



加瓜海脊铁锰结壳的年龄及其定年方法适用性比较

罗顺开, 周怀阳, 赵国庆, 袁 伟

Age of a Fe-Mn crust on the Gagaa Ridge and applicability studies of dating methods

LUO Shunkai, ZHOU Huaiyang, ZHAO Guoqing, and YUAN Wei

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2021070502>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

北康盆地基底卷入断层特征及其对南海南部构造演化的启示

Features of the basement-involved faults in the Beikang Basin and their implications for the tectonic evolution of the southern South China Sea

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(4): 116



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

罗顺开, 周怀阳, 赵国庆, 等. 加瓜海脊铁锰结壳的年龄及其定年方法适用性比较 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2022, 42(1): 135-145.

LUO Shunkai, ZHOU Huaiyang, ZHAO Guoqing, et al. Age of a Fe-Mn crust on the Gagua Ridge and applicability studies of dating methods[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2022, 42(1): 135-145.

加瓜海脊铁锰结壳的年龄及其定年方法适用性比较

罗顺开¹, 周怀阳¹, 赵国庆², 袁伟¹

1. 同济大学海洋地质国家重点实验室, 上海 200092

2. 中国科学院地球环境研究所, 西安 710061

摘要: 深海铁锰结壳的定年对其记录的百万年尺度古海洋环境变化研究至为关键。综合运用¹⁰Be/⁹Be、Co 经验公式、²³⁰Th_{ex}/²³²Th 和磁性地层学, 对采自加瓜海脊的铁锰结壳样品开展了系统的年代学对比研究。结果表明: 相对于开阔大洋的铁锰结壳, 较多的陆源物质输入造成了不同定年方法获得的年龄或生长速率的明显差异。其中, 因为大量陆源物质携带的²³²Th 以及对 Co 含量的稀释, 铁锰结壳表层的²³⁰Th_{ex}/²³²Th 初始通量以及样品部分层位的 Co 通量出现显著变化,²³⁰Th_{ex}/²³²Th 定年方法与 Co 经验公式获得的结果受到碎屑物质的影响最为显著。尽管¹⁰Be/⁹Be 初始通量也受到了陆源物质输入的影响, 但是¹⁰Be/⁹Be 初始通量变化很小, 应该是本研究中最为可信的结果。而古地磁地层学定年法需要参考其他定年结果, 最后也只能得到几个年龄控制点。最终得出加瓜海脊该铁锰结壳样品的年龄为 7.09 Ma, 而不同核素在铁锰结壳中的赋存状态应该是今后值得深入研究的一个重要方向。

关键词: 铁锰结壳; 定年方法; 古地磁; 同位素地球化学; 加瓜海脊

中图分类号: P736.4

文献标识码: A

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2021070502

Age of a Fe-Mn crust on the Gagua Ridge and applicability studies of dating methods

LUO Shunkai¹, ZHOU Huaiyang¹, ZHAO Guoqing², YUAN Wei¹

1. State Key Laboratory of Marine Geology, Tongji University, Shanghai 200092, China

2. Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Science, Xi'an 710061, China

Abstract: Precise dating of deep-sea Fe-Mn crust is crucial to the research of paleoceanographic changes. In this paper, dating methods of ¹⁰Be/⁹Be, Co empirical formula, ²³⁰Th_{ex}/²³²Th and paleomagnetic stratigraphy are comparatively used for systematical chronological studies of a Fe-Mn crust sample collected from the Gagua Ridge. Different growth rate or different age figures are observed as different dating methods are adopted due to large inputs of terrigenous materials. Co content is diluted by the excessive amounts of ²³²Th brought in by the terrigenous inputs, and the Co flux in certain layers and initial ²³⁰Th_{ex}/²³²Th flux at the surface layer are both greatly fluctuated, which will render greatly influence onto the dating results of the two methods. Although the ¹⁰Be/⁹Be initial flux is also influenced by terrigenous inputs, it remains relatively stable. Therefore, ¹⁰Be/⁹Be can be regarded as the most precise dating method in the case. Paleomagnetic stratigraphy dating results may provide several age controlling points after referring to other dating results. Finally, the initial growth age of the Fe-Mn crust is confirmed as 7.09 Ma. For more precise age figure, further studies are required on the occurrence of nuclides in the Fe-Mn crust.

Key words: Fe-Mn crust; dating methods; paleomagnetism; isotopic geochemistry; the Gagua Ridge

在现代大洋, 水深 400~7000 m、无松散沉积物覆盖的裸露海山或海脊基岩上基本都有铁锰结壳的沉积^[1-3]。根据 Koschinsky 和 Halbach^[4] 提出的被普遍接受的假设, 水体中带正电的铁氢氧化物胶体和带负电的锰氧化物胶体发生电性中和, 沉积并逐

步累积形成以铁锰氧化物为主要组分的铁锰结壳壳层。也就是说, 主要为水成成因的海山铁锰结壳可以记录其生长过程中海水化学成分的变化^[5-7]。由于其生长速率十分缓慢, 一般每百万年生长数毫米, 在几个厘米厚的铁锰结壳上就浓缩了数百万年

资助项目: 国家自然科学基金项目“南海深部计划重点项目”(91428207)

作者简介: 罗顺开(1995—), 男, 硕士研究生, 海洋科学专业, E-mail: 1176298753@qq.com

通讯作者: 周怀阳(1961—), 男, 博导, 教授, 从事海洋化学研究, E-mail: Zhouhy@tongji.edu.cn

收稿日期: 2021-07-05; 改回日期: 2021-08-08. 周立君编辑

的古海洋环境记录,因此开展高精度的定年工作,对于铁锰结壳用于古海洋环境的研究极为关键。

至今已有多种针对铁锰结壳的定年方法:Os同位素、微体古生物地层学、轨道周期调谐法、 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 、 $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}/^{232}\text{Th}$ 、Co经验公式和古地磁地层学等。Klemm^[8]根据深海远洋黏土、富金属碳酸盐和富有机质沉积物的Os同位素特征,建立了80 Ma以来全球海水Os同位素演化曲线。通过对比全球海水Os同位素演化曲线和结壳的Os同位素特征便可以获得结壳的年龄,但局部热液或者陆源物质的输入可以使结壳Os同位素偏离全球海水Os同位素演化曲线,使定年结果出现一定的误差^[9-10];古生物地层学法是通过对比结壳中微体生物化石的鉴定来判断结壳的年龄^[11],但是该方法得到的年龄通常是一个范围值^[12-14],而且结壳中绝大部分微体古生物化石基本都被溶蚀,很难展开化石的鉴定工作;轨道周期调谐法是通过对比纹层状构造化学成分的频谱分析、调谐来获得这段构造的生长速率,这种方法只能得到纹层状构造的生长速率^[15-16]。目前最为常用的定年方法是 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 、 $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}/^{232}\text{Th}$ 、Co经验公式和古地磁地层学。

Ku^[17]首先利用Be同位素对结壳开展定年工作,之后Be同位素定年在铁锰结壳的研究中得到了广泛的应用,Von Blackenburg和O'Nions^[18]研究大西洋结壳发现,在过去7 Ma中,海水的 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 基本稳定,采用 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 可以有效避免 ^{10}Be 含量所带来的误差。Somayajulu^[19]认为对于生长年龄在10 Ma以内的结壳,Be同位素的定年最可靠;U系同位素也是最早应用于结壳定年的方法之一, ^{234}U 、 ^{230}Th 半衰期分别为244.6 ka和75.4 ka, ^{234}U 测年范围长达1.5 Ma,而 ^{230}Th 的测年上限为0.5 Ma,这两种放射性核素一般用于第四纪时期结壳的定年工作^[20];Crecelius等^[21]首先研究了铁锰结核的沉积剩磁特征并且发现了结核中地磁倒转的证据,后由许多学者不断发展了结壳的磁性地层学研究^[22-25]。古地磁地层学是通过建立铁锰结壳古地磁极性年代序列,然后对比标准古地磁年代极性表来确定结壳的年龄。由于磁性地层学研究方法简单易行,测试成本低廉,近些年来被广泛重视。

