



## 深海黏土定年研究进展

贺湘锋, 刘建兴, 毕东杰, 高建华, 石学法

### Research progress and prospects on the dating of pelagic clay

HE Xiangfeng, LIU Jianxing, BI Dongjie, GAO Jianhua, and SHI Xuefa

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2023090801>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 山东黄土年代学研究进展: 问题与方向

PROGRESS OF CHRONOLOGY RESEARCH FOR LOESS IN SHANDONG: PROBLEMS AND SOLUTIONS

海洋地质与第四纪地质. 2017, 37(2): 139-148

#### 西菲律宾海盆XT06孔第四纪磁性地层与深海沉积动力过程

Magnetostratigraphy of core XT06 and Quaternary sedimentary dynamics of the deep-sea deposits in the West Philippine Basin

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(1): 61-74

#### 黄河流域全新世古洪水研究进展及展望

Research progress of the Holocene paleoflood in the Yellow River basin and a future prospect

海洋地质与第四纪地质. 2020, 40(6): 178-188

#### 碳酸盐晶格硫研究进展

Research progress in carbonate associated sulfate

海洋地质与第四纪地质. 2020, 40(3): 119-131

#### 纪姆岛“蓬莱群”SHRIMP锆石U-Pb定年结果对胶西北早白垩世盆地格局的启示

EARLY CRETACEOUS BASIN FRAMEWORK IN NORTHWEST JIAOBEI REGION: EVIDENCE FROM SHRIMP ZIRCON U-PB DATING FOR "PENGLAI GROUP" AT QIMUDAO

海洋地质与第四纪地质. 2017, 37(4): 126-136

#### 海洋沉积物中金属依赖型甲烷厌氧氧化作用研究进展及展望

Research progress and prospects of metal-dependent anaerobic methane oxidation in marine sediments

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 58-66



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

贺湘锋, 刘建兴, 毕东杰, 等. 深海黏土定年研究进展 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2024, 44(2): 183-198.

HE Xiangfeng, LIU Jianxing, BI Dongjie, et al. Research progress and prospects on the dating of pelagic clay [J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2024, 44(2): 183-198.

## 深海黏土定年研究进展

贺湘锋<sup>1,2</sup>, 刘建兴<sup>2,3</sup>, 毕东杰<sup>2,3</sup>, 高建华<sup>1</sup>, 石学法<sup>2,3</sup>

1. 南京大学地理与海洋科学学院, 南京 210023

2. 自然资源部第一海洋研究所自然资源部海洋地质与成矿作用重点实验室, 青岛 266061

3. 青岛海洋科技中心海洋地质过程与环境功能实验室, 青岛 266237

**摘要:** 深海黏土广泛分布在水深超过碳酸盐补偿深度 (CCD) 以下的大洋盆地中, 其沉积速率十分缓慢, 只有少量的生物组分 (主要是生物磷灰石) 被保存, 通常具有较高的稀土元素含量; 海洋沉积物常用的磁性地层与生物地层相结合的定年手段通常不能有效使用。因此, 深海黏土沉积年龄框架的建立一直存在巨大的困难和挑战, 严重阻碍了对沉积环境演化和稀土超常富集机制等方面的深入研究。本文回顾了 20 世纪以来逐步发展应用的多种深海黏土定年方法, 主要包括磁性地层、鱼牙  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  定年、鱼牙 U-Pb 定年、 $^{10}\text{Be}$  测年、 $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$  测年、 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  定年、鱼鳞石生物地层、恒定 Co 通量模型以及常用的地层对比方法。这些方法各具优缺点, 单一使用以上任何一种定年方法几乎都难以获得完整可靠的年龄框架。因此, 综合运用多种定年方法, 对获得的年龄框架进行系统对比和验证, 将会更为有效地提高深海黏土年龄框架的可靠性。

**关键词:** 深海黏土; 定年方法; 磁性地层; 鱼牙/鱼鳞石; 综合年代学

中图分类号: P736.2

文献标识码: A

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2023090801

### Research progress and prospects on the dating of pelagic clay

HE Xiangfeng<sup>1,2</sup>, LIU Jianxing<sup>2,3</sup>, BI Dongjie<sup>2,3</sup>, GAO Jianhua<sup>1</sup>, SHI Xuefa<sup>2,3</sup>

1. School of Geographic and Ocean Science, Nanjing University, Nanjing 210023, China

2. Key Laboratory of Marine Geology and Metallogeny, First Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Qingdao 266061, China

3. Laboratory for Marine Geology, Qingdao Marine Science and Technology Center, Qingdao 266237, China

**Abstract:** Pelagic clay, which is extensively distributed in the ocean basins below the carbonate compensation depth, exhibits slow sedimentation rate and contains only a small amount of preserved biogenic components (primarily biogenic apatite). The commonly used dating methods that combine magnetic stratigraphy with biostratigraphy in marine sediments cannot be effectively applicable. As a result, the establishment of an age framework for pelagic clay has been hindered by enormous difficulties and challenges, which seriously limits the researchers in geoscience to thoroughly investigate the evolution of sedimentation environment and the mechanisms of hyper-enrichment in rare earth elements in pelagic clay. In this article, we reviewed various dating methods for pelagic clay used since the last century, including mainly: magnetostratigraphy, fish teeth  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  dating, fish teeth U-Pb dating,  $^{10}\text{Be}$  dating,  $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$  dating,  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  dating, ichthyolith biostratigraphy, constant Co-flux model, and commonly used stratigraphic correlation methods. Each method has own advantages and disadvantages, and it is often difficult to acquire a complete and reliable age framework using any of the above methods alone. Consequently, systematic comparison and validation for age framework obtained by intergrating multiple dating methods will be more efficient in improving the reliability of an age framework for dating pelagic clay.

