

# 中太平洋富钴结壳剖面的钨同位素组成

符亚洲 彭建堂 屈文俊 胡瑞忠 石学法 杜安道

(中国科学院地球化学研究所矿床地球化学重点实验室, 贵阳 550002; 中国科学院研究生院, 北京 100039; 国家地质实验测试中心, 北京 100037; 国家海洋局第一海洋研究所, 青岛 266061. E-mail: 001asia@21cn.com)

**摘要** 对中太平洋莱恩海山富钴结壳 MP5D17 的各壳层样品进行了系统的钨同位素组成测定。研究表明, 结壳中  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  比值变化较大, 变化范围在 0.4262~1.0155 之间。从底部到顶部, 结壳剖面中钨同位素组成呈有规律的变化趋势, 并与结壳的垂直剖面结构构造的变化相关联。对比研究表明, 结壳 MP5D17 剖面的钨同位素组成曲线, 具有与 80 Ma 以来海水钨同位素演化曲线相似的演化趋势。初步推测富钴结壳 MP5D17 的生长起始时间为 72 Ma, 该结壳的生长过程中存在三次生长间断, 其时间分别为 64, 53 和 37 Ma。

**关键词** 富钴结壳 剖面 Os 同位素组成 中太平洋

富钴结壳相对于铁锰结核更富含 Co, PGE 等金属元素, 而且多分布于海山上, 埋藏水深较浅, 相对易于开采, 许多高品位的富钴结壳位于各国的经济专属区, 对其进行商业开采不会引起国际纠纷, 因此富钴结壳被认为是目前最有潜在经济价值的海底矿产资源, 是世界各国争相勘探和研究的对象。富钴结壳生长速度很慢(1~10 mm/Ma), 它的形成受控于古海洋和古沉积环境, 保存了古海洋和古气候的重要信息, 记录了其生长时期的海洋和气候的演化历史, 因此富钴结壳是一种潜在的古海洋学记录<sup>[1]</sup>。目前国内外学者对富钴结壳的分布规律、结构构造、矿物组成、元素组成、生长时代及加工利用等进行了广泛深入的研究<sup>[1~29]</sup>。

海洋环境中 Os 同位素能够提供一些其他同位素如 Pb, Nd 和 Sr 所无法给出的重要信息, 在示踪物源、古海洋环境、古气候及古陆地风化等方面, 具有明显的优势<sup>[5,14,17,19,20,28,30]</sup>。近年来, 随着测试分析技术的提高, 钨同位素在海洋研究中有了长足进步, 主要体现在对铁锰结核、富有机质沉积物、富金属碳酸盐和深海洋黏土中 Os 同位素的研究以及 80 Ma 以来海水的钨同位素演化曲线的建立<sup>[31~42]</sup>。但目前人们对富钴结壳的钨同位素研究仍较少, Burton 等首次对大洋富钴结壳的钨同位素组成进行了研究<sup>[20]</sup>, 但其研究对象主要是结壳表层。姚德等<sup>[28]</sup>首次在国内开展了富钴结壳的 Os 同位素研究, 并利用钨同位素进行了物源示踪, 但该研究是以整个结壳样品为测试对象, 且其样品测试数量较少。因此, 以往的富钴结壳 Os 同位素研究, 通常是以结壳表层或整体作为研究

对象, 系统的结壳钨同位素地层剖面研究工作, 目前无人涉及。作者尝试通过测定中太平洋一富钴结壳样品各壳层的钨同位素组成, 来了解大洋富钴结壳形成过程中其钨同位素的变化特征, 初步揭示富钴结壳所蕴含的古海洋信息和 Os 同位素地层年代学的潜力。

## 1 样品与测试

本文所选用富钴结壳样品为 2002 年“海洋四号”拖网取得。所选取结壳 MP5D17 厚 15.5 cm(包括基岩), 采自中太平洋莱恩海山较陡的海山山坡, 坐标为 167°51'1312"W, 10°33'3315"N, 水深 2843 m。

