

# 铁锰结壳年代学方法及其应用

方志浩<sup>1</sup>, 屠霄霞<sup>1,2</sup>, 乔志国<sup>1</sup>, 周怀阳<sup>1</sup>

(1. 同济大学 海洋与地球科学学院, 上海 200092; 2. 浙江万里学院 生物与环境学院, 浙江 宁波 315100)

**摘要:** 铁锰结壳记录了丰富的古海洋和古气候信息, 要分析这些信息, 必须先确定各壳层的生长年龄。目前主要使用的定年方法有: Be 同位素定年、U 系同位素定年、Os 同位素定年、经验公式法、古地磁地层学方法和古生物地层学方法等。每种定年方法均各有利弊, 其中 <sup>10</sup>Be 是年龄小于 10 Ma 结壳的最佳定年方法; U 系同位素定年精度高, 但定年范围小于 0.5 Ma; Os 同位素定年时间尺度长, 且可以判断沉积间断, 但需要有区域的海水 Os 同位素演化曲线; Co 经验公式因为简单易行, 是结壳估算年龄最为常用的方法, 但无法判断沉积间断, 在使用时需特别谨慎, 应确保经验公式适用于所研究的样品; 如果结壳厚度大、生长速率较快且不存在沉积间断, 古地磁地层学方法可以快速地进行定年; 此外, 如果结壳中古生物化石较多, 可考虑采用古生物地层学方法。在分析铁锰结壳年代学方法利弊基础上, 本文利用 U 系定年法、古地磁地层学法和经验公式计算法分别对南海铁锰结壳进行定年, 通过比较, 认为目前铁锰结壳较优的定年方法为古地磁地层学方法。

**关键词:** 铁锰结壳; 生长速率; 同位素定年; 经验公式法; 古地磁地层学方法

中图分类号: P736 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2019)09-0104-10

DOI: 10.11759/hyxx20190130003

铁锰结壳是重要的海底固体矿产资源, 由周围海水中的铁锰氧化物沉淀在海山或海台裸露基岩上形成, 以 Fe、Mn 为主要元素且富含 Ni、Cu、Co、Mo、Li 以及稀土元素等, 是多种重要金属元素的潜在来源<sup>[1]</sup>。结壳通常以铁锰氧化物为基质, 自生矿物主要为水羟锰矿( $\delta\text{MnO}_2$ )和非晶质的铁氧氢氧化物( $\delta\text{FeOOH}$ ), 有时含有 10 Å 锰酸盐; 外来组分主要是矿物碎屑, 如石英、长石、辉石、钙十字沸石等。

关于结壳的形成, 目前普遍认可胶体化学形成机制<sup>[2]</sup>。该机制认为结壳物质主要来源于海水, 海水中的 Fe 和 Mn 以胶体或细颗粒的形式存在。锰氧化物和铁氢氧化物胶体具有很高的比表面积( $325 \text{ m}^2/\text{g}$ ), 且锰氧化物带强负电荷, 铁氢氧化物带弱正电荷, 通过电性吸附可以吸附海水中的其他带电离子, 锰氧化物吸附阳离子(如  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 等), 铁氢氧化物吸附阴离子[如  $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 、 $\text{UO}_2\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 等]和电中性粒子。某些氧化还原敏感元素(如 Co、Ce、Te 等)在结壳表面可以发生表面氧化反应, 因此这类元素相对更容易富集。Jeong 等<sup>[3]</sup>则认为结壳最表层生物矿化硅的成岩作用促进了铁氢氧化物沉积形成富硅的铁氢氧化物相, 再引起锰氢氧化物胶体的沉淀, 由此促进了结壳的生长。

结壳生长速率缓慢, 通常为 1~10 mm/Ma, 生长年代可达几十个百万年。在漫长的生长过程中, 结壳化学成分、矿物组成、微观结构等的变化都与古环境演变密切相关, 因此记录了丰富的古海洋和古气候信息, 是研究古海洋学和全球变化的理想“化石”。要分析结壳所记录的古海洋和古气候信息, 首先要确定其生长的可靠年龄和生长速率。定年是结壳研究的难点, 主要在于初始年龄的测定, 因为它们可能在基岩形成后任意时间开始生长; 结壳本身可能存在生长间断, 也会影响定年的准确性; 另外, 结壳含有很多外来组分, 会对年龄指标的测定产生干扰。因此结壳需要多种定年方法相互印证, 目前有同位素定年法、经验公式计算法、古地磁地层学法、古生物地层学法和基岩年龄外推法等。本文根据铁锰结壳定年方法的最新研究进展, 简要而系统地论述了各种定年方法的优缺点, 在此基础上, 利用 U 系定

收稿日期: 2019-01-30; 修回日期: 2019-04-18

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(91428207)

[Foundation: National Natural Science Foundation of China (Key Program), No. 91428207]

作者简介: 方志浩(1993-), 男, 山东菏泽人, 硕士研究生, 主要从事深海铁锰结核结壳研究, E-mail: 1632948@tongji.edu.cn; 周怀阳, 通信作者, 博士生导师, 教授, 电话: 021-65987615, E-mail: zhouhy@tongji.edu.cn

年法、古地磁地层学法和经验公式计算法相结合的方法对南海典型的铁锰结壳进行定年，提出铁锰结壳较优的定年方法。

## 1 同位素定年法

铁锰结壳同位素定年法一般分为两种：一是利用放射性同位素衰变来计算样品年龄，二是通过比对样品与海水同位素随时间变化的曲线来推断样品年龄。

第一种方法假定进入样品中初始的放射性同位素的量是恒定的，其经过一定时间的衰变后量变少，那么减少的量就是放射性同位素衰变系数和衰变时间的函数。因此，在放射性同位素的选择上一般需要满足几个条件：第一，放射性同位素的初始含量和补给速率基本恒定；第二，放射性同位素的半衰期

与样品的生长时间比较接近；第三，放射性同位素处于一个相对封闭的体系，即其进入结壳后基本不再与海水发生二次交换。铁锰结壳中满足以上条件的常用放射性同位素有 Be 同位素和 U 系同位素。

第二种方法通常采用在海水中具有较长滞留时间的元素，它们在整个海洋中的分布基本是均一的。此外，它们在海水中的同位素组成随时间的演化曲线可以从其他沉积记录中得到<sup>[4]</sup>。铁锰结壳中满足以上条件的有 Sr 同位素和 Os 同位素，但由于 Sr 在铁锰结壳中扩散较快，导致高孔隙度的结壳难以保存其生长时的 Sr 同位素组成，内层的 Sr 同位素比值往往接近于现代海水，因此无法采用 Sr 同位素定年<sup>[5]</sup>。Os 的扩散系数不足 Sr 的千分之一(表 1)，在结壳形成的时间尺度内由扩散引起的变化很小，因此 Os 同位素可以用于结壳的定年<sup>[6]</sup>。

