

# 富钴结壳的<sup>10</sup>Be、<sup>26</sup>Al 定年方法初步研究

胡滢<sup>1</sup>, 董克君<sup>1\*</sup>, 崔丽峰<sup>2</sup>, 杨业<sup>1</sup>, 张小龙<sup>1</sup>, 徐胜<sup>1</sup>, 刘丛强<sup>1,2</sup>

1. 天津大学 表层地球系统科学研究院, 天津 300072;

2. 中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081

**摘要:** 大洋富钴结壳的生长速率及其定年测量在研究古大洋环流、古环境及古气候变迁等方面具有重要意义, 而宇宙成因核素<sup>10</sup>Be、<sup>26</sup>Al 因为其测量时间尺度长、精度高, 而被视为富钴结壳年代测定的最有效手段之一。本文在前人研究的基础上, 对富钴结壳中<sup>10</sup>Be、<sup>26</sup>Al 定年新方法进行了探究。对采自太平洋的 2 块富钴结壳样品进行连续的淋滤实验, 并对其中 1 个样品 CXD08-I 自生相中的<sup>10</sup>Be 和<sup>26</sup>Al 进行分离、纯化及 AMS(Accelerator Mass Spectrometry) 测量分析。利用<sup>10</sup>Be 浓度和<sup>10</sup>Be/<sup>9</sup>Be 值计算得到 CXD08-I 在 5~10 mm 间的平均生长速率分别为(10.23<sup>+0.52</sup><sub>-0.47</sub>) mm/Ma 和(14.25<sup>+1.02</sup><sub>-0.89</sub>) mm/Ma。而<sup>26</sup>Al 因为大量衰变及<sup>27</sup>Al 载体的加入而未得到可靠的分析结果, 因此,<sup>26</sup>Al 定年须进一步探索。

**关键词:** <sup>10</sup>Be; <sup>26</sup>Al; 富钴结壳; 定年

中图分类号: P736 文章编号: 1007-2802(2020)01-0116-09 doi: 10.19658/j.issn.1007-2802.2019.38.128

## Preliminary Research on the <sup>10</sup>Be and <sup>26</sup>Al Dating Methods of Cobalt-Rich Crusts

HU Ying<sup>1</sup>, DONG Ke-jun<sup>1\*</sup>, CUI Li-feng<sup>2</sup>, YANG Ye<sup>1</sup>, ZHANG Xiao-long<sup>1</sup>,  
XU Sheng<sup>1</sup>, LIU Cong-qiang<sup>1,2</sup>

1. Institute of Surface-Earth System Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China

**Abstract:** It has been shown that the growth rate and dating of oceanic cobalt-rich crusts are significant for studying paleo-oceanic circulation, paleo-environmental and paleo-climatic transitions and so on. Cosmogenic nuclides of <sup>10</sup>Be and <sup>26</sup>Al, which have advantages of long timescale and high precision, are considered as one of the most effective methods for dating cobalt-rich crusts. Based on previous studies, new methods (<sup>10</sup>Be and <sup>26</sup>Al) to date cobalt-rich crusts have been explored in this paper. Continuous leaching experiments of two cobalt-rich crust samples which were collected from Pacific Ocean and the <sup>10</sup>Be and <sup>26</sup>Al separation, purification and AMS measurement of the cobalt-rich crust sample CXD08-I were carried out. The average growth rates of the 5–10 mm thick zones of the cobalt-rich crust CXD08-I, calculated by using <sup>10</sup>Be concentrations and <sup>10</sup>Be/<sup>9</sup>Be ratios, are (10.23<sup>+0.52</sup><sub>-0.47</sub>) mm/Ma and (14.25<sup>+1.02</sup><sub>-0.89</sub>) mm/Ma, respectively. However, no reliable result has been obtained due to the fast decay of <sup>26</sup>Al and high <sup>27</sup>Al concentration. Therefore, the <sup>26</sup>Al dating method requires to be further studied in future.

**Key words:** <sup>10</sup>Be; <sup>26</sup>Al; cobalt-rich crusts; dating

## 0 引言

富钴结壳是一种生长于大洋底部硬质基岩上的“壳状”沉积物, 主要分布于大洋深处碳酸盐补偿

深度以上和最低含氧带之下水深 400~4 000 m 处的平顶海山、海台以及斜坡上(Bogdanov et al., 1995; Hein and Halliday, 2003)。富钴结壳产于大洋深处, 没有受到后期宇宙射线的干扰, 处于相对封闭

收稿编号: 2019-103 2019-05-31 收到 2019-06-20 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11775157, 11575296, 41603018)

第一作者简介: 胡滢(1994-), 女, 学士, 研究方向: 宇宙成因核素定年。E-mail: huyingHD@tju.edu.cn.

\* 通信作者简介: 董克君(1972-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 核技术及其应用。E-mail: kejun.dong@tju.edu.cn.

的环境,且具有 0.5~10 mm/Ma 缓慢生长的优势 (Wang et al., 2015)。因此,通过分析相关元素(核素)含量在结壳剖面上的变化规律,可以为海底矿产资源的开采提供重要的参考数据,还可为古海洋环境及陆地气候变化的研究提供有意义的年代信息。

大气成因的<sup>10</sup>Be [ $t_{1/2} = (1.386 \pm 0.012) \text{ Ma}$ , 测年范围~10 Ma]因其地球化学行为稳定且半衰期相对较长,被广泛用于海洋沉积物的年代学研究 (Arnold, 1956; Segl et al., 1984; Bourles and Raisbeck, 1989; Sharma and Church, 1989)。Bourles 等 (1989) 研究表明,所有深海海域的<sup>10</sup>Be/<sup>9</sup>Be 值一般低于  $(1.0 \pm 0.4) \times 10^{-7}$ ,这与 Ling 等 (1997) 利用时间校正方法计算的结果一致,即在过去的 10 Ma 里太平洋海水中<sup>10</sup>Be/<sup>9</sup>Be 始终低于  $1.4 \times 10^{-7}$  (Segl et al., 1984)。

大气成因核素<sup>26</sup>Al [ $t_{1/2} = (0.705 \pm 0.17) \text{ Ma}$ ]与<sup>10</sup>Be 的产生机制相同、产率比值相对稳定 [ $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be} = (3.8 \pm 0.6) \times 10^{-3}$ ],化学性质相似 (马配学等, 1998),所以在一般情况下与<sup>10</sup>Be 匹配使用。Lal (1962) 提出利用<sup>26</sup>Al/<sup>10</sup>Be 值进行沉积物测年的想法,有效避免了单独使用<sup>10</sup>Be 测年的不确定性。在<sup>26</sup>Al/<sup>10</sup>Be 定年方法研究中,一些研究者证明沉积物中的<sup>26</sup>Al/<sup>27</sup>Al 值为  $3 \times 10^{-14}$  (沉积物) ~  $2 \times 10^{-13}$  (铁锰结核) (Bourles et al., 1984; Sharma et al., 1987)。近年来,Feige (2014) 采用 AMS 技术,对来自印度洋沉积物中 1.7~3.1 Ma 期间样品中的<sup>26</sup>Al/<sup>27</sup>Al ( $1.5 \times 10^{-14} \sim 5.5 \times 10^{-14}$ )、<sup>10</sup>Be/<sup>9</sup>Be 进行了分析,并在此基础上初步进行了<sup>26</sup>Al/<sup>27</sup>Al 定年方法的