**Key words:** pelagic clay; dating method; magnetostratigraphy; fish teeth/ichthyolith; integrated chronology

深海黏土广泛发育于底流活跃、生产力较低的大洋盆地中 (图 1), 水深位于碳酸盐补偿深度 (CCD) 界面以下, 沉积速率十分缓慢, 普遍存在生物扰动、沉积后改造和沉积间断, 其记录的磁性地

资助项目: 国家自然科学基金“西太平洋富稀土沉积大规模成矿作用研究”(91858209); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金“束星北青年学者-海洋磁性地层与环境磁学”(2021S01)

作者简介: 贺湘锋 (1998—), 男, 硕士研究生, 从事海洋古地磁与年代学研究, E-mail: mg21270008@smail.nju.edu.cn

通讯作者: 刘建兴 (1987—), 男, 博士, 副研究员, 从事海洋磁性地层与环境磁学研究, E-mail: jxliu@fio.org.cn

高建华 (1973—), 男, 博士, 教授, 从事海洋沉积动力学研究, E-mail: jhgao@nju.edu.cn

收稿日期: 2023-09-08; 改回日期: 2023-11-23. 张现荣编辑

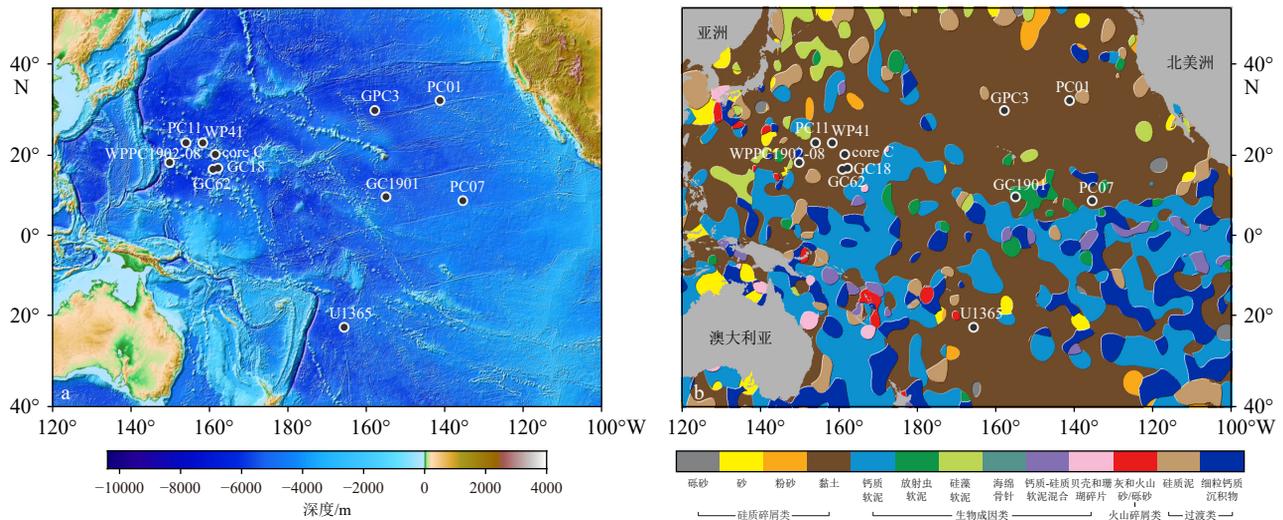


图1 研究区域图

a: 本文所涉及的部分站位分布图, b: 太平洋沉积物类型分布图。海洋沉积物类型数据来自文献 [11]。各站位参考信息见表 1, 其中 GC62 的数据尚未发表。

Fig.1 The study areas

a: The distribution of some stations covered in this article; b: the distribution of sediment type in the Pacific Ocean Data of marine sediment type is from [11].

The reference information of each station is shown in Table 1, with unpublished data for GC62.

层通常存在缺失。深海黏土组成物质中包含丰富的黏土矿物(如蒙脱石和伊利石等)和水成组分(如铁锰微结核、沸石和鱼骨/鱼牙碎屑等),同时还受到风尘、火山和热液输入物质的影响<sup>[1-3]</sup>,通常不含微体和超微化石。因此,发展成熟的生物地层学方法通常不能被有效运用。目前,深海黏土年龄框架的构建存在诸多困难和挑战。

20世纪七八十年代,研究者开始在太平洋地区开展深海黏土研究,包括初步的地球化学、矿物组成和岩石磁学分析等<sup>[3-4]</sup>;同时,也进行了多种定年方法的探索和尝试,包括磁性地层、<sup>10</sup>Be 测年、鱼鳞石生物地层、鱼牙<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 定年、恒定 Co 通量模型等<sup>[3,5-8]</sup>(表 1, 图 1)。特别是近年来在深海黏土中发现了深海富稀土资源<sup>[9-10]</sup>,再次引起了广泛的研究兴趣;而可靠的年龄框架则是开展相关研究的前提和保障。因此,深海黏土沉积年龄框架的构建就成为要解决的关键科学问题之一。本文对已有的深海黏土定年方法进行了总结,并提出了今后的研究建议。

## 1 磁性地层

### 1.1 磁性地层应用现状

传统意义上的磁性地层根据极性倒转与已建立的标准序列对比来获得对应地层层位的年龄,是深海沉积物最有效的定年方法之一。然而,自然界

中存在多种影响磁性地层构建与比对的因素,如成岩蚀变、生物扰动、低沉积速率、沉积间断、粘滞剩磁、剩磁锁定深度等<sup>[23-24]</sup>。Opdyke 和 Foster<sup>[25]</sup>对太平洋 20°N 以北的 114 站深海沉积物进行了古地磁研究,通过磁性地层计算了这些站位布容期内的沉积速率,发现来自更高生产力地区的放射虫软泥和硅藻软泥记录的天然剩磁(NRM)更加稳定,而深海红色黏土的记录则表现为不稳定(主要指天然剩磁方向不稳定)。Kent 和 Lowrie<sup>[26]</sup>在此基础上进一步统计和划分出磁性稳定-不稳定转换的沉积物分布区域,其主要位于 20°~40°N,该区域内的大部分沉积物位于 3 mm/ka 等沉积速率线以下,而区域外部磁性稳定的沉积物沉积速率基本大于 3 mm/ka。类似地, Yamazaki 和 Ioka<sup>[27]</sup>构建了北太平洋地区 5 个钻孔部分可识别的磁性地层,确定沉积速率范围为 0.35~2.71 m/Ma,其中 NP18 钻孔下部存在超过 4.5 m 长的磁性不稳定层位,以致无法获得特征剩磁。北太平洋 GPC3 孔长岩芯上部(0~4.3 m)和底部(19 m 以下)层位可以构建磁性地层,而中间段(深海黏土组分)磁性不稳定<sup>[4]</sup>;南太平洋 U1365 孔上部 6 m 可以构建磁性地层,下部沉积物受到明显的次生剩磁影响,无法获得特征剩磁<sup>[22]</sup>; Usui 和 Yamazaki<sup>[20]</sup>通过虚地磁极(VGP)计算构建了南鸟岛附近 PC11 孔中 8.5~13 m 层位的磁性地层,而上部 VGP 变化不明显; Bi 等<sup>[16]</sup>构建了西太平洋深海黏土 core C 的磁性地层(约 3.1 m);菲律宾海盆中的多个岩芯(岩性

