

富钴结壳定年简介*

REVIEW ON DATING OF Co-RICH CRUSTS

蔡毅华 黄奕普

(厦门大学海洋系 厦门 361005)

中图分类号 P736.22⁺3 文献标识码 A 文章编号 1000-3096(2003)07-0032-06

富钴结壳生长通常十分缓慢,其速率一般为几 mm/Ma。因此这些结壳提供了成矿环境(海水、沉积物等)的长期历史记录。然而,富钴结壳完整、精细定年的可靠性仍然是一个问题。为此,国外学者采用了多种方法对结壳进行定年,并得到其生长速率。以下分别介绍这些方法的原理、应用及其优、缺点。

1 富钴结壳定年方法评述

1.1 从基质年龄推算

富钴结壳生长于无沉积物覆盖的硬基质上,假定基质形成后富钴结壳立即开始生长,根据 K-Ar 等定年方法可得到基质的年龄,该年龄即为富钴结壳开始生长的年代,由此可推算出富钴结壳的平均生长速率。根据 K/Ar 法得到的基质年龄,De Carlo 计算了富钴结壳的生长速率^[1];此外,根据基质中微玻璃陨石的年龄也可得到富钴结壳的生长速率^[2]。该方法假设基质形成后富钴结壳马上开始生长,而真实情况往往并非如此,因此该方法给出的只是富钴结壳的最大年龄及最小生长速率(或速率的下限)。

1.2 Sr 同位素地层学

将获得的富钴结壳 Sr 同位素组成(⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比值)与古海水 Sr 同位素演化标准曲线对照,可得到富钴结壳各层的生成年代,进而得到富钴结壳的平均生长速率。Futa 等^[3]通过沥取实验认为结壳经醋酸沥取后的残余物的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比值可进行结壳的定年;Ingram 等^[4]也通过⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 得到马绍尔群岛、Necker 海脊和 Schumann 海山共 3 处富钴结壳的生长速率;Burton 等^[5]通过⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 得到西北大西洋结壳 BM1969.05 从 18 Ma 前开始生长。但一些学

者对该方法持有异议,认为结壳中的 Sr 与海水发生了交换,因而从⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 无法得到结壳的正确年代^[6~8]。

1.3 生物地层学

根据遗留在富钴结壳中的一些年代标志化石(如钙质超微生物化石等)得到含有年代标志化石的富钴结壳层段的年龄,并推算出富钴结壳的平均生长速率。Cowen 等^[9]采用钙质微化石生物地层学得到 De Carlo^[1]研究的同一结壳的生长速率范围;Pulyaeva^[10]也根据生物地层学得到麦哲伦海山结壳的生长年代。该方法的一个缺点是得到的年代范围过大,精度低。

1.4 磁性地层学

测定富钴结壳各层段的剩余磁性(RM),获得富钴结壳的磁性地层学,并与地磁极向年表进行对照,从而获得富钴结壳各层段的年龄及平均生长速率。Joshima 和 Usui^[11]首次成功地对结壳进行磁性地层学定年,获得西北太平洋 3 个结壳的年代学特征。到目前为止,对于结壳磁性地层学定年的报道还不多。它存在与生物地层学类似的缺点。