探索。结果表明,使用<sup>26</sup>Al/<sup>27</sup>Al 方法对选定时间段 (1.7~3.1 Ma) 的沉积物定年,其结果要优于<sup>10</sup>Be/<sup>9</sup>Be 方法。

基于此,本研究选取取自太平洋的富钴结壳作为研究对象,对其中的<sup>10</sup>Be、<sup>26</sup>Al 地质年代学研究进行了方法探索。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品信息

2 块富钴结壳样品 (CXD08-1 和 MDD46-1) 均由“大洋一号”科学考察船所执行的 DY105-41 航次 (2011 年 6~11 月) 采集,其基本信息如表 1 所示。2 个样品均为板状,表面具有多节纹理,厚度分别约为 80 mm 和 33 mm。样品 CXD08-1 具有典型的三层构造,上部为 0~40 mm 厚的黑色致密层,中间为厚~15 mm 的黄色松散层,但从~55 mm 处到底部为灰白色的致密层 (图 1a) (Ji et al., 2015)。MDD46-1 由于底部致密层 (即亮煤层) 的缺失而呈两层构造,上部 0~25 mm 为黑色致密层,下部~25 mm 到底部为灰黑色致密层,底部未见附着基岩 (图 1b) (邢娜 2006)。

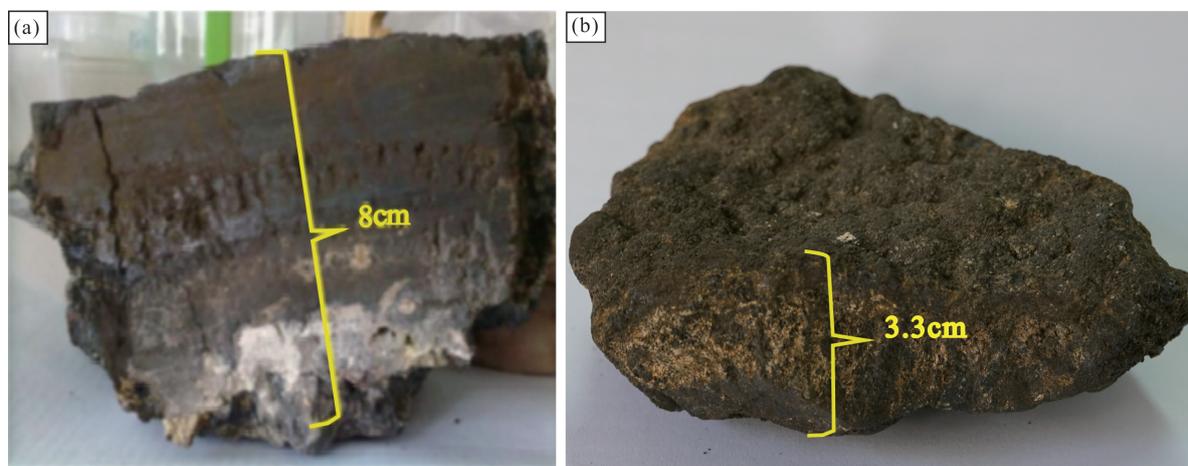
表 1 富钴结壳样品位置信息

Table 1 The information of sampling sites of cobalt-crust samples

样品编号	地点	经度	纬度	深度/m
CXD08-1	太平洋	172°55.10′	19°57.90′	1908
MDD46-1	太平洋	150°58.28′	18°8.75′	2000

### 1.2 样品制备

样品制备在天津大学表层地球系统科学研究



(a) CXD08-1; (b) MDD46-1

图 1 富钴结壳外观图

院的宇宙成因核素实验室进行。样品 CXD08-1 与 MDD46-1 的取样间隔分别为 5 mm 和 0.2 mm, 为满足 AMS 的测量分析, 样品分层取样质量均大于或等于 40 mg, 通过 AMS 进行<sup>10</sup>Be/<sup>9</sup>Be 和<sup>26</sup>Al/<sup>27</sup>Al 分析, 实验室本底分别好于  $4.9 \times 10^{-15}$  和  $2 \times 10^{-15}$ 。样品制备流程如图 2 所示。

- 1.2.1 样品淋滤 样品淋滤分为以下几个步骤:  
 ①淋滤前, 将样品粉末浸泡于水中过夜并蒸干;  
 ②向每个样品中加入 15 mL 0.04 mol/L NH<sub>2</sub>OH·

- HCl 的 25% (V/V) 乙酸溶液后加热(100 °C、6 h) 淋滤, 冷却; ③将样品转移至离心管, 润洗 3 次并离心 (3500 r/min、15 min); ④将上清液转移至离心管, 然后重复 2~3 步骤, 直至所有的自生相 Be、Al 完全被淋滤出来; ⑤从各淋滤液中取 4% 体积的样品溶液做 Be、Al 同位素的 ICP-MS (Agilent 7900) 测量。  
 1.2.2 化学分离与纯化 样品的化学分离与纯化过程是参考已有方法 (Fitoussi and Raisbeck, 2007; Feige, 2014) 进一步建立的, 具体步骤如下: ①样品

