

# 我国南海海盆一块锰壳层的 生长速度及某些地球化学特征

夏明 张承蕙

(中国科学院地质研究所, 北京)

锰结核是海洋中重要矿产资源, 它的成因至今众说纷纭。测定锰结核(包括锰壳层)的生长速度, 应用放射性元素及其同位素研究锰结核与周围环境的关系, 对于探讨锰结核的成因十分重要。

铀系方法, 包括 $^{230}\text{Th}$ 过、 $^{231}\text{Pa}$ 过、 $^{234}\text{U}$ 过/ $^{230}\text{Th}$ 过/ $^{232}\text{Th}$ , 在测定锰结核的生长速度方面得到了广泛应用, 取得了不少数据。一些数据为每百万年几毫米, 另一些数据为每千年几毫米。哪种结果更合理呢?

本文作者建立了测试锰结核生长速度的实验程序, 测定了我国南海海盆一块锰壳层的生长速度, 其上限为4毫米/ $10^6$ 年。

## 一、前言

早在三十年代, 一些学者曾用 $^{226}\text{Ra}$ 测定了锰结核的生长速度, 为0.7—65毫米/ $1000$ 年。五十年代, Goldberg等指出结核内 $^{232}\text{Th}$ 浓度很高, 故 $^{230}\text{Th}$ 也应很高, 所测定的 $^{226}\text{Ra}$ 全部是由 $^{230}\text{Th}$ 衰变的, 只需8000年 $^{226}\text{Ra}$ 与 $^{230}\text{Th}$ 就达到放射性平衡。他提出了修正因子, 将上述生长速度降低50倍。这种办法一直延续到可以直接测定 $^{230}\text{Th}$ 以前。六十年代初, 他又根据 $^{230}\text{Th}$ 的分布估计出北大西洋锰结核的生长速度为100毫米/ $10^6$ 年, 而北太平洋仅为10毫米/ $10^6$ 年。

从六十年代中期开始, Bender、Ku、Broecker等应用铀系方法完成了较大量的分析。发现锰结核表层 $^{230}\text{Th}$ 浓度很高, 向深处呈指数衰减, 在多数情况下, 离表层1—2毫米以内,  $^{230}\text{Th}$ 过已全部衰变完。 $^{231}\text{Pa}$ 过变化的趋势与 $^{230}\text{Th}$ 相似。Ku等应用 $^{234}\text{U}$ 过、 $^{230}\text{Th}$ 过和 $^{231}\text{Pa}$ 过测定同一锰结核的生长速度, 分别为4.6、4.3和4.0毫米/ $10^6$ 年。尽管由于剥层技术和实验分析可造成 $\pm 20\%$ 误差, 但每百万年几毫米的生长速度可以肯定。

七十年代初, Чердынцев等发表了近百个锰结核铀、钍及其同位素分析数据, 认为 $\text{Th}/\text{U}$ 比值变化范围很大,  $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 、 $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$ 和 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比值变化不大,  $^{230}\text{Th}$ 、 $^{231}\text{Pa}$ 随锰结核深变的变化没有规律, 无法计算年龄和生长速度。根据这些同位素比值, 没有发现结核与周围海泥之间的相关关系, 却更接近火山岩的同位素组成, 提出了锰结核火山成因的看法。

还有一些学者,例如Arrhenius和Lalou等,认为锰结核形成很快,形成之后不再生长。 $^{230}\text{Th}$ 等核素由表及里的减少是因扩散或者混合作用造成的。在一定的前提下可以计算出结核的“暴露年龄”。这些年龄值的大小取决于表层核素的总量,一般从几百年到十几万年。

近年来,除了应用铀系方法外,还用过裂变径迹、钾氩法间接测定锰结核生长速度,给出下限值为每百万年几毫米。值得注意的是应用 $^{10}\text{Be}$ 、以及 $^{26}\text{Al}$ 和 $\alpha$ 径迹方法的测定结果。 $^{10}\text{Be}$ 测定数据比 $^{230}\text{Th}$ 过、 $^{231}\text{Pa}$ 过测定的生长速度还低。

## 二、样品和剥层

V-4样品采自我国南海海域,北纬约 $17^{\circ}37'$ ,东径 $116^{\circ}59'$ ,水深2982-3879米。由地质部南海指挥部综合大队与美国Lamont地质调查所合作在维玛号船上用拖网取得。取样地形为海底山上部,比其周围底质沉积物高近1000米。样品本身是未风化的玄武岩,呈圆饼状,体积约 $12.5 \times 8 \times 5.5$ 厘米,外表长一层锰铁氧化物,较致密,厚度1—4毫米不等。从外貌看,不同于深海锰结核卷心菜型结构。