表 1 结壳定年中常用的几种同位素定年方法比较

Tab. 1 Several commonly used isotopes in the dating of deep-sea ferromanganese nodules and crusts

元素	定年所用同位素或同位素对	定年时间范围/Ma	扩散速率/(cm <sup>2</sup> /a)	逗留时间/Ma	测定方法
Be	<sup>10</sup> Be、 <sup>10</sup> Be/ <sup>9</sup> Be	<10	1×10 <sup>-10</sup>	~0.000 3	AMS
U	<sup>234</sup> U/ <sup>238</sup> U	<1.5	1.2×10 <sup>-6</sup> ~4.7×10 <sup>-8</sup>	0.1~1	TIMS/MC-ICP-MS
Th	<sup>230</sup> Thex、 <sup>230</sup> Thex/ <sup>232</sup> Th	<0.5	2×10 <sup>-12</sup>	~0.000 3	TIMS/MC-ICP-MS
Os	<sup>187</sup> Os/ <sup>188</sup> Os	<80	3×10 <sup>-8*</sup>	~0.01	MC-ICP-MS

注: Henderson 等<sup>[15]</sup>表 2 中给出的 Os 的有效扩散系数为 3×10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/a, 而 Klemm 等<sup>[6]</sup>指出其值应该为 3×10<sup>-8</sup> cm<sup>2</sup>/a, 其他元素扩散速率均据文献[15]。

表 2 结壳几种年龄计算经验公式的比较

Tab. 2 Empirical formulas in the dating of deep-sea ferromanganese nodules and crusts

序号	公式	适用条件	文献
1	$G=16.0(\text{Mn}/\text{Fe}^2)+0.448$	结核; 50 mm/Ma<G<100 mm/Ma	[24]
2	$G=13.79(\text{Mn}/\text{Fe}^2)+0.75$	结核; Mn/Fe <sup>2</sup> <1	[25]
3	$G=1.28/([\text{Co}]-0.24)$	结壳; 0.24%≤[Co]≤2.0%	[26]
		结壳; [Co]>0.7%~0.8%	[29]
4	$G=0.68/[\text{Co}]^{1.67}$	结壳; [Co]<0.24%; 碎屑含量<0.001 2%	[27]
		结壳; [Co]<0.8%;	[29]
5	$G=1.67/[\text{Co}]^{0.47}$	结壳; [Co]<0.8%	[28]
6	$G=0.25/[\text{Co}]^{2.69}$	结壳; [Co]<0.6%	[29]

### 1.1 Be 同位素定年

<sup>10</sup>Be 是宇宙成因核素，它在大气中形成后会随着降水或沉降作用进入海洋，在一定的时间尺度内，宇宙射线强度是相对稳定的，因此可以认为大洋海水中的 <sup>10</sup>Be 含量是恒定的。即使 <sup>10</sup>Be 发生变化也可以通过 <sup>9</sup>Be 来进行校正，海水中的 <sup>10</sup>Be/<sup>9</sup>Be 不随时间而改变。<sup>10</sup>Be 的半衰期与结壳生长数毫米所需的时间为同一数量级，且 Be 在结壳中的扩散速率为 1×

10<sup>-10</sup> cm<sup>2</sup>/a，在结壳生长的时间范围内其扩散可以忽略。因此 Be 同位素可以有效地用于结壳定年。

铁锰结壳形成过程中，<sup>10</sup>Be 不断被吸附在其表面，初始的 <sup>10</sup>Be/<sup>9</sup>Be 是恒定的，随着时间的变化内层的 <sup>10</sup>Be 不断因衰变而减少，因此可利用内外层 <sup>10</sup>Be/<sup>9</sup>Be 来计算内外层的年龄差。实际计算中一般以采样深度为横坐标，<sup>10</sup>Be/<sup>9</sup>Be 的对数为纵坐标，绘制直线得出斜率，再用 <sup>10</sup>Be 的衰变常数除以斜率计算

其生长速率<sup>[7]</sup>。

目前 Be 同位素定年已经在铁锰结壳研究中得到了广泛的应用。Segl 等<sup>[8]</sup>利用 Be 同位素得出中太平洋铁锰结壳几个不同结构层的年龄分别为 0.12、2.9~3.4、5.7~6.7、7~9、10~12 和 13~16 Ma, 这些层位均与第四纪和晚第三纪的古气候事件相吻合, 可见结壳生长的确受古气候影响。Ling 等<sup>[9]</sup>利用  $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$  计算的太平洋结壳生长速率为 1.4~3.8 mm/Ma, 由于 Be 同位素取样的间隔一般为 1~2 mm, 因此定年的分辨率在 0.26~1.43 Ma。Blanckenburg 等<sup>[10]</sup>研究北大西洋铁锰结壳发现, 在过去的 7 Ma 中, 海水的  $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$  基本保持稳定, 进一步证实采用  $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$  可以避免由  $^{10}\text{Be}$  含量变化所带来的误差。Somayajulu<sup>[11]</sup>通过比较铁锰结壳的各种定年方法得出, 对于生长年龄为 10 Ma 以内的结壳, Be 同位素定年最可靠。

在 Be 同位素定年方法中, 加速器质谱(AMS)大大提高了其测试精度, 其半衰期也随着技术的进步不断得到修订。2015 年 Dausmann 等<sup>[12]</sup>使用了 1.387 Ma 的  $^{10}\text{Be}$  半衰期, 而之前大部分研究都采用 1.5 Ma。由于结壳生长年龄较长, 不同  $^{10}\text{Be}$  半衰期计算出的年龄会有较大的误差。因此, 需要将之前用不同  $^{10}\text{Be}$  半衰期计算出的年龄进行统一矫正才具有对比性。

虽然 Be 同位素可以较为精确地为铁锰结壳定年, 但也存在一些不足之处。 $^{10}\text{Be}$  的半衰期限制了其定年范围, 一般生长年龄超过 10 Ma 的样品, 其年龄只能通过外推得到。此外, 测定 Be 同位素所需的样品量较多, 测试费用比较昂贵, 在一定程度上也限制了它的应用。但对于生长年龄为 10 Ma 以内的结壳, Be 同位素定年仍是最可靠最精确的定年方法。