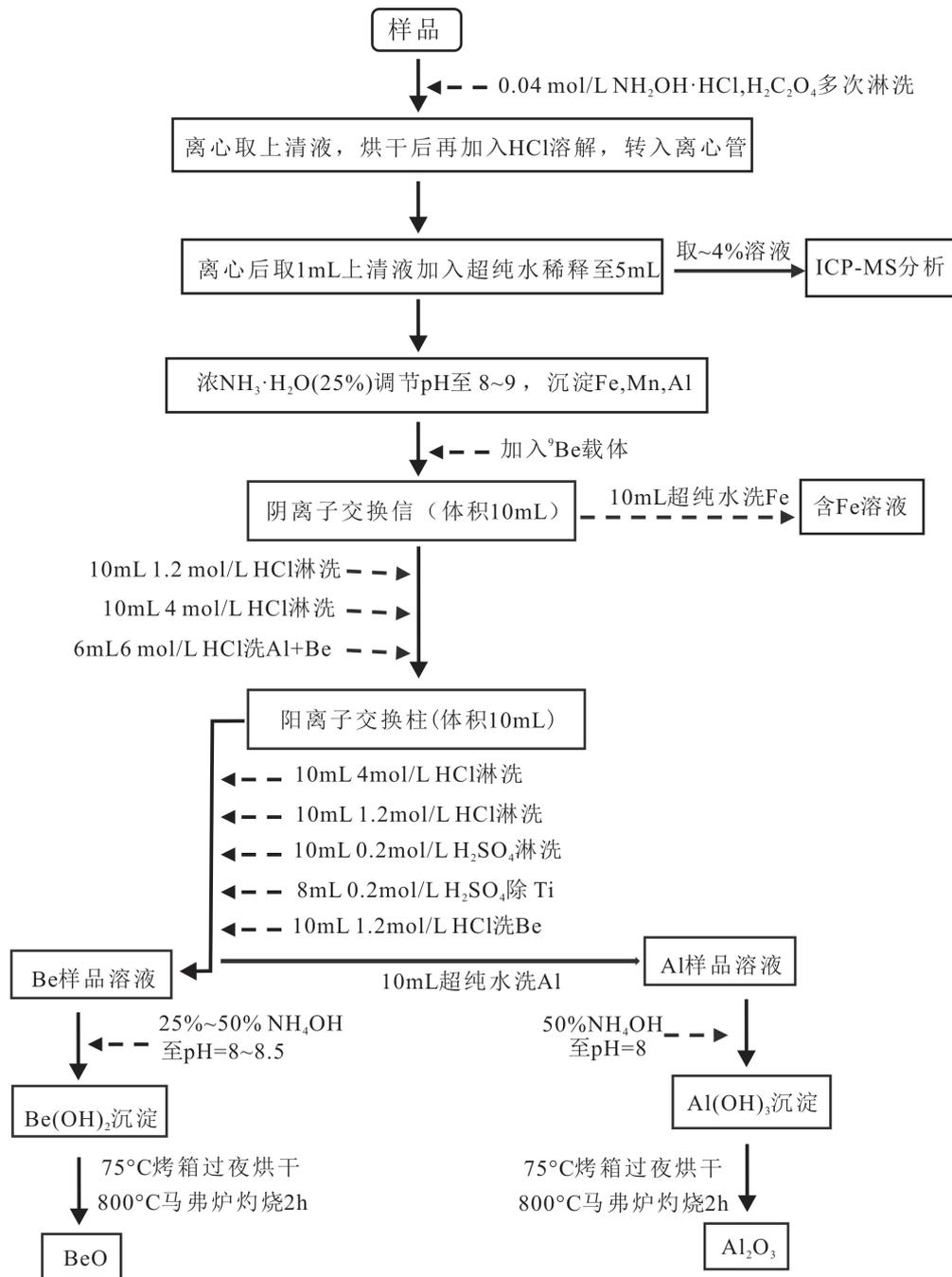


图 2 富钴结壳中 Al、Be 元素提取流程

淋滤(过程见 1.2.1); ②将所有样品淋滤液混合蒸干, 再加入浓硝酸溶解并蒸干, 重复 3 次, 除去乙酸盐和氨, 并将  $Fe^{2+}$  转化成  $Fe^{3+}$ ; ③用 6 mL 6 mol/L HCl 溶解蒸干样品, 离心, 防止未溶解的沉淀物在离子交换过程中堵塞柱子; ④向溶解的样品溶液中加入 25% 的  $NH_3 \cdot H_2O$  调节 pH 为 8~9, 沉淀溶液中的 Be、Al、Fe; ⑤用 10 mL 1.2 mol/L HCl 溶解沉淀物, 并用移液枪量取 4% 体积的溶液进行 Be、Al 同位素的 ICP-MS 分析; ⑥将剩余溶液置于电热板上蒸干后冷却, 用 6 mL 6 mol/L HCl 溶解样品用于离子树脂交换; ⑦将上述溶解液分别通过阴(AG-1 X8200~400<sup>#</sup>)、阳(AG 50 W-X8 200~400<sup>#</sup>) 离子交换树脂, 去除里面的干扰元素 B、Fe 等杂质离子; ⑧用  $NH_3 \cdot H_2O$  调节 Be 洗脱液和 Al 洗脱液至 pH 值为 8, 得到 Be、Al 的氢氧化物沉淀; ⑨离心舍弃上清液, 将沉淀烘干转移至石英坩埚置于马弗炉(800 °C、6 h) 灼烧得到 BeO 和  $Al_2O_3$ ; ⑩将得到 BeO 和  $Al_2O_3$  样品与一定量的导电(热) 介质混合后用于 AMS 测量分析。

### 1.3 AMS 测量

样品的 AMS 测试使用天津大学表层地球系统科学研究院(TJU\_ISESS) 的 XCAMS(eXtended Compact Accelerator Mass Spectrometry) 完成(Dong *et al.*, 2018)。具体过程如下: ①将制备的 BeO 和  $Al_2O_3$  分别与 Nb 粉(重量比 1:6) 和 Ag 粉(重量比 1:2) 均匀混合压入 AMS 专用铜靶锥; ②将铜靶锥装入 AMS 离子源, 通过  $Cs^+$  离子束溅射样品表面产生  $BeO^-$ 、 $Al^-$ ; ③负离子经加速器加速剥离后, 排除分子本底(如  $^9BeH^-$ 、 $^{12}C^{14}N^-$ ) 干扰, 同时选择  $Be^+$  和  $Al^+$ ; ④通过优化 XCAMS 系统高能端磁、电分析器参数, 最大限度抑制同量异位素( $^{10}B$ ) 以及相邻质量数(如  $^9Be^+$ 、 $^{27}Al^+$ ) 的干扰; ⑤稳定同位素  $^9Be^+$  和  $^{27}Al^+$  通过法拉第杯进行接收测量, 而气体电离室则对痕量目标核素  $^{10}Be$  和  $^{26}Al$  进行离子鉴别与计数, 从而得到  $^{10}Be/^{9}Be$  和  $^{26}Al/^{27}Al$  的值。实验室标准样品( $^{10}Be/^{9}Be$  和  $^{26}Al/^{27}Al$  比值在  $10^{-12}$  水平) 的重

复, 测试结果表明, 两种核素的同位素比值分析精度可以达到 3%, 而对于  $^{10}Be/^{9}Be$  和  $^{26}Al/^{27}Al$  值, 仪器本底均好于  $5 \times 10^{-15}$ 。

## 2 实验结果

ICP-MS 的 Be、Al 测试结果见表 2 和图 3。淋滤实验结果表明, 经过 3 次淋滤后, 富钴结壳 CXD08-1 和 MDD46-1 淋滤液中提取的 Al 含量分别占对应样品中总 Al 的 ~90% 和 ~85%, 而 Be 含量均达到样品中总 Be 的 ~99%; 样品经过 6 次淋滤后, 2 个样品淋滤液中提取的 Al 含量均达到样品总 Al 的 ~95%, 而 Be 几乎全部被淋滤出来, 提取率达到了 ~99.7%。因此, 样品经过 3 次淋滤, 即可保证萃取富钴结壳样品中绝大部分的自生相 Be、Al 等元素。