不同定年方法存在适用范围和可靠性差异,对相同样品采用不同的测年方法通常会得到不同的结果,如利用Co经验公式得到中太平洋结壳CD29-2的年龄为58 Ma^[26],而Os同位素定年法确定该结壳年龄为76 Ma^[8];同样利用Co经验公式得到南海铁锰结壳的HYD179的年龄为2.57 Ma^[20],而古地磁定年方法确定该结壳的年龄超过3.506 Ma^[24]。对于

同一块样品不同测年方法得到的年龄差异尚没有系统性的解释。之前,Chen^[27]利用Co经验公式得到加瓜结壳的年龄为6.32 Ma,即该地区尚未开展结壳年代学的系统性研究。针对上述问题,本文对采自加瓜海脊顶部的一块铁锰结壳同时采用 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 、Co经验公式、 $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}/^{232}\text{Th}$ 和磁性地层学定年手段开展研究,对比讨论所获得的定年结果,希冀为今后边缘海环境中铁锰结壳的准确定年提供重要借鉴。

1 样品与测试

加瓜海脊位于西菲律宾海盆的最西端,是一个跨度约300 km的南北走向的狭长隆起,宽度约20~30 km,海脊比洋壳高出约2~4 km。加瓜海脊从南部的吕宋岛向北延伸至23°N,其中一部分已经俯冲到琉球岛弧下方。海脊将花东盆地与菲律宾海盆分隔开来。样品由ROV采集自加瓜海脊的顶部,样品编号Dive-08-1-3(以下简称为D-08),采样位置22.06°N、122.90°E,水深2071 m。

在样品回到实验室之后,首先利用线切割机切下一部分结壳,用超纯水清洗表面附着的沉积物,放入超声波中清洗多次,再放入80℃烘箱烘干,以备Be同位素分析取样。取样前需要选取一个较为平整且厚度较大的壳层,剔除表层残留的钙质或者硅质生物遗骸。取样部分的面积约2.25 cm²,沿着结壳的生长纹层轻轻刮取0.5 g左右的样品,每次刮完样品后用洗耳球吹走多余的粉末,用酒精清洗取样刀具,并用游标卡尺测量深度,对样品称重,共取得11个样品。Be同位素测试分析工作在西安地球环境研究所加速质谱仪中心完成,前处理和上机测试按照Du^[28]完成。

(1)样品称量和消解:称取约0.2 g左右的样品放置于20 mL离心管中,用2 mL超纯水清洗管壁,向离心管中加入6 mL 6N的HCl,然后逐滴缓慢加入1 mL 30%的H₂O₂,用玻璃小棒多次搅拌离心管,静置过夜。向试管中加入约50 mg的BeSO₄。然后将试管放置在4000 r离心机中离心15 min,将上清液转移至150 mL特氟龙烧杯,向原试管加入6 mL 6N的HCl,同时用小棒多次搅拌沉淀。再次离心后将上清液转移至烧杯中,用少量超纯水清洗玻璃小棒,洗液也要转移至烧杯中;

(2)将烧杯放置在电热板上,以120℃蒸干,然后用1 mL 6N的HCl溶解沉淀,将溶液转移至15 mL离心管后,再用约2 mL去离子水清洗烧杯壁,洗液

转移至离心管中;

(3) 过碱性除 Fe: 向离心管加入 2 mL 6N 的 NaOH, 将溶液调至过碱。将离心管放置在冰箱低温冷藏约 3~4 h 加速沉淀分离, 然后离心将上清液转移至新试管中。该步骤可重复多次至上清液无明显的红色沉淀。最后加入 1 mL 6N 的 HCl 将 pH 调至 7 左右, 然后再加入少量的氨水调节 pH 至 8~9, 然后得到混有杂质的 BeOH 沉淀;

(4) 过离子柱除 B 和 Al: 将试管离心后得到 BeOH 沉淀, 加入 1 mL 1N 的 HCl 溶解沉淀, 过柱除 B 和 Al, 将洗脱液蒸干;

(5) 洗沉淀: 用 1 mL 1N 的 HCl 将沉淀溶解转移至离心管中, 用超纯水清洗杯壁后, 洗液也转移至离心管。加入 0.8 mL 1N 的 NaOH 将 pH 调至 7 以下, 然后再加入少量氨水将 pH 调制 8~9。将沉淀离心后, 倒掉上清液, 加入 4 mL 超纯水后静置 1 天;

(6) 制靶: 将沉淀离心后倒掉上清液, 加入 1 mL 1N 的 HNO₃ 溶解沉淀, 将沉淀转移至玻璃坩埚, 放置在电热板上 120 °C 蒸干水分。然后将坩埚放入高温炉中加热至 900 °C, 得到 BeO 粉末。将等量的 Nb 粉与 BeO 粉末混合压靶, 最后上机测试。

表层样品 U-Th 同位素取样时选择一个面积约 2 cm² 的平整表面, 轻轻刮取样品, 每次得到的样品质量约为 15 mg, 取样深度为表层 2 mm。假设结壳密度不变, 每层样品的厚度是根据其质量计算得到的: $d = m_i \times (D / \Sigma m_i)$, 其中 D 是取样总厚度, m_i 是每层样品的质量, d 是该层样品的厚度, 共取得 14 个样品。表层样品的 U-Th 同位素测试在西安交通大学同位素实验室完成, 前处理步骤按照 Tu^[29] 完成。

(1) 首先进行样品称重并记录; 加适量超纯水, 冲洗内壁, 晃动小烧杯, 并尽量使所有的粉末沉淀在超纯水底部。

(2) 消解: 加入 HCl、HNO₃ 溶液至样品全部溶解; 计算每个样品所需示踪剂的量, 并记录 ($W_{\text{示踪剂}} = {}^{238}\text{U}$ 含量 $\times W_{\text{样品}} / 217$); 加 1~2 滴 HClO₄, 小心地转动烧杯并尽量使粘在烧杯壁上的溶液汇入烧杯底部, 放置电热板上蒸干; 再加入 1 滴 14N 的 HNO₃, 溶解, 蒸干(可重复该步骤一次)。

(3) 制作分离柱: 将滤膜填充至分离柱底部; 加满超纯水, 且无气泡, 放置于分离柱架上, 下方放置接收废液的玻璃杯; 利用移液管填满树脂细管; 加入 3CV 超纯水和 1 滴 14N 的 HNO₃ 去除树脂中的金属离子; 在分离柱中加入 2CV 7N 的 HNO₃; 在分离柱中加入 1CV 7N 的 HNO₃。

(4) 分离 U 和 Th: 在蒸干的样品中加入 0.5 CV

7N 的 HNO₃, 振荡, 溶解; 将样品转移至准备好的分离柱中, 并用 0.5 CV 7N 的 HNO₃ 润洗烧杯, 将液体也倒入分离柱中; 去除 Fe: 向柱子中加入 7N 的 HNO₃ 至 2CV, 再加入 1CV 7N 的 HNO₃; 收集 Th: 先加入 2CV 6N 的 HCl, 再加入 1CV 6N 的 HCl; 收集 U: 先加入 2CV 超纯水, 再加入 2CV 超纯水; 在收集的 Th 和 U 样品 beaker 中, 各加入 1~2 滴 HClO₄, 在加热板上蒸干。

(5) 上机样品制备: 用 14N 的 HNO₃ 溶解样品, 加入 1 滴 HClO₄, 蒸干; 加入一滴 14N 的 HNO₃, 蒸干; 加入一滴 14N 的 HNO₃, 蒸干; 最后再加入一滴 14N 的 HNO₃, 蒸至半干, 加入 2% 的 HNO₃+HF 溶液, 转移至进样瓶中;