## 1.2 U 系同位素定年

U 系同位素定年是最早用于铁锰结壳定年的方法之一。不同的 U 系同位素定年的时间范围也不同。根据 U 系衰变中各核素的半衰期(图 1), 可以确定适合结壳定年的核素只有  $^{234}\text{U}$  和  $^{230}\text{Th}$ 。U 系核素的衰变子体也具有放射性, 在几百万年内没有扰动的含铀体系中, 衰变链中的母体和子体会建立起“久期”平衡, 使得链中每个子体的衰变速率(或“活度”)等于母体的衰变速率。然而在实际当中, 由于不同核素的化学性质不同以及它们所占结构位置的变化, 导致母体与子体之间发生分离, 从而产生长期不平衡态。因此, 形成了两种定年方法: 子体过剩法和子体亏损法。因为  $^{230}\text{Th}_a$ 、 $^{234}\text{U}_a$  和  $^{238}\text{U}_a$  的吸附性依次递减, 所以 U 系同位素定年一般采用子体过剩法, 其中最常见包括  $^{230}\text{Th}_{ex}$ 、 $^{230}\text{Th}_{ex}/^{232}\text{Th}$  和  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  测年法。

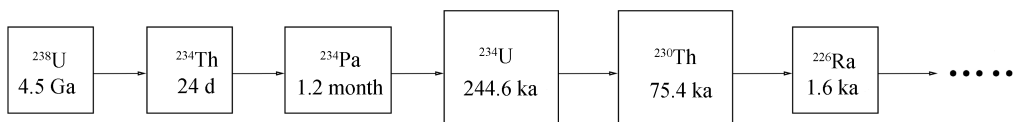


图 1 U 系衰变与半衰期

Fig. 1 Decay of U-series isotopes and their half-lives

注: 由于  $^{226}\text{Ra}$  后面的子体不在本文讨论范围, 因此省略。U 系衰变中  $^{235}\text{U}$  和  $^{232}\text{Th}$  的衰变系列本文未列出,  $^{234}\text{U}$  和  $^{230}\text{Th}$  的半衰期据文献<sup>[13]</sup>

$^{234}\text{U}$  的半衰期约为  $^{230}\text{Th}$  的 3 倍(图 1), 因此  $^{234}\text{U}$  的测年范围更广, 长达 1.5 Ma, 而  $^{230}\text{Th}$  的测年范围仅为 0.5 Ma 以来。在孔隙度较高的铁锰结壳中, U 存在明显的扩散, 导致通过  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  获得的结壳生长速率偏大。Chabaux 等<sup>[14]</sup>对采自秘鲁海盆和印度洋的结壳进行 U 和 Th 同位素剖面分析, 发现用 U 同位素测得的生长速率要比用 Th 同位素测得的生长速率高出两倍多。Henderson 等<sup>[15]</sup>利用  $^{230}\text{Th}_{xs}/^{234}\text{U}$  对北大西洋 Alv539 结壳进行测年, 得出的生长速率与  $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$  计算的结果一致, 为 3.05 mm/Ma。但用  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  得到的生长速率要比前者快 6 倍, 由此得出 U 的扩散速率为  $1.2 \times 10^{-6} \sim 4.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{a}$ , 而且孔隙度越大扩散速率越快。 $^{230}\text{Th}$  测得的年龄与  $^{10}\text{Be}$  比较一致<sup>[16-17]</sup>,

因此用  $^{230}\text{Th}$  为铁锰结壳定年比较可靠。由于海洋环境的变化, 初始进入结壳的  $^{230}\text{Th}$  可能会有变化,  $^{232}\text{Th}$  的化学性质与  $^{230}\text{Th}$  相似, 因此可以利用  $^{230}\text{Th}_{ex}/^{232}\text{Th}$  消除由 Th 含量变化带来的影响, 使得定年结果更为可靠。Chabaux 等<sup>[18]</sup>和 Neff 等<sup>[19]</sup>用  $^{230}\text{Th}_{ex}$ 、 $^{230}\text{Th}_{ex}/^{232}\text{Th}$  和  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  对中国南海的 TKD40 结壳进行测年分析, 得出前两者的分析结果较为一致, 但  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  计算的生长速率明显较快。Claude 等<sup>[17]</sup>对东北大西洋的 121DK 结壳进行 U 系定年, 同样得出 U 存在明显扩散, 而且  $^{230}\text{Th}_{ex}/^{232}\text{Th}$  测年优于  $^{230}\text{Th}_{ex}$ 。总体来说, 在 U 系定年中, 相对于  $^{230}\text{Th}_{ex}$  和  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  测年法,  $^{230}\text{Th}_{ex}/^{232}\text{Th}$  的定年结果与  $^{10}\text{Be}$  最为一致, 因此使用  $^{230}\text{Th}_{ex}/^{232}\text{Th}$  测年法为铁锰结壳定

年较为可靠。

相比 Be 同位素定年,  $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}/^{232}\text{Th}$  定年所需的样品量较少, 测试费用较低, 且  $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}/^{232}\text{Th}$  定年的分辨率比 Be 同位素高 1~2 个数量级。但由于  $^{230}\text{Th}$  半衰期的限制, 其定年范围约为 0~0.5 Ma, 相对于结壳的生长速率, 往往只能定其表面 1~2 mm 的年龄, 对于更老的壳层只能通过其他方法计算。因此, 对于年龄 < 0.5 Ma 的结壳, 如果要求定年精度,  $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}/^{232}\text{Th}$  测年法是目前最好的定年方法。

### 1.3 Os 同位素定年

海洋中 Os 的滞留时间远大于海水平均混合时间, 因此 Os 在海水中的分布基本上是均一的。海水中的 Os 主要有两个来源: 一是高  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  (约 1.4) 的河流输入, 二是低  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  (0.12~0.13) 的热液和地外输入<sup>[4]</sup>。不同时期海水的 Os 同位素组成随着两种来源输入的变化而发生变化。前人通过对海洋沉积物的 Os 同位素研究, 建立了 80 Ma 以来海水的 Os 同位素演化曲线。铁锰结壳具有较低的 Re/Os 比, 在其生长时间范围内由  $^{187}\text{Re}$  衰变而来的  $^{187}\text{Os}$  可以忽略不计。此外, Os 在结壳中的有效扩散速率为  $3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{a}$ , 由扩散引起的变化同样也可以忽略不计。因此, 铁锰结壳壳层的  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  可代表其各自形成时的海水 Os 同位素组成, 利用样品的 Os 同位素组成与海水 Os 同位素组成演化曲线进行比对, 可以推出结壳的生长年龄。