6A样品采自北太平洋,北纬 $19^{\circ}39'$ ,西径 $113^{\circ}41'$ ,水深4618米。由Lamont地调所收集,顾德隆(Ku, T. L)教授提供。该样呈圆饼或卷心菜形,体积为 $7.5 \times 7.5 \times 3.5$ 厘米。上部圆顶部平滑而致密,下部不规则有沉积物充填的孔洞。

剥层是分析锰结核(壳层)的一项关键性技术。首先确定锰结核上和下面,选取较平坦的表面,划好界限,测量和计算面积(图1)。在轻轻刷去表层浮土杂物之后,为防止污染,封住与剥层无关的表面,然后用手术刀小心进行剥层。用力均匀,刀刃尽可能平行表面曲度滑动。当剥取一定量之后,称重,按公式(1)计算厚度。

$$\Delta h = \frac{W}{S \cdot \rho} \quad (1)$$

式中, $\Delta h$ ——厚度(深度),以厘米表示, $W$ ——剥层的重量(克), $S$ ——表面积(厘米<sup>2</sup>), $\rho$ ——锰结核密度,取1.95(或2)克/厘米<sup>3</sup>。这种剥层方法可带来 $\pm 20\%$ 的误差。

在剥层操作中,要特别注意防止污染。不能将外层剥脱下的粉末(那怕很少量)混入里层。当第一层剥完后,刷掉外表粉末,再开始剥取第二层,以此类推。

特别值得注意的是,剥层厚度不能过大,在一般情况下, $\Delta h < V/\lambda_{230}$ 。若钍-230衰变常数采用 $\ln 2 / 75200$ 年<sup>-1</sup>,取平均生长速度 $V = 3$ 毫米/10<sup>6</sup>年,则 $\Delta h \leq 0.3$ 毫米。已发表的数据,例如,Чердынцев层次间隔取得过大(有几个毫米),在这个厚度内 $^{230}\text{Th}$ 过和 $^{231}\text{Pa}$ 过已全部衰变,可能是数据没有规律性的一个重要原因。又如,测出较大的生长速度,10—100毫米/10<sup>6</sup>年,可能也是同一原因引起的。

## 三、实 验

为了建立我们分析锰结核物质的化学流程和检验测试结果,利用了已知同位素分析数据的6A样品为对象,确立如下放射化学流程。

### 1. 放射化学流程

1)称样100—200毫克,放入太弗隆烧杯,加5 ml王水,200℃低温溶解。

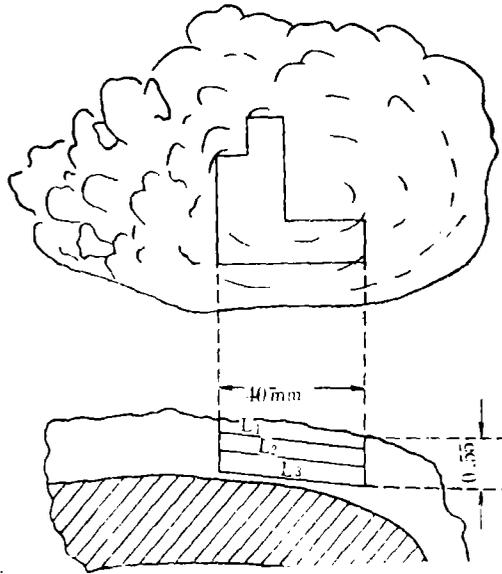


图1 锰壳层V·4 取样面积和剥层的示意图

Figure 1 Sketch of manganese crust V-4, showing the sampled area and the scraped layers

2) 加适量示踪剂  $^{232}\text{U}$ - $^{228}\text{Th}$ 、 $^{233}\text{Pa}$ 。温热、蒸干、8N HCl溶解，离心，8N HCl洗不溶物二次。

3) 烘干不溶物，称重、计算不溶物百分量。

4) 清液倾入阴离子交换柱，树脂AG1×8 100-200目，8NHCl，4个柱体积洗柱。

5) 8NHCl-0.05NHF，2个柱体积洗Pa。

6) 0.1NHCl，1-5个柱体积洗U。

7) 含钍流出液蒸干，4NHCl倾入阳离子交换柱，树脂AG50×12，200-400目。用 $\gamma$ 谱测量检查流出液中是否有 $^{233}\text{Pa}$ 。

8) 0.75M草酸（或4.5NH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>），4-5个柱体积洗钍。

9) 破坏草酸，用0.1NHNO<sub>3</sub>取出，体积约1毫升，加等体积的0.4MTTA-苯萃取。

10) 有机相点源，烧至蓝色。

11) Pa洗脱液蒸干，4NHCl取出，加入0.4MTTA-苯萃取，3-4次，点源。

12) 铀洗脱液蒸干，Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-4NHNO<sub>3</sub>溶解，加醋酸乙酯萃取除锰，再萃取一次，反萃取、离心（或磷酸三丁酯萃取除锰）。