1.5 铀系(U-Th-Pa)年代学

假定 U, Th, Pa 等放射性核素以恒定速率结合进富钴结壳,并且不发生沉积后的再迁移,根据放射性衰变规律,由 U, Th, Pa 等放射性核素的比活度或

* 中国大洋协会国际海底区域研究开发“十五”国家专项 DY105-01-04-15 号。

第一作者:蔡毅华,出生于 1977 年,博士研究生,研究方向:同位素海洋化学,电话:0592-2189468

收稿日期:2001-10-11;修回日期:2002-04-20

同位素比值的深度分布可得到富钴结壳的平均生长速率,由平均生长速率推算富钴结壳任一层段的形成年代。许多学者已进行了这方面的研究^[12-22],使该方法获得广泛的应用。但对于该方法也还存在着争议,如从²³⁰Th/²³²Th和²³⁴U_{ex}/²³⁸U的深度剖面得到的结壳的生长速率存在较大的差异,Chabaux等^[13]将其归结于Th/U比值及²³⁰Th/²³²Th初始比值的时间变化。Neff等^[14]则认为是结壳与间隙水U的交换造成的。Fietzke等^[17]认为进入结壳的Pa通量并不恒定,因此²³¹Pa_{ex}无法用于结壳的定年。这些争议还需要进一步的研究才能解决。该方法可提供结壳精确的生长速率和绝对年龄,但受核素半衰期的限制,其测年时间尺度较短,仅在过去大约400ka(²³⁴U_{ex}法为1Ma)的时间内有效,并且个别情况下难以满足其应用的前提假设。

1.6 ¹⁰Be 年代学

宇宙射线产生的放射性核素¹⁰Be,用稳定同位素⁹Be标准化后可给出可靠的年代学结果,其原理与U系年代学相同。通过¹⁰Be/⁹Be同位素比值的深度分布求出富钴结壳的平均生长速率,而得到富钴结壳各层段的生成年代。其测年的时间尺度较长,可追溯到过去大约10Ma,目前在结壳的定年中已得到广泛应用。印度洋^[9,23]、太平洋^[8,24,25]、大西洋^[9,26,27]结壳的¹⁰Be/⁹Be测年结果都已有报道。同时,该方法是Co地层学的基础。但该方法的缺点是¹⁰Be测量(一般用加速器质谱法)困难,测试费用高,并且对于生长年代超过大约10Ma的结壳也只能通过外推法得到年代学信息,但可能产生较大的偏差。

1.7 Co 地层学

研究表明结壳Co含量与¹⁰Be测年法等放射年代学得到的结壳的生长速率存在一定的相关性,基于此,一些学者提出了Co地层学定年法^[28-33]。

对于各种类型结壳、结核和沉积物有:

$$G(\text{mm/Ma}) = \frac{0.68}{W_{\text{Co}}^{1.67}} \quad (1)$$

式中,G为生长速率(下同),W_{Co}为Co的含量(质量百分数),但需扣除质量分数为0.0012%的碎屑Co含量。

对于中太平洋海山富Co结壳有:

$$G(\text{mm/Ma}) = \frac{1.28}{[\text{Co}] - 0.24} \quad (2)$$

式中,[Co]为Co含量(质量百分数),该式适用于Co含量为0.24%~2.0%的结壳^[32]。对于磷酸盐化的较老世代的结壳,需对结壳中的Co含量进行校正。校正的程序按(3)和(4)式进行:

$$C_{\text{Co}}^{(x')} = C_{\text{Co}}^{(x)m} \frac{R_{\text{Mn/Co}}^{(x)}}{R_{\text{Mn/Co}}^{(b)}} \quad (3)$$

$$C_{\text{Co}}^{(x')} = \frac{C_{\text{Co}}^{(x)'}}{1 - 0.05\Delta P} \quad (4)$$

(3)式中,C_{Co}^(x')为校正了氟磷灰石碳酸盐(CFA)相稀释效应后的结壳磷酸盐化部分第x层的Co含量,C_{Co}^{(x)m}和R_{Mn/Co}^(x)为磷酸盐化部分第x层实测的Co含量与Mn/Co比值,R_{Mn/Co}^(b)为结壳磷酸盐化和无磷酸盐化部分边界层的实测Mn/Co比值。(4)式中,ΔP为磷酸盐化部分第x层磷酸盐含量与无磷酸盐化部分平均值的差,C_{Co}^(x')即为放入(2)式代替[Co]来计算磷酸盐化部分的生长速率的磷酸盐化部分第x层的Co含量,其校正了CFA相的稀释和富磷酸盐间隙水对结壳的部分溶解效应。Frank等^[33]还提出贫Co结壳的计算公式:

$$G(\text{mm/Ma}) = \frac{0.25}{[\text{Co}]^{2.69}} \quad (5)$$

对于距今10Ma以前的结壳定年来说,该方法是确定结壳生长速率及年代的惟一的地球化学工具,由于只需要获知结壳的Co含量,因此简便、易行。目前已广泛应用于世界各海区结壳的生长速率及年代学的计算中^[11,22,25,33-35]。但该方法实质上是建立在¹⁰Be或其它放射年代学基础上的,其最大问题是无法识别沉积间断。此外,研究还发现一些地球化学参数具有与结壳中Co含量类似的性质,与结壳生长速率存在一定的关系^[22,36],但是否可成为与Co地层学类似的年代计,仍需进一步研究。

综上所述可以看出,虽然目前结壳定年的方法繁多,但没有任何一种方法在精度和可靠性上绝对优于其它方法,各种方法之间存在互补、互校的关系。因此,在今后的研究中必须采取多种方法综合研究、比较以推出比较理想的定年模式,给出分辨率高的可靠的结果,而单独采用某一种方法则恐难奏效。

2 富钴结壳定年研究进展

表1中列出国内外富钴结壳定年的一些结果。我国学者也对结壳的定年进行了一些研究。夏明

和张承蕙^[37]采用 U-Th-Pa 年代学法给出了我国南海一块结壳的生长速率。孙志国等^[38]采用了 Co 地层学和 Sr 同位素地层学得到了太平洋结壳的年代学。陈穗田和 Stüben^[39]用 Co 地层学计算了九州帛琉海脊和中央海脊的结壳的生长速率。但与国外研究比较起来,国内在此方面研究的广度及深度都有待加强。采用的方法还不多,各种方法之间的综合

比较和评价尚未开展。

从表 1 中可以看出,富钴结壳的典型生长速率为几 mm/Ma。有一些作者得出结壳具有几十甚至上百 mm/Ma 的生长速率,这也许和结壳的成因存在一定关系,如果结壳具有一定的热液或成岩组分,有可能导致结壳的生长速率增大;此外,也有可能是由于采用了不恰当的定年方法所致。

表 1 各种定年方法得到的富钴结壳的平均生长速率

方法	样品号	海区	平均生长速率 (mm/Ma)	文献	备注
从基质年龄推算	RD50S1B	中太平洋	1.15	[1]	
	文献中未给出	印度洋(CIB)	7.8~22.1	[2]	采用 Lyle 1982 年 ^[40] 公式得到 2.63~2.68 mm/Ma
Sr 同位素 地层学	D6-A1	中太平洋	1.6~5.2	[3]	L5-83-HW 航次
	D18-B3-5				
	D1-17	西、中太平洋	0.9~2.7	[4]	马绍尔群岛结壳单个层段的生长速率范围为 1.0~5.4
	D36-2				
	D59-2				
	D7-A1				
	D6-2				
	Sch-1				
	BM1969.05	西北大西洋	30(距今 18.2~16.2Ma) 5.7(距今 10.2Ma 至今)	[5]	距今 16.2~10.2Ma 为生长间断期
	RD4-2 5405	太平洋		[38]	前者 14Ma, 后者 2~3Ma 的生长历史
生物地层学	RD50S1B	中太平洋	0.1~2	[9]	
	35D100	麦哲伦海山		[10]	可分为 3 个生长世代:晚白垩纪(K ₂)、始新世(E ₂ ¹⁻³)、中新世-更新世(N ₁ -Q)
	35D63				
	35D131				
磁性地层学	D16-m1	西北太平洋	14~17	[11]	
	D18-m11				
	D96-m4				
U 系年代学	D18-1	马绍尔群岛	6.6 ± 1(²³⁰ Th/ ²³² Th) 7.8 ± 2(²³⁴ U _{ex} / ²³⁸ U)	[12]	
	145KD	秘鲁海盆	4.3 ± 1(Th 法) 9.6 ± 2.2(U 法)	[13]	
	109D-C	中印度洋西部	2.9 ± 1.4 3.8 ± 1.2(Th 法) 7.2 ± 2.4 8.4 ± 2.5(U 法)	[13]	两个剖面
	TKD40	南海	8.80 ± 1.20(²³⁴ U/ ²³⁸ U) 2.64 ± 0.12(²³⁰ Th _{ex})	[14]	
	F-380	CIB	1.7~2.7	[18]	两个结壳都采用了 ²³⁰ Th _{ex} 和 ²³⁰ Th _{ex} / ²³² Th 法,