表 1 部分深海黏土沉积物定年研究总结  
Table 1 Summary of some pelagic clay dating studies

区域和站位	位置	定年方法	年龄范围和或深度	平均沉积速率 (mm/ka)	备注	参考文献	
北太平洋 GPC3	30.33°N、 157.82°W	鱼鳞石生物地层	上新世—古新世	0.2~0.3	误差约±1~5 Ma	[5]	
		磁性地层	布容极性期 更新世	2.2 1.7		[7]	
		鱼牙 <sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr				用以上两种方法来进行验证	[8]
		<sup>10</sup> Be	0~6 m 6~10 m	约1.2 约0.5	以1.387 Ma为半衰期重新 进行计算	[6]	
		恒定Co通量模型	晚古新世—中中新世	0.2	显著低于更新世时期的沉积速率	[3]	
		铀元素异常			异常高值指示K-Pg边界(约65 Ma)	[3]	
北太平洋 PC01	32.5°N、 141.2°W	鱼牙 <sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr	0~10.7 m (0~24 Ma)	0.45	误差±1~3 Ma	[12]	
东赤道太平洋 PC07	8.8°N、 135.4°W	鱼牙 <sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr	0~15 m (0~19 Ma) 0~4 m (深海黏土) 4~16 m (硅质黏土)	0.3 2.0	误差<±2 Ma	[13]	
东赤道太平洋 GC1901	9.78°N、 154.97°W	鱼牙 <sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr	21~32 Ma	2.3	误差约±0.8~3 Ma	[14]	
西太平洋 WPPC1902-08	18.29°N、 149.84°E	磁性地层	0~6 m (0~2.59 Ma)	2.3	棕黄色深海黏土	[15]	
西太平洋 core C	20.22°N、 161.48°E	<sup>230</sup> Th <sub>ex</sub> 自生 <sup>10</sup> Be/ <sup>9</sup> Be 磁性地层	0~3.1 m (0~11.6 Ma) 0~1.2 Ma 1.2~11.6 Ma	1.67 0.125	多种测年方法获得的沉积 速率一致	[16]	
西太平洋 GC18	16.90°N、 162.18°E	自生 <sup>10</sup> Be/ <sup>9</sup> Be 磁性地层 轨道调谐	1.8~5.4 m (11~15.4 Ma)	0.1~2.5		[17]	
西太平洋 WP41	23°N、 158°E	鱼牙U-Pb定年	2.2~6.5 Ma	1.4	误差±1~2 Ma	[18]	
西太平洋 PC11	22.98°N、 154.02°E	<sup>187</sup> Os/ <sup>188</sup> Os 磁性地层	9~12 m	0.43~1.02	假设 <sup>187</sup> Os/ <sup>188</sup> Os识别的E <sub>2</sub> -E <sub>3</sub> 边界位 于磁性地层内某一极性时期	[19-20]	
南太平洋 U1365	22.85°S、 165.65°W	磁性地层 Co通量模型	0~6 m 10~18 m	约1 <0.2		[21-22]	

主要为不含碳酸盐的棕色黏土和细粉砂)可以构建较为完整连续的磁性地层<sup>[28]</sup>;西太平洋 5.45 m 长的 GC18 孔岩芯(沸石黏土和硅质软泥) 1.8 m 以下部分可以构建较为连续的磁性地层,而上部的磁性地层存在多处缺失<sup>[17]</sup>;西太平洋棕黄色黏土 WPPC 1902-08(约 6.4 m)整段可以建立连续的磁性地层<sup>[15]</sup>,而同一纬度以东的西太平洋 GC62 孔中(约 4.9 m 长的棕红色深海黏土,图 1)绝大多数层位的天然剩磁交变退磁方向混乱,无法识别出特征剩磁(图 2)。众多包含深海黏土沉积物的 ODP/IODP 钻孔中,也未见成功构建的长序列磁性地层(例如 Site 1218 上部约 30 m 的深海黏土,Site 1220 上部约 20 m 的深海黏土<sup>[29]</sup>)。由此可见,太平洋深海黏土既存在可以恢复磁性地层的沉积序列,又存在天然剩磁记录不稳定的现象(主要是方向不稳定)。这明显阻碍了磁性地层学方法的广泛应用。

## 1.2 磁性不稳定原因

深海黏土沉积磁性记录是否稳定与磁性矿物

组成和性质密切相关。岩石磁学研究表明,太平洋北部深海沉积物上部磁性稳定通常与高矫顽力磁性矿物含量增加有关<sup>[4,27]</sup>。太平洋北部地区受风尘影响显著,Doh 等<sup>[4]</sup>发现 GPC3 孔中硬等温剩磁(HIRM)聚集速率高值可与风尘物质通量增加有很好的对应,而且二者高值区位于沉积物磁性稳定部分。因此,Prince 等<sup>[7]</sup>认为携带稳定剩磁的风尘物质通量增加稀释了磁性不稳定的自生组分,是造成磁性稳定性变化的主要原因。菲律宾海沉积物主要来源于风尘和火山物质输入,可以记录较为完整连续的磁性地层,其平均粒径和沉积速率都大于自生沉积物占主导的深海黏土<sup>[28]</sup>;位于西太平洋同一区域的 WPPC1902-08 孔和 GC62 孔,前者的岩石磁学研究表明风尘和火山输入的碎屑物质是稳定剩磁的主要载体<sup>[15]</sup>,而后者受风尘和火山输入影响小,总体表现为磁性不稳定。