13) 水相蒸干，0.1NHNO<sub>3</sub>取之，除Th，调pH=3.5，加0.4MTTA-苯萃取，点源、灼烧。

这套化学流程对于铀和钍的回收率达70%，对于Pa，如反复两次可达90%以上。

## 2. 物理测试

铀、钍同位素和<sup>231</sup>Pa的测试是通过金硅面叠探测器连接多道分析器的α谱仪完成的。测试在真空条件下进行，真空度(2—5)×10<sup>-2</sup>托。能量分辨率50keV。测试时间视放射性强度而定，一般在20—30小时以上。

铀、钍同位素和<sup>231</sup>Paα谱图分别进行各种因素的校正，计算同位素比值和误差。

<sup>231</sup>Pa的回收率是应用示踪剂<sup>233</sup>Pa的γ谱测定的。通过NaJ(Tl)晶体和多道分析器测定<sup>233</sup>Pa300keVγ能量光电峰，以峰面积下总计数进行计算。

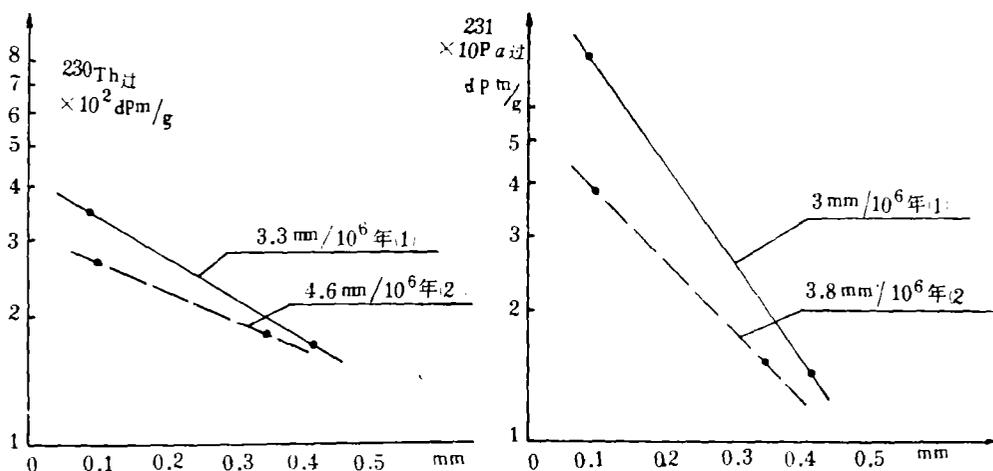
### 四、结 果

应用上述实验程序测试6A样品的数据列入表1，与已知数据<sup>[12]</sup>对比表明，我们建立的实验流程是成功的。在此基础上分析测试了取自我国南海海域锰壳层V-4，分析数据也列入表1。

很明显，根据放射性衰变规律，已知不同深度(h)层位中核素的浓度(C)，生长速度(V)可以用公式(2)求出：

$$V = \frac{\lambda h}{\ln C_0 - \ln C_h} \quad (2)$$

<sup>230</sup>Th方法测定6A样品的生长速度为3.3毫米/10<sup>6</sup>年，<sup>231</sup>Pa方法给出3.0毫米/10<sup>6</sup>年。文献<sup>[9]</sup>的数据用这两种方法计算结果相应为4.6毫米/10<sup>6</sup>年和3.8毫米/10<sup>6</sup>年(图2)



(1)本实验室数据 (2)顾德隆测试的数据

图2 <sup>230</sup>Th<sub>过</sub>和<sup>231</sup>Pa<sub>过</sub>与锰结核6A深度的半对数关系

Figure 2 Semilog plot of <sup>230</sup>Th<sub>ex</sub> and <sup>231</sup>Pa<sub>ex</sub> vs. depth in nodule 6A

(1) data from our lab.

(2) data from Ku.T.L.

将V-4样品中<sup>230</sup>Th<sub>过</sub>和<sup>230</sup>Th<sub>过</sub>/<sup>232</sup>Th比值与锰壳层厚度(深度)作图(图3)，可以清楚地看到，<sup>230</sup>Th<sub>过</sub>的强度随深度有规律地衰减。<sup>230</sup>Th<sub>过</sub>/<sup>232</sup>Th比值呈指数形式衰减也是明显的。