表 3 为结壳 CXD08-1 的样品量和归一化后计算的  $^{10}Be$ 、 $^{26}Al$  同位素结果,  $^{10}Be$ 、 $^{26}Al$  在结壳剖面上的分布如图 4 所示。样品 CXD08-1 的  $^{10}Be$ 、 $^{26}Al$  浓度范围分别为  $8.91 \times 10^8 \sim 2.44 \times 10^9$  atom/g 和  $1.04 \times 10^6 \sim 9.47 \times 10^6$  atom/g,  $^{10}Be/^{9}Be$  和  $^{26}Al/^{27}Al$  值变化范围分别为  $3.71 \times 10^{-9} \sim 7.68 \times 10^{-9}$  和  $1.00 \times 10^{-14} \sim 5.96 \times 10^{-14}$ , 由于样品中  $^{10}Be/^{9}Be$  值比实验本底高 2~3 个数量级, 故  $^{10}Be$  和  $^{9}Be$  的实验误差可以忽略不计。而对于  $^{26}Al/^{27}Al$  值, 本底干扰导致的测量误差却高达 ~70%。

## 3 分析与讨论

放射性核素定年的前提条件是样品中的测年元素不发生扩散或扩散速率较低。Henderson 和 Burton (1999) 计算得到 U、Th 等元素在富钴结壳中的有效扩散系数如表 4 所示。富钴结壳中 Th、Nd 和 Be 等元素的高度稳定性, 保证了测年结果的可靠性。

### 3.1 基于 $^{10}Be$ 浓度和 $^{10}Be/^{9}Be$ 的富钴结壳生长速率

本次研究用  $\chi^2$  最优拟合计算并绘制了结壳 CXD08-1 的  $^{10}Be$  浓度与  $^{10}Be/^{9}Be$  随深度变化图

表 2 样品淋滤实验结果及 Al、Be 含量变化

Table 2 The leaching experimental results of Al and Be concentrations varied in solutions

样品编号	样品深度 /mm	样品量 /mg	Be / (μg/kg) 淋滤次数						Al / (mg/kg) 淋滤次数					
			1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
CXD08-1-4	10~15	99.6	5.30	0.29	0.07	0.01	0.03	0.02	2.07	0.83	0.59	0.70	0.39	0.36
CXD08-1-7	30~35	99.6	4.08	0.19	0.06	0.02	0.02	0.02	1.97	0.51	0.35	0.21	0.21	0.17
CXD08-1-8	35~40	100.0	3.06	0.32	0.08	0.03	0.01	0.01	1.59	0.70	0.34	0.17	0.17	0.15
MDD46-1-1	0~0.28	15.0	0.38	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.42	0.05	0.07	0.05	0.16	0.09
MDD46-1-6	1.4~1.7	30.0	0.89	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	1.28	0.38	0.30	0.20	0.17	0.12
MDD46-1-11	2.1~2.3	45.0	1.49	0.03	0.01	0.01	0.00	0.01	2.54	1.28	0.81	0.48	0.30	0.29
MDD46-1-16	3.3~3.6	59.8	1.99	0.05	0.02	0.04	0.01	0.01	3.52	2.26	1.32	0.45	0.56	0.40

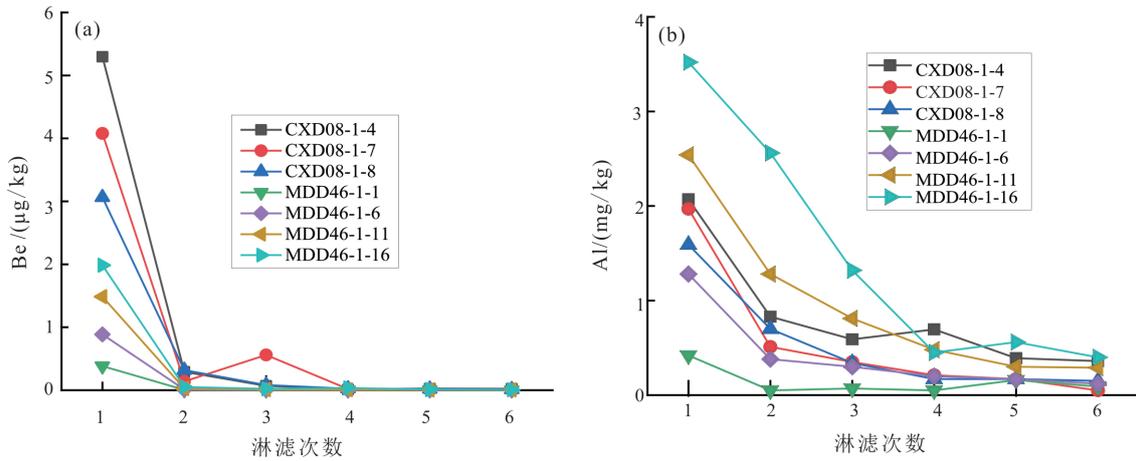


图3 溶液中 Be (a) 和 Al (b) 浓度与淋滤次数之间的关系

Fig.3 Relationships between respective concentrations of Be (a) and Al (b) in solutions and leaching times

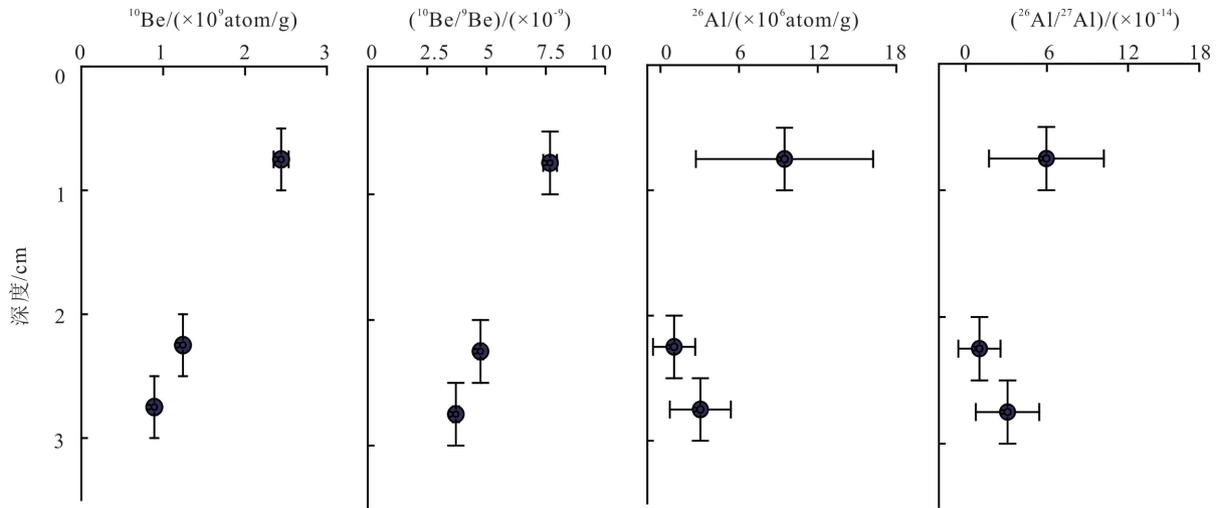


图4 富钴结壳 CXD08-1 中的<sup>10</sup>Be、<sup>10</sup>Be/<sup>9</sup>Be 和<sup>26</sup>Al 以及<sup>26</sup>Al/<sup>27</sup>Al 深度分布