所采富钴结壳为板状结壳, 黑褐色, 表面较光滑。手标本上肉眼明显可见宏观的构造分层和生长间断, 结壳具有三层构造(表 1): 从顶部到底部依次为较致密层(0~5.9 cm)、疏松层(5.9~10.5 cm)、致密层(10.5~13.7 cm)。结壳底部与基岩界限较平直, 13.7~15.5 cm 为基岩部分, 基岩为火山碎屑角砾岩, 风化程度中等。在对富钴结壳 MP5D17 剖面基本特征的宏观观察和显微镜下观察的基础上, 对其进行显微构造层的划分, 确定取样层位和取样间距, 然后分层取样。从顶部到底部共取得 22 个样品, 全部进行钨同位素分析。钨同位素分析在北京国家地质实验测试中心同位素实验室完成, 铼、钨化学分离步骤和质谱测定采用文献<sup>[43~45]</sup>报道的方法。测试步骤简述如下: (1) 分解样品: 加液氮到有半杯乙醇的保温杯中, 调节温度到 -50~-80 ℃。将装有样品的 Carius 管放到该保温杯中, 然后把  $^{185}\text{Re}$  和  $^{190}\text{Os}$  混合稀释剂加入到 Carius 管底部, 再加入 2 mL 10 mol/L HCl, 6 mL 16 mol/L HNO<sub>3</sub>。

表 1 MP5D17 结壳剖面各壳层样品的钨同位素组成及年龄推算结果

样号	取样间距/cm	Re/ng·g <sup>-1</sup>	2σ	总 Os/ng·g <sup>-1</sup>	2σ	<sup>187</sup> Os/ <sup>188</sup> Os	2σ	S/mm·Ma <sup>-1</sup>	年龄/Ma
MP5D-17-01	0~0.35	0.0055	0.0012	0.5226	0.0028	1.0155	0.0063		
MP5D-17-02	0.35~1.0	0.0036	0.0006	0.4025	0.0033	0.9087	0.0196		
MP5D-17-03	1.0~2.0	0.0050	0.0011	0.1902	0.0014	0.8709	0.0366		
MP5D-17-04	2.0~2.6	0.0060	0.0003	0.1229	0.0011	0.6184	0.0291	1.16	
MP5D-17-05	2.6~3.4	0.0079	0.0003	0.1805	0.0011	0.7324	0.0126		
MP5D-17-06	3.4~3.6	0.0042	0.0011	0.2270	0.0012	0.6656	0.0060		
MP5D-17-07	3.6~4.3	0.0106	0.0007	0.2138	0.0014	0.5729	0.0088		37
MP5D-17-08	4.3~5.0	0.0133	0.0011	0.2277	0.0014	0.5891	0.0073		
MP5D-17-09	5.0~5.6	0.0106	0.0011	0.1773	0.0010	0.6220	0.0064	1.0	
MP5D-17-10	5.6~5.9	0.0102	0.0009	0.0886	0.0012	0.5831	0.0276		53
MP5D-17-11	5.9~6.8	0.0159	0.0010	0.1366	0.0020	0.5315	0.0297		
MP5D-17-12	6.8~7.8	0.0074	0.0003	0.1536	0.0015	0.4955	0.0174		
MP5D-17-13	7.8~8.1	0.0155	0.0006	0.1740	0.0018	0.4354	0.0182	5.11	
MP5D-17-14	8.1~8.8	0.0074	0.0013	0.2990	0.0032	0.4497	0.0203		
MP5D-17-15	8.8~9.45	0.0075	0.0006	0.2928	0.0029	0.4262	0.0181		
MP5D-17-16	9.45~10.5	0.0073	0.0002	0.2882	0.0023	0.4291	0.0135		64
MP5D-17-17	10.5~10.8	0.0149	0.0004	0.3327	0.0020	0.4745	0.0066		
MP5D-17-18	10.8~11.0	0.0108	0.0005	0.2211	0.0015	0.4733	0.0093		
MP5D-17-19	11.0~11.7	0.0076	0.0008	0.2047	0.0023	0.5430	0.0219	4.0	
MP5D-17-20	11.7~12.3	0.0104	0.0003	0.1258	0.0023	0.6049	0.0384		
MP5D-17-21	12.3~13.0	0.0162	0.0004	0.2900	0.0016	0.6988	0.0043		
MP5D-17-22	13.0~13.7	0.0102	0.0008	0.1839	0.0013	0.7346	0.0105		72