表 1 锰壳层 V-4 和锰结核 6 A 的分析数据

Table 1 Analytical data of V-4 and nodule 6 A

样品编号	层位	深度毫米	不溶物%	$^{238}\text{Uppm}$	$^{235}\text{Thppm}$	U/Th (重量比)	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	$^{230}\text{Th}$ 过** dpm/克	$^{231}\text{Pa}$ 过** dpm/克
6A	L <sub>1</sub>	0—0.18	15.6	10.49±1.1	31.0±3.5	0.338±0.05	1.43±0.17	31.9±2.9	47.0±5.1	45.5±5.7	345±18	80.3
		0—0.20*	16.0	6.08±0.3	28.7±2.3	0.212±0.02	1.15±0.06	52.3±2.7	39.2±2.9	36.5±3.1	256±8	38.5±1.0
	L <sub>2</sub>	0.18—0.65	17.0	9.51±0.9	24.2±1.6	0.393±0.06	1.20±0.14	17.3±1.5	24.9±1.5	23.5±1.9	139±6	9.06
		0.20—0.50*	18.0	7.03±0.23	27.9±1.4	0.252±0.02	1.02±0.04	31.7±1.2	24.8±1.2	23.6±1.3	161±4	10.3±0.3
V-4	L <sub>1</sub>	0—0.124	28.9	6.56±0.25	96.7±3.0	0.068±0.003	1.12±0.05	9.85±0.35	2.30±0.06	2.06±0.09	48.7±1.5	—
	L <sub>2</sub>	0.124—0.32	29.1	6.41±0.23	95.7±2.8	0.067±0.003	1.10±0.05	7.39±0.24	1.67±0.05	1.44±0.07	33.7±1.2	—
	L <sub>3</sub>	0.32—0.524	25.6	5.24±0.44	88.1±3.1	0.071±0.006	1.09±0.10	5.38±0.42	1.27±0.04	1.03±0.06	22.3±0.9	—

\*L<sub>1</sub>和L<sub>2</sub>有\*标记的两行数据摘自文献[9],由顾德隆(Ku)测试。\*\* $^{230}\text{Th}$ 过 =  $^{230}\text{Th}$ 总 (dpm/克) -  $^{234}\text{U}$  (dpm/克);  $^{231}\text{Pa}$ 过 =  $^{231}\text{Pa}$ 总 (dpm/克) -  $^{230}\text{U}$  (dpm/克)

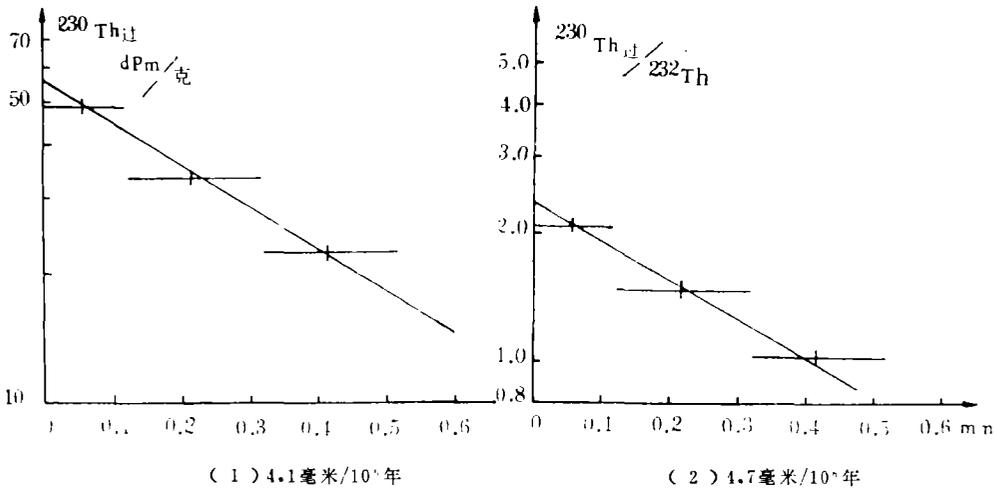


图3  $^{230}\text{Th}$  (1) 和  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  (2) 与锰壳层V-4深度的半对数关系  
 Figure 3 Semilog plot of  $^{230}\text{Th}$  (1) and  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  (2) vs. depth in manganese crust V-4