Fig.4 The variation of <sup>10</sup>Be, <sup>10</sup>Be/<sup>9</sup>Be, <sup>26</sup>Al and <sup>26</sup>Al/<sup>27</sup>Al data for a depth profile in the cobalt-rich crust CXD08-1

表3 基于<sup>10</sup>Be、<sup>10</sup>Be/<sup>9</sup>Be 和<sup>26</sup>Al、<sup>26</sup>Al/<sup>27</sup>Al 计算的 CXD08-1 年代信息

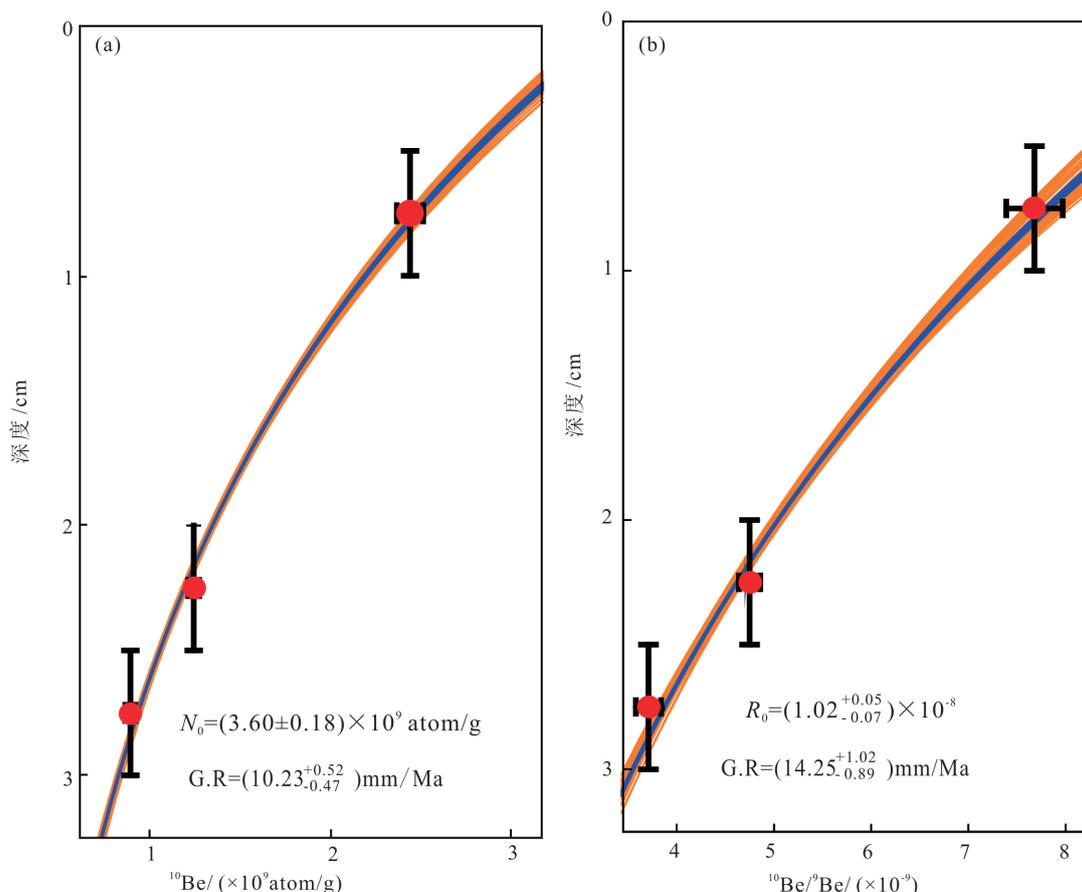
Table 3 The ages of various sized zones of the cobalt-rich crust CXD08-1 calculated based on their <sup>10</sup>Be and <sup>10</sup>Be/<sup>9</sup>Be data, and <sup>26</sup>Al and <sup>26</sup>Al/<sup>27</sup>Al data

样品编号	样品深度 /mm	样品量 /mg	<sup>9</sup> Be / (μg/g)	<sup>10</sup> Be / (×10 <sup>8</sup> atom/g)	<sup>10</sup> Be/ <sup>9</sup> Be / (×10 <sup>-9</sup> )	年代 ( <sup>10</sup> Be) /Ma	年代 ( <sup>10</sup> Be/ <sup>9</sup> Be) /Ma
CXD08-1	5~10	40.0	4.75	24.41±0.92	7.68±0.29	0.76±0.12	0.56 <sup>+0.12</sup> <sub>-0.15</sub>
	20~25	174.3	3.91	12.42±0.29	4.75±0.11	2.09±0.11	1.20 <sup>+0.11</sup> <sub>-0.14</sub>
	25~30	127.3	3.59	8.91±0.39	3.71±0.13	2.74±0.12	1.98 <sup>+0.12</sup> <sub>-0.15</sub>
样品编号	样品深度 /mm	样品量 /mg	<sup>27</sup> Al / (mg/g)	<sup>26</sup> Al / (×10 <sup>6</sup> atom/g)	<sup>26</sup> Al/ <sup>27</sup> Al / (×10 <sup>-14</sup> )	年代 ( <sup>26</sup> Al) /Ma	年代 ( <sup>26</sup> Al/ <sup>27</sup> Al) /Ma
CXD08-1	5~10	40.0	7.13	9.47±6.76	5.96±4.25	9.55 <sup>+9.21</sup> <sub>-0.83</sub>	0.51 <sup>+1.41</sup> <sub>-1.01</sub>
	20~25	174.3	4.64	1.04±1.61	1.00±1.56	1.18 <sup>+9.32</sup> <sub>-0.16</sub>	2.18 <sup>+2.01</sup> <sub>-1.75</sub>
	25~30	127.3	4.45	3.05±2.33	3.08±2.35	3.67 <sup>+9.22</sup> <sub>-0.86</sub>	1.01 <sup>+1.44</sup> <sub>-1.05</sub>

表4 元素在富钴结壳中的有效扩散系数

Table 4 Effective diffusivities of elements in the cobalt-rich crust

元素	Th	Nd	Pb	Be	Os	U	Sr	Li
有效扩散系数/(cm <sup>2</sup> ·a <sup>-1</sup> )	2×10 <sup>-12</sup>	2×10 <sup>-11</sup>	3×10 <sup>-11</sup>	1×10 <sup>-10</sup>	3×10 <sup>-8</sup>	1×10 <sup>-6</sup>	2×10 <sup>-5</sup>	2×10 <sup>-4</sup>