当管底溶液冰冻后,用丙烷氧气火焰加热封好的 Carius 管细颈部分.待回温后,放入不锈钢套管,放置套管入烘箱内,逐渐升温到 230 ,保温 10 h.然后将管中溶液转入蒸馏瓶;(2)蒸馏分离 Os:在 105~110 下蒸馏,用水吸收蒸出的 OsO<sub>4</sub>;(3)萃取分离 Re:将残液加热近干后加入 10 mL 5 mol/L NaOH,微加热.将清液转入 Teflon 分液漏斗中.加入丙酮,萃取 Re.加 2 mL 5 mol/L NaOH 到分液漏斗中,洗去丙酮相中的杂质,排丙酮到 100 mL 已加有 2 mL 水的烧杯中,加热溶液至干.加数滴浓硝酸,加热蒸干除去残存的钨,用稀 HNO<sub>3</sub> 溶解残渣;(4)质谱测定:采用 TJA PQ ExCell ICPMS 测定同位素比值.测定 Re:选择质量数 185 和 187,用 190 监测 Os.测定 Os:选择质量数为 186,187,188,189,190,192,用 185 监测 Re.实验全流程空白 Re <1(pg),Os <1(pg).

## 2 结果与讨论

### 2.1 富钨结壳的构造特征

富钨结壳 MP5D17 中矿物结晶程度差,结构单

一,主要为胶状结构.结壳内部显微构造复杂多样,按照形貌特征主要分为以下几种常见构造:柱状构造、树枝状构造、纹层状构造、斑杂状构造等.由于该结壳在整个生长过程中发生了三次大的生长间断,因此可将其划分为四个构造层组:0~4.3,4.3~5.9,5.9~10.5 和 10.5~13.7 cm.结壳的垂直剖面结构构造的变化特征能够揭示结壳在生长过程中古海洋环境的演变过程;结壳变化的构造特征可能反映结壳形成时的底流条件,斑杂状、柱状、纹层状构造代表了沉积环境中能量的逐渐减小<sup>[10]</sup>.结壳下部致密层为亮煤状,细密纹层平直分布,纹层状构造发育,代表了外来沉积物来源稀少、较为平稳的水动力环境,底流作用最弱.中部疏松层为多孔状,裂隙发育,层间充填粘土矿物较多,以斑杂状构造为主,代表了外来沉积物来源充足,陆源碎屑大量供给,较强的水动力环境,强底流作用的结果.上部较致密层为褐煤状,以柱状构造、树枝状构造为主,其形成环境为介于疏松层和致密层之间的形成环境.

## 2.2 富钴结壳的钷同位素组成及其变化特征

结壳 MP5D17 剖面上 22 个样品的 Re、Os 含量和钷同位素组成见表 1。从中可以看出结壳中 Os 同位素组成变化较大,  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  在 0.4262~1.0155 之间。结壳中 Re 含量很低(0.0036~0.0162 ng/g), 而 Os 含量相对很高(0.0886~0.5226 ng/g), 具有很低的 Re/Os 比, 因此结壳各壳层的 Os 同位素测定值不需要进行校正, 其  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  测定值可以代表各壳层形成时的初始 Os 同位素组成。

由于 Os 在海水中的滞留时间相对较长, 其下限值为  $4.4 \times 10^4 \text{ a}$ <sup>[37]</sup>, 远大于海水千年尺度的混合时间, 因此 Os 在海水中的分布大体上是均一的。富钴结壳属于海洋水成化学沉积, 具有很低的 Re/Os 比;  $^{187}\text{Re}$  通过  $\beta$  衰变为  $^{187}\text{Os}$  的半衰期为  $4.22 \times 10^{10} \text{ a}$ , 对于地质年代上较年轻的富钴结壳, 生长过程中  $^{187}\text{Re}$  衰变为  $^{187}\text{Os}$  的作用可以忽略不计<sup>[20]</sup>。因此, 富钴结壳各壳层的  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  值应代表其各自形成时的海水的 Os 同位素组成。如前人研究表明, 富钴结壳表层  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  比值主要集中于 1.0077~1.0557 之间<sup>[20]</sup>, 与现代海水的 Os 同位素组成(1.067)<sup>[37]</sup> 基本一致。本次研究的结壳样品 MP5D17, 其结壳表层  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  的测定值为 1.0155, 与前人数据<sup>[20]</sup> 和现代海水钷同位素组成一致, 说明本次测定数据是准确可信的。

从表 1 和图 1 可以看出, 结壳样品 MP5D17 的钷同位素组成在剖面上具有明显的变化规律, 并与其结构构造的变化相关联。以柱状构造和树枝状构造为主的较致密层的  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  比值最大, 以纹层状构造为主的致密层次之, 以斑杂状构造发育的疏松层的  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  比值最小。而且上部较致密层的  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  比值变化最大, 中部疏松层  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  比值变化最小, 下部致密层介于其中。在该结壳的生长过程