在深海环境中,普遍的低温氧化也是沉积物磁性不稳定的重要原因。在磁性不稳定的深海黏土沉积中大部分天然剩磁在很低的交变场下即可被

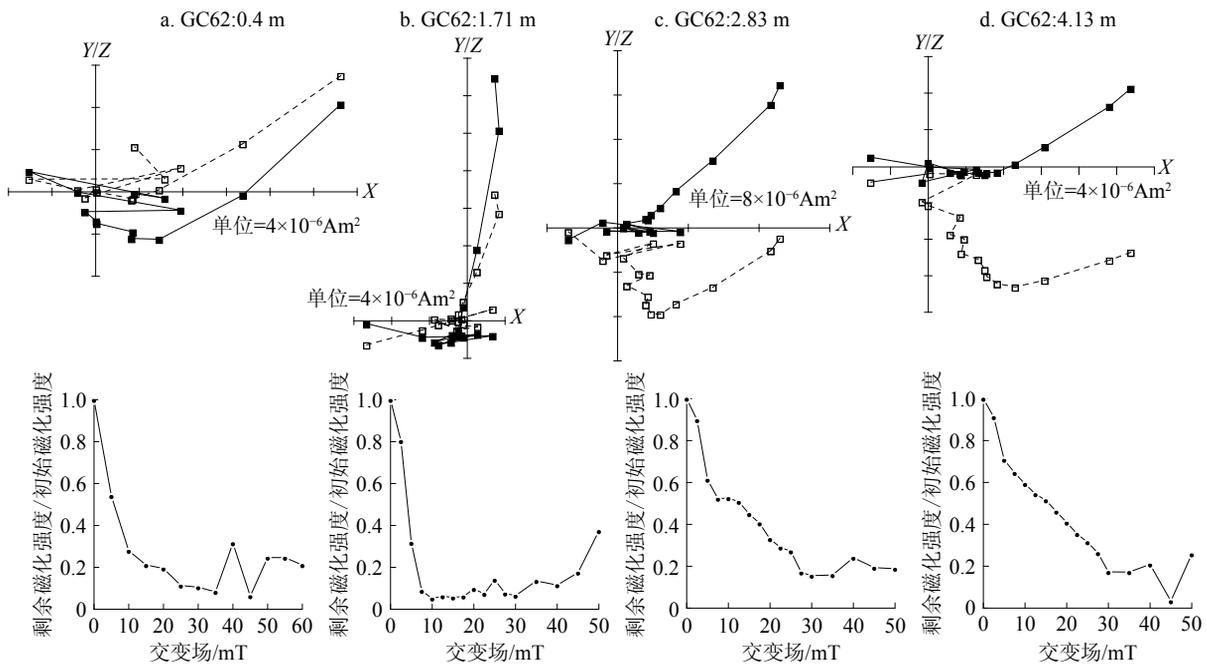


图2 西太平洋 GC62 孔中部分样品的交变退磁正交矢量图和剩磁衰减图

实心方块代表水平面投影图,空心方块代表垂直面投影图。

Fig.2 Orthogonal vector projection and remanence attenuation of alternating demagnetization

Solid squares: horizontal projections; hollow squares: vertical projections

退掉<sup>[22,25,30-31]</sup>(图 2a、b),而且磁性矿物粘滞剩磁获得系数高<sup>[26,32]</sup>,在短时间内能够获得明显的粘滞剩磁,表明低矫顽力磁性矿物携带的粘滞剩磁(VRM)占主导。在 Kent 和 Lowrie<sup>[26]</sup>以及 Johnson 等<sup>[30]</sup>的研究中,晶格参数都显示下部磁性不稳定沉积物中的磁性矿物受氧化成岩作用明显。因此,他们认为磁性矿物受到的氧化成岩作用增强,导致原生剩磁丢失。

Yamazaki<sup>[31]</sup>以及 Yamazaki 和 Katsura<sup>[32]</sup>进一步发现磁性矿物粒径的变化也可以解释深海黏土磁性稳定性的转变。通过特定方法计算南太平洋 P411 孔中不同层位磁性矿物粒径的大小,发现下部磁性不稳定区中磁性矿物粒径较上部小,相对频率磁化率也表明下部超顺磁(SP)颗粒含量增加,而粘滞剩磁(VRM)获得实验结果表明下部有较高的粘滞剩磁获得系数,这与前人的实验结果一致:合成的磁铁矿粒径越小,其粘滞剩磁获得能力越强<sup>[33]</sup>。因此,可以认为深海黏土沉积物中磁性矿物粒径的变化控制了其获得粘滞剩磁(VRM)的能力,进而影响沉积物天然剩磁(NRM)记录的稳定性<sup>[32]</sup>。赤道太平洋高生产力地区的硅质软泥记录了稳定的剩磁, Yamazaki 等<sup>[34]</sup>应用同样的方法测定了其中磁性矿物的粒径大小,随深度基本不发生变化,平均粒径大小为  $0.05 \mu\text{m}$ ,大于 P411 孔中的粒径,表明不同类型的海洋沉积物中磁性矿物粒径大小与磁性记

录稳定性也存在密切关系。

此外,通过统计可以发现磁性不稳定的自生深海黏土沉积速率极低( $< 1 \text{ mm/ka}$ ),而风尘输入增加区域或者生产力较高区域的深海沉积物中沉积速率增加数倍,通常可以记录稳定的天然剩磁(表 1)。在过于缓慢的沉积聚集下,磁性矿物与富氧底流接触时间增加,氧化成岩作用影响会更加显著;另外,沉积间断、生物扰动以及沉积剩磁锁定深度影响在慢速沉积下会给磁性记录造成更大的不确定性。不过仅仅通过极低沉积速率并不足以解释磁性不稳定的原因,例如马里亚纳海沟和北极区域同样存在沉积速率十分缓慢( $< 1 \text{ mm/ka}$ )的情况,但却能记录稳定的天然剩磁<sup>[35-37]</sup>。

## 2 同位素定年

### 2.1 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 定年

#### 2.1.1 海水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 曲线

锶在海水中的滞留时间(约 5 Ma)远长于海水的平均混合时间(约 1.5 ka),因而一定时间内海水中的锶会完全混合,表现为相同的锶同位素组成<sup>[8,38-39]</sup>。海水中的锶主要来源于陆地、火山和热液活动的输入以及海洋沉积物的成岩释放<sup>[38-41]</sup>(图 3)。