(6) 测试: U-Th 样品的测试采用 MC-ICP-MS, 按照 Cheng^[30] 的方法测定。

铁锰结壳的古地磁取样分析和测试在同济大学海洋地质国家重点实验室磁屏蔽室内完成。首先按照 Yuan 等^[24] 的方法利用金刚石线切割机切下结壳的柱状样品, 然后进行样品切片, 切片垂直于结壳的生长方向, 切割线的直径为 0.2 mm, 每次切割时会损失掉厚度约 0.24 mm 的铁锰壳层, 因此在计算结壳的沉积速率时需要统计切样损失的总厚度。样品 D08 共获得规格为 15 mm×15 mm 的厚度 1~1.5 mm 切片 56 个。为了获取每个切片的古地磁方向, 首先在 D2000 交变退磁仪上对每个切片进行交变退磁, 交变退磁过程中低场以 3 mT 为间隔, 20 mT 以上以 5~10 mT 为间隔。所有样品的剩磁测量在 2G755 4 K 超导磁力仪上完成。

同样选取一个较为平整且厚度较大的壳层, 剔除表层残留的钙质或者硅质生物遗骸。取样部分的面积约 2.25 cm², 沿着结壳的生长纹层轻轻刮取约 0.5 g 的样品, 每次刮完样品后用洗耳球吹走多余的粉末, 用酒精清洗取样刀具, 并用游标卡尺测量取样深度, 对样品称重, 共取得 19 个分层样品。这些样品主微量元素测试利用 Thermo Element XR-ICP MS 分析完成, 测试元素有 Fe、Mn 和 Al(单位: wt%), 以及 Co、Ni 和 Cu(单位: mg/kg)。用于 ICP-MS 分析的样品处理如下: ① 将 200 目样品置于 105 °C 烘箱中烘干 12 h; ② 准确称取粉末样品 50 mg 置于 Teflon 溶样弹中; ③ 先后依次缓慢加入 0.5 mL 高纯 HNO₃ 和 1 mL 高纯 HF; ④ 将 Teflon 溶样弹放入钢套, 拧紧后置于 190 °C 烘箱中加热 48 h 以上; ⑤ 待溶样弹冷却, 开盖后置于 140 °C 电热板上蒸干, 然后加入 1 mL 的 HNO₃ 蒸干, 重复一次; ⑥ 加入 5 mL 30% 的 HNO₃, 再次将 Teflon 溶样弹放

入钢套,拧紧后置于190℃烘箱中过夜;⑦将溶液转入聚乙烯塑料瓶中,加入Rh内标,并用2%的HNO₃稀释至100g以备ICP-MS测试;多数微量元素的测试精度为5%。

2 结果

2.1 ¹⁰Be/⁹Be 同位素结果

¹⁰Be/⁹Be 定年法假设进入结壳的¹⁰Be/⁹Be 初始通量稳定,根据结壳中现存的¹⁰Be/⁹Be 与时间、衰变常数

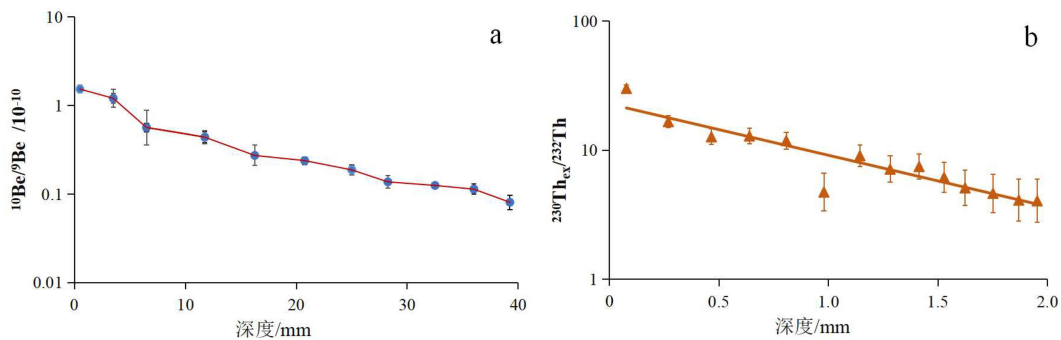


图1 结壳样品同位素测量值随深度变化

Fig.1 Depth profile of isotope testing result of Fe-Mn crust

根据各段深度、生长速率来计算各深度段生长所需的时间,将各段生长所需的时间累加,从而得到结壳初始生长年龄为7.09 Ma。然后根据 $\ln(^{10}\text{Be}/^9\text{Be})_{\text{初始通量}} = \ln(^{10}\text{Be}/^9\text{Be}) + \lambda_{10}t$ 计算出¹⁰Be/⁹Be 的初始通量(表1)。

表1 铁锰结壳的¹⁰Be/⁹Be 测试结果以及¹⁰Be/⁹Be 初始通量
Table 1 ¹⁰Be/⁹Be testing results of Fe-Mn crust and initial flux of ¹⁰Be/⁹Be

序号	矫正深度/mm	¹⁰ Be/ ⁹ Be/10 ⁻¹⁰	年龄/Ma	(¹⁰ Be/ ⁹ Be) _{初始通量} /10 ⁻¹⁰
Dive08-1	0.50	1.535	0.080	1.598
Dive08-2	3.50	1.208	0.560	1.598
Dive08-3	6.50	0.564	2.085	1.599
Dive08-4	11.75	0.439	2.589	1.601
Dive08-5	16.25	0.273	3.544	1.604
Dive08-6	20.75	0.239	3.814	1.605
Dive08-7	25.00	0.187	4.299	1.606
Dive08-8	28.25	0.137	4.923	1.606
Dive08-9	32.50	0.125	5.110	1.607
Dive08-10	36.00	0.113	5.306	1.609
Dive08-11	39.25	0.081	5.989	1.608
空白样		0.002		

的函数关系,可以求得结壳生长速率^[20, 25]。首先对所测样品进行深度矫正,以分层样品1/2厚度处的深度作为该样品点的深度,然后以 $\ln(^{10}\text{Be}/^9\text{Be})$ 为纵坐标,以深度为横坐标做图(图1),然后对 $\ln(^{10}\text{Be}/^9\text{Be})$ 进行分段回归分析得到10个对数方程。

由于 $\ln(^{10}\text{Be}/^9\text{Be}) = \ln(^{10}\text{Be}/^9\text{Be})_{\text{初始通量}} - \lambda_{10}t$, (λ_{10} 是¹⁰Be的衰变常数, $\ln(^{10}\text{Be}/^9\text{Be})$ 是各样品的实测值),而 $t=X/G$ (X 是深度, G 是生长速率),对数方程的斜率 $k=-\lambda_{10}/G$,因此根据这些对数方程可以计算出结壳各段生长速率分别为6.25、1.97、10.41、4.71、16.66、8.77、5.21、22.72、17.85和4.764 mm/Ma。

2.2 Co 经验公式结果

Co 经验公式假设从海水中进入结壳的Co含量稳定,因此Co含量与生长速率之间存在关系^[20]。Manheim^[31]建立了适用于低Co含量结壳的生长速率计算公式: $G=0.68/[\text{Co}^n]^{1.67}$,其中 $\text{Co}^n=50 \times \text{Co}/(\text{Fe}+\text{Mn})$ 。19个分层样品的Co含量小于2.4 mg/kg,根据Manheim^[31]提出的经验公式得到分层样品的生长速率为4.92~7.93 mm/Ma(图2),同样对各层样品进行深度矫正,再将各层生长所需的时间累加得到本研究样品的初始生长年龄为7.05 Ma。