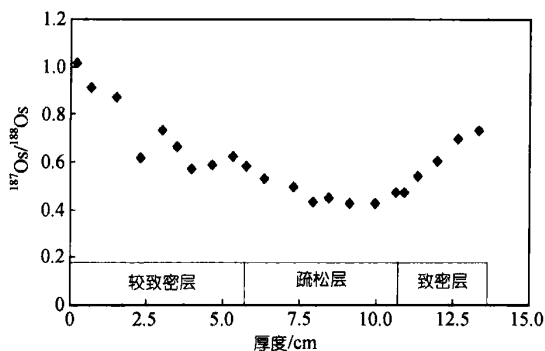


图 1 结壳 MP5D17 的钷同位素组成剖面

中, 随着厚度增大, 从底部到顶部, 13.7~10.5 cm 之间结壳的  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  比值呈减小趋势, 从 0.7346 减小到 0.4745, 当达到 9 cm 处时, 该值降低到最小 0.4262, 然后又开始增大, 在 5.9 cm 处达到 0.5315, 在 5.9~4.3 cm 之间,  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  比值变化不大, 在最后 4 cm 之间其值从 0.6656 迅速增加到 1.0155。

富钴结壳是水生沉积成因, 直接的物质来源是海水, 部分来自生物产物<sup>[18]</sup>。但是海水中汇集的各种元素是多来源的, 海水中 Os 同位素有陆源物质经风化作用输入海洋、洋壳蚀变作用产生、宇宙尘埃或微天体的物质溶解作用输入等三种主要来源<sup>[37]</sup>, 其中陆源  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  比值约为 1.26, 远大于幔源和宇宙源的  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  比值 0.13<sup>[46]</sup>。由于结壳 MP5D17 产出于远离洋中脊、火山弧等海底构造热液活动区, 受热液活动作用影响较小, 因此结壳 MP5D17 的 Os 同位素组成变化可能主要是陆源物质和地外物质输入共同作用的结果<sup>[32, 42, 46, 47]</sup>。

## 2.3 结壳剖面的钷同位素组成与海水钷同位素演化的关系

前人通过对大洋深海远洋黏土、富金属沉积物、富有机质沉积物、含金属碳酸盐、大陆边缘沉积物等样品的钷同位素的研究<sup>[33-36, 38-42]</sup>, 建立了 80 Ma 以来海水的 Os 同位素演化曲线(图 2)。

通过对比结壳的 Os 同位素组成剖面(图 1)和 80 Ma 以来海水的 Os 同位素组成的演化曲线(图 2), 不难发现结壳 MP5D17 剖面的钷同位素曲线具有与海水钷同位素演化曲线相似的演化趋势。由于富钴结壳的  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  比值能够真实地记录它生长时周围海水的 Os 同位素组成, 因此结壳剖面各壳层的  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  的变化可以反映其所在海域海水的钷同位素组成随时间的演化规律。

富钴结壳的生长年龄和生长速率的确定是件十分困难的工作, 目前 U 系放射性同位素、Be 同位素、生物地层学、磁性地层学、Sr 同位素地层学、基岩年龄推算、经验公式计算等方法在结壳年龄确定方面均存在一些缺陷与不足<sup>[1, 3-6, 11-13]</sup>, 因此至今没有合适准确的方法。本文尝试利用结壳的 Os 同位素组成和海水 Os 同位素组成演化曲线进行对比, 来推算结壳的生长年龄。将结壳 MP5D17 各壳层的 Os 同位素组成与海水 Os 同位素演化曲线对比, 并结合以下证据: (1) 最新研究表明, 太平洋厚层结壳的实际年龄(>70 Ma)要大于原来据  $^{10}\text{Be}$  定年外推获得的年龄(50~60