黄色代表 1σ 置信拟合结果, 蓝色代表更优拟合值; G.R.、N<sub>0</sub>、R<sub>0</sub> 分别代表拟合所得的壳层平均生长速率;

<sup>10</sup>Be 的初始原子浓度及 <sup>10</sup>Be/<sup>9</sup>Be 初始比值

图 5 <sup>10</sup>Be 浓度 (a) 和 <sup>10</sup>Be/<sup>9</sup>Be 值 (b) 与深度的关系

Fig.5 The function relations between the depths and respective concentrations of <sup>10</sup>Be (a) and ratios of <sup>10</sup>Be/<sup>9</sup>Be (b)

(图 5a、5b)。根据  $\chi^2$  最优拟合以及 <sup>10</sup>Be 浓度和 <sup>10</sup>Be/<sup>9</sup>Be 计算得到 CXD08-1 在 5~30 mm 间的平均生长速率分别为  $(10.23^{+0.52}_{-0.47})$  mm/Ma 和  $(14.25^{+1.02}_{-0.89})$  mm/Ma, 初始 <sup>10</sup>Be 浓度和 <sup>10</sup>Be/<sup>9</sup>Be 分别为  $(3.60 \pm 0.18) \times 10^9$  atom/g 和  $(1.02^{+0.05}_{-0.07}) \times 10^{-8}$ , 且平均生长速率在 2σ 误差范围内重合。

由放射性核素衰变公式:

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t} \quad (1)$$

式中,  $N_0$  表示样品中放射性核素初始原子数;  $N_t$  表示  $t$  时刻样品中放射性核素原子数;  $\lambda$  为放射性核素的衰变常数 ( $\lambda_{10} = 5.10 \times 10^{-7}$ ), 则样品沉积时间  $t$  可以表示为:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{N_0}{N_t} \quad (2)$$

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left( \frac{R_0}{R_t} \right) \quad (3)$$

式中  $R_0$  为样品中放射性核素与其同位素原子数的初始比值;  $R_t$  表示  $t$  时刻样品中放射性核素与其同位素的原子数比值。由式 (3) 计算得到的壳层

CXD08-1 时间信息如表 3 所示。

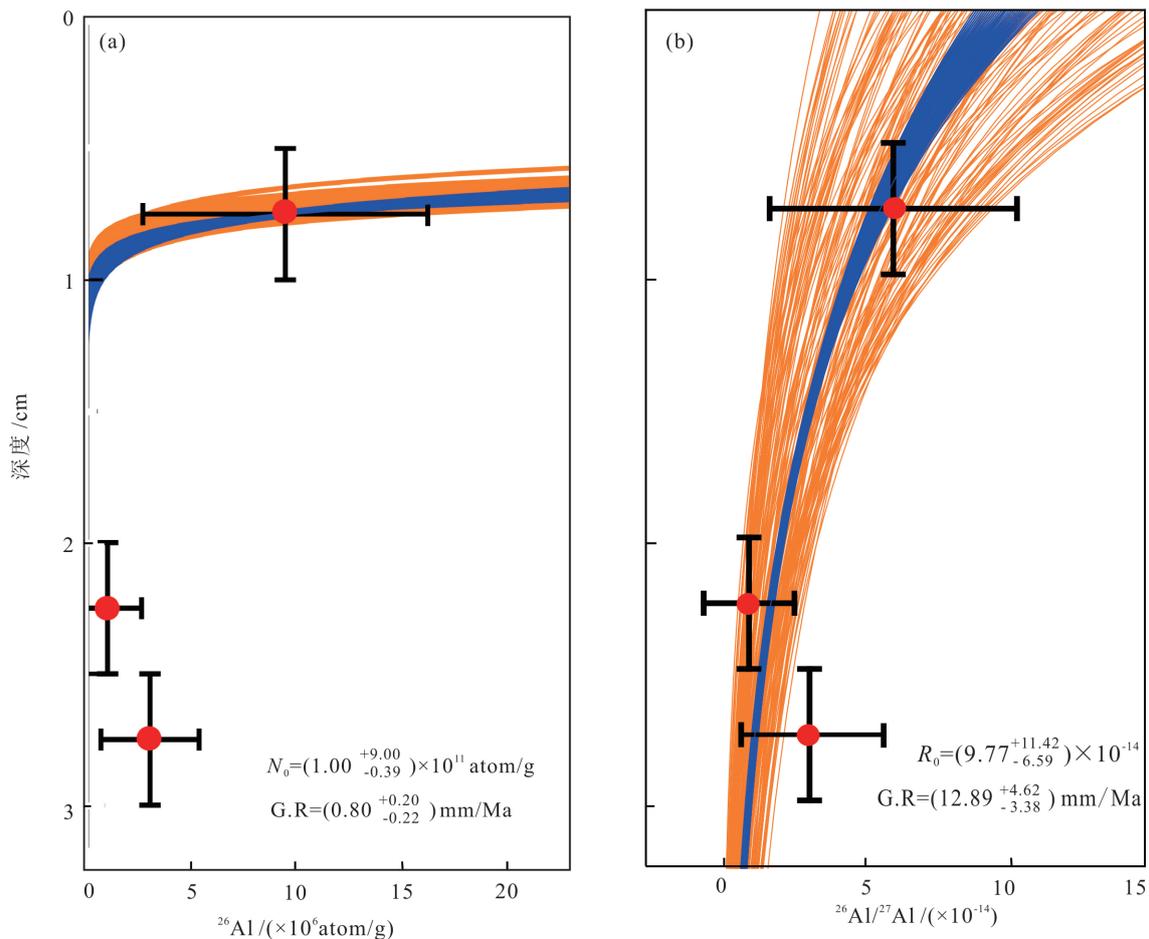
然而, Ji 等 (2015) 利用 <sup>129</sup>I/<sup>127</sup>I 放射性核素计算得到 CXD08-1 在 5~10 mm 和 25~30 mm 的形成年代分别为 3.77 Ma 和 18.45 Ma, 与本次研究采用 <sup>10</sup>Be/<sup>9</sup>Be 计算所得的  $(0.56^{+0.12}_{-0.15})$  Ma 和  $(1.98^{+0.12}_{-0.15})$  Ma 的结果相差一个数量级。其原因可能是: ① 计算方法不同。将 Ji 等 (2015) 测量的 <sup>129</sup>I/<sup>127</sup>I 利用  $\chi^2$  最优方法进行拟合, 得到其 5~30 mm 间的平均生长速率为 1.89 mm/Ma, 初始 <sup>129</sup>I/<sup>127</sup>I 为  $1.57 \times 10^{-12}$ 。而由式 (3) 计算得样品在 5~10 mm 和 25~30 mm 间的形成年代分别为  $(4.82 \pm 5.37)$  Ma 和  $(19.35 \pm 5.43)$  Ma, 与原文计算结果基本一致, 说明不同计算方法对定年的结果影响不大。② 半衰期不同。若以 Ji 等 (2015) 利用 <sup>129</sup>I/<sup>127</sup>I 计算的 18.45 Ma 作为 CXD08-1 在 25~30 mm 间的形成年代, 则由 <sup>10</sup>Be 半衰期可知该层位的 <sup>10</sup>Be 几乎全部衰变, 无法满足 AMS 测量极限。而本次实际测量结果比 AMS 的测量上限  $\sim 10^{-15}$  高 3 个数量级, 显然与假设不符。因此测年结果不同极有可能是 <sup>129</sup>I 的半衰期 (15.7