Klemm 等<sup>[6]</sup>首次利用 Os 同位素进行结壳定年, 结果表明中太平洋结壳(CD29-2)于晚白垩纪(70 Ma 之前)开始生长, 早于之前用经验公式计算的年龄, 并且发现结壳在 13.5~47 Ma 之间出现沉积间断。Nielsen 等<sup>[20]</sup>用 Os 同位素对印度洋结壳定年, 相比之前用 Be 同位素和 Co 经验公式计算的年龄, Os 同位素的定年结果更年轻, 约为 6.5 Ma。Tokumaru 等<sup>[21]</sup>通过测定西北太平洋海山上不同水深结壳表层(0~3 mm)的 Os 同位素组成, 发现其( $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}=1.003\sim 1.017$ )与现代海水的 Os 同位素组成(约 1.06)非常接近, 表明海水中 Os 同位素的分布是比较均一的, 进一步证实结壳的 Os 同位素是一种有效的定年手段。

铁锰结壳 Os 同位素定年不仅将定年的时间范围扩大到 80 Ma, 也很好地解决了沉积间断的问题。然而, 虽然大部分海域海水的 Os 同位素组成较为均一<sup>[22]</sup>, 但在靠近洋中脊或陆源物质输入较多的海域, 其海水的 Os 同位素组成会发生变化。Burton 等<sup>[23]</sup>研究发

现不同海区水成结壳表层的 Os 同位素组成比较一致, 但是大西洋的  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  要略高于其他海区, 而且太平洋的  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  变化明显, 最低值仅为最高值的 50% 左右。因此, 在结壳表层 Os 同位素组成不能反映现代海水 Os 同位素组成的海区, 不宜用该方法进行定年。即使结壳表层的 Os 同位素组成能反映现代海水的 Os 同位素组成, 也不能排除历史时期内结壳受到局部的陆源和热液活动影响, 从而影响定年准确性。总体而言, 若能够建立各海区的 Os 同位素演化曲线, 铁锰结壳的 Os 同位素定年也是一种非常有效的定年方法。

## 2 经验公式法

大洋环境中铁锰结壳的生长速率与其中某些元素的含量存在密切的关系, 在此基础上, 前人建立了一系列以金属元素含量为基础的铁锰结壳生长速率公式, 其中最为常用的是 Mn/Fe 经验公式和 Co 经验公式。

### 2.1 Mn/Fe 经验公式

Lyle 等<sup>[24]</sup>发现结壳的生长速率与  $\text{Mn}/\text{Fe}^2$  呈正相关, 并提出以下公式:

$$G = 16.0(\text{Mn} / \text{Fe}^2) + 0.448, \quad (1)$$

上式中,  $G$  为结壳的生长速率(mm/Ma), Mn、Fe 为质量百分比。该公式适用于生长速率在 50~100 mm/Ma 的结壳; 对于快速生长的结壳和热液成因的结壳, 其定年结果有所高估; 而对于大陆架的结壳, 其定年结果有所低估。

Huh 等<sup>[25]</sup>分析不同沉积环境中的铁锰结壳生长速率与  $\text{Mn}/\text{Fe}^2$  的关系, 得到以下公式:

$$G = 13.79(\text{Mn} / \text{Fe}^2) + 0.75, \quad (2)$$

上式只适用于计算  $\text{Mn}/\text{Fe}^2$  较小(<1)的铁锰结壳, 当由该式计算得到的生长速率大于 50 mm/Ma 时, 其定年结果与实际偏差较大。

### 2.2 Co 经验公式

在铁锰结壳中, Co 元素为水成来源且可以假定从海水进入结壳中的 Co 通量基本恒定。因此, Co 含量与水成结壳的生长速率之间有一定关系, 即生长速率越快, Co 含量越低<sup>[8]</sup>。

Puteanus 等<sup>[26]</sup>以结壳中的 Co 元素含量为基础, 建立了结壳的生长速率计算公式:

$$G = 1.28 / ([\text{Co}] - 0.24), \quad (3)$$

上式中, [Co]为 Co 的质量百分含量。该公式的适用范围为  $0.24\% \leq [\text{Co}] \leq 2.0\%$ 。

Puteanus 等<sup>[26]</sup>认为如果老世代结壳层受到富钙和富磷酸盐孔隙水的渗透, 部分 Co 会被溶解掉, 且 Mn/Co 与磷灰石含量呈负相关关系。因此, 需要对老世代结壳层的 Co 进行修正, 从而获得其初始 Co 含量, 修正公式为:

$$\text{Co}^{(x)'} = \text{Co}^{(x)} \frac{\text{Mn}/\text{Co}^{(x)}}{\text{Mn}/\text{Co}^{(b)}}, \quad (4)$$

$$\text{Co}^{(x)''} = \text{Co}^{(x)'} (1 - 0.05\Delta P)^{-1}, \quad (5)$$

上式中,  $\text{Co}^{(x)'}$ 为老结壳  $x$  层的第一次校正 Co 含量;  $\text{Co}^{(x)}$ 为老壳层  $x$  层实测 Co 含量;  $\text{Mn}/\text{Co}^{(x)}$ 为老壳层  $x$  层的实测 Mn/Co 值;  $\text{Mn}/\text{Co}^{(b)}$ 为新老结壳边界层实测 Mn/Co 值。  $\Delta P$  为老壳层第  $x$  层磷灰石含量与年轻壳层平均磷灰石含量的差值; 考虑到磷酸盐化对 Co 的影响,  $\text{Co}^{(x)''}$ 为老结壳  $x$  层的第二次修正 Co 含量, 该值代入式(3)中即可算出老壳层的生长速率。

Manheim 等<sup>[27]</sup>建立了低 Co 含量( $<0.24\%$ )的结壳生长速率公式:

$$G = 0.68 / [\text{Co}^n]^{1.67}, \quad (6)$$

上式中,  $\text{Co}^n = 50\text{Co}/(\text{Fe} + \text{Mn})$ , Co、Fe、Mn 都为质量百分比。样品中碎屑物质的含量必须低于 0.0012%。

McMurtry 等<sup>[28]</sup>对式 6 进行了适当的修正:

$$G = 1.67 / [\text{Co}]^{0.47}. \quad (7)$$

通过对比 Co 经验公式和  $^{10}\text{Be}$  同位素的定年结果, Frank 等<sup>[29]</sup>认为, 当  $[\text{Co}] > 0.7\% \sim 0.8\%$  时, 用式(3)比较合适; 当  $[\text{Co}] < 0.8\%$  时, 则用式(6)。此外, 他们还提出了贫 Co 结壳 ( $[\text{Co}] < 0.6\%$ ) 新的生长速率计算公式:

$$G = 0.25 / [\text{Co}]^{2.69}. \quad (8)$$

以上经验公式都是基于统计结果, Mn/Fe 经验公式通常用于结核, 而 Co 经验公式通常用于结壳。由于结壳成因大多为水成, 而结核成因较为复杂, 因此 Co 经验公式也更为常用。Hein 等<sup>[30]</sup>通过式(6)计算得到的印度洋结壳年龄与 Os 同位素定年的结果较为吻合, 同时发现相比样品全岩的定年结果, 分层取样的 Co 经验公式定年结果更接近于 Os 同位素的定年结果。因此, 对于具有不同构造层的样品, 分层取样有利于提高定年的准确度。Banerjee 等<sup>[31]</sup>利用电子探针对印度洋结壳进行高分辨率 Co 经验公式定年, 发现其表面 0~8 mm 的生长年龄与  $^{230}\text{Th}$  定年结果相关系数达到了 0.9734, 而其底部生长年龄与古生物地层学定年结果较为吻合。电子探针的应用