在不同时期受古气候和构造岩浆活动影响, 海水锶同位素组成发生演变。因此, 海洋沉积物中记录的锶同位素不仅具有古气候和构造事件意义, 而且具有定年作用<sup>[8,39-42]</sup>。

早期研究主要通过碳酸盐沉积物构建海水锶同位素曲线<sup>[39,42]</sup>。Burke 等<sup>[39]</sup>最早通过 786 个海洋碳酸盐、蒸发岩和磷酸盐样品, 构建了整个显生宙时期的海水  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  变化; DePaolo 和 Ingram<sup>[42]</sup>测试了来自不同区域、不同年龄的碳酸盐沉积物中的锶同位素, 并绘制了晚白垩纪以来高分辨率锶同位素地层: 从晚始新世(约 37 Ma)开始  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  随时间缓慢增加, 而且锶同位素的时间变率(平均约  $32 \times 10^{-6}/\text{Ma}$ )允许进行年龄的对应(图 4a), 证实了海水锶同位素演化曲线具有定年作用。McArthur 等<sup>[43]</sup>统计校正了完整的海水  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  曲线, 其中新生代的海水锶同位素数据主要来源于方解石, 通过与海水  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  曲线对比可以获得对应年龄(图 4a)。

### 2.1.2 鱼牙/鱼鳞石 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 定年

相比于分布条件受限的有孔虫、放射虫等微体化石, 鱼牙广泛地分布于不同年龄、不同类型的海洋沉积物(包括深海黏土)中, 而且记录了海水组成的相关信息, 含有高浓度的锶(Sr)和稀土元素(REE)<sup>[8,44-45]</sup>, 是一种可以替代碳酸盐进行海水锶同位素组成研究的材料。Staudigel 等<sup>[8]</sup>最早检验了不同年龄鱼牙中保存的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , 与海水锶同位素曲线进行对比, 存在部分偏离, 作者认为实验误差和地层年龄不确定性是主要原因。Martin 和 Haley<sup>[44]</sup>也认为 Site 807A 站和 Site 786A 站位中鱼牙记录的锶

同位素与海水曲线之间的偏移是由于沉积物年龄不够准确的原因。Ingram 等<sup>[48]</sup>更进一步认为鱼牙化石记录了原始的海水锶同位素组成, 比碳酸盐记录更加可靠。在鱼牙  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  测年方法提出并获得检验后, 一些学者将其应用到缺乏有效定年方法的深海黏土沉积物中<sup>[12-13,49-50]</sup>(图 4b 中展示了 Gleason 等<sup>[12]</sup>的鱼牙  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  数据)。这些研究结果表明独立的鱼牙  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  测年结果可以与其他方法得到的年龄进行比较。

### 2.1.3 成岩作用对生物磷灰石 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 记录的影响

伴随着利用鱼牙、牙形石和动物骨骼作为古海水信息重建研究载体发展的同时, 也有许多研究结果发现, 生物磷灰石在埋藏过程中受到了不同程度的成岩作用, 其保存的同位素并不是最初的海水信号<sup>[40,51-55]</sup>。Nelson 等<sup>[55]</sup>总结了生物磷灰石埋藏后吸收次生锶的 4 种机制: ①成岩过程中自生相吸收次生 Sr; ②磷酸盐成岩重结晶固定次生 Sr; ③次生 Sr 替代磷酸盐中的 Ca; ④次生 Sr 吸附在羟基磷灰石晶体表面或晶体缺陷中。

不同类型的生物磷灰石具有不同的结构, 抵抗成岩变化的能力亦有差异。例如, Nelson 等<sup>[55]</sup>研究表明陆地生物骨骼比海洋生物骨骼更加致密, 可以有效抵抗埋藏后锶同位素蚀变; Holmden 等<sup>[52]</sup>的研究则认为, 大多数生物磷灰石易受沉积后影响, 表现为更高的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (受陆生来源影响), 而牙形石牙冠致密的结构可以有效保护内部, 使其受成岩作用影响相对较小, 具有保存海水  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  的潜力。值得注意的是, 这些早期研究也同时指出保存结果较好

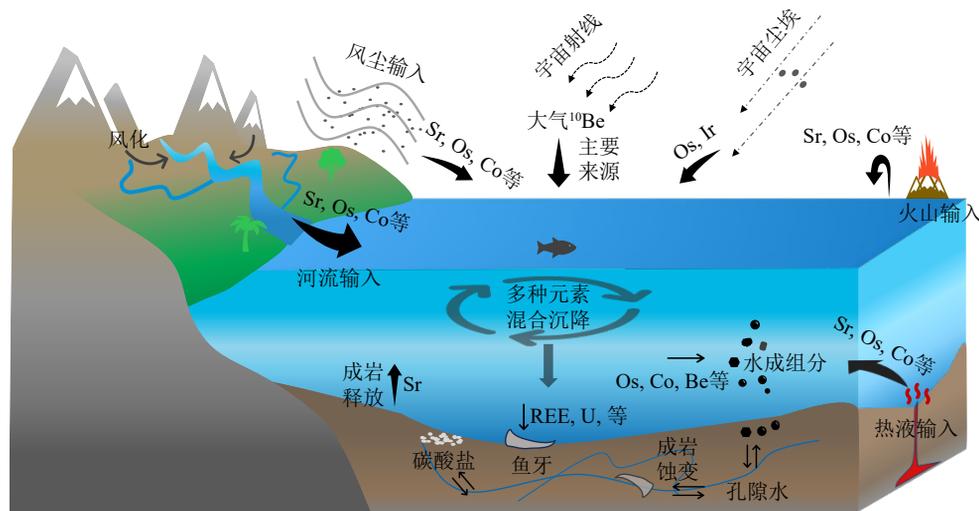


图 3 海水中相关元素来源示意图

有关 Sr 的信息来自文献 [38], Os 的信息来自文献 [46],  $^{10}\text{Be}$  信息来自文献 [47], Co 的信息来自文献 [21]。

Fig.3 Schematic diagram about the sources of related elements in seawater

Data sources: Sr: from [38], Os: from [46],  $^{10}\text{Be}$ : from [47], Co: from [21].