Ma) 比<sup>10</sup>Be( 1.37 Ma) 的高一个数量级所致,<sup>129</sup>I 较大的半衰期使其在定年计算中具有更高的误差和不确定性,导致结壳年代计算结果差一个数量级。此外,一些研究者利用不同年代学方法,计算的大洋中富钴结壳的生长速率结果(表 5) 也表明,不同方法计算的结壳生长速率差异较大,从而导致测年结果差异较大。③元素的地球化学性质不同。元素的地球化学性质决定了其在海水及沉

积物中的地球化学行为,Wang 等(2015) 的研究表明,富钴结壳不仅生长速率缓慢,而且比表面积高,这促进了微量元素通过主要金属氧化物的清除作用在富钴结壳中的富集。而金属氧化物对元素的清除作用控制了其在海水中的滞留时间以及其同位素的均匀混合程度,使元素浓度及其同位素比值在不同海盆和不同深度的海水中也不同,从而导致定年结果存在较大差异(表 5)。

表 5 一些研究中的大洋富钴结壳生长速率  
Table 5 The growth rates of cobalt-rich crusts in other sites of oceans (nm/Ma)

	<sup>230</sup> Th <sub>ex</sub>	<sup>230</sup> Th <sub>ex</sub> / <sup>232</sup> Th	<sup>231</sup> P <sub>aex</sub>	<sup>234</sup> U <sub>ex</sub> / <sup>238</sup> U	<sup>10</sup> Be	<sup>10</sup> Be/ <sup>9</sup> Be	Co 年代学	资料来源
中太平洋	2.8~6.4	—	4.99	0.3~2.6	2.1~2.7	3.5~6.1	2.26~20.6	Segl 等(1984); Ling 等(1997); Takayuki 等(2000); 杨惠灵(2012);
赤道太平洋	—	3.4~6.8	—	—	—	—	—	Eisenhauer 等(1992) Chabaux(1995);
印度洋	1.7~2.5	1.8~4.3	—	—	4.3	—	—	Banakar 等(1991); Chabaux(1997);
北大西洋	3.05	—	—	—	—	—	—	Henderson 等(1999)



黄色代表 1σ 置信拟合结果,蓝色代表更优拟合值; G.R.、N<sub>0</sub>、R<sub>0</sub> 分别代表拟合所得的富钴结壳平均生长速率、

<sup>26</sup>Al 初始原子浓度及<sup>26</sup>Al/<sup>27</sup>Al 初始比值

图 6 <sup>26</sup>Al (a) 浓度和<sup>26</sup>Al/<sup>27</sup>Al 值(b) 与深度关系

Fig.6 The function relations between the depths and respective <sup>26</sup>Al concentrations (a) and ratios of <sup>26</sup>Al/<sup>27</sup>Al (b)

### 3.2 基于<sup>26</sup>Al 浓度和<sup>26</sup>Al/<sup>27</sup>Al 的富钴结壳生长速率

通过  $\chi^2$  最优拟合计算并绘制的 CXD08-1 的 <sup>26</sup>Al 浓度和 <sup>26</sup>Al/<sup>27</sup>Al 随结壳深度变化图(图 6a、6b) 显示, 根据  $\chi^2$  最优拟合以及 <sup>26</sup>Al 浓度和 <sup>26</sup>Al/<sup>27</sup>Al 计算的 CXD08-1 在 5~30 mm 之间的生长速率分别为  $(0.80^{+0.20}_{-0.22})$  mm/Ma 和  $(12.89^{+4.62}_{-3.38})$  mm/Ma, 初始 <sup>26</sup>Al 浓度和 <sup>26</sup>Al/<sup>27</sup>Al 分别为  $(1.00^{+9.00}_{-0.39}) \times 10^{11}$  atom/g 和  $(9.77^{+11.42}_{-6.59}) \times 10^{-14}$ 。由式(3) ( $\lambda_{26} = 9.83 \times 10^{-7}$ ) 计算的 CXD08-1 时间信息如表 3 所示。

大气初始 <sup>26</sup>Al/<sup>10</sup>Be =  $(3.8 \pm 0.6) \times 10^{-3}$ , 则由 <sup>10</sup>Be 的初始浓度计算得到 CXD08-1 中 <sup>26</sup>Al 的初始浓度为  $(1.37 \pm 0.72) \times 10^7$  atom/g, 该结果比拟合的初始 <sup>26</sup>Al 浓度  $(1.00^{+9.00}_{-0.39}) \times 10^{11}$  atom/g 低 4 个数量级, 不符合实际情况。另外, 由 <sup>26</sup>Al 初始浓度和 <sup>26</sup>Al/<sup>27</sup>Al 拟合的平均生长速率相差两个数量级。这表明 <sup>26</sup>Al 浓度计算的 CXD08-1 的时间信息误差很大, 可信度低, 原因可能: ①由 <sup>10</sup>Be 与 <sup>10</sup>Be/<sup>9</sup>Be 计算的 CXD08-1 的时间信息推测样品中的 <sup>26</sup>Al 已大量衰变, 从而使 <sup>26</sup>Al/<sup>27</sup>Al 接近 AMS 测量本底, 导致计算结果误差过大而不可信; ②在样品制备过程中加入太多的 <sup>27</sup>Al 载体, 稀释了样品中的 <sup>26</sup>Al/<sup>27</sup>Al, 故使样品的 AMS 测量结果误差大、可信度低。

## 4 结论

(1) 对采自太平洋的 2 个富钴结壳 MDD46-1 和 CXD08-1 进行的连续淋滤实验结果表明, 在以 25% (V/V) 的 CH<sub>3</sub>COOH 为介质的酸溶液中, 用 0.04 mol/L NH<sub>2</sub>OH·HCl 连续淋滤 3 次, 即可提取出富钴结壳样品中几乎全部的自生相元素。

(2) 根据 <sup>10</sup>Be 浓度及 <sup>10</sup>Be/<sup>9</sup>Be 值, 采用  $\chi^2$  最优拟合分别计算得结壳 CXD08-1 在 5~30 mm 间的平均生长速率为  $(10.23^{+0.52}_{-0.47})$  mm/Ma 和  $(14.25^{+1.02}_{-0.89})$  mm/Ma。另外, 利用 <sup>10</sup>Be 浓度及 <sup>10</sup>Be/<sup>9</sup>Be 值, 分别计算得结壳 CXD08-1 在 5~10 mm 间的形成年代为  $(0.76 \pm 0.12)$  Ma 和  $(0.56^{+0.12}_{-0.15})$  Ma。