### 五、讨 论

南海海域内V-4 锰壳层的生长速度与同一纬度东太平洋的6 A 锰结核的生长速度近似。

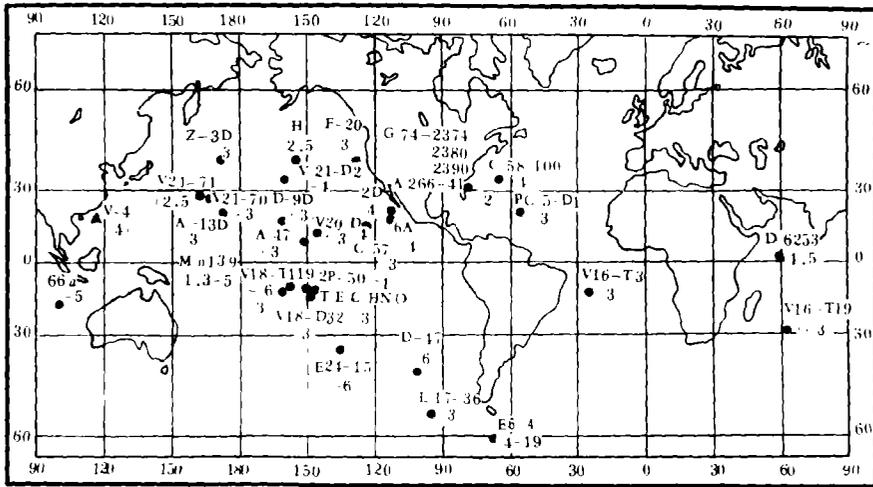
我国南海与大洋相比，其规模，成因和发育历史，或其地理、地质环境和构造背景相差很大，然而南海锰壳层与世界各大洋已发表的锰结核生长速度却相当的近似（图4），比各大洋锰结核平均生长速度（3毫米/10<sup>5</sup>年）稍高。这不仅表示对于锰结核或壳层存在某种相似的成因机理，而且也表明，我国南海海域具有形成锰铁氧化物的条件和环境。

V-4 的铀含量比文献〔12〕报导的锰结核平均值9 ppm略低，为6.4ppm。钍含量为93ppm，更接近北太平洋锰结核的平均值，各大洋中锰结核的钍含量变化幅度很大，从3到150ppm，取决于各大洋埋藏深度，物质来源和沉积机理。由于V-4 中铀含量低，铀钍比值仅为0.07，比平均值（0.2）低三倍。值得注意的是，南海锰壳层中 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比值很低。如果将各大洋锰结核中的U-Th强度比对 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 作图（图5），存在着某种分布趋势。

6 A 锰结核中 $^{230}\text{Th}$ 和 $^{231}\text{Pa}$ ，V-4 锰壳层中 $^{230}\text{Th}$ 和 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比值沿各自深度的分布呈指数方式衰减。这种来自自然界两个化学性质不同的元素和同一化学元素的两个同位素都具有这种明显的规律性表明：核素是以放射性衰变方式为主，用这种模式估计的年龄值是可用的。

Ku等依据 $^{10}\text{Be}$ 、 $^{230}\text{Th}$ 和 $^{231}\text{Pa}$ 测定同一锰结核的生长速度和它们之间的关系，提出结核内除衰变外还受扩散的影响，即扩散-衰变模式：

$$D \frac{d^2C}{dh^2} - V \frac{dC}{dh} - \lambda C = 0 \quad (3)$$



▲V-4, 我国南海 (括号内为生长速度: 毫米/10<sup>6</sup>年)

图4 锰结核在各大洋的分布

Figure 4 Map showing sample locations and nodule growth rates (mm/10<sup>6</sup>yr in parentheses)

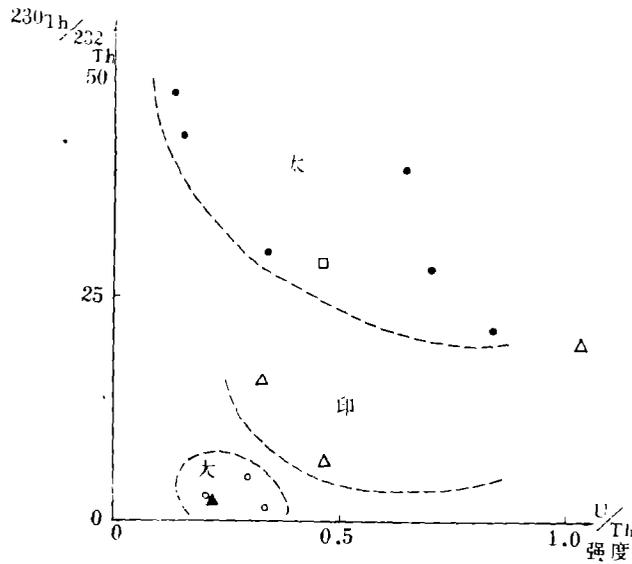


图5 深海锰结核中<sup>230</sup>Th/<sup>232</sup>Th与U/Th比值关系

Figure 5 Plot of <sup>230</sup>Th/<sup>232</sup>Th vs. U/Th ratios for deep-sea manganese nodules

式中,  $D$ 为扩散系数 ( $\text{cm}^2/\text{年}$ )。在给定边界条件下, 解方程式 (3) 得出:

$$A - \frac{d \ln C}{dh} = \frac{V}{2D} - \sqrt{\left(\frac{V}{2D}\right)^2 + \frac{\lambda}{D}} \quad (4)$$

计算得出,  $D \sim 10^{-8} \text{cm}^2/\text{年}$ 。经公式 (4) 校正后, <sup>230</sup>Th过和<sup>231</sup>Pa过测定的生长速度与<sup>10</sup>Be测定的数据一致。

用扩散-衰变模式计算V-4锰壳层的生长速度将得出如下数值。设 $D \sim 10^{-8} \text{cm}^2/\text{年}$ ， $\frac{d \ln C}{dh} = -22.5$ ，则公式(4)给出生长速度为1.8毫米/ $10^6$ 年。也就是说，当受到扩散影响时，衰变模式计算的生长速度(4.1毫米/ $10^6$ 年)要大于真实的、消除扩散影响的生长速度。换言之，生长速度只会更慢，每百万年几毫米可能更为合理。因此，4.1毫米/ $10^6$ 年只是V-4锰壳层生长速度的上限。

如果认为锰结核(壳层)快速形成，形成后不再生长，按扩散机理形成随深度分布的梯度，即暴露-扩散模式，那么在计算出 $\Sigma^{230}\text{Th}_{\text{过}}$ (dpm/厘米<sup>2</sup>)积分总量基础上(表2)，可以求出“暴露年龄”。

取南海海水中铀浓度为3.3微克/升，同位素比值为1.15<sup>1)</sup>，V-4取样平均水深为3400米，那么深为3400米截面为一平方厘米的水柱中，由<sup>238</sup>U衰变形成的<sup>230</sup>Th总量是960dpm/厘米<sup>2</sup>，V-4锰壳层计算出的 $\Sigma^{230}\text{Th}_{\text{过}}$ 为5.0dpm/厘米<sup>2</sup>(见表2)，占总量0.5%， “暴露年龄”相应为600年。换言之，锰壳层在海底为捕获或吸附如此多的<sup>230</sup>Th<sub>过</sub>，至少在600年以内没有被沉积物复盖，或者说，在底质和水介面“暴露”了600年以上。不难看出，这与扩散-衰变模式计算出的生长速度相差几个数量级。

表2 V-4和6A结核中<sup>230</sup>Th过和<sup>231</sup>Pa过的积分总量

Table 2 Intergrated amounts of <sup>230</sup>Th<sub>过</sub> and <sup>231</sup>Pa<sub>过</sub> in V-4 and nodule 6A

样品编号	位置		水深 (米)	<sup>230</sup> Th过* ppm/克	$\Sigma^{230}\text{Th}_{\text{过}}$ ** dpm/厘米 <sup>2</sup>	<sup>231</sup> Pa过* dpm/克	$\Sigma^{231}\text{Pa}_{\text{过}}$ dpm/厘米 <sup>2</sup>
	纬	经					
6A	19°39'N	113°44'W	4618	323	32	63.9	2.5
V-4	17°37'N	116°59'E	3400	56.3	5.0	—	—

\* <sup>230</sup>Th过和<sup>231</sup>Th过为换算到深度为0时的浓度。

\*\*  $\Sigma^{230}\text{Th}_{\text{过}}$ (dpm/厘米<sup>2</sup>) =  $\int_0^{\infty} C_0 \rho e^{-\lambda t} dq$ 。ρ为结核密度，取2克/厘米<sup>3</sup>，其他符号同前。

<sup>230</sup>Th过/<sup>232</sup>Th比值方法计算V-4锰壳层的生长速度为4.7毫米/ $10^6$ 年(图3)。三个层位中(L<sub>1</sub>-L<sub>3</sub>)铀钍含量变化不大，U/Th比一致，<sup>230</sup>Th过/<sup>232</sup>Th比值变化受<sup>230</sup>Th衰变的控制。这种方法的一个重要前提是<sup>232</sup>Th和<sup>230</sup>Th应有相同的沉淀机理。不少学者认为海洋沉积物中<sup>232</sup>Th是陆源，<sup>230</sup>Th是海水中<sup>234</sup>U衰变形成(自生)。看来，在陆架，大部分<sup>232</sup>Th和<sup>230</sup>Th可能都是陆源，在锰结核中，这对同位素有可能都是自生成因。用上述类同方法，从锰壳层中现有的 $\Sigma^{232}\text{Th}$ 总量推算出海水中<sup>232</sup>Th应有浓度。取V-4中<sup>232</sup>Th平均含量为93微克/克，生长速度为4毫米/ $10^6$ 年，密度为2克/厘米<sup>3</sup>，并假定海水中仅有5%的<sup>232</sup>Th进入锰壳层，计算得出南海底层水中<sup>232</sup>Th的浓度是 $2.2 \times 10^{-4}$ 微克/升。太平洋西部深层水中<sup>232</sup>Th浓度为0.05微克/升，比计算得出的需要量大二个数量级，海水中钍的最低浓度( $4 \times 10^{-4}$ 微克/升)也比为形成上述锰壳层所需