大大提高了测年的空间分辨率, 但不适用于孔隙度和碎屑物质含量较高的样品。

经验公式法简单易行, 只需测得 Fe、Mn 和 Co 元素的含量就可求得生长速率, 因此该方法被广泛应用。但是经验公式是建立在 Be 同位素定年或者其他放射性年代学基础上的, 最大的问题是无法排除结壳中普遍存在的生长间断的影响。因此, 相比放射性同位素定年, 经验公式定年准确度较差, 且由于结壳中往往存在生长间断, 经验公式法得到的年龄一般要比真实年龄小。另外, 经验公式是建立在对不同海区结壳的数理统计基础上, 而不同海域结壳生长环境差异较大, 因此对于统计数量较少的海域很难利用经验公式。所以经验公式法更适用于结壳精确定年前的年龄估算。

### 3 其他定年方法

#### 3.1 古地磁地层学方法

古地磁地层学方法依据地质历史时期地磁极性倒转的现象, 通过对比铁锰结壳古磁极方向与标准地磁极性年表来进行定年。

Joshima 等<sup>[32]</sup>首次获得结壳中记录的磁极倒转时间序列, 建立了结壳层的古地磁年表。Weiss 等<sup>[33]</sup>使用超导量子干涉仪(SQUID)显微镜分析月球玻璃球和夏威夷玄武岩的磁性, 发现其比传统方法具有更高的空间分辨率和时间敏感性。Oda 等<sup>[34]</sup>利用该方法对西北太平洋铁锰结壳进行测年分析, 得出的平均生长速率与  $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$  测得的相差在 16%以内, 且其定年分辨率可以达到 1~40 a。

古地磁地层学方法可以省去复杂的化学分离, 也不会因化学处理而造成样品污染, 但需要十分精确地取样, 还要有先进的测试分析技术。对厚度大、生长速率较快的结壳才能达到理想的效果, 而对厚度小、生长速率较慢或有生长间断的结壳则难以采用这种方法。此外, 由于结核在形成过程中可能发生翻动, 该方法只适用于结壳。总体而言, 对于厚度大、生长速率较快且没有沉积间断的结壳, 古地磁地层学方法可以快速、精确定年。

#### 3.2 古生物地层学方法

古生物地层学方法是通过铁锰结壳不同壳层中微生物化石的鉴定或微生物组合的研究来确定壳层的形成年代。Harada 等<sup>[35]</sup>利用扫描电镜观察结壳层中的钙质超微浮游生物化石, 通过化石组成来

确定各壳层的形成时期,进而计算各壳层的生长速率,开创了以古生物地层法来确定大洋铁锰结壳生长速率的先河。Kadko 等<sup>[36]</sup>通过鉴定结壳核心中硅藻种群来推测结壳的最小生长速率,其结果与 <sup>230</sup>Th 法测定的生长速率极为一致。

古生物地层学方法定年时间尺度长,可以判断沉积间断,样品处理简单,不需要进行化学处理,生物分布也不受后期成岩作用的影响。但是钙质超微化石的再沉积对生物种群特征有着重要的影响,如不排除此影响,定年结果会有较大偏差。此外,该方法的操作过程复杂,结壳中的超微化石数量稀少且由于蚀变很难鉴定,若缺乏标志属种,得出的年代数据就难以达到要求。因此,古生物地层学方法在铁锰结壳定年中应用很少。

### 3.3 基岩年龄外推法

基岩年龄外推法是基于基岩年龄与结壳初始生长年龄相当的假设,所以由此方法得到的年龄都是

结壳开始生长的最大年龄,因而得到的结壳生长速率也是最小的。基岩的年龄一般采用 K-Ar 法、氨基酸外消旋定年法或生物地层学方法<sup>[36]</sup>确定。该方法只能给出结壳可能的最早生长时间,不能给出各个壳层的生长时间,因此没有得到广泛运用。

### 3.4 地球轨道周期法

地球轨道周期法是基于地球轨道的周期性变化所引起的气候和环境效应会在结壳生长剖面上留下烙印,即利用结壳剖面上元素的变化周期与地球轨道周期相匹配得到其生长速率。Han 等<sup>[37]</sup>利用地球轨道周期法对太平洋铁锰结壳进行定年,得到的年龄与用 <sup>230</sup>Thex/<sup>232</sup>Th 计算的结果非常一致,认为利用该法确定结壳的生长速率是一个有效且可靠的新方法。Banerjee 等<sup>[31]</sup>在研究印度洋结壳时,也发现了约 40 万 a 的超米兰科维奇周期。然而,该方法是建立在 <sup>230</sup>Thex/<sup>232</sup>Th 等方法的基础上,在实际应用中需要通过其他定年方法来验证,所以该方法单独使用并不多。

表 3 常用的结壳定年方法比较

Tab. 3 Dating methods of deep-sea ferromanganese nodules and crusts

年代学方法	具体方法	优点	缺点
同位素年代学	<sup>10</sup> Be、 <sup>10</sup> Be/ <sup>9</sup> Be	定年时间尺度接近结壳生长时间,准确性较高。	测试困难,测试费用高,样品需求量大,定年时间范围<10 Ma。
	<sup>230</sup> Thex、 <sup>230</sup> Thex/ <sup>232</sup> Th	精度高、空间分辨率高。	定年时间尺度短。
	<sup>187</sup> Os/ <sup>188</sup> Os	可以判断沉积间断,定年时间尺度长。	需要提供周围海水的 <sup>187</sup> Os/ <sup>188</sup> Os 变化曲线,可能受局部陆源和热液输入的影响。
经验公式	Co 经验公式	测试简单,费用低,定年不受时间限制。	建立在放射性年代学基础上,无法判断沉积间断。
其他方法	古地磁地层学	不需化学处理和不受样品制备后期污染的影响,定年时间尺度长。	制样难度大,测试技术要求高,无法判断沉积间断。
	古生物地层学	样品制备简单,不受成岩作用影响,定年时间尺度长。	受再沉积作用影响,结壳中生物化石量少,可能缺乏标志属种,鉴定困难。