表 1(续)

方法	样品号	海区	平均生长速率 (mm/Ma)	文献	备注
	SS-663		2.2~3.4		前者结果一般小于后者
	40 个结壳	全球各大洋		[19]	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 法
	VA13/2	中太平洋	6.2 ± 0.4	[16]	$^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$
	SH2-48	赤道大西洋(RFZ)	1.4~2.8	[21]	$^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ 和 $^{227}\text{Th}_{\text{ex}}$
	SH2-59				
	31GTV	印度洋	20	[22]	$^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$
	V-4	南海	4	[37]	$^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$, $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}/^{232}\text{Th}$
	SS-663	北印度洋	2.8 ± 0.1	[23]	
	CD29-2	中太平洋	2.1	[7]	
	D11-1		1.37(0~9.5 mm), 2.7(>9.5 mm)		
	VA13/2	中太平洋	2.3~3.75	[24]	深水结壳
	121DK	西北大西洋	3	[26]	
	65GTV		4.5		
^{10}Be 年代学	BM1963.897	大西洋	1~6	[27]	
	D-14				
	D10979				
	DS43				
	ALV539	大西洋	2.38 ± 0.15	[8]	
	BM1969.05		1.55 ± 0.2		
	109D-C	印度洋	1.62 ± 0.1	[8]	
	RD50S1-B	中太平洋	1.08 ± 0.03	[25]	Schumann 海山
	RD50S1-B	中太平洋	1.1 左右(0~23 mm), 2.5 左右(>23 mm)	[25]	
	D18-m11	西北太平洋	6~12	[11]	
	D96-m4				
	GRH	印度洋	24	[22]	有多个结壳
	ESH		23		
	年轻世代	西北大西洋	2	[34]	7 个结壳
	年老世代		3		
	CD29-2	3 大洋		[33]	研究了 7 个结壳 60 Ma 的生长历史
Co 地层学	D11-1				
	VA13/2				
	SS-663				
	109D-C				
	BM1963.05				
	ALV539				
	RD4-2	太平洋		[38]	生长历史前者 13.695 Ma, 后者 2.641 Ma
	5405				
	100DS	菲律宾海	20~130	[39]	结壳厚 40 mm, 生长历史为 0.8 Ma
	GRH	印度洋		[22]	发现新参数 Ce_{ex} 与 GR 有与 Co 年代学类似的关系
	ESH				
	多个结壳	3 大洋		[36]	发现结壳 Hf 含量与 GR 有正相关性

3 展望

通过富钴结壳的定年,可了解富钴结壳生长的速率特征,为了解富钴结壳的生长历史,阐明富钴结壳的生长机制及成矿机制提供科学依据,进而指导富钴结壳的勘查与资源评价;此外,富钴结壳的定年也是富钴结壳古海洋学研究的重要前提,通过富钴结壳的定年,可将富钴结壳中化学组成与矿物学组成的变化与古海洋学事件、古地理变化及古气候变化联系起来,阐明富钴结壳的生长与全球变化的相互对应关系。因此,富钴结壳的定年是一项具有十分重要科学意义的工作。

但到目前为止,富钴结壳的定年问题仍然没有很好的解决。虽然有多种定年方法,但并没有一种方法能在定年的精度、范围及可靠性上完全解决富钴结壳的定年问题。各种方法还存在着互补、互校的关系,目前这方面的工作还开展的不多。因此,今后的工作中,有必要采取多种方法对富钴结壳进行定年,对各种方法得到的结果进行互校,给出该结壳最适合的年代学模式及最可靠的年代学数据。