2.3 ²³⁰Th_{ex}/²³²Th 同位素测试结果

该方法计算原理与¹⁰Be/⁹Be类似^[20, 32],首先对样品进行深度矫正,然后以 $\ln(^{230}\text{Th}_{\text{ex}}/^{232}\text{Th})$ 为纵坐标,以深度为横坐标来作图(图1),最后对所有样品点进行回归分析得到对数方程。由于 $\ln(^{230}\text{Th}_{\text{ex}}/^{232}\text{Th}) = \ln(^{230}\text{Th}_{\text{ex}}/^{232}\text{Th})_{\text{初始通量}} - \lambda_{230}t$ (λ_{230} 是²³⁰Th的衰变常数),而 $t=X/G$ (X 是深度, G 是结壳生长速率),对数方程的斜率 $k=-\lambda_{230}/G=-0.914$,所以本研究样品表层生长速率为9.90 mm/Ma(图1),由此计算出不同深度所对应的年龄。最后根据 $\ln(^{230}\text{Th}_{\text{ex}}/^{232}\text{Th}) = \ln(^{230}\text{Th}_{\text{ex}}/^{232}\text{Th})_{\text{初始通量}} - \lambda_{230}t$ 计算出相应的²³⁰Th_{ex}/²³²Th

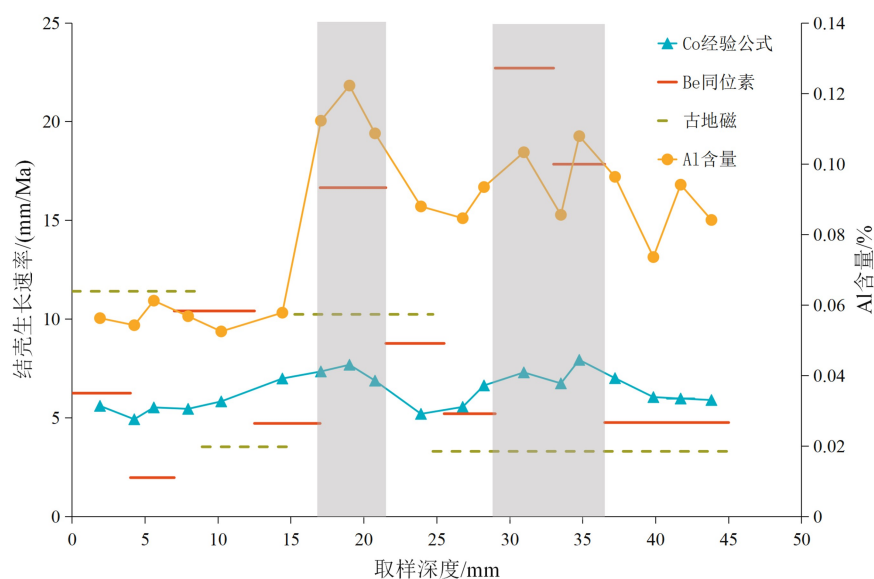


图 2 三种测年法 (Co 经验公式、¹⁰Be/⁹Be、古地磁地层学) 得到的铁锰结壳生长速率与 Al 含量进行比较
阴影部分显示的是 Co 经验公式、¹⁰Be/⁹Be 得到的生长速率差异较大的层位。

Fig.2 Comparison of growth rate yielded by Co empirical formula, ¹⁰Be/⁹Be, paleomagnetic stratigraphy and Al content
Gray band areas indicated layers with great growth rate differences.

初始通量(表 2)。

2.4 古地磁结果

古地磁定年方法是通过对比标准地磁年代表

和结壳的磁性记录来推断结壳年龄的方法。D08 的薄片样品交变退磁结果显示, 大部分薄片样品可以获得正负两种极性, 并且在赤平投影上成对栝分布, 表明这些薄片样品很好地记录了原生特征

表 2 结壳表层 ²³⁰Th_{ex}/²³²Th 测试结果以及 ²³⁰Th_{ex}/²³²Th 初始通量
Table 2 Experimental results of ²³⁰Th_{ex}/²³²Th and initial flux of ²³⁰Th_{ex}/²³²Th

序号	深度/mm	质量/g	²³⁸ U/(μg/kg)	²³⁰ Th/ ²³² Th/原子数×10 ⁻⁶	²³⁰ Th/ ²³⁸ U	²³⁰ Th _{ex} / ²³² Th	年龄/Ma	(²³⁰ Th _{ex} / ²³² Th) ₀
D08-1	0.08	0.023 100	7 684.3±36.7	159.015 159±3.348	46.755 5±0.311 4	30.01	0.01	32.25
D08-2	0.27	0.033 700	7 459.7±31.2	87.168 225±1.812	31.113 8±0.178 0	16.60	0.03	21.29
D08-3	0.47	0.024 700	7 467.8±29.3	65.836 530±1.362	22.566 2±0.125 5	12.67	0.05	19.49
D08-4	0.64	0.026 800	7 715.4±29.0	66.634 394±1.405	21.321 9±0.144 1	12.85	0.06	23.20
D08-5	0.81	0.023 200	7 891.3±35.2	60.799 142±1.278	17.523 6±0.118 8	11.83	0.08	24.95
D08-6	0.98	0.027 800	7 358.8±41.0	23.237 013±3.394	8.713 7±1.156 0	4.74	0.10	11.71
D08-7	1.14	0.021 000	8 267.8±35.7	45.847 210±0.963	13.560 3±0.088 2	9.05	0.12	26.03
D08-8	1.28	0.020 000	6 918.1±34.2	35.667 330±0.779	11.477 6±0.103 9	7.12	0.13	23.27
D08-9	1.41	0.019 300	6 830.7±22.5	37.542 399±0.865	12.354 8±0.142 3	7.45	0.14	27.53
D08-10	1.53	0.014 500	6 557.2±42.6	30.485 152±0.682	9.845 8±0.102 2	6.16	0.15	25.28
D08-11	1.62	0.014 000	10 020.1±71.8	24.628 982±0.533	7.509 1±0.064 2	5.10	0.16	22.89
D08-12	1.75	0.023 800	7 926.5±44.1	21.876 682±0.489	6.320 2±0.060 4	4.63	0.18	23.34
D08-13	1.87	0.011 200	8 203.9±48.0	19.038 096±0.428	5.557 6±0.058 3	4.10	0.19	23.05
D08-14	1.95	0.013 800	6 689.5±36.2	18.846 383±0.411	5.557 1±0.050 8	4.05	0.20	24.62
D08-14R			6 171.4±46.5	16.099 030±0.356	4.588 6±0.046 3	3.56		

注: (²³⁰Th_{ex}/²³²Th)₀代表初始通量, D08-14R为重复样。

剩磁(图3)。据此,我们建立了D08样品生长过程中从顶面到底面的古地磁极性倒转序列。D08的56个切片的特征沉积剩磁共出现4个正极性期和3个负极性期,其中0~8.91 mm为正极性期,8.91~15.26 mm为负极性期,15.26~24.73 mm为正极性期,24.73~28.48 mm为正极性期,28.48~29.08 mm为负极性期,29.08~33.07 mm为负极性期,33.07~46.00 mm为正极性期。结合本研究中其他测年结果,假定结壳生长过程中没有沉积间断,本研究将切片的地磁极性变化特征与古地磁极性年代表进行对比,具体的对比方案如下:0~8.91 mm的正极性期对应于布容正极,8.91~15.26 mm的负极性期对应于松山负极,15.26~24.73 mm的正极性期对应于高斯正极,24.73~33.07 mm的大段负极性