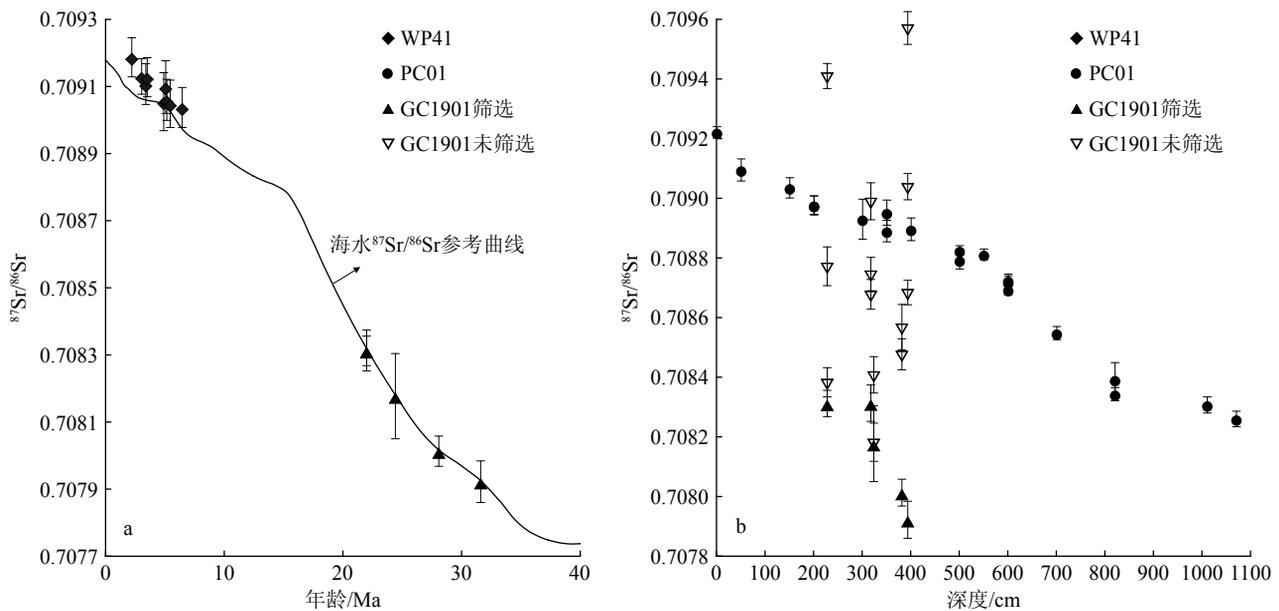


图4 40 Ma 以来的海水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 参考曲线 (a) 和 PC01、GC1901 孔中鱼牙 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 深度变化 (b)

a 中数据来自文献 [43], PC01 孔的鱼牙 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 数据来自文献 [12], WP41 孔的鱼牙釉质 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 数据来自文献 [18], GC1901 孔的鱼牙 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 数据来自文献 [14]。

Fig.4 The  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  reference curve of seawater since 40Ma (a) and the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  change with depth of fish teeth in cores PC01 and GC1901 (b)

Data sources: the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  reference curve: from reference [43], fish teeth  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  data of core PC01: from [12], fish teeth enamel  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  data of core WP41: from [18]; fish teeth  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  data of core GC1901: from [14].

的材料可能具有类似于釉质的致密结构, 可以使生物磷灰石抵抗离子交换和流体渗透, 保存有效的同位素信息 [52,55]。类似地, Matton 等 [54] 认为釉质的保护使鱼牙比鱼骨骼的记录更可靠; Bosio 等 [56] 认为釉质保护的鲨鱼牙齿可以进行锶同位素地层应用; Li 等 [18] 应用鱼牙釉质 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 年龄验证鱼牙釉质 U-Pb 年龄, 二者一致 (同 McArthur 等 [43] 的参考曲线对比, 总体在约  $5 \times 10^{-5}$  范围内一致, 图 4a)。最近 Wang 等 [14] 通过高分辨率的鱼牙锶同位素原位测试, 发现牙质中的部分区域可以保存未受成岩影响的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , 利用这部分鱼牙 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 进行锶同位素地层应用可以获得有效的沉积年龄 (图 4a、b)。

孔隙水充满了海洋沉积物中的埋藏间隙, 构成了最重要的成岩环境。早期成岩过程会明显影响鱼牙化石中保存的锶同位素组成 [14,53]。Martin 和 Scher [53] 通过详细的孔隙水、有孔虫和鱼牙锶同位素数据对比, 发现鱼牙记录的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 会明显偏向孔隙水记录的锶同位素信号, 表明鱼牙在埋藏和成岩过程中不断与周围孔隙水环境进行锶交换。这些偏离造成的通过鱼牙锶化学地层确定沉积物年龄的误差在 0~5 Ma 以内。因此, 基于该方法获得的年龄精确性并不高。进一步的分析表明, 孔隙水中的锶同位素组成变化主要是由于较老的碳酸盐成

岩蚀变释放锶同位素, 最终使得鱼牙记录的锶同位素偏老 [53]。虽然深海黏土沉积环境中不存在碳酸盐成岩变化影响孔隙水同位素组成的现象, 陆源碎屑、火山物质等组分在成岩过程中亦会向孔隙水释放大量的锶, 进而影响鱼牙保存的锶同位素信息。Wang 等 [14] 研究表明鱼牙中的锶同位素组成存在非常大的差异, 明显受到孔隙水成岩环境的影响 (图 4b 中显示了未经筛选的鱼牙 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 测试结果, 来自同一层位的鱼牙锶同位素组成存在很大的差异), 因此有必要通过高分辨率的原位测试来识别鱼牙中未受到明显成岩作用影响的区域。

## 2.2 U 系定年

### 2.2.1 鱼牙 U-Pb 定年

#### (1) 化石直接 U 系测年

随着同位素测试技术的不断发展, 对化石材料进行高分辨率的同位素组成和含量测试已成为可能, 这也为利用化石直接测年奠定了基础。Sano 研究团队利用高分辨率离子微探针技术对鲨鱼牙齿、牙形石和恐龙牙齿这些古老的化石进行 U 系定年研究发现, U 或者 Th 元素在几百微米的范围内表现了与 Pb 元素不同的化学分馏, 并在随后的地质历史过程中衰变产生放射性 $^{206}\text{Pb}$ 或 $^{208}\text{Pb}$ , 使得 U 系