此外,一些作者认为富钴结壳中一些地球化学参数和富钴结壳的生长速率也存在一定的关系,该关系是否具有普遍性,也需要大量的数据来证实,这也是今后需要开展的工作之一。

参考文献

- 1 De Carlo E H. Paleooceanographic implications of rare earth element variability within a Fe-Mn crust from the central Pacific Ocean. *Mar Geol*, 1991, 98: 449-467
- 2 Prasad M S. Australasian microtektites in a substrate: A new constraint on ferromanganese crust accumulation rates. *Mar Geol*, 1994, 116: 259-266
- 3 Futa K. Sr and Nd isotopic variations of ferromanganese crusts from the Central Pacific: Implications for age and source provenance. *Geochim Cosmochim Acta*, 1988, 52: 2 229-2 233
- 4 Ingram B L. Age determinations and growth rates of Pacific ferromanganese deposits using strontium isotopes. *Geochim Cosmochim Acta*, 1990, 54: 1 709-1 721
- 5 Burton K W, Ling H-F, O'Nions R K. Closure of the Central American Isthmus and its effect on deep-water formation in the North Atlantic. *Nature*, 1997, 386: 382-385
- 6 VonderHaar D L. An evaluation of strontium isotopic dating of ferromanganese oxides in a marine hydrogenous ferromanganese crust. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 4 267-4 277
- 7 Ling H-F. Evolution of Nd and Pb isotopes in Central Pacific Seawater from ferromanganese crusts. *Earth Planet Sci Lett*, 1997, 146: 1-12
- 8 O'Nions R K. Secular variation of Nd and Pb isotopes in ferromanganese crusts from the Atlantic, Indian and Pacific Ocean. *Earth Planet Sci Lett*, 1998, 155: 15-28
- 9 Cowen J P. Calcareous nannofossil biostratigraphic dating of a ferromanganese crust from Schumann Seamount. *Mar Geol*, 1993, 115: 289-306
- 10 Pulyaeva I. 麦哲伦海山铁锰结壳的纹层. 见: 许东禹主编. 第30届国际地质大会论文集, 第13卷, 海洋地质学、古海洋学. 北京:地质出版社, 1999. 86-100
- 11 Joshima M, Usui A. Magnetostratigraphy of hydrogenetic manganese crusts from Northwestern Pacific seamounts. *Mar Geol*, 1998, 146: 53-62
- 12 Chabaux F. ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th chronometry of Fe-Mn crust: Growth processes and recovery of thorium isotopic ratios of seawater. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 633-638
- 13 Chabaux F. ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th disequilibrium in hydrogenous oceanic Fe-Mn crusts: Palaeoceanographic record of diagenetic alteration. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61: 3 619-3 632
- 14 Neff U. Explaining discrepant depth profiles of ^{234}U / ^{238}U and $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ in Mn-crusts. *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, 63: 2 211-2 218
- 15 Frank N, Mangini A. A simplified procedure for the measurement of ^{231}Pa in Mn encrustations. *Nucl Instrum Meth Phys Res B*, 1995, 101: 258-262
- 16 Eisenhauer A. Climatic influences on the growth rates of Mn crusts during the Late Quaternary. *Earth Planet Sci Lett*, 1992, 109: 25-36
- 17 Fietzke J. Protactinium determination in manganese crust VA13/2 by thermal ionization mass spectrometry (TIMS). *Nucl Instrum Meth Phys Res B*, 1999, 149: 353-360