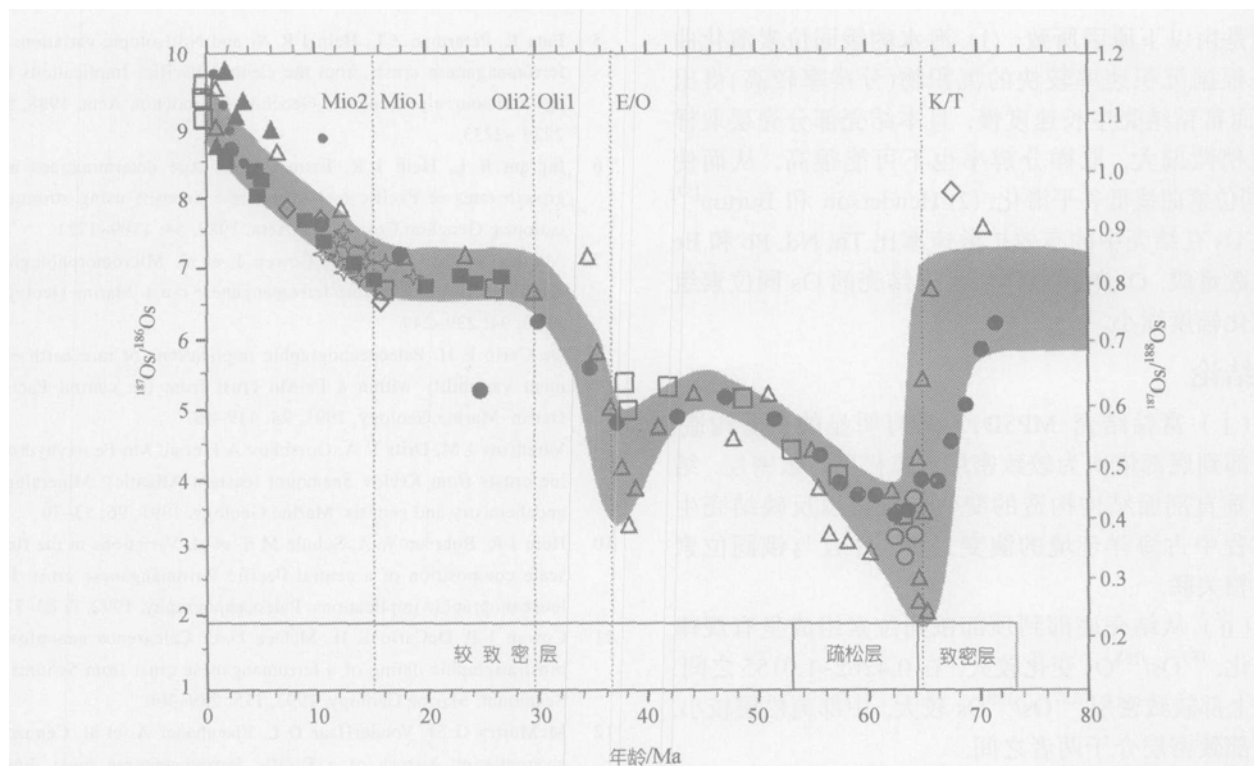


图 2 利用 80 Ma 以来海水的 Os 同位素组成演化曲线标定富钴结壳的生长年龄图解  
大实心黑圆点为本次测试数据；其他为前人测试数据<sup>[33-36,38-42]</sup>

Ma)<sup>[48,49]</sup>; (2) K-T 界线处, 结壳 Os 同位素组成的急剧下降可能与 65 Ma 天体对地球的撞击事件有关, 地外物质大量输入海洋, 引起 Ir 和 Os 等铂族元素的异常, 导致结壳的钨同位素组成向地外物质的钨同位素组成接近, 从而使得 K/T 界线附近  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  比值降到最低<sup>[47]</sup>; (3) Ravizza and Peucker-Ehrenbrink<sup>[42]</sup> 对 Massignano、DSDP 574C 和 DSDP 522 沉积物样品的钨同位素分析结果表明, 由于始新世末强的超基性岩风化事件和至少两次地外物质的输入使得在 32.44~35.82 Ma 之间,  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  比值为一个低值范围 0.220~0.608, 因此 E-O 界线对应于图 2 中第二个低谷; (4) 结壳的生长速率与结壳的显微构造有着较好的对应关系, 疏松层结壳生长速度最快, 致密层次之, 较致密层最慢<sup>[27]</sup>, 因此可以根据取样厚度和每个样品所对应的构造层来确定其点间距。作者推算得到莱恩海山的厚层富钴结壳 MP5D17 生长年代大约为 72 Ma, 这与前人利用生物地层学法以及最新的太平洋富钴结壳研究结果基本一致。Burton 在 2004 年度 Goldschmidt 会议上指出, 中太平洋结壳 D11-1 的 Os 同位素曲线已达晚白垩世; Ling 等<sup>[48]</sup>和周枫等<sup>[49]</sup>根据太平洋结壳的 Co 定年结果, 以及结壳 Pb 同位素与