## 4 南海铁锰结壳的年代学研究

南海面积 350 万 km<sup>2</sup>,水深最大值>5 500 m,位于亚欧板块、太平洋板块和澳大利亚板块共同作用的结合部,是西太平洋最大的边缘海之一。由于南海被大陆和岛屿包围,海沟只分布于东部边界,陆源物质向海域的输入通畅,因此,与印度洋和太平洋相比,南海的沉积速率很高。南海铁锰结壳为板状结壳,下伏基岩。基岩矿物组成主要是钙十字沸石、蒙脱石和斜长石。铁锰结壳中存在疏松层,碎屑物质较多,发育较大孔隙。结壳矿物组成主要为 δMnO<sub>2</sub> 和

非晶质的 FeOOH·xH<sub>2</sub>O 以及碎屑矿物<sup>[38-40]</sup>。南海铁锰结壳 Mn/Fe 一般小于 2.5,富 Co 元素而贫 Cu 和 Ni。元素相关性分析发现 Cu、Ni、Co 来自海水,而大部分 Fe 则呈陆源碎屑相赋存<sup>[41]</sup>。从元素的赋存形态来看,K、Ca、Na、Mg、Sr 主要富集在碳酸盐相,Fe、Mn、Ni、Cu、Zn、Pb 主要赋存在铁锰氧化物相,Al、Ti 和 Mo 主要出现在残渣相<sup>[42]</sup>。稀土元素配分显示南海结壳 LREE 富集和 HREE 亏损,具有强烈的 Ce 正异常。南海结壳是典型的水成型结壳,但由于南海是边缘海,结壳碎屑物质含量较高,碎屑物质的干扰使其定年更为复杂,有效而准确地定年对于南海

结壳研究具有重要意义。

利用 U 系同位素定年、古地磁地层学方法和经验公式法对南海铁锰结壳进行定年。显微镜下观察,南海铁锰结壳 SCS-01 连续生长,不存在生长间断<sup>[43]</sup>,排除沉积间断对定年结果的影响。

在 U 系同位素定年中,<sup>230</sup>Th<sub>ex</sub>/<sup>232</sup>Th 和 <sup>230</sup>Th<sub>ex</sub> 得到的生长速率基本一致,分别为(4.41±0.08) mm/Ma 和(4.84±0.34) mm/Ma,而 <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U 得到的生长速率明显偏大,为(11.42 ± 0.21) mm/Ma,是 <sup>230</sup>Th<sub>ex</sub>/<sup>232</sup>Th 结果的 2.6 倍。该定年结果与 Neff 等<sup>[19]</sup>分析南海结壳 TKD40 的结果非常类似,进一步证实铁锰结壳中 U 存在明显扩散。虽然 <sup>230</sup>Th<sub>ex</sub>/<sup>232</sup>Th 和 <sup>230</sup>Th<sub>ex</sub> 得到的生长速率基本一致,但是相比 <sup>230</sup>Th<sub>ex</sub>/<sup>232</sup>Th 具有较好的相关性,<sup>230</sup>Th<sub>ex</sub> 存在一个明显异常点,这可能由于 <sup>230</sup>Th 会随时间发生变化,最好用 <sup>232</sup>Th 进行校正。U 系同位素定年的时间范围小于 0.5 Ma,以 <sup>230</sup>Th<sub>ex</sub>/<sup>232</sup>Th 计算的生长速率为基准,在取样的最深处 2.28 mm,结壳年龄约为 0.52 Ma。

Yuan 等<sup>[43]</sup>利用古地磁地层学方法对南海铁锰结

壳进行定年,在深度为 3.62、8.6、9.6 和 12.9 mm,结壳对应的年龄分别为 0.781、1.778、1.945 和 2.581 Ma。通过计算推知 2.28 mm 深度对应的年龄约为 0.49 Ma,其与 <sup>230</sup>Th<sub>ex</sub>/<sup>232</sup>Th 定年结果几乎一致。因此,南海铁锰结壳的古地磁定年结果比较可靠。

铁锰结壳定年的经验公式有很多,不同的经验公式适用于不同海区不同的样品。南海结壳的 Co 元素含量<0.24%,不能使用式 3。其他经验公式计算的结壳表层(0~1 mm)生长速率与 <sup>230</sup>Th<sub>ex</sub>/<sup>232</sup>Th 和古地磁地层学方法计算的生长速率结果见表 4,其得到的年龄见表 5。由于结壳所在海山基岩的年龄为(7.77±0.49) Ma<sup>[44]</sup>,因此两个 Mn/Fe 经验公式显然不适用。在 Co 经验公式中,式 7 得到的表层生长速率最接近 <sup>230</sup>Th<sub>ex</sub>/<sup>232</sup>Th 和古地磁定年计算的结果,但据其计算的年龄与 <sup>230</sup>Th<sub>ex</sub>/<sup>232</sup>Th 和古地磁定年的结果都有很大的偏差。因此,目前的经验公式都不适用于该南海铁锰结壳。可能由于经验公式多建立在对不同海区的铁锰结壳的数理统计基础上,而不同海域结壳生长的海洋环境差异很大。

表 4 不同方法及经验公式得出的南海结壳(0~1 mm)生长速率

Tab. 4 Growth rate of SCS crusts calculated by different empirical formulae

公式	(1)	(2)	(6)	(7)	(8)	<sup>230</sup> Th <sub>ex</sub> / <sup>232</sup> Th	古地磁
生长速率/(mm/Ma)	1.30	1.48	14.22	3.93	33.48	4.41	4.64

表 5 不同经验公式得出的南海结壳开始生长年龄

Tab. 5 Initial growth age of the SCS crusts calculated by different empirical formulae

公式	(1)	(2)	(6)	(7)	(8)
生长年龄/Ma	17.72	15.13	2.57	6.13	1.66

## 5 总结与展望

铁锰结壳的定年方法各有利弊(表 3),其中 Be 同位素和 U 系同位素是最早使用的方法,因其准确性和高精度而得到了广泛的应用,<sup>10</sup>Be 与 <sup>230</sup>Th<sub>ex</sub> 得到的年龄比较一致,<sup>230</sup>Th<sub>ex</sub> 具有更高的分辨率,<sup>10</sup>Be 具有更长的时间尺度;Os 同位素解决了前两种定年方法在时间尺度上的问题,但要以建立各海区的 Os 同位素演化曲线为前提;经验公式法因简单易用而应用最为广泛,但它是建立在统计学的基础上,且无法判断沉积间断;古生物和古地磁学方法虽然免去了化学处理,定年的时间尺度也很长,但结壳中古生物化石稀少,鉴定困难,而古地磁学制样难度大、技术要求高,无法判断沉积间断。