- 18 Banakar V K, Borole D V. Depth profiles of $^{230}\text{Th}_{\text{excess}}$, transition metals and mineralogy of ferromanganese crusts of the Central Indian basin and implications for paleoceanographic influence on crust genesis. *Chem Geol*, 1991, 94: 33-44
- 19 von Blanckenburg F. Global distribution of beryllium isotopes in deep ocean water as derived from Fe-Mn crusts. *Earth Planet Sci Lett*, 1996, 141: 213-226
- 20 Franck N. A new proxy for the $^{230}\text{Th}/^{231}\text{Pa}$ fractionation in the Pacific water column during the past. *J Conf Abs*, 1996, 1: 179
- 21 Odada E O. Growth rates of ferromanganese encrustations on rocks from the Romanche Fracture Zone, Equatorial Atlantic. *Deep-Sea Res*, 1992, 39: 235-244
- 22 Kuhn T. Origin of negative Ce anomalies in mixed hydrothermal-hydrogenetic Fe-Mn crusts from the Central Indian Ridge. *Earth Planet Sci Lett*, 1998, 163: 207-220
- 23 Frank M, O'Nions R K. Sources of Pb for Indian Ocean ferromanganese crusts: a record of Himalayan erosion? *Earth Planet Sci Lett*, 1998, 158: 121-130
- 24 Segl M. ^{10}Be -dating of a manganese crust from Central North Pacific and implications for ocean palaeocirculation. *Nature*, 1984, 309: 540-543
- 25 McMurtry G M. Cenozoic accumulation history of a Pacific ferromanganese crust. *Earth Planet Sci Lett*, 1994, 125: 105-118
- 26 Koschinsky A. Ferromanganese crusts as indicators from paleoceanographic events in the NE Atlantic. *Geol Rundsch*, 1996, 85: 567-576
- 27 Reynolds B C. Nd- and Pb-isotope time series from Atlantic ferromanganese crusts; implications for changes in provenance and paleocirculation over the last 8Myr. *Earth Planet Sci Lett*, 1999, 173: 381-396
- 28 Manheim F T. Marine cobalt resources. *Science*, 1986, 232: 600-608
- 29 Manheim F T, Lane-Bostwick C M. Cobalt in ferromanganese crusts as a monitor of hydrothermal discharge on the Pacific sea floor. *Nature*, 1988, 335: 59-62
- 30 Halbach P. Co fluxes and growth rates in ferromanganese deposits from central Pacific seamount areas. *Nature*, 1983, 304: 719-722
- 31 Halbach P, Puteanus D. The influence of the carbonate dissolution rate on the growth and composition of Co-rich ferromanganese crusts from Central Pacific seamount areas. *Earth Planet Sci Lett*, 1984, 68: 73-87
- 32 Puteanus D, Halbach P. Correlation of Co concentration and growth rate-A method for age determination of ferromanganese crusts. *Chem Geol*, 1988, 69: 73-85
- 33 Frank M. 60 Myr records of major elements and Pb-Nd isotopes from hydrogenous ferromanganese crusts: Reconstruction of seawater paleochemistry. *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, 63: 1 689-1 708
- 34 Jeong K S. Formation of ferromanganese on northwest intertropical Pacific seamount: electron photomicrography and microprobe chemistry. *Mar Geol*, 2000, 162: 541-559
- 35 Koschinsky A. First investigations of massive ferromanganese crusts in the NE Atlantic in comparison with hydrogenetic Pacific occurrences. *Mar Geores Geotech*, 1995, 13: 375-391
- 36 Godfrey L V. The Hf isotopic composition of ferromanganese nodules and crusts and hydrothermal manganese deposits: Implications for seawater Hf. *Earth Planet Sci Lett*, 1997, 151: 91-105
- 37 夏明, 张承蕙. 我国南海海盆一块锰壳层的生长速度及某些地球化学特征. *沉积学报*, 1983, 1(2): 131-142
- 38 孙志国, 文丽, 韩昌甫, 等. 太平洋铁锰结壳的铈同位素地球化学研究. *海洋地质与第四纪地质*, 1997, 17(1): 67-75
- 39 陈穗田, Stüben D. 菲律宾海的锰结壳和锰结核. *海洋学报*, 1997, 19(4): 109-116
- 40 Lyle M. Estimating growth rates of ferromanganese nodules from chemical compositions: implications for nodule forming process. *Geochim Cosmochim Acta*, 1982, 46: 2 301-2 306

(本文编辑:张培新)