(3) 由于 <sup>26</sup>Al 相对于 <sup>10</sup>Be 半衰期较短, 而且产率也较低, 所以本次实验并没有得到比较有意义的 <sup>26</sup>Al 实验结果。因此, 在后续的研究工作中, 拟直接利用富钴结壳样品中的自生相 Al 元素(即不加 <sup>27</sup>Al 载体)进行 ICP-MS 和 AMS 测量分析。同时, 对于 <sup>10</sup>Be 拟选择更理想的结壳样品与层位, 进一步验证本实验方法, 同时参照 <sup>10</sup>Be/<sup>9</sup>Be 方法, 探索建立 <sup>26</sup>Al/<sup>27</sup>Al 深海沉积物剖面定年方法。

致谢: 富钴结壳样品由中国大洋样品馆提供, 在此表示衷心感谢。

### 参考文献(References):

- Arnold J R. 1956. Beryllium-10 produced by cosmic rays. *Science*, 124 (3222): 584-585
- Banakar V K, Borole D V. 1991. Depth profiles of <sup>230</sup>Th<sub>excess</sub>, transition metals and mineralogy of ferromanganese crusts of the Central Indian basin and implications for palaeoceanographic influence on crust genesis. *Chemical Geology*, 94(1): 33-44.
- Bogdanov Y A, Bogdanova O Y, Dubinin A V, Gorand A, Gorshkov A I, Gurvich E G, Isaaeva A B, Ivanov G V, Jansa L F, Monaco A. 1995. Composition of ferromanganese crusts and nodules at north-western pacific guyots and geologic and paleoceanographic considerations. In: *Proceedings of the Ocean Drilling Program. College Station, TX: Scientific Results*, 144: 745-768
- Bourles D, Raisbeck G M, Yiou F, Loiseaux J M, Lieuvain M, Klein J, Middleton R. 1984. Investigation of the possible association of <sup>10</sup>Be and <sup>26</sup>Al with biogenic matter in the marine environment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 5(2): 365-370
- Bourles D, Raisbeck G M, Yiou F. 1989. <sup>10</sup>Be and <sup>9</sup>Be in marine sediments and their potential for dating. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(2): 443-452
- Chabaux F, Cohen A S, Onions R K, Hein J R. 1995. <sup>238</sup>U-<sup>234</sup>U-<sup>230</sup>Th chronometry of Fe-Mn crusts: Growth processes and recovery of thorium isotopic ratios of seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(3): 633-638
- Chabaux F, Unions R K, Cohen A S, Hein J R. 1997. <sup>238</sup>U-<sup>234</sup>U-<sup>230</sup>Th disequilibrium in hydrogenous oceanic Fe-Mn crusts: Palaeoceanographic record or diagenetic alteration? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(17): 3619-3632.
- Dong K J, Lang Y C, Hu N, Zhong J, Xu S, Hauser T M, Gan R. 2018. The new AMS facility at Tianjin University. *Radiation Detection Technology and Methods*, 2: 30
- Eisenhauer A, Gögen K, Pernicka E, Mangini A. 1992. Climatic influences on the growth rates of Mn crusts during the Late Quaternary. *Earth and Planetary Science Letters*, 109(1-2): 25-36
- Feige J. 2014. Supernova-produced radionuclides in deep-sea sediments measured with AMS. *Fakultät für Physik: Universität Wien*, 1-206
- Fitoussi C, Raisbeck G M. 2007. Chemical procedure for extracting <sup>129</sup>I, <sup>60</sup>Fe and <sup>26</sup>Al from marine sediments: prospects for detection of a ~ 2.8 My old supernova. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 259(1): 351-358
- Hein J R, Koschinsky A, Halliday A N. 2003. Global occurrence of tellurium-rich ferromanganese crusts and a model for the enrichment of tellurium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(6): 1117-1127
- Henderson G M, Burton K W. 1999. Using (<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U) to assess diffusion rates of isotope tracers in ferromanganese crusts. *Earth and Planetary Science Letters*, 170(3): 169-179
- Ji S H, Liu G S, Chen Z G, Huang Y P, Xing N, Jiang S, He M. 2015.

- Measurement of <sup>129</sup>I in ferromanganese crust with AMS. *Acta Oceanologica Sinica*, 34( 10) : 31-35.
- Kobayashi T, Nagai H, Kobayashi K. 2000. Concentration profiles of <sup>10</sup>Be in large manganese crusts. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 172( 1-4) : 579-582.
- Lal D. 1962. Cosmic ray produced radionuclides in the sea. *Journal of the Oceanographical Society of Japan. 20th Anniversary Vol*, 18: 600-614
- Ling H F, Burton K W, O'Nions R K, Kamber B S, Von Blanckenburg F, Gibb A J, Hein J R. 1997. Evolution of Nd and Pb isotopes in central pacific seawater from ferromanganese crusts. *Earth and Planetary Science Letters*, 146( 1-2) : 1-12
- Segl M, Mangini A, Bonani G, Hofmann H J, Nessi M, Suter M, Wölfli W, Friedrich G, Plüger W L, Wiechowski A, Beer J. 1984. <sup>10</sup>Be-dating of a manganese crust from Central North Pacific and implications for ocean palaeocirculation. *Nature*, 309( 5968) : 540-543
- Sharma P, Church T M, Bernat M. 1989. Use of cosmogenic <sup>10</sup>Be and <sup>26</sup>Al in phillipsite for the dating of marine sediments in the South Pacific Ocean. *Chemical Geology: Isotope Geoscience Section*, 73( 4) : 279-288
- Sharma P, Klein J, Middleton R, Church T M. 1987. <sup>26</sup>Al and <sup>10</sup>Be in authigenic marine minerals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 29( 1-2) : 335-340
- Wang G Z, Luba J, Chu F Y, Zou C, Sun G S. 2015. Composition and origin of ferromanganese crusts from equatorial western Pacific seamounts. *Journal of Ocean University of China*, 14( 2) : 217-227
- 马配学, 穆治国, 郭之虞. 1998. 大洋沉积物中<sup>10</sup>Be和<sup>26</sup>Al的浓度变化与定年. *海洋地质与第四纪地质*, 18( 2) : 17-25
- 邢娜. 2006. 太平洋富钴结壳生长速率的综合研究. 博士学位论文. 厦门: 厦门大学, 1-193
- 杨惠灵. 2012. 太平洋富钴结壳的铀系年代学与元素地球化学. 硕士学位论文. 厦门: 厦门大学, 1-143

( 本文责任编辑: 刘莹; 英文审校: 张兴春)