期对应于吉尔伯特负极。

3 讨论

3.1 ¹⁰Be/⁹Be 生长速率

海水中的Be以Be(OH)⁺或Be(OH)₂的形式赋存,具有较强的颗粒活性,在海水中的滞留时间为200~1000年^[33]。¹⁰Be和⁹Be的来源存在差异,稳定核素⁹Be在地壳中含量较低,数量级一般为10⁻⁶左右,在陆壳被风化剥蚀后主要经河流搬运进入海洋^[34]。放射性核素¹⁰Be是由高能宇宙射线撞击大气中O、N原子而产生,然后随雨水降落进入海水,大气中¹⁰Be产率主要取决于地磁场强度^[35],高纬度地

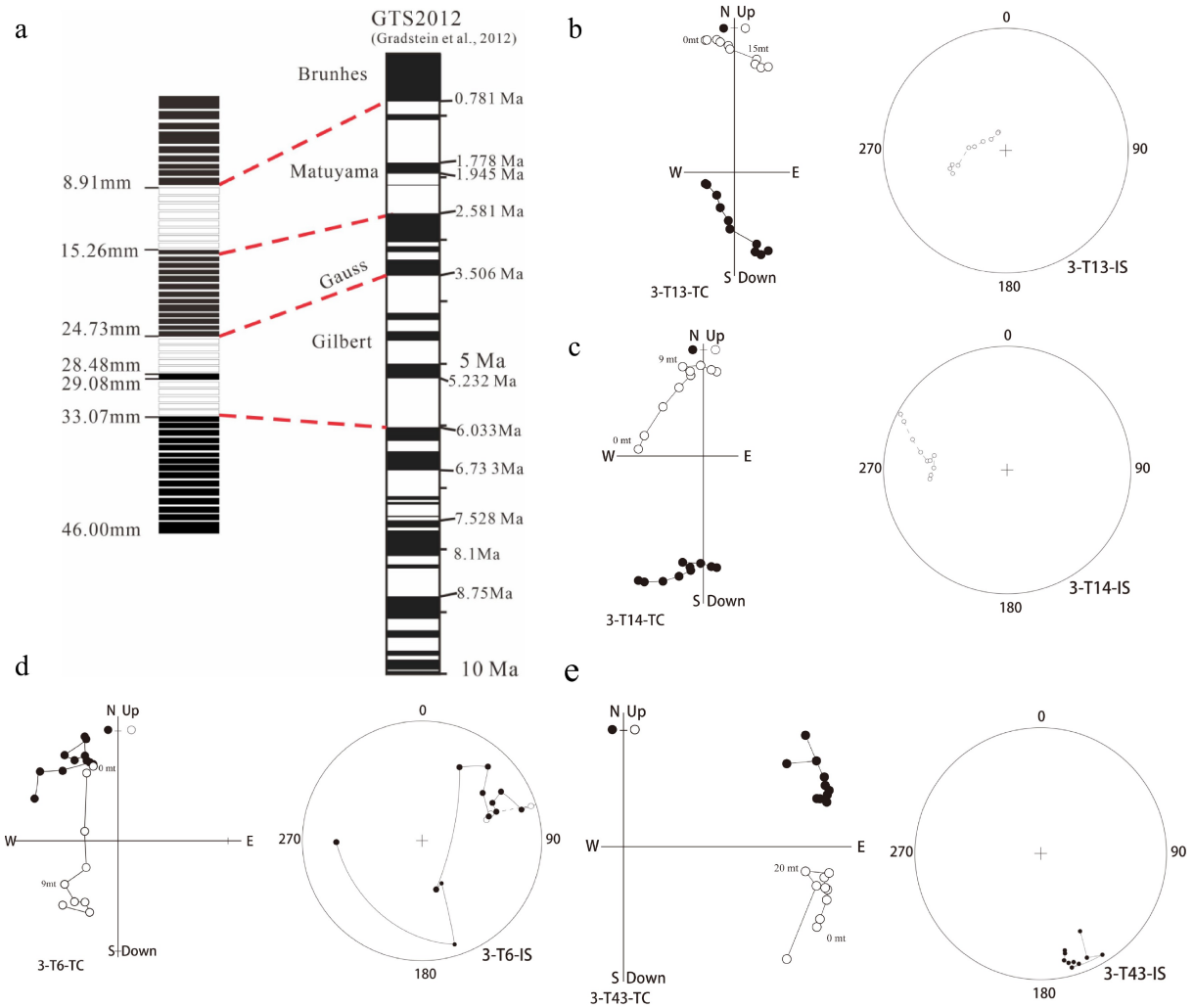


图3 古地磁测试结果

a 为结壳的古地磁地层学对比方案, b-e 分别为第13、14、6和43个切片的交变退磁结果。

Fig.3 Paleomagnetic results

a. Correlations between magnetic reversals with global magnetic stratigraphy, b-e. alternation demagnetization results of the 13, 14, 6 and 43 slice from Fe-Mn crust D08.

区地磁场强度较弱, 对宇宙射线的屏蔽作用较弱, 因此高纬度地区 ^{10}Be 产率相对较高^[36]。在地磁倒转时期, 地磁场强度减弱, 对宇宙射线的屏蔽作用降低, 宇宙射线可以轻易进入大气层, 提高大气中 ^{10}Be 产率。目前已在湖泊沉积物、深海沉积柱、冰筏这一类高分辨率沉积物中发现 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 初始通量的峰值与地磁倒转期的对应关系^[29, 37-38]。

$^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 方法假定进入结壳的 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 初始通量是恒定的, 根据我们的计算发现, 在整个结壳的剖面上, $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 初始通量为 $(1.598 \sim 1.609) \times 10^{-10}$, 即 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 初始通量可视为恒定。尽管结壳中记录了多次地磁倒转, 但结壳 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 初始通量较为稳定。这可能与以下两个因素有关: 首先, 地磁倒转的时间仅数百年, 结壳每百万年生长数毫米, 很难记录下这种“瞬时”的 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 通量变化; 其次, Be 在海水中的滞留时间长达数百年, 滞留于海水中的 Be 得到充分混合。

Von blakcenburg^[39] 通过研究全球结壳表层的 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 发现, 洋盆内现代深层海水的 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 通量较为稳定, 但不同洋盆存在差异, 例如太平洋深层水 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 为 $(0.89 \sim 1.42) \times 10^{-7}$, 大西洋深层水的 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 比太平洋深层水低, 为 $(0.39 \sim 0.84) \times 10^{-7}$, 这是因为大西洋周围大量陆源碎屑物质的输入带来大量 ^9Be , 造成大西洋深层水的 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 偏低。实际上, 各大洋深层海水 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 初始通量在地质历史时期也遵循相似的规律, 在过去 12 Ma 以来, 太平洋深层海水 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 初始通量 $[(0.8 \sim 1.7) \times 10^{-7}]$ 仍大于大西洋深层海水 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 初始通量 $[(0.2 \sim 0.7) \times 10^{-7}]$ ^[33], 各大洋深层海水具有独特的 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 初始通量, 而且各大洋 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 初始通量相对稳定。Cui 等^[40] 对比西太平洋结壳 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 初始通量与其他古气候指标后提出, 2.7 Ma 以来 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 初始通量的降低与上新世暖湿气候向第四纪干冷气候的转变有关, 但我们发现 Cui^[40] 所研究的结壳 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 初始通量 $[(0.8 \sim 1.6) \times 10^{-7}]$ 也处于太平洋 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 初始通量 $[(0.8 \sim 1.7) \times 10^{-7}]$ 的变化范围内, 这表明太平洋深层水的 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 初始通量也不会受到气候的影响。

相对于开阔大洋而言, 大陆边缘的海域会接受更多陆源物质(如南海地区结壳的 Al、Th 含量远高于开阔大洋环境), 这些地区深层海水的 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 比开阔大洋低^[39]。本研究样品的 ($^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$) 初始通量数量级为 10^{-10} , 而南海、太平洋深层水 ($^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$) 初始通量数量级为 10^{-7} , 分别低一个和两个数量级(表 3), 这应该反映了加瓜海脊接受了大量风化物质。