通过对现有的铁锰结壳定年方法比较,本文推荐对于年龄<0.5 Ma 的结壳,可以使用 <sup>230</sup>Th<sub>ex</sub>/<sup>232</sup>Th 进行高分辨率定年;对于生长年龄<10 Ma 的,Be 同位素定年是最可靠最精确的定年方法;对于>10 Ma 的,可以通过 Os 同位素进行定年,但前提是要建立样品所在海区的 Os 同位素演化曲线;如果结壳中不存在生长间断,古地磁地层学方法是目前较优的定年方法;此外,如果结壳中古生物化石较多,可考虑采用古生物地层学方法;经验公式虽然简单且应用最为广泛,但使用时需要特别谨慎,可以用于结壳年龄的估算。

目前铁锰结壳的定年方法均不是特别理想,因此今后可以在提高现有方法的精度和寻找新方法这两方面展开工作。在提高精度方面,加速器质谱和等

离子质谱可提高 Be 同位素和 U 系同位素测年的精度; 微钻等设备可提高采样的精度; 利用电子探针原位分析可提高定年的空间分辨率。原位分析是未来结壳定年的新方向。与传统化学溶样分析相比, 原位同位素测定样品处理简单, 速度快, 更重要的是可以保持结壳原有的结构构造, 实现原位实时测定。但是由于目前无法解决同位素的分馏、缺乏相应的标准样品等原因, 其还无法用于结壳 U-Th 同位素和 Os 同位素的测定。相信随着研究的深入和分析技术的不断进步, 新的定年方法会不断出现, 不久的将来定能找到更精确的铁锰结壳定年方法, 使其能够更好地应用于古海洋研究。

#### 参考文献:

- [1] Hein J R, Koschinsky A. Deep-Ocean Ferromanganese Crusts and Nodules[M]. Treatise on Geochemistry. 2014: 273-291.
- [2] Koschinsky A, Halbach P. Sequential leaching of marine ferromanganese precipitates: Genetic implications[J]. Geochim.cosmochim.acta, 1995, 59(24): 5113-5132.
- [3] Jeong K S, Jung H S, Kang J K, et al. Formation of ferromanganese crusts on northwest intertropical Pacific seamounts: electron photomicrography and microprobe chemistry[J]. Marine Geology, 2000, 162(2-4): 541-559.
- [4] Peucker-Ehrenbrink B, Ravizza G. The marine osmium isotope record[J]. Terra Nova, 2000, 12(5): 205-219.
- [5] Ito T, Usui A, Kajiwaru Y, et al. Strontium isotopic compositions and paleoceanographic implication of fossil manganese nodules in DSDP/ODP cores, Leg 1—126[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1998, 62(9): 1545-1554.
- [6] Klemm V, Levasseur S, Frank M, et al. Osmium isotope stratigraphy of marine ferromanganese crusts[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2005, 238(1): 42-48.
- [7] Ku T L, Kusakabe M, Nelson D E, et al. Constancy of oceanic deposition of  $^{10}\text{Be}$  as recorded in manganese crusts[J]. Nature, 1982, 299(5880): 240-242.
- [8] Segl M, Mangini A, Bonani G, et al.  $^{10}\text{Be}$ -dating of a manganese crust from Central North Pacific and implications for ocean palaeocirculation[J]. Nature, 1984, 309(5968): 540-543.
- [9] 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 & Planetary Science Letters, 1997, 146(1-2): 1-12.
- [10] Blanckenburg F V, 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 & Planetary Science Letters, 1999, 167(3-4): 175-182.
- [11] Somayajulu B L K. Growth rates of oceanic manganese nodules: implication to their genesis[J]. Paleo-Earth Environment and Resource Potential. Current Science, 2000, 78(3): 300-308.
- [12] Dausmann V, Frank M, Siebert C, et al. The evolution of climatically driven weathering inputs into the western Arctic Ocean since the late Miocene: Radiogenic isotope evidence[J]. Earth & Planetary Science Letters, 2015, 419(19 Supplement): 111-124.
- [13] Cheng H, Edwards R L, Shen C C, et al. Improvements in  $^{230}\text{Th}$  dating,  $^{230}\text{Th}$  and  $^{234}\text{U}$  half-life values, and U-Th isotopic measurements by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Earth & Planetary Science Letters, 2013, 371-372: 82-91.
- [14] Chabaux F, Unions R K, Cohen A S, et al.  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{230}\text{Th}$  disequilibrium in hydrogenous oceanic Fe, Mn crusts: Palaeoceanographic record or diagenetic alteration?[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1997, 61(17): 3619-3632.
- [15] 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 & Planetary Science Letters, 1999, 170(3): 169-179.
- [16] Mangini A, Segl M, Kudrass H, et al. Diffusion and supply rates of  $^{10}\text{Be}$  and  $^{230}\text{Th}$  radioisotopes in two manganese encrustations from the South China Sea[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1986, 50(1): 1455-1461.
- [17] 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.
- [18] Chabaux F, Cohen A S, O'Nions R K, et al.  $^{238}\text{U}$ - $^{234}\text{U}$ - $^{230}\text{Th}$  chronometry of Fe-Mn crusts: Growth processes and recovery of thorium isotopic ratios of seawater[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1995, 59(3): 633-638.
- [19] Neff U, Bollhöfer A, Frank N, et al. Explaining discrepant depth profiles of  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  and  $^{230}\text{Th}$  exc, in Mn-crusts[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1999, 63(15): 2211-2218.
- [20] Nielsen S G, Gannoun A, Marnham C, et al. New age for ferromanganese crust 109DC and implications for isotopic records of lead, neodymium, hafnium, and thallium in the Pliocene Indian Ocean[J]. Paleoceanography, 2011, 26(2): 415-421.
- [21] Tokumaru A, Nozaki T, Suzuki K. Re-Os isotope geochemistry in the surface layers of ferromanganese crusts from the Takuyo Daigo Seamount, northwestern Pacific Ocean[J]. Geochemical Journal, 2015, 49: 233-