1) 科学院南海所测试数据

海水中 $^{232}\text{Th}$ 的浓度高两倍。文献给出大洋和北太平洋东部表层水中 $^{232}\text{Th}$ 浓度比上述最低浓度还低，为 $(6-7)\times 10^{-5}$ 微克/升，然而，深部水 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 不仅增大且与锰结核中 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比值相似。可见，深海锰壳中 $^{232}\text{Th}$ 由海水自生机理形成是可能的。那么， $^{230}\text{Th}$ 过/ $^{232}\text{Th}$ 比值计算的生长速度也具参考价值。

南海V-4 锰壳层生长速度上限为4 毫米/10<sup>6</sup>年，锰壳层总厚为1—4 毫米，形成这样厚的壳层需要15万年至百万年。同时捞取出的其他锰壳层也有大致相仿的厚度，由于表面形状不规则，没有进行铀系方法的试验。由此可见，南海早在几十万年前，甚至百万年前已存在形成锰壳层的环境。可能，在海底山一些凸部分，从那时候起，在未被沉积物复盖的与海水接触的玄武岩表面上，以每百万年几毫米的速度生长着锰铁氧化物壳层。

表3 列入了V-4 和邻近深海沉积物表层中铀、钍及其同位素的分析数据。结合前一部分的讨论，可以提出以下几点看法。

表3 V-4 和邻近岩柱C-1 表层沉积物分析数据的对比

Table 3 Comparison of analytical data for manganese crust V-4 and for nearby surface sediment core C-1

样品编号	位 置	$^{238}\text{U}$ ppm	$^{232}\text{Th}$ ppm	U/Th (重量比)	$^{234}\text{U}$ / $^{238}\text{U}$	$^{230}\text{Th}$ / $^{234}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/$ $^{232}\text{Th}^*$	$^{230}\text{Th}$ 过 dpm/克	$\Sigma^{230}\text{Th}$ 过 dpm/厘米 <sup>2</sup>	V 毫米/ 1000年
V-4	17°37'N 116°59'E	6.56	96.67	0.068	1.12	9.85	2.58	48.67	5.0	$4\times 10^{-3}$
C-1	18°04'N 116°11'E	1.90	10.88	0.175	1.03	4.12	2.70	4.57	~600	~6

\* 该比值是换算到深度为0时的数值

1) 锰壳层的生长速度与邻近沉积物的沉积速度不同，前者大约慢三个数量级。看来，锰壳层（包括结核）的生长速度（图4）不受地理区域的影响。

2) 南海锰壳层中铀、钍含量比沉积物大5—10倍，U/Th比值小或者接近，可能是区域分布的特征。 $\Sigma^{230}\text{Th}$ 过远远小于沉积物的，说明海水中大部分 $^{230}\text{Th}$ 沉淀在沉积物之中，锰壳中只占5%以下。

3) 锰壳层和沉积物中 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比值一致，与图4各大洋锰结核中 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比值有某些地理分布趋势一样， $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比值低可能是南海钍同位素的区域特征。同一地区锰结核（壳层）和沉积物中 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 较为相近，似乎反映出它们类同的物质来源和沉积机理。

致谢：V-4 样品是南海指挥部综合大队提供的，顾德隆教授不仅提供6A 样品而且在建立实验流程中进行了指导，地化所周秀云和本所马志邦参加了测试和计算，一并致谢。

（收稿日期1982年7月16日）

## 参 考 文 献

- [1] 夏明等, 铀系方法鉴定国际标准样结果, 中国科学, (1979), 8, 792-799.
- [2] 契尔登采夫,  $^{234}\text{U}$ 及其在地质学中的应用, 1975, 原子能出版社, 258.
- [3] Bender M.L. et al. .Manganese nodules: their evolution, *Science*, 151(1966), 3708, 325-328.
- [4] Bender M.L., Ku T.L. and Broecker W.S. Accumulation rates of manganese in Pelagic sediments and nodules. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 8 (1979), 2, 143-148.
- [5] Guichard F., Reyss J.L. and Yokoyama Y. Growth rates of manganese nodules measured with  $^{10}\text{Be}$  and  $^{26}\text{Al}$  *Nature*, 272 (1978), 155-156.
- [6] Immel R., and Osmond J.K. Micromanganese nodules in deepsea sediments: Uranium-isotopic evidence for postdepositional origin. *Chemical Geology*, 18(1976), 263-272,
- [7] Kaufman A., The  $^{232}\text{Th}$  concentration of surface ocean water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33 (1969), 6, 717-724.
- [8] Krishnaswami S. and Cochran J.K., Uranium and thorium series nuclides in oriented ferromanganese nodules: growth rates, turnover times and nuclide behavior. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 40 (1978), 1, 45-62.
- [9] Krishnaswami S. and Cochran J.K., Time Scales of Deep-Sea Ferromanganese Nodule Growth Based on  $^{10}\text{Be}$  and Alpha Track Distributions and their Relation to Uranium Decay Series Measurements. *Colloque International du C.N.R.S* (1978), No.289, 1-13.
- [10] Ku T.L. Uranium series disequilibrium in deep-sea sediments. Ph.D. thesis Columbia University, New York, 157.
- [11] Ku T.L. and Broecker N.S. Uranium, thorium and protactinium in a manganese nodule. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2 (1967), 317-320.
- [12] Ku T. L., Radiochemical studies on manganese nodules of deep-sea origin. *Deep-Sea Research*, 16 (1969), 625-637.
- [13] Ku T.L. Rates of accretion. In marine Manganese Deposits (1977) (ed. G. P. Glasly), 249-267, Elsevier, N.Y.
- [14] Ku T.L. and Knauss K.G. Radioactive disequilibrium in fissure-filling material and its implication in dating of manganese nodules. *Colloque International du C.N.R.S.* No.289, sur la Genese des Nodules de Manganese, 1979, Gif-Sur-Yvette, 289-293.
- [15] Ku T.L., Omura A. and Chen P.S.  $^{10}\text{Be}$  and U-series isotopes in Manganese Nodules from the central North Pacific, Marine Geology and Oceanography of the Pacific Manganese Nodule Province, 1979. (ed. Brischhoff J.L.). 791-814.
- [16] Lalou C., Ku T.L., Bricchet E. et al., TECHNO Enerustation Part 1: Radiometric studies. *Colloque International du C.N.R.S.* No.289, La Genese des Nodules de Manganese, 1979, 261-268.