定年龄结果与沉积序列年龄比较一致<sup>[57-60]</sup>。Fassett 等<sup>[61]</sup>利用激光剥蚀原位 U-Pb 分析对恐龙骨头化石进行直接测年, 多个筛选点位获得的 U-Pb 平均年龄与地层年龄一致, 表明这种直接测年方法的可行性。Rochín-Bañaga 等<sup>[62]</sup>比较了化石软体组织(磷酸化的贝壳模具)、鲨鱼牙齿和外来磷酸盐碎屑 U-Pb 年龄结果发现, 化石贝壳模具中的 6 条扫描线产生了较为一致的 U-Pb 年龄, 而多个鲨鱼牙齿和磷酸盐碎屑的 U-Pb 年龄表现不一致且存在较大的年龄误差。在这些成功应用的基础之上, Li 等<sup>[18]</sup>对深海沉积物中保存的鱼牙进行了 U-Pb 定年尝试, 分别在赤道太平洋 Site 1218 孔中和西太平洋富稀土沉积物 WP41 孔中挑选保存完整的鱼牙(图 5a), 并使用背散射电子成像选择鱼牙釉质部分进行 U-Pb

同位素定年应用, 最终获得的年龄结果存在上百万年的误差(图 5b、c); 不过 Site1218 孔中的鱼牙釉质 U-Pb 年龄与古地磁年龄和底栖有孔虫年龄一致(图 5d), 而 WP41 孔中的鱼牙釉质 U-Pb 年龄则与鱼牙釉质铀同位素年龄大概一致(图 4a)。因此, 鱼牙釉质 U-Pb 定年对于缺少定年手段的深海黏土来说是一种值得尝试的新方法。

(2)成岩作用对化石 U-Pb 定年的影响

活体生物的骨骼和牙齿中含有少量的 U<sup>[63]</sup>, 在生物死后埋藏的成岩环境下, 生物的骨骼和牙齿会受到显著的结构和化学改造, 并不断与周围环境进行元素交换吸收, 最后变成富含 REE、U 和 Pb 等微量元素的化石<sup>[64-67]</sup>(图 3)。在理想情况下, 早期成岩作用完成后(化石化过程完成), 化石本身可以视作

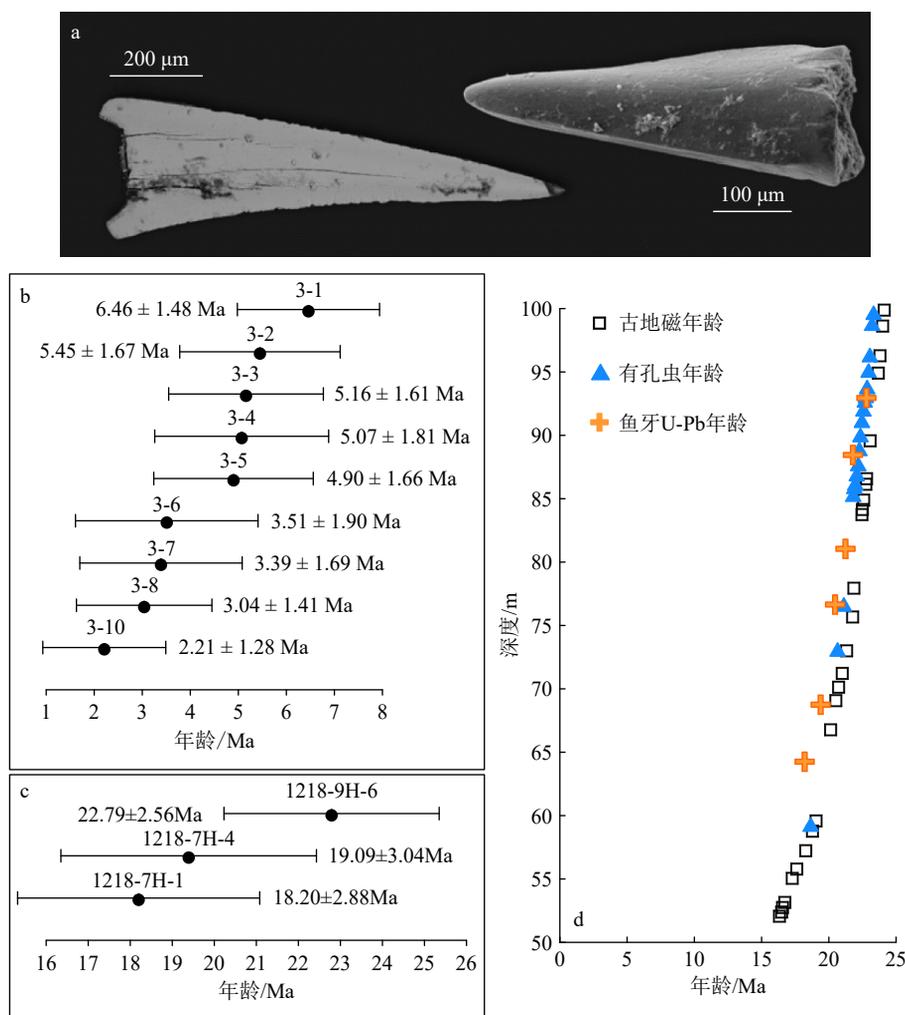


图 5 鱼牙釉质 U-Pb 定年结果

a: 保存完整的鱼牙化石照片, b: WP41 孔鱼牙釉质 U-Pb 定年结果, c: Site 1218 孔中的鱼牙釉质 U-Pb 定年结果, d: Site 1218 孔中的鱼牙 U-Pb 年龄同古地磁年龄和有孔虫年龄之间的对比。a, b, c, d 均改绘自文献 [18]。

Fig.5 Dating results of fish teeth enamel

a: Photo of well-preserved fish teeth fossil, b: U-Pb dating results of fish teeth enamel in WP41, c: U-Pb dating results of fish teeth enamel in Site 1218, d: comparison of U-Pb ages between fish teeth in Site 1218 and paleomagnetic / foraminiferal ages. a, b, c, and d are redrawn from [18].