3.2 Co 经验公式法得到的生长速率

根据 Co 经验公式测年法的假设, 结壳生长速率越快, Co 含量越低^[20]。Puteanus 和 Halbach^[43] 根据这一假设, 率先提出结壳生长速率的计算公式: $G=1.28/([\text{Co}]-0.24)$, 其中 $[\text{Co}]$ 是结壳中 Co 的质量百分含量, 该公式适用于 Co 的百分含量为 0.24%~2.0% 的结壳。由于本研究样品的 Co 含量较低, 所以在计算结壳生长速率的时候采用了 Manheim^[31] 提出的公式。

根据 Co 经验公式得到的结壳年龄为 7.05 Ma, 而根据 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 得到的结壳年龄为 7.09 Ma, 两者相近。但进一步比较两种方法得到的生长速率后发现, Co 经验公式得到的结壳生长速率为 4.92~7.93 mm/Ma, $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 得到的生长速率为 4.71~22.72 mm/Ma, 这两种方法得到的生长速率差别较

表 3 南海和太平洋深层水 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 初始通量
Table 3 Initial flux of $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ in SCS and Pacific

序号	年龄/Ma	$^{10}\text{Be}/^9\text{Be}/10^{-9}$	$(^{10}\text{Be}/^9\text{Be})_{\text{初始通量}}/10^{-9}$
J158-1	0.390	5.160	6.270
J158-2	1.330	3.230	6.279
J158-3	2.170	2.130	6.300
J158-4	3.170	1.290	6.289
J158-5	4.520	0.660	6.318
05E-1	0.250	5.420	6.141
05E-2	0.550	4.650	6.121
05E-3	1.060	3.610	6.131
05E-4	1.870	2.400	6.110
05E-5	2.340	1.900	6.118
05E-6	2.71	1.58	6.121
MDD46-1-1	0.96	65.48	106
MDD46-1-5	1.370	68.32	135
MDD46-1-10	1.750	60.89	146
MDD46-1-15	2.320	47.56	152
MDD46-1-20	2.750	24.31	96
MDD46-1-25	3.190	19.79	97
MDD46-1-30	3.680	7.93	50
MDD46-1-35	4.150	11.10	88
MDD46-1-40	4.560	14.99	147
MDD46-1-41	4.650	14.29	146

注: J158^[41]和05E^[42]记录南海深层水 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 初始通量, 结壳 MDD46-1^[40]记录太平洋深层水 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 初始通量。

大(图3)。在本研究样品中,在Co含量较低的位置, $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 确定的生长速率远高于Co经验公式得到的生长速率,由于 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 初始通量变化较小, $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 得到的生长速率应该更为准确。进一步的比较发现结壳Co含量与Al含量存在明显的负相关关系。结壳中的Al主要赋存于硅铝氧化物中,这些硅铝氧化物主要来自陆源碎屑,而Co是海水自生组分,主要来自海水中颗粒物的降解[44-45]。Co、Al含量的负相关关系应该反映了陆源碎屑组分对海水自生组分的“稀释”。根据我们对全球各大洋、边缘海中结壳主微量元素的统计结果(表4),加瓜海脊结壳中平均Al含量,显著高于菲律宾海盆和北太平洋Prime Zone结壳,在开阔大洋环境中,Co经验公式和 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 得到的结壳生长速率较为接近[8,46],这可能是开阔大洋的结壳受到陆源物质的干扰相对较少所致。而在加瓜海脊地区,大量陆源物质的输入使得Co经验公式、 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 得到的生长速率差异较大,因此Co经验公式并不完全适用于边缘海环境中的结壳。

3.3 $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}/^{232}\text{Th}$ 生长速率

由于 ^{234}U 在结壳中的扩散速率较快,U系衰变系列中的 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 和 $^{232}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 并不能得到结壳表层准确的增长速率[47-48],Th在结壳中的扩散速率极低,所以 $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ 和 $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}/^{232}\text{Th}$ 都能得到相对准确的结壳表层生长速率,其中 ^{232}Th 的引入能够降低 ^{230}Th 含量变化所造成的测年误差[20]。本研究通过 $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}/^{232}\text{Th}$ 法得到样品表层2mm的生长速率为9.90 mm/Ma,而同一样品段 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 定年方法所得到的结壳生长速率为6.24 mm/Ma,两种方法得到的生长速率之间存在较大差别。 $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}/^{232}\text{Th}$ 定年方法假定这些核素进入结壳的初始通量恒定,但是通过计

算发现 $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}/^{232}\text{Th}$ 的初始通量并不恒定,其活度为11.71~32.25。Liu等[32]通过 $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}/^{232}\text{Th}$ 得到两个太平洋结壳的生长速率分别为2.07和1.57 mm/Ma,两个结壳的 $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}/^{232}\text{Th}$ 初始通量的活度范围分别为179.10~268.22(METG03)和140~188(MP3D07),比本研究样品 $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}/^{232}\text{Th}$ 初始通量的活度高出一个数量级,为了准确衡量两个不同地区样品中 $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}/^{232}\text{Th}$ 初始通量的离散程度,我们分别计算了METG03和本研究样品 $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}/^{232}\text{Th}$ 初始通量的变异系数,分别为0.23和0.19,这表明太平洋地区 $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}/^{232}\text{Th}$ 初始通量的变化更为剧烈,认为METG03初始通量的波动可能是缘于Liu[32]的取样方法,其取样点数目较少,在1.5 mm范围内仅有4个取样点,而且分层取样的样品质量之间可相差2倍。相对而言,本研究的取样分辨率更高,分层样品质量相差不大,数据更为准确。

Th有较强的颗粒活性,主要以 ThO_2 形式赋存,在海水中滞留时间仅有数月[49],无法进行长距离的搬运, ^{230}Th 和 ^{232}Th 的来源存在差异。 $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ 是 ^{234}U 的衰变子体,结壳中 ^{230}Th 通量可以看成是稳定的[47],而 ^{232}Th 来自河流和风尘物输入[50]。Huh和Ku[51]通过对比北太平洋结核与周围沉积物,发现结核中0.1~0.3 Ma和1~3 Ma时期 ^{232}Th 的增加与风尘物质的输入有关。在开阔大洋环境, ^{232}Th 主要来自风尘物[52],陆源输入的影响相对较弱,因此 $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}/^{232}\text{Th}$ 和 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 得到的生长速率较接近,在赤道太平洋地区,两种测年方法得到的结壳表层生长速率分别为3.05和2.37 mm/Ma[48,53]。Liu[32]研究的两个样品的 ^{232}Th 含量分别为18.9~47.3和21.8~45.3 mg/kg,相比之下,本研究样品的表层2mm的 ^{232}Th 含量为290.02~503.71 mg/kg,比太平洋结壳高出一个数量级,结合对全球结壳元素含量的统计

表4 全球大洋、边缘海结壳主微量元素平均含量

Table 4 Major and trace elements content of Fe-Mn crust from oceans and marginal seas

元素	大西洋	印度洋	南大洋	Non-Prime Zone	北太平洋Prime Zone	加瓜海脊*	菲律宾海盆	加利福利亚湾	南海**	
主量元素/%	Fe	20.9	22.3	18.1	22.5	16.8	23.92	21.16	23.8	16.01
	Mn	14.5	17	21.7	23.4	22.8	18.59	5.08	19.5	15.43
	Al	2.2	1.83	1.28	1.8	1.01	5.80	4	1.79	2.02
微量元素/(mg/kg)	Co	3608	3291	6167	3733	6655	2258.95	1450	3131	1639.25
	Cu	861	1105	1082	1074	982	1077.06	815.3	383	484.88
	Ni	2581	2563	4643	3495	4216	2286.86	886.15	2269	2992.88
	Th	52	56	15	36	12	63.03	31.66	48	8.68

注: *数据来自Chen[28]以及本研究, **数据来自Guan[54], 其他数据来自Hein[1]。

(表4),加瓜海脊结壳Th的平均含量为63 mg/kg,远大于北太平洋和菲律宾海结壳。在大量陆源碎屑物质的影响下,本研究样品表层的 ^{232}Th 含量远高于开阔大洋结壳,结壳表层的 $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}/^{232}\text{Th}$ 的初始通量受到影响,其定年结果并不准确。

3.4 古地磁地层学沉积速率

结合Co经验公式、 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 的定年结果,根据古地磁地层学的结果对比确定了4个年龄控制点:8.91 mm处的年龄为0.781 Ma,12.26 mm处对应年龄为2.581 Ma,24.73 mm处对应的年龄为3.506 Ma,33.07 mm处对应的年龄为6.033 Ma。由此得到结壳沉积速率为3.30~11.41 mm/Ma,这与Be同位素、Co经验公式得到的沉积速率相比存在较大差异。

前人利用古地磁地层学和Be同位素方法对太平洋结壳进行的年代学研究,表明这两种方法得到的生长速率较接近^[22-25]。进一步比较交变退磁结果,我们发现这些样品的交变退磁能够有效地消除次生剩磁的影响,这些样品的交变退磁曲线可以指向原点。在本研究的样品切片中,虽然薄片都有明显的极性变化,但是这些薄片的退磁曲线并未趋近原点。

岩石磁学实验已经证实,结壳天然沉积剩磁的载磁矿物为磁铁矿和钛铁矿^[22],然而对于结壳中天然剩磁的成因仍不明确,Yuan^[55]等在结壳中发现了趋磁细菌形成的磁小体,这表明结壳的天然剩磁是生物成因的,而磁铁矿是低矫顽力矿物,退磁曲线通常会趋于原点。本研究样品的退磁曲线特点表明,结壳中存在高矫顽力的磁性矿物。

4 结论与展望

(1)对于边缘海铁锰结壳来说,陆源输入对 $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}/^{232}\text{Th}$ 、 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 、Co经验公式定年方法都存在显著影响,相对而言, $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 定年方法能够得到相对准确的结壳年龄;

(2)通过对比不同定年方法得到的结壳生长速率和年龄,我们确定本研究样品的年龄为7.09 Ma,这是迄今为止该地区获得的最老的结壳。

基于以上讨论,对今后铁锰结壳的测年提出以下几点建议:①在保证测试精度和准确度的前提下,优化各种同位素的湿化学前处理流程,降低样品消耗量;同时对结壳进行高精度取样,尽可能提高取样分辨率;②利用电子探针或者LA-ICP-MS这些原位分析技术,获取结壳剖面上高分辨率的元

素或者同位素变化。不同核素在铁锰结壳中的赋存状态应该是今后研究的一个重要方向。

致谢:感谢西安交通大学张芬、宁有丰老师在U-Th同位素测试工作方面的指导,感谢同济大学海底观测大科学工程的乔志国老师在样品采集和处理过程中给予的帮助。

参考文献 (References)

- [1] Hein J R, Mizell K, Koschinsky A, et al. Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high- and green-technology applications: comparison with land-based resources [J]. *Ore Geology Reviews*, 2013, 51: 1-14.
- [2] Hein J R, Koschinsky A. Deep-ocean ferromanganese crusts and nodules [M]//Holland H D, Turekian K K. *Treatise on Geochemistry*. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2014, 13: 273-291.
- [3] Koschinsky A, Hein J R. Marine ferromanganese encrustations: archives of changing oceans [J]. *Elements*, 2017, 13(3): 177-182.
- [4] Koschinsky A, Halbach P. Sequential leaching of marine ferromanganese precipitates: Genetic implications [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(24): 5113-5132.
- [5] Christensen J N, Halliday A N, Godfrey L V, et al. Climate and ocean dynamics and the lead isotopic records in Pacific ferromanganese crusts [J]. *Science*, 1997, 277(5328): 913-918.
- [6] 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 [J]. *Nature*, 1997, 386(6623): 382-385.
- [7] Ling H F, Jiang S Y, Frank M, et al. Differing controls over the Cenozoic Pb and Nd isotope evolution of deepwater in the central North Pacific Ocean [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 232(3-4): 345-361.
- [8] Klemm V, Levasseur S, Frank M, et al. Osmium isotope stratigraphy of a marine ferromanganese crust [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 238(1-2): 42-48.
- [9] Klemm V, Frank M, Levasseur S, et al. Seawater osmium isotope evidence for a middle Miocene flood basalt event in ferromanganese crust records [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 273(1-2): 175-183.
- [10] 王洋, 方念乔. 80Ma以来海水Os同位素组成曲线的精细特征: 中、西太平洋多金属结壳的记录 [J]. *海洋科学*, 2020, 44(9): 21-28. [WANG Yang, FANG Nianqiao. Precise characteristics of Os isotopic composition of seawater since 80 Ma: recorded in polymetallic crusts from CW Pacific [J]. *Marine Sciences*, 2020, 44(9): 21-28.]
- [11] Cowen J P, Decarlo E H, Mcgee D L. Calcareous nannofossil biostratigraphic dating of a ferromanganese crust from Schumann Seamount [J]. *Marine Geology*, 1993, 115(3-4): 289-306.
- [12] 苏新, 马维林, 程振波. 中太平洋海山区富钴结壳的钙质超微化石地层学研究 [J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 2004, 29(2): 141-147. [SU Xin, MA Weilin, CHENG Zhenbo. Calcareous nannofossil