- [17] Moore W.S., The thorium isotope content of ocean water. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 53 (1981), 3, 417-426.
- [18] Кузнецов Ю.В. Радиохронология Океана. 1976, Атомиздат, 280.
- [19] Чердынцев В.В. и др. Происхождение железо-марганцевых конкреций Тихого Океана по данным о радионуклидах. *Геохимия*, (1971) .3.339-354.

## RATE OF ACCRETION OF MANGANESE CRUST FROM THE SOUTH CHINA SEA BASIN AND ITS GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS

Xia Ming

Zhang Chenhui

(*Institute of Geology, Academia Sinica*)

### Abstract

One manganese crust sample taken from the South China Sea basin has been analyzed using uranium-thorium series method in an attempt to determine the growth rate and to study the geochemical characteristics of the studied area.

Excess  $^{230}\text{Th}$  concentrations in the uppermost layer (1 mm) of the crust indicate an upper limit of growth rate of 4.1 mm/ $10^6$  yr. This rate of accretion for the crust is similar to that for 6A nodule sample from the eastern part of the Pacific Ocean. Uniform and low rates of the crust growth from the South China Sea and the nodules from various oceanic basins suggest that a similar controlling mechanism may take place during their formations in the marine environment.

Since all of the thorium is authigenic the  $^{230}\text{Th}$  ex/ $^{232}\text{Th}$  decay curve can be used to obtain an average rate of accumulation. The exponential decrease of  $^{230}\text{Th}$  ex/ $^{232}\text{Th}$  ratio with depth profile for the specimen yields a growth rate similar to the  $^{230}\text{Th}$  ex date, corresponding to 4.7 mm/ $10^6$  yr.

The observed depth gradient of the nuclides could be affected by processes other than by radiodecay, i.e. by diffusion. Taking the effective diffusion coefficient to be of the order of  $10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/yr, the true growth rate of 1.8 mm/ $10^6$ -yr obtained from a diffusion-decay model, obviously, would be lower than the growth rate of 4.1 mm/ $10^6$  yr obtained using a decay model.

The depth integrated dpm/cm<sup>2</sup> of excess  $^{230}\text{Th}$  found in the crust from the south China Sea basin is small in amount. It appears that only a small fraction of this nuclide produced in the sea is incorporated into manganese crust or nodule, and the bulk must reside in the adjacent sediments.

The studied crust contains  $^{232}\text{Th}$  content of a mean value of about 93 ppm. This concentration is generally higher 10 ppm than that in the surface sedimen-

ts.

As a consequence of the high thorium content, the U/Th in weight ratio for the crust is somewhat lower than a mean value of about 0.2. The U/Th ratio in the specimen is less than that for the adjacent sediments by about a factor of two.

The surface  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  ratio of the manganese crust in the studied area exhibits a lower value of about 3 when compared with other nodules or crusts from different localities of oceanic areas. This ratio of the surface crust conforms to its geographic distribution in surface sediments.

It seems that during the last several hundred thousand years the Mn-Fe oxides were deposited with a low growth rate estimated at  $\text{mm}/10^6\text{yr}$  for the manganese crust or concretion in the South China Sea basin.

The above-mentioned data and growth rate can be closely associated with the geochemical nature of the crust or concretion in the South China Sea basin, and thus provide useful and valuable clues to some of the investigations in the fields of geochronology and isotope geochemistry.