一个封闭体系, U-Pb 放射性年龄可以获得较好的结果, 比如 Sano 和 Terada<sup>[57]</sup> 研究的鲨鱼牙齿、Rochín-Bañaga 等<sup>[62]</sup> 研究的化石贝壳模具。然而多数研究表明化石骨头和牙齿在埋藏环境中并非是一个封闭体系, 存在后期成岩作用(后化石化蚀变)造成复杂的、多阶段的 U 系元素的重新分布<sup>[64,66-70]</sup>。在这种情况下 U 系定年难以获得准确的年龄结果, 例如 Greene 等<sup>[64]</sup> 研究的部分化石牙齿、Rochín-Bañaga 和 Davis<sup>[70]</sup> 研究的鲨鱼牙齿釉质以及牙形石。考古学研究领域的学者们提出过不同的模型来重建 U 系同位素的变化历史<sup>[68,71]</sup>, 以此为基础进行化石骨头和牙齿的年龄估算<sup>[69]</sup>。通过激光剥蚀等离子质谱仪可以获得高分辨率的元素浓度分布剖面以及同位素原位测试<sup>[72-73]</sup>, 这有助于了解化石在埋藏成岩环境下微量元素(REE、U 等)的吸收和淋失过程, 由此识别受扰动相对较小(单一的吸收历史)的化石材料或部分化石区域, 提供有意义的 U-Pb 年龄<sup>[64,66,70,72]</sup>。Greene 等<sup>[64]</sup> 提出了通过钇(Y)元素浓度变化判断受蚀变扰动较小的区域, 可以获得相对可靠的 U-Pb 年龄; Rochín-Bañaga 和 Davis<sup>[70]</sup> 的研究识别了鲨鱼牙齿釉质中较低的 U 和 Pb 浓度, 以及部分牙形石较高的 Th/U 和过量<sup>206</sup>Pb 的现象, 表明这些化石存在成岩蚀变, 不能直接获得可靠的 U 系定年结果。Li 等<sup>[18]</sup> 认为鱼牙釉质致密的结构可以保护其不受成岩作用影响, 构成相对封闭的环境, 对这部分区域进行 U-Pb 定年可以获得可靠的年龄。因此, 在直接 U 系测年应用时, 尤其需要关注生物磷灰石化石的系统不封闭行为, 通过已有的研究方法对保存较好的区域进行识别, 以期获得相对准确的年龄。

### 2.2.2 <sup>230</sup>Th<sub>ex</sub> 测年

<sup>230</sup>Th 是由 <sup>234</sup>U 衰变产生的长寿命放射性核素(半衰期为 75 380 a)<sup>[74]</sup>。在海洋中, 溶解态 <sup>234</sup>U 产生的 <sup>230</sup>Th 易通过与颗粒相结合的方式沉降到沉积物中<sup>[19,74-75]</sup>, 这部分非沉积物中 <sup>234</sup>U 衰变产生的 <sup>230</sup>Th 称为过量 <sup>230</sup>Th(<sup>230</sup>Th<sub>ex</sub>)。恒定通量模型中假定海底 <sup>230</sup>Th<sub>ex</sub> 通量保持不变, 因次沉积物中因衰变减少的 <sup>230</sup>Th<sub>ex</sub> 活度可以用来计算沉积物的年龄<sup>[75-76]</sup>, 这一方法适合用于不含碳酸盐的深海沉积物定年<sup>[16,75-78]</sup>。挪威海由于较低的温度, 海洋沉积物中没有或者只有少量保存的有孔虫, Scholten 等<sup>[75-76]</sup> 应用 <sup>230</sup>Th<sub>ex</sub> 恒定通量模型计算沉积物年龄, 可以与  $\delta^{18}\text{O}$  同位素地层进行联系对比。Yang 等<sup>[79]</sup> 使用 <sup>230</sup>Th<sub>ex</sub> 方法计算了帕科海山(Pako Guyot)附近多个沉积站上部的线性沉积速率(0.12~2.50 mm/ka), 并以此为基础计

算有机碳聚集通量; Yi 等<sup>[80]</sup> 应用 <sup>230</sup>Th<sub>ex</sub> 方法推算了采薇海山附近 MABC-11 箱式岩芯上部(5~22 cm)的沉积速率约为 0.63 mm/ka, 利用该沉积速率外推的年龄与磁性地层松山/布容界限(M/B, 约 781 ka)指示的年龄接近; Zhou 等<sup>[78]</sup> 应用 <sup>230</sup>Th<sub>ex</sub> 恒定通量模型计算了东南太平洋深海黏土表层沉积物(约 40 cm)的平均沉积速率为 0.8 mm/ka, 与表 1 中统计的沉积速率范围较为一致; Bi 等<sup>[16]</sup> 应用 <sup>230</sup>Th<sub>ex</sub> 计算了西太平洋深海黏土沉积物 core C 上部约 70 cm 的平均沉积速率, 与 <sup>10</sup>Be 和古地磁计算的一致。不过 <sup>230</sup>Th<sub>ex</sub> 测年计算的年龄上限为 450 ka<sup>[81]</sup>, 对于沉积速率非常慢的深海黏土沉积, 能够应用的沉积物深度小于 1 m, 因此需要半衰期更长的放射性核素来满足更长年龄的测定, 例如 <sup>10</sup>Be(见 2.3), <sup>26</sup>Al<sup>[74]</sup>。

### 2.3 <sup>10</sup>Be 测年

<sup>10</sup>Be 是在宇宙射线照射下产生的具有放射性的同位素, 其主要在大气中生成, 被颗粒吸附后沉降到陆地和海洋中(图 3), 少量的 <sup>10</sup>Be 也会原位产生<sup>[47,82-83]</sup>。<sup>10</sup>Be 主要以溶解态存在, 海水中沉积物颗粒(包括碎屑和生物来源)通过“清扫”吸收海水中的 <sup>10</sup>Be, 在 <sup>10</sup>Be 被捕获沉降过程中, 会经历侵蚀、重新运输到不同载体中, 经多次再沉积最终被海底沉积物截留, 成为 <sup>10</sup>Be 储库<sup>[47]</sup>。假设进入海底沉积物中的 <sup>10</sup>Be 通量恒定, 埋藏状态下沉积物中的 <sup>10</sup>Be 会因为放射性衰变减少, 剩余 <sup>10</sup>Be 含量是一个关于时间的函数, 由此可以进行沉积物年龄计算<sup>[47,84]</sup>。

早期对海洋沉积物的 <sup>10</sup>Be 测年应用获得了一定的成功。例如, Tanaka 等<sup>[85]</sