖面中, 虽然样品 ST01、ST02 和 ST03 呈上部年轻、下部老的正序规律, 采于最上部的样品 ST04 却老于其下部 3 个样品的年龄。尽管同一个剖面内不同层位间的年龄差值基本都在误差范围内, 但本次研究取得的年龄数据所揭示的剖面内地层新老关系仍不明显。

表 1 样品信息及石英 ESR 测年结果
Table 1 Sample information and results of quartz ESR dating

编号	物质	高度/m	U/(μg/g)	TU/(μg/g)	K ₂ O/%	含水量/%	古剂量/Gy	年剂量/(Gy/ka)	年龄/ka
ST01	灰黄色粉砂	3.0	1.71	10.2	1.83	20	125±22	2.43	51±8.9
ST02	灰黄色粉砂	5.0	1.98	12.6	1.83	13	122±24	2.86	48±9.6
ST03	土黄色细砂	6.5	1.03	7.08	0.77	2.2	55±11	1.66	33±6.6
ST04	土黄色细砂	8.0	1.54	12.7	1.09	5.5	126±25	2.38	53±10.6
SJDT01	含泥砂岩	4.0	1.92	12.6	1.82	2.0	5 889±648	3.24	1 835±202
SJDT03	中粗砂岩	7.0	1.17	6.99	0.487	2.0	2 764±553	1.43	1 933±387
SJDT04	中细砂岩	9.0	1.91	8.16	0.781	1.0	5 083±340	1.98	2 567±256

以上分析表明,在长时间跨度上,不同剖面间样品的 ESR 年龄能够显示出正确的层序关系;在短时间跨度上,同一剖面内样品的 ESR 年龄则未能显示出正确的层序关系。这反映了本文研究所取得的石英 ESR 年龄数据在时代指示上基本可靠,但对于各样品的绝对沉积年龄可能仍存在较大的偏差。根据人工辐照剂量与其对应的 ESR 信号强度,利用最小二乘法对所测得的数据进行线性拟合,结果显示 7 个测年样品中只有 ST01 和 SJDT04 的拟合度最高(图 4),其余样品的 ESR 信号强度和人工辐照剂量的线性关系均不明显。而 SJDT04 在辐照过程中,其 ESR 信号随辐照剂量增加而趋于饱和,由古剂量和年剂量计算的年龄已经超过了 2 Ma,这为其精确的年龄判定也带来了一定的误差。因此,这 7 个样品中,神尖石剖面地层以 ST01 的年龄最为可信,神尖灯塔剖面地层以 SJDT04 的测试结果最为可靠,但对其确切年龄的判断仍需谨慎,即海南岛西北部出露的海相地层,其最顶部年龄约为 5 万年,最底部年龄则已经到达了上新世晚期。

4.2 石英 ESR 测年法的适用性探讨

沉积物中的石英晶体由于受宇宙射线或地质环境中放射性元素衰变释放的 α 、 β 、 γ 射线辐射而产生辐射损伤,并形成捕获电子的电子心(如 E'、Ge、Ti 心)和失去电子的空穴心(如 OHC、Al 心),即顺磁中心,随埋藏时间的增长,产生的电子心或空穴心也就越多^[41]。因此,沉积物沉积埋藏后,在年辐照剂量相对稳定的条件下,测定沉积物样品中石英晶体的顺磁中心数量就可以获取相对应的辐照时间,即沉积物的 ESR 年龄^[11,42]。海南岛西北部出露的前全新世海相地层一直未能有准确可靠的

年龄数据,因其底部的时代可能超出了更新世,本文尝试利用近年来已快速发展并被广泛应用的测年范围在数百万年内的石英 ESR 法探讨其绝对年龄。本次的研究测试采用了实验室常规使用的 Ge 心信号和 E' 心信号,其中,Ge 心用于时代较年轻的地层(神尖石剖面),E' 心用于时代较老的地层(神尖灯塔剖面)。测试结果显示,神尖石剖面的 4 个样品中,只有最顶部样品(ST01)的辐照剂量与 ESR 信号强度获得了理想的线性拟合结果;神尖灯塔剖面的 3 个样品中,则只有最底部样品(SJDT04)的线性拟合度最佳。但由于 ST01 样品的 ESR 信号随辐照剂量增大而逐渐趋于饱和,因此,7 个测年样品中以 ST01 的测年结果最为可靠。

对于辐照剂量与 ESR 信号强度之间的拟合直线的线性度不理想,其影响因素较多且机制复杂。首先在自然因素上,海南岛西北部出露的前全新世海相地层是由多个水上、水下沉积旋回组成^[1,7],其海陆交互的沉积环境多变,沉积过程复杂,即沉积物可能随海岸的冲淤变化也经历了多次的“侵蚀-搬运-沉积”过程,并且可能同时存在 ESR 信号衰退机制不同的海源和陆源沉积物。这使其与陆域环境中的水成沉积不同,因此海岸带沉积物的 ESR 信号归零机制复杂,残留剂量也不易确定,这也可能是石英 ESR 测年法目前仍未在海相沉积物中广泛应用的原因之一。再者,海南岛地处热带季风气候区,温暖潮湿的气候环境对沉积物的成岩改造起较大的作用,而沉积物的成岩改造又会对沉积物中的石英 ESR 信号产生影响。在人为因素上,如样品采集、挑选、处理和测试过程中出现的不可避免的曝光,会对实验结果造成较大的误差。此外,在 ESR 测试过程中,石英的纯度、仪器参数的微波功率、

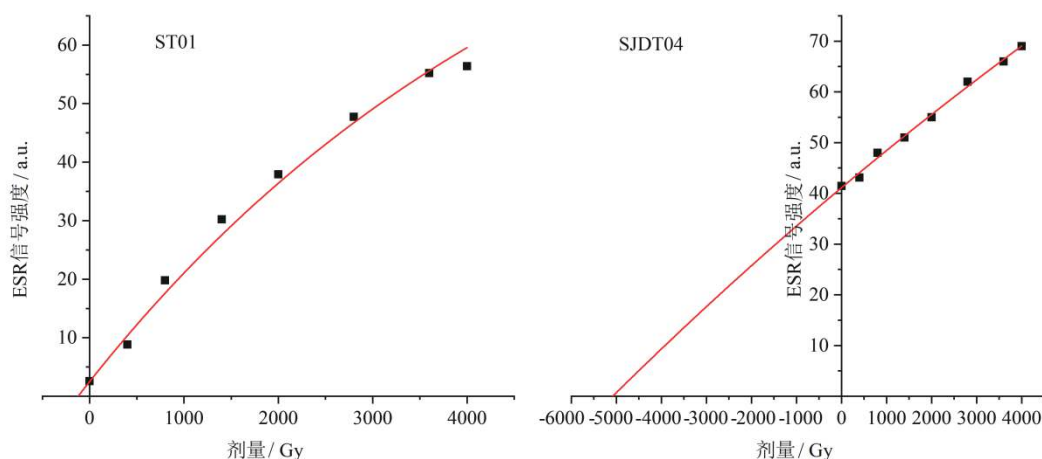


图 4 样品 ST01 和 SJDT04 的 ESR 信号与辐照剂量的最小二乘法拟合曲线

Fig.4 Fit curve with ordinary least squares of ESR signal and irradiation dose from samples ST01 and SJDT04

调制幅度、扫描宽度等对 ESR 信号强度的准确测量也具有一定的影响^[42-43]。

ESR 测年的前提是沉积物在沉积埋藏前必须经过阳光照射,使石英中本身带有的 ESR 信号全部或大部分晒退,即 ESR 信号归零。根据前人研究,对石英的天然光效应实验显示,其 E'心信号经阳光照射后不但不消失反而会增长,而 Ge 心信号则经数小时光照晒后就可完全消失,表明采用石英 Ge 心信号测定沉积物的沉积年代是可行的^[41]。该结论也进一步增加了本文中 ST01 样品的 ESR 年龄的可信度;而对于采用 E'心信号定年的神尖灯塔剖面样品的年龄测试结果,其可靠性则相对降低。根据相关研究,石英晶体中不同顺磁中心的稳定性不同,对高温、高压和光照的响应也不同^[11],这决定了沉积物在搬运过程中石英晶体各信号心的 ESR 信号归零程度,因此采用石英 ESR 法进行沉积定年时,选择合适的信号心就显得非常关键。后期对海南岛西北部出露地层开展进一步的采样和更为详细的 ESR 定年时,上部地层可继续采用 Ge 心信号,而下部地层则需要综合各种因素选择其他合适的顺磁中心。根据周逢春^[44]的研究,石英 Ti 心是最适合于潮滩沉积物测年的信号心,而且随着时间尺度的增加,Ti 心的 ESR 信号残留值造成的年代误差不断减少,在百年尺度上可忽略不计。此外,Bartz 等^[27]的研究显示,对于剂量大于 200 Gy 的样品,Ti 心信号最有可能提供了最接近的真实埋藏年龄,并且认为 Ti 心能够可靠地应用于搬运距离短且沉积快的富含碎屑的冲积扇沉积。因此,石英 Ti 心的 ESR 测年法将是我们下一步对海南岛西北部出露的更新世地层开展年代地层学的重要方法。对于上部较年轻的地层可采用 Ge 心或 Ti 心作进一步的对比研究,对于下部较老的地层则主要以 Ti 心信号来定年。同时上部地层可采集少量样品开展 OSL(optically stimulated luminescence)定年,下部地层将寻找合适沉积物开展宇宙成因核素定年,通过多种测年方法的约束和对比,可进一步验证石英 ESR 测年法的准确性和可靠性。利用石英 ESR 法成功测定海南岛西北部更新世海相地层的年龄,不仅可以促进该地层古气候环境信息的深度挖掘和不同地区的海相地层对比,而且可以推动石英 ESR 测年技术的发展和推广。

5 结论

通过对海南岛西北部出露地层的上部(神尖石

剖面)和下部(神尖灯塔剖面)的 7 个样品进行石英 ESR 测年,其中上部地层测年采用石英 Ge 心信号,下部地层测年采用石英 E'心信号。测年结果显示神尖灯塔附近出露地层样品年龄为 $(1835\pm 202)\sim(2567\pm 256)$ ka,底部所测样品最老年龄为 2567 ± 256 ka,属于早更新世早期;神尖石剖面地层样品年龄为 $(33\pm 6.6)\sim(53\pm 10.6)$ ka,属于晚更新世晚期。综合对比区域构造特征,可以认为该区域出露海相地层沉积时代基本属于更新世时期。然而,ESR 信号强度与辐照剂量的线性拟合结果显示,只有神尖石剖面最顶部样品和神尖灯塔剖面最底部样品的拟合度最佳,而且最底部样品的 ESR 信号随辐照剂量的增加而趋于饱和。这可能受样品本身的石英 ESR 信号归零情况影响,也可能是样品采集、处理和测试过程中造成的误差。后期将采用石英 Ge 心和 Ti 心开展深入的 ESR 测年研究和分析,同时尽可能结合其他测年方法来加以约束和验证。

本文研究是石英 ESR 测年法在我国热带海岸更新世海相地层的探讨性应用,其研究结果是后期对该套地层开展深入研究的重要基础,同时也为更新世其他海相地层的 ESR 年代学研究提供参考。

致谢: 感谢中国地震局地质研究所地震动力学国家重点实验室李建平工程师和刘春茹研究员在样品采集、处理和测试过程中提供的帮助。

参考文献 (References)

- [1] 赵希涛,于革,邹欣庆.海南岛神尖灯塔剖面海相更新世地层与沉积环境[J]. *第四纪研究*, 2001, 21(5): 470-478. [ZHAO Xitao, YU Ge, ZOU Xinqing. Pleistocene marine strata at Shenjian lighthouse profile of Hainan Island and the sedimentary environments [J]. *Quaternary Sciences*, 2001, 21(5): 470-478.]
- [2] 袁宝印.海南岛北部第四纪玄武岩分期问题[C]//中国地理学会第一次构造地貌学术讨论会论文选集.北京:科学出版社,1984:182-187. [YUAN Baoyin. The problem of the stage of basalt in the Quaternary in the northern part of Hainan Island[C]//Selected Conference Papers of the First Symposium on Tectonic Geomorphology of Chinese Geographical Society. Beijing: Science Press, 1984: 182-187.]
- [3] 孙建中,严富华,王庆隆.琼北地区第四纪地层年代学研究[C]//海南岛北部地震研究文集.北京:地震出版社,1988:17-25. [SUN Jianzhong, YAN Fuhua, WANG Qinglong. Quaternary chronology of the north Hainan Island[C]//Collection of Seismic research of the north Hainan Island. Beijing: Seismology Press, 1988: 17-25.]
- [4] 钟石兰.海南岛西北部早上新世晚期颗石藻类组合的发现及沉积环境分析[J]. *古生物学报*, 1994, 33(4): 404-415. [ZHONG Shilan. First report of uppermost Lower Pliocene calcareous nannofossil assemblage and sedimentary environments from northwestern Hainan Is-

- land, China [J]. *Acta Palaeontologica Sinica*, 1994, 33 (4): 404-415.]
- [5] 曹琼英. 海南岛西北岸三万年前后浅海相地层的发现及其意义[J]. 南京大学学报:自然科学, 1986, 22 (3): 545-550. [CAO Qiongying. Marine strata around coast of northwest part of Hainan Island [J]. *Journal of Nanjing University: Natural Science*, 1986, 22 (3): 545-550.]
- [6] 王颖, 周旅复. 海南岛西北部火山海岸的研究[J]. *地理学报*, 1990, 45 (3): 321-330. [WANG Ying, ZHOU Lüfu. The volcanic coast in the area of northwest Hainan Island [J]. *Acta Geographica Sinica*, 1990, 45 (3): 321-330.]
- [7] 姚衍桃, 詹文欢, 孙金龙, 等. 海南岛西北部莲花山周缘海相地层的区内对比及意义[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2009, 29 (3): 43-51. [YAO Yantao, ZHAN Wenhuan, SUN Jinlong, et al. Correlation and implication of marine strata around Lianhua Mountain in northwest Hainan Island [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2009, 29 (3): 43-51.]
- [8] 何国富, 张连中. 海南洋浦湾北侧更新世半成岩胶结砂层工程特性分析[J]. *勘察科学技术*, 2014 (1): 35-39. [HE Guofu, ZHANG Lianzhong. Analysis of engineering characters for pleistocene epoch half-diagenesis cemented sand in north of Hainan Yangpu Bay [J]. *Site Investigation Science and Technology*, 2014 (1): 35-39.]
- [9] Rink W J, Bartoll J, Schwarcz H P, et al. Testing the reliability of ESR dating of optically exposed buried quartz sediments [J]. *Radiation Measurements*, 2007, 42 (10): 1618-1626.
- [10] 尹功明, 江亚凤, 俞岗, 等. 晚第四纪以来香山-天景山断裂左旋走滑量研究[J]. *地震地质*, 2013, 35 (3): 472-479. [YIN Gongming, JIANG Yafeng, YU Gang, et al. The study of the left-lateral displacement on the Xiangshan-Tianjingshan fault in Late Quaternary [J]. *Seismology and Geology*, 2013, 35 (3): 472-479.]
- [11] 刘春茹, 尹功明, RAINIER G. 石英ESR测年信号衰退特征研究进展[J]. *地球科学进展*, 2013, 28 (1): 24-30. [LIU Chunru, YIN Gongming, RAINIER G. Research progress of the resetting features of quartz ESR signal [J]. *Advances in Earth Science*, 2013, 28 (1): 24-30.]
- [12] 魏传义, 刘春茹, 李长安, 等. 石英ESR法物源示踪: 认识与进展[J]. *地球科学进展*, 2017, 32 (10): 1062-1071. [WEI Chuanyi, LIU Chunru, LI Chang'an, et al. Research advances in ESR provenance tracing methods of quartz in sediments [J]. *Advances in Earth Science*, 2017, 32 (10): 1062-1071.]
- [13] 魏传义, 刘春茹, 李长安, 等. 石英不同Ti-Li心电子自旋共振信号光晒退特征及其测年意义[J]. *地球环境学报*, 2018, 9 (6): 607-613. [WEI Chuanyi, LIU Chunru, LI Chang'an, et al. Bleaching characteristics of quartz electron spin resonance (ESR) signals of multiple Ti-Li centers: Implication for ESR dating [J]. *Journal of Earth Environment*, 2018, 9 (6): 607-613.]
- [14] 李文朋. 高温烘烤作用对湖相沉积石英ESR信号特征的影响及其年代学意义[D]. 中国地震局地质研究所硕士学位论文, 2018 [LI Wenpeng. The ESR signal variation characteristics and its chronological significance for lava baked lacustrine sedimentary [D]. Master Dissertation of Institute of Geology, China Earthquake Administration, 2018.]
- [15] Duval M, Arnold L J, Rixhon G. Electron spin resonance (ESR) dating in Quaternary studies: evolution, recent advances and applications [J]. *Quaternary International*, 2020, 556: 1-10.
- [16] 李振军, 牟雪松, 范育新. 石英Al心和Ti-Li心电子自旋共振信号测年结果对比: 以腾格里沙漠白碱湖地区BJ14钻孔中沉积物为例[J]. *地球环境学报*, 2018, 9 (6): 589-598. [LI Zhenjun, MOU Xuesong, FAN Yuxin. Comparison of the electron spin resonance (ESR) dating results between Al signals and Ti-Li signals in quartz grains: a case from sediments of BJ14 core drilled from the Baijian Lake in the Tengger Desert [J]. *Journal of Earth Environment*, 2018, 9 (6): 589-598.]
- [17] Beerten K, Verbeeck K, Laloy E, et al. Electron spin resonance (ESR), optically stimulated luminescence (OSL) and terrestrial cosmogenic radionuclide (TCN) dating of quartz from a Plio-Pleistocene sandy formation in the Campine area, NE Belgium [J]. *Quaternary International*, 2020, 556: 144-158.
- [18] Fan Y X, Li Z J, Yang G L, et al. Sedimentary evidence and luminescence and ESR dating of Early Pleistocene high lake levels of Megalake Tengger, Northwestern China [J]. *Journal of Quaternary Science*, 2020, 35 (8): 994-1006.
- [19] Gao L, Yin G M, Liu C R, et al. Natural sunlight bleaching of the ESR titanium center in quartz [J]. *Radiation Measurements*, 2009, 44 (5-6): 501-504.
- [20] Guzmán O, Díaz M, Campos C, et al. First ESR dating of quaternary sediments in Mérida Andes, Western Venezuela [J]. *Journal of South American Earth Sciences*, 2021, 106: 103089.
- [21] Bahain J J, Voinchet P, Vietti A, et al. ESR/U-series and ESR dating of several Middle Pleistocene Italian sites: comparison with 40Ar/39Ar chronology [J]. *Quaternary Geochronology*, 2021, 63: 101151.
- [22] Arnold L J, Duval M, Demuro M, et al. OSL dating of individual quartz 'supergrains' from the Ancient Middle Palaeolithic site of Cuesta de la Bajada, Spain [J]. *Quaternary Geochronology*, 2016, 36: 78-101.
- [23] Beerten K, Lomax J, Clémer K, et al. On the use of Ti centres for estimating burial ages of Pleistocene sedimentary quartz: multiple-grain data from Australia [J]. *Quaternary Geochronology*, 2006, 1 (2): 151-158.
- [24] Richter M, Tsukamoto S, Long H. ESR dating of Chinese loess using the quartz Ti centre: a comparison with independent age control [J]. *Quaternary International*, 2020, 556: 159-164.
- [25] 张威, 毕伟力, 刘蓓蓓, 等. 基于年代学约束的白马雪山晚第四纪冰川作用[J]. *第四纪研究*, 2015, 35 (1): 29-37. [ZHANG Wei, BI Weili, LIU Beibei, et al. Geochronology constrained on late Quaternary Glaciation of Baimaxue Shan [J]. *Quaternary Sciences*, 2015, 35 (1): 29-37.]
- [26] 柴乐, 刘亮, 许珊, 等. 以ESR测年为约束的中国第四纪冰期序列研究[J]. *国土与自然资源研究*, 2018 (5): 62-65. [CHAI Le, LIU Liang, XU Shan, et al. Quaternary glaciation of China, constrained by electron spin resonance dating [J]. *Territory & Natural Resources Study*, 2018 (5): 62-65.]
- [27] Bartz M, Duval M, Brill D, et al. Testing the potential of K-feldspar pIR-IRSL and quartz ESR for dating coastal alluvial fan complexes in arid environments [J]. *Quaternary International*, 2020, 556: 124-143.
- [28] 彼得·马蒂尼, 朱大奎, 高学田, 等. 海南岛海岸景观与土地利用[M]. 南京: 南京大学出版社, 2004: 81-94. [MARTINI I P, ZHU Dakui,