- biostratigraphy for Co-rich ferromanganese crusts from central Pacific seamounts [J]. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 2004, 29(2): 141-147.]
- [13] 张海生, 韩正兵, 雷吉江, 等. 太平洋海山富钴结壳钙质超微化石生物地层学及生长过程[J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 2014, 39(7): 775-783. [ZHANG Haisheng, HAN Zhengbing, LEI Jijiang, et al. Calcareous nannofossil biostratigraphy and growth periods of Co-rich crusts from Pacific seamounts [J]. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 2014, 39(7): 775-783.]
- [14] 任向文, Pulyaeva I, 吕华华, 等. 麦哲伦海山群MK海山富钴结壳钙质超微化石生物地层学研究[J]. *地学前缘*, 2017, 24(1): 276-296. [REN Xiangwen, Pulyaeva I, LÜ Huahua, et al. Calcareous nannofossil biostratigraphy of a Co-rich ferromanganese crust from seamount MK of Magellan Seamount Cluster [J]. *Earth Science Frontiers*, 2017, 24(1): 276-296.]
- [15] Han X Q, Jin X L, Yang S F, et al. Rhythmic growth of Pacific ferromanganese nodules and their Milankovitch climatic origin [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 211(1-2): 143-157.
- [16] Josso P, van Peer T, Horstwood M S A, et al. Geochemical evidence of Milankovitch cycles in Atlantic Ocean ferromanganese crusts [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2021, 553: 116651.
- [17] Ku T L, Kusakabe M, Nelson D E, et al. Constancy of oceanic deposition of ^{10}Be as recorded in manganese crusts [J]. *Nature*, 1982, 299(5880): 240-242.
- [18] Von Blanckenburg F, O'Nions R K. Response of beryllium and radiogenic isotope ratios in Northern Atlantic Deep Water to the onset of northern hemisphere glaciation [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1999, 167(3-4): 175-182.
- [19] Somayajulu B L K. Growth rates of oceanic manganese nodules: implications to their genesis, palaeo-earth environment and resource potential [J]. *Current Science*, 2000, 78(3): 300-308.
- [20] 方志浩, 屠霄霞, 乔志国, 等. 铁锰结壳年代学方法及其应用[J]. *海洋科学*, 2019, 43(9): 104-113. [FANG Zhihao, TU Xiaoxia, QIAO Zhiguo, et al. Review and application of dating methods of ferromanganese crusts [J]. *Marine Sciences*, 2019, 43(9): 104-113.]
- [21] Crecelius E A, Carpenter R, Merrill R T. Magnetism and magnetic reversals in ferromanganese nodules [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1973, 17(2): 391-396.
- [22] Oda H, Usui A, Miyagi I, et al. Ultrafine-scale magnetostratigraphy of marine ferromanganese crust [J]. *Geology*, 2011, 39(3): 227-230.
- [23] Noguchi A, Yamamoto Y, Nishi K, et al. Paleomagnetic study of ferromanganese crusts recovered from the northwest Pacific—Testing the applicability of the magnetostratigraphic method to estimate growth rate [J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 87: 16-24.
- [24] Yuan W, Zhou H Y, Zhao X X, et al. Magnetic stratigraphic dating of marine hydrogenetic ferromanganese crusts [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 16748.
- [25] Yi L, Medina-Elizalde M, Kletetschka G, et al. The potential of marine ferromanganese nodules from eastern Pacific as recorders of earth's magnetic field changes during the past 4.7 Myr: a geochronological study by magnetic scanning and authigenic $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ dating [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2020, 125(7): e2019JB018639.
- [26] Ling H F, Burton K W, O'Nions R K, et al. Evolution of Nd and Pb isotopes in Central Pacific seawater from ferromanganese crusts [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1997, 146(1-2): 1-12.
- [27] Chen S, Yin X B, Wang X Y, et al. The geochemistry and formation of ferromanganese oxides on the eastern flank of the Gagua Ridge [J]. *Ore Geology Reviews*, 2018, 95: 118-130.
- [28] Du Y J, Zhou W J, Xian F, et al. ^{10}Be signature of the Matuyama-Brunhes transition from the Heqing paleolake basin [J]. *Quaternary Science Reviews*, 2018, 199: 41-48.
- [29] Tu X X, Zhou H Y, Wang C H, et al. Basin-scale seawater lead isotopic character and its geological evolution indicated by Fe-Mn deposits in the SCS [J]. *Marine Georesources & Geotechnology*, 2020, 38(7): 876-886.
- [30] Cheng H, Edwards R L, Shen C C, et al. Improvements in ^{230}Th dating, ^{230}Th and ^{234}U half-life values, and U-Th isotopic measurements by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2013, 371-372: 82-91.
- [31] Manheim F T, Lane-Bostwick C M. Cobalt in ferromanganese crusts as a monitor of hydrothermal discharge on the Pacific sea floor [J]. *Nature*, 1988, 335(6185): 59-62.
- [32] Liu R L, Wang M Y, Li W Q, et al. Dissolved thorium isotope evidence for export productivity in the subtropical North Pacific during the Late Quaternary [J]. *Geophysical Research Letters*, 2020, 47(11): e2019GL085995.
- [33] Frank M. Radiogenic isotopes: tracers of past ocean circulation and erosional input [J]. *Reviews of Geophysics*, 2002, 40(1): 1001.
- [34] Von Blanckenburg F, Bouchez J. River fluxes to the sea from the ocean's $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ ratio [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 387: 34-43.
- [35] Beer J, Muscheler R, Wagner G, et al. Cosmogenic nuclides during Isotope Stages 2 and 3 [J]. *Quaternary Science Reviews*, 2002, 21(10): 1129-1139.
- [36] Frank M, Porcelli D, Andersson P, et al. The dissolved Beryllium isotope composition of the Arctic Ocean [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(20): 6114-6133.
- [37] Sugauma Y, Yokoyama Y, Yamazaki T, et al. ^{10}Be evidence for delayed acquisition of remanent magnetization in marine sediments: Implication for a new age for the Matuyama-Brunhes boundary [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 296(3-4): 443-450.
- [38] Simon Q, Thouveny N, Bourlès D L, et al. Increased production of cosmogenic ^{10}Be recorded in oceanic sediment sequences: Information on the age, duration, and amplitude of the geomagnetic dipole moment minimum over the Matuyama-Brunhes transition [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2018, 489: 191-202.
- [39] Von Blanckenburg F, O'Nions R K, Belshaw N S, et al. Global distribution of beryllium isotopes in deep ocean water as derived from Fe-Mn crusts [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1996, 141(1-4): 213-226.
- [40] Cui L F, Hu Y, Dong K J, et al. $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ constrain of varying weathering rate since 5 Ma: evidence from a Co-rich ferromanganese crust in the western Pacific [J]. *Science Bulletin*, 2021, 66(7): 664-666.

- [41] Zhong Y, Chen Z, Hein J R, et al. Evolution of a deep-water ferromanganese nodule in the South China Sea in response to Pacific deep-water circulation and continental weathering during the Pliocene-Pleistocene [J]. *Quaternary Science Reviews*, 2020, 229: 106106.
- [42] Zhong Y, Liu Q S, Chen Z, et al. Tectonic and paleoceanographic conditions during the formation of ferromanganese nodules from the northern South China Sea based on the high-resolution geochemistry, mineralogy and isotopes [J]. *Marine Geology*, 2019, 410: 146-163.
- [43] Puteanus D, Halbach P. Correlation of Co concentration and growth rate: a method for age determination of ferromanganese crusts [J]. *Chemical Geology*, 1988, 69 (1-2): 73-85.
- [44] Wen X, De Carlo E H, Li Y H. Interelement relationships in ferromanganese crusts from the central Pacific ocean: Their implications for crust genesis [J]. *Marine Geology*, 1997, 136 (3-4): 277-297.
- [45] 周怀阳. 深海海底铁锰结核的秘密[J]. 自然杂志, 2015, 37(6): 397-404. [ZHOU Huaiyang. Metallogenetic mystery of deep sea ferromanganese nodules [J]. *Chinese Journal of Nature*, 2015, 37(6): 397-404.]
- [46] Burton K W, Lee D C, Christensen J N, et al. Actual timing of neodymium isotopic variations recorded by Fe-Mn crusts in the western North Atlantic [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1999, 171 (1): 149-156.
- [47] Neff U, Bollhöfer A, Frank N, et al. Explaining discrepant depth profiles of $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ in Mn-crusts [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63 (15): 2211-2218.
- [48] Henderson G M, Burton K W. Using ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) to assess diffusion rates of isotope tracers in ferromanganese crusts [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1999, 170 (3): 169-179.
- [49] Hayes C T. Marine thorium and protactinium distributions: Tools for past and present chemical flux [D]. Doctor Dissertation of Columbia University, 2013.
- [50] Claude C, Suhr G, Hofmann A W, et al. U-Th chronology and paleoceanographic record in a Fe-Mn crust from the NE Atlantic over the last 700 ka [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69 (20): 4845-4854.
- [51] Huh C A, Ku T L. Distribution of thorium 232 in manganese nodules and crusts: Paleoceanographic implications [J]. *Paleoceanography*, 1990, 5 (2): 187-195.
- [52] Hsieh Y T, Henderson G M, Thomas A L. Combining seawater ^{232}Th and ^{230}Th concentrations to determine dust fluxes to the surface ocean [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2011, 312 (3-4): 280-290.
- [53] O'Nions R K, Frank M, Von Blanckenburg F, et al. Secular variation of Nd and Pb isotopes in ferromanganese crusts from the Atlantic, Indian and Pacific Oceans [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1998, 155 (1-2): 15-28.
- [54] Guan Y, Sun X M, Ren Y Z, et al. Mineralogy, geochemistry and genesis of the polymetallic crusts and nodules from the South China Sea [J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 89: 206-227.
- [55] Yuan W, Zhou H Y, Yang Z Y, et al. Magnetite magnetofossils record biogeochemical remanent magnetization in hydrogenetic ferromanganese crusts [J]. *Geology*, 2020, 48 (3): 1-1.