- 241.
- [22] Woodhouse O B, Ravizza G, Falkner K K, et al. Osmium in seawater: vertical profiles of concentration and isotopic composition in the eastern Pacific Ocean[J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 1999, 173(3): 223-233.
- [23] Burton K W, Bourdon B, Birck J L, et al. Osmium isotope variations in the oceans recorded by Fe, Mn crusts[J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 1999, 171(1): 185-197.
- [24] Lyle M. Estimating growth rates of ferromanganese nodules from chemical compositions: implications for nodule formation processes[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1982, 46(11): 2301-2306.
- [25] Huh C A, Ku T L. Radiochemical observations on manganese nodules from three sedimentary environments in the north Pacific[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1984, 48(5): 951-963.
- [26] 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.
- [27] 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: 59-62.
- [28] McMurtry G M, VonderHaar D L, Eisenhauer A, et al. Cenozoic accumulation history of a Pacific ferromanganese crust[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1994, 125: 105-118.
- [29] Frank M, O'Nions R K, Hein J R, et al. 60 Myr records of major elements and Pb-Nd isotopes from hydrogenous ferromanganese crusts: Reconstruction of seawater paleochemistry[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1999, 63: 1689-1708.
- [30] Hein J R, Conrad T, Mizell K, et al. Controls on ferromanganese crust composition and reconnaissance resource potential, Ninetyeast Ridge, Indian Ocean[J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research*, 2016, 110: 1-19.
- [31] Banerjee R, Gupta S M, Miura H, et al. A ~400 ka supra-Milankovitch cycle in the Na, Mg, Pb, Ni, and Co records of a ferromanganese crust from the Vityaz fracture zone, central Indian ridge[J]. *Review of Politics*, 2010, 6(56): 1-25.
- [32] Joshima M, Usui A. Magnetostratigraphy of hydrogenetic manganese crusts from Northwestern Pacific seamounts[J]. *Marine Geology*, 1998, 146(1-4): 53-62.
- [33] Weiss B P, Lima E A, Fong L E, et al. Paleomagnetic analysis using SQUID microscopy[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2007, 112, B09105: 1-20.
- [34] Oda H, Usui A, Miyagi I, et al. Ultrafine-scale magnetostratigraphy of marine ferromanganese crust[J]. *Geology*, 2011, 39(3): 227-230.
- [35] Harada K, Nishida S. Biostratigraphy of some marine manganese nodules[J]. *Nature*, 1976, 260: 770-771.
- [36] Kadko D, Burckle L H. Manganese nodule growth rates determined by fossil diatom dating[J]. *Nature*, 1980, 287: 725-726.
- [37] Han X, Jin X, Yang S, et al. Rhythmic growth of Pacific ferromanganese nodules and their Milankovitch climatic origin[J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 2003, 211: 143-157.
- [38] 梁宏锋, 姚德, 刘新波, 等. 南海尖峰海山多金属结壳地球化学[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2001, 4: 49-58.
- Liang Hongfeng, Yao De, Liu Xinbo, et al. Geochemistry of polymetallic crust from Jianfeng seamount, South China Sea[J]. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 2001, 4: 49-58.
- [39] 张振国, 杜远生, 吴长航, 等. 南海西北陆缘大型多金属结核的生长过程及其对晚新生代古海洋环境变化的响应[J]. *中国科学: 地球科学*, 2013, 43: 1168-1178.
- Zhang Zhanguo, Du Yuansheng, Wu Changhang, et al. Growth of a polymetallic nodule from northwestern continental margin of the South China Sea and its response to changes in paleoceanographical environment of the late Cenozoic[J]. *Science China: Earth Sciences*, 2013, 56: 453-463.
- [40] Guan Y, Sun X, Ren Y, 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.
- [41] 林振宏, 季福武, 张富元, 等. 南海东北陆坡区铁锰结核的特征和成因[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2003, 23(1): 7-12.
- Lin Zhenhong, Ji Fuwu, Zhan Fuyuan, et al. Characteristic and origin of ferromanganese nodules from the northeastern continental slope of the South China Sea[J]. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 2003, 23(1): 7-12.
- [42] 仲义, 陈忠, 莫爱彬, 等. 南海北部铁锰结核成因及元素的赋存状态[J]. *热带海洋学报*, 2017, 2: 48-59.
- Zhong Yi, Chen Zhong, Mo Aibin, et al. Genetic types and element occurrence phases of ferromanganese nodules in the northern South China Sea[J]. *Journal of Tropical Oceanography*, 2017, 2: 48-59.
- [43] Yuan W, Zhou H, Zhao X, et al. Magnetic stratigraphic dating of marine hydrogenetic ferromanganese crusts[J]. *Sci Rep*, 2017, 7(1): 16748.
- [44] 王叶剑, 韩喜球, 罗照华, 等. 晚中新世南海珍珠-黄岩海山岩浆活动及其演化: 岩石地球化学和年代学证据[J]. *海洋学报: 中文版*, 2009, 31(4): 93-102.
- Wang Yejian, Han Xiqiu, Luo Zhaohua, et al. Late

## Review and application of dating methods of ferromanganese crusts

FANG Zhi-hao<sup>1</sup>, TU Xiao-xia<sup>1, 2</sup>, QIAO Zhi-guo<sup>1</sup>, ZHOU Huai-yang<sup>1</sup>

(1. School of Ocean and Earth Science, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Faculty of Biological & Environmental Science, Zhejiang Wanli University, Ningbo 315100, China)

**Received:** Jan. 30, 2019

**Key words:** ferromanganese crusts; growth rate; isotopic dating; empirical equation; magnetic stratigraphy

**Abstract:** Deep-sea ferromanganese crusts are the preferred recorders of paleoceanographic events. To analyze paleoceanographic events recorded by nodules and crusts, first, the age of each layer must be determined. The main dating methods used so far include the following: <sup>10</sup>Be dating, U-series dating, Os isotope dating, empirical equation, magnetic stratigraphy, and biological stratigraphy. Every dating method has its advantages and disadvantages. <sup>10</sup>Be dating is the best method for determining the age of crusts younger than 10 Ma. U-series dating has the best accuracy, but its dating time scale is only 0.5 Ma. Os isotope dating can span long time scales and could determine sedimentation hiatuses, although, first, the <sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os seawater curve of the local ocean must be obtained. The empirical equation is simple and easy, and it is the most commonly used method for age estimation. However, it cannot determine sedimentation hiatuses. Special care should be taken to ensure that the empirical formula is suitable for the sample. Magnetic stratigraphy can be used to date thick and fast-growth crusts without a sedimentation hiatus. Biological stratigraphy is an effective method for dating nodules and crusts with more fossils. Based on the analysis of the advantages and disadvantages of the dating methods of ferromanganese crusts, the U-series dating method, paleomagnetostatigraphy method, and empirical formula calculation methods were used to date the ferromanganese crusts of the South China Sea. By comparison, it was determined that the current best dating method for ferromanganese crust is the paleomagnetostatigraphy method.

(本文编辑: 丛培秀)