太平洋沉积物钻孔 LL44-GPC3 的 Pb 同位素演化曲线比较, 也得到大于 70 Ma 的年龄; Pulyaeva<sup>[50]</sup>根据超微化石 *Micula mura*、*Watznaueria barnesae* 鉴定结果, 也证实太平洋结壳生长开始于晚白垩世。进一步的对比研究表明, 本结壳在生长过程中, 64 Ma 时, 结壳开始从致密层转化为疏松层, 疏松层向较致密层转化的时间大致为 53 Ma。较致密层中, 从顶部向下 4.3 cm 处的生长间断时间约为 37 Ma。结壳生长过程中的三次生长间断对应的四个构造层组: 0~4.3, 4.3~5.9, 5.9~10.5 和 10.5~13.7 cm 的生长速率分别为: 1.16, 1.0, 5.11 和 4.0 mm/Ma。

本结壳的钨同位素演化曲线与海水的钨同位素演化曲线基本吻合, 但第四个点(2.0~2.6 cm 处)的 Os 同位素比值偏移海水钨同位素演化曲线较大, 具体的原因暂时还不清楚, 有可能是晚渐新世时, 德雷克海峡开放, 完整的南极环流形成, 气候进一步变冷, 海平面下降<sup>[51]</sup>, 因此大陆超基性岩、火山岛屿等遭受强风化剥蚀而输入海洋, 带入了大量非放射源的  $^{188}\text{Os}$ , 从而使  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  降低; 当然也不排除有宇宙尘输入影响的可能性<sup>[20]</sup>。另外, 本结壳的钨同位素演化曲线低谷值高于海水钨同位素演化曲线的低谷值,

可能是由以下原因所致: (1) 海水的钕同位素演化曲线是根据沉积速率较快的沉积物(分辨率较高)得出的, 而富钴结壳生长速度慢, 且本结壳部分壳层取样厚度稍微偏大, 取样分辨率也不可能很高, 从而使Os同位素曲线低谷平滑化; (2) Henderson和Burton<sup>[52]</sup>发现Os在结壳中的有效扩散速率比Th, Nd, Pb和Be高出数量级, Os的扩散作用使得结壳的Os同位素组成变化幅度缩小。

### 3 结论

( ) 富钴结壳 MP5D17 具有明显的三层构造, 从顶部到底部依次为较致密层、疏松层、致密层。结壳的垂直剖面结构构造的变化特征可以反映结壳生长过程中古海洋环境的演变过程, 并且与钕同位素组成相关联。

( ) 从结壳底部到顶部钕同位素组成呈有规律的变化,  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  变化较大, 在 0.4262~1.0155 之间。结壳上部较致密层  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  较大, 中部疏松层较小, 而下部致密层介于两者之间。

( ) 结壳 MP5D17 剖面的钕同位素曲线具有与 80 Ma 以来海水钕同位素演化曲线相似的演化趋势。初步推测富钴结壳 MP5D17 的生长起始时间约为 72 Ma。在 64 Ma 左右结壳开始从致密层转化为疏松层, 疏松层向较致密层转化的时间大致为 53 Ma。在较致密层中, 存在一个约为 37 Ma 的生长间断。

致谢 几位评审专家提供了宝贵意见, 凌洪飞教授的建设性评审意见和建议使本文得以很大改进, 在此表示诚挚的谢意。本工作受中国大洋协会国际海底区域研究开发“十五”资源勘查与评价项目(DY105-01-04-02)资助。

### 参 考 文 献

- Hein J R. Cobalt-rich ferromanganese crusts: Global distribution, composition, origin, and research activities. *Polymetallic massive sulphides and cobalt-rich ferromanganese crusts: status and prospects* ISA Technical study, 2000, 2: 1~44
- 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
- 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. *Nature*, 1984, 309: 540~543
- Puteanus D, Halbach P. Correlation of Co concentration and growth rate: a method for age determination of ferromanganese crusts. *Chemical Geology*, 1988, 69: 73~85

- Futa K, Peterman Z L, Hein J R. Sr and Nd isotopic variations in ferromanganese crusts from the Central Pacific: Implications for age and source provenance. *Geochim Cosmochim Acta*, 1988, 52: 2229~2233
- Ingram B L, Hein J R, Farmer G L. Age determinations and growth rates of Pacific ferromanganese deposits using strontium isotopes. *Geochim Cosmochim Acta*, 1989, 54: 1709~1721
- Alvarez R, De Carlo E H, Cowen J, et al. Micromorphological characteristics of a marine ferromanganese crust. *Marine Geology*, 1990, 94: 239~249
- De Carlo E H. Paleooceanographic implications of rare earth element variability within a Fe-Mn crust from the central Pacific Ocean. *Marine Geology*, 1991, 98: 449~467
- Varentsov I M, Drits V A, Gorshkov A I, et al. Mn-Fe oxyhydroxide crusts from Krylov Seamount (eastern Atlantic): Mineralogy, geochemistry and genesis. *Marine Geology*, 1991, 96: 53~70
- Hein J R, Bohrsen W A, Schulz M S, et al. Variations in the fine-scale composition of a central Pacific ferromanganese crust: Paleooceanographic implications. *Paleoceanography*, 1992, 7: 63~77
- Cowen J P, DeCarlo E H, McGee D L. Calcareous nannofossil biostratigraphic dating of a ferromanganese crust from Schumann Seamount. *Marine Geology*, 1993, 115: 289~306
- McMurtry G M, VonderHaar D L, Eisenhauer A, et al. Cenozoic accumulation history of a Pacific ferromanganese crust. *Earth Planet Sci Lett*, 1994, 125: 105~118
- Chabaux F.  $^{238}\text{U}$ - $^{234}\text{U}$ - $^{230}\text{Th}$  disequilibrium in hydrogenous oceanic Fe-Mn crusts: Paleooceanographic record of diagenetic alteration. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61: 3619~3632
- 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. *Earth Planet Sci Lett*, 1997, 146: 1~12
- Wen X, De Carlo E H, Li Y H. Interelement relationships in ferromanganese crusts from the central Pacific ocean: Their implications for crust genesis. *Marine Geology*, 1997, 136: 277~297
- Koschinsky A, Stascheit A, Bau M, et al. Effects of phosphatization on the geochemical and mineralogical composition of marine ferromanganese crusts. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61: 4079~4094
- 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. *Earth Planet Sci Lett*, 1998, 155: 15~28
- Hein J R, Morgan C L. Influence of substrate rocks on Fe-Mn crust composition. *Deep-Sea Research Part I*, 1999, 46: 855~875
- Frank M, O'Nions R K, Hein J R. 60 Myr records of major elements and Pb-Nd isotopes from hydrogenous ferromanganese crusts: Reconstruction of seawater paleochemistry. *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, 63: 1689~1708
- Burton K W, Bourdon B, Birck J L, et al. Osmium isotope variations in the oceans recorded by Fe-Mn crusts. *Earth Planet Sci Lett*, 1999, 171: 185~197
- Banakar V K, Hein J R. Growth response of a deep-water ferromanganese crust to the Neogene Indian Ocean. *Marine Geology*, 2000, 162: 529~540

- 22 许东禹. 中太平洋海山区富钴锰结壳的研究. 海洋地质与第四纪地质, 1986, 6(1): 65~74
- 23 孙志国, 文丽, 李献华, 等. 太平洋铁锰结壳的锶同位素地球化学研究. 海洋地质与第四纪地质, 1997, 17(1): 67~75
- 24 潘家华, 刘淑琴. 西太平洋富钴结壳的分布、组分及元素地球化学. 地球学报, 1999, 20(1): 47~54
- 25 石学法, 彭建堂, 卜文瑞. 太平洋铁锰结壳铂族元素的初步研究. 矿物岩石地球化学通报, 2000, 19(4): 339~340
- 26 王晓红, 腾云业, 潘家华, 等. 约翰斯顿岛附近海山富钴锰结壳的元素组成及地球化学特征. 地球学报, 2000, 21(3): 282~286
- 27 朱克超, 赵祖斌, 李扬. 麦哲伦海山区 MD、ME、MF 海山富钴结壳特征. 海洋地质与第四纪地质, 2001, 21(1): 33~38
- 28 姚德, 张丽洁, Wiltshire J C, 等. 富 Co 铁锰结壳铂族元素与铼-钨同位素组成及其意义. 海洋地质与第四纪地质, 2002, 3: 53~58
- 29 张海生, 赵鹏大, 胡光道, 等. 中太平洋多金属结壳的地球化学特征. 地球科学, 2004, 29(3): 340~346
- 30 符亚洲, 彭建堂, 石学法. 海洋环境中的钨同位素研究现状. 地球科学进展, 2004, 19(2): 237~244
- 31 Palmer M R, Turekian K K.  $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$  in marine manganese nodules and the constraints on the crustal geochemistries of rhenium and osmium. Nature, 1986, 319: 216~220
- 32 Esser B K, Turekian K K. Accretion rate of extraterrestrial particles determined from osmium isotope systematics of Pacific pelagic clay and manganese nodules. Geochim Cosmochim Acta, 1988, 52: 1383~1388
- 33 Ravizza G, Turekian K K. The Osmium isotopic composition of organic-rich marine sediment. Earth Planet Sci Lett, 1992, 110: 1~6
- 34 Pegram W J, Krishnaswami S, Ravizza G E, et al. The record of sea water  $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$  variation throughout the Cenozoic. Earth Planet Sci Lett, 1992, 113: 569~576
- 35 Ravizza G. Variations of the  $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$  ratio of seawater over the past 28 million years as inferred from metalliferous carbonates. Earth Planet Sci Lett, 1993, 118: 335~348
- 36 Peucker-Ehrenbrink B, Ravizza G, Hofmann A W. The marine  $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$  record of the past 80 million years. Earth Planet Sci Lett, 1995, 130: 155~167
- 37 Sharma M, Papanastassiou D A, Wasserburg G J. The concentration and isotopic composition of osmium in the Oceans. Geochim Cosmochim Acta, 1997, 61: 3287~3299
- 38 Oxburgh R. Variations in the osmium isotope composition of seawater over the past 200, 000 years. Earth Planet Sci Lett, 1998, 159: 183~191
- 39 Ravizza G, Mascle J, Lohmann G P, et al. Osmium-isotope geochemistry of site 959: implications for Re-Os sedimentary geochronology and reconstruction of past variations in the Os-isotopic composition of seawater. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 1998, 159: 181~186
- 40 Reusch D N, Ravizza G, Maasch K A, et al. Miocene seawater  $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$  ratios inferred from metalliferous carbonates. Earth Planet Sci Lett, 1998, 160: 163~178
- 41 Pegram W J, Turekian K K. The osmium isotopic composition change of Cenozoic sea water as inferred from a deep-sea core corrected for meteoritic contributions. Geochim Cosmochim Acta, 1999, 63: 4053~4058
- 42 Ravizza G, Peucker-Ehrenbrink B. The marine  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  record of the Eocene-Oligocene transition: the interplay of weathering and glaciation. Earth Planet Sci Lett, 2003, 210: 151~165
- 43 杜安道, 何红蓼, 殷宁万, 等. 辉钼矿的铼-钨同位素地质年龄测定方法研究. 地质学报, 1994, 68(4): 339~347
- 44 屈文俊, 杜安道. 电感耦合等离子体质谱测定辉钼矿中 Re、Os 含量时的质量分馏效应的校正. 质谱学报, 2004, 25(增刊): 181~182
- 45 Andao Du, Shuqi Wu, Dezhong Sun, et al. Preparation and certification of Re-Os Dating Reference Materials: Molybdenite HLP and JDC. Geostandard and Geoanalytical Research, 2004, 28 (1): 41~52
- 46 Levasseur S, Birck J L, Allegre C J. The osmium riverine flux and the oceanic mass balance of osmium. Earth Planet Sci Lett, 1999, 174: 7~23
- 47 Peucker-Ehrenbrink B. Accretion of extraterrestrial matter during the last 80 million years and its effect on the marine osmium isotope record. Geochim Cosmochim Acta, 1996, 60: 3187~3196
- 48 Ling H-F, Jiang SY, Frank M, et al. Differing controls over the Cenozoic Pb and Nd isotope evolution of deepwater in the central North Pacific Ocean. Earth Planet Sci Lett, 2005, 232: 345~361
- 49 周枫, 凌洪飞, 陆尊礼, 等. 中太平洋铁锰结壳中铅同位素研究. 海洋地质和第四纪地质, 2005, 25(1): 55~62
- 50 Pulyaeva I A. Stratification of ferromanganese crusts on the Magellan seamounts. Proc 30th Int'l Geol Congr, 1997, 13: 111~128
- 51 Keller G, Barron J A. Paleooceanographic implications of Miocene deep-sea hiatuses. Geol Soc Am Bull, 1983, 94: 590~613
- 52 Henderson G M, Burton K W. Using  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  to assess diffusion rates of isotope tracers in ferromanganese crusts. Earth Planet. Sci Lett, 1999, 170: 169~179

(2005-04-05 收稿, 2005-06-20 收修改稿)