- GAO Xuetian, et al. Coastal Landscape and Landuse Hainan Island, China[M]. Nanjing: Nanjing University Press, 2004: 81-94.]
- [29] 葛同明, 陈文寄, 徐行, 等. 雷琼地区第四纪地磁极性年表: 火山岩钾-氩年龄及古地磁学证据[J]. *地球物理学报*, 1989, 32(5): 550-558. [GE Tongming, CHEN Wenji, XU Xing, et al. The geomagnetic polarity time scale of Quaternary for Leiqiong region: the K-Ar dating and palaeomagnetic evidences from igneous rocks [J]. *Chinese Journal of Geophysics*, 1989, 32(5): 550-558.]
- [30] 冯国荣. 华南沿海晚新生代玄武岩基本特征及其与构造环境的关系[J]. *中山大学学报论丛*, 1992(1): 93-103. [FENG Guorong. Basic characteristics and relationship to tectonic environment of the Late Cenozoic basalts along the coast of South China Sea [J]. *Supplement to the Journal of Sunyatsen University*, 1992(1): 93-103.]
- [31] 黄镇国, 蔡福祥, 韩中元, 等. 雷琼第四纪火山[M]. 北京: 科学出版社, 1993: 1-281. [HUANG Zhenguo, CAI Fuxiang, HAN Zhongyuan, et al. *Leiqiong Quaternary Volcano*[M]. Beijing: Science Press, 1993: 1-281.]
- [32] Ho K S, Chen J C, Juang W S. Geochronology and geochemistry of late Cenozoic basalts from the Leiqiong area, southern China [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2000, 18(3): 307-324.
- [33] 樊祺诚, 孙谦, 李霓, 等. 琼北火山活动分期与全新世岩浆演化[J]. *岩石学报*, 2004, 20(3): 533-544. [FAN Qicheng, SU Qian, LI Ni, et al. Periods of volcanic Activity and magma evolution of Holocene in North Hainan Island [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2004, 20(3): 533-544.]
- [34] 王宝灿, 陈沈良, 龚文平, 等. 海南岛港湾海岸的形成与演变[M]. 北京: 海洋出版社, 2006: 161-162. [WANG Baocan, CHEN Shenliang, GONG Wenping, et al. *The Formation and Evolution of the Embayment Coasts of Hainan Island*[M]. Beijing: Ocean Press, 2006: 161-162.]
- [35] 赵小明, 姚华舟, 裴毅俊, 等. 海南儋州兰洋地区发现泥盆纪地层: 来自锆石U-Pb年龄的证据[J]. *地质通报*, 2020, 39(6): 818-826. [ZHAO Xiaoming, YAO Huazhou, PEI Yijun, et al. The discovery of Devonian strata in Lanyang area, Danzhou, Hainan Province: evidence from the zircon U-Pb ages [J]. *Geological Bulletin of China*, 2020, 39(6): 818-826.]
- [36] 海南省地质调查院. 中国区域地质志: 海南志[M]. 北京: 地质出版社, 2017 [Hainan Geological Survey Institute. *Regional Geology of China (Hainan)* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2017.]
- [37] 张仲英, 刘瑞华, 韩中元. 海南岛沿海的第四纪地层[J]. *热带地理*, 1987, 7(1): 54-64. [ZHANG Zhongying, LIU Ruihua, HAN Zhongyuan. The quaternary stratigraphy along the coastal area of Hainan Island [J]. *Tropical Geography*, 1987, 7(1): 54-64.]
- [38] Liu C R, Yin G M, Zhang H P, et al. ESR geochronology of the Minjiang River terraces at Wenchuan, eastern margin of Tibetan Plateau, China [J]. *Geochronometria*, 2013, 40(4): 360-367.
- [39] 刘春茹, 尹功明, 高璐, 等. 水相沉积物石英Ti心ESR测年可靠性初探[J]. *核技术*, 2009, 32(2): 110-112. [LIU Chunru, YIN Gongming, GAO Lu, et al. Reliability of quartz Ti-center in ESR dating of fluvial sediment [J]. *Nuclear Techniques*, 2009, 32(2): 110-112.]
- [40] 王萍, 李建平, 王建存, 等. 四川昔格达组地层的石英Ti心ESR测年及与磁性地层剖面对比[J]. *核技术*, 2011, 34(2): 111-115. [WANG Ping, LI Jianping, WANG Jiancun, et al. Quartz Ti-center in ESR dating of Xigeda formation in Sichuan and contrast with magnetic stratigraphic profiles [J]. *Nuclear Techniques*, 2011, 34(2): 111-115.]
- [41] 业渝光, 和杰, 刁少波, 等. 晚更新世海岸风成砂ESR年龄的研究[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 1993, 13(3): 85-90. [YE Yuguang, HE Jie, DIAO Shaobo, et al. Study on ESR ages of late Pleistocene coastal Aeolian sands [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 1993, 13(3): 85-90.]
- [42] 魏传义. 石英ESR法在长江流域沉积物源示踪中的探讨及应用[D]. 中国地质大学博士学位论文, 2019. [WEI Chuanyi. Multiple ESR center signals and crystallinity index of quartz: shed new light on Yangtze River sediments provenance tracing[D]. Doctor Dissertation of China University of Geosciences, 2019.]
- [43] 邱登峰, 云金表, 刘全有, 等. 断层电子自旋共振定年中石英信号强度的影响因素分析[J]. *岩矿测试*, 2017, 36(1): 22-31. [QIU Dengfeng, YUN Jinbiao, LIU Quanyou, et al. The analysis of influence factors on electron spin resonance signal intensity in dating of quartz in fault lines [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36(1): 22-31.]
- [44] 周逢春. 潮滩沉积物中石英顺磁中心ESR信号研究[D]. 华东师范大学硕士学位论文, 2014. [ZHOU Fengchun. Study on the ESR signals of magnetic centers in quartz in tidal flat sediments[D]. Master Dissertation of East China Normal University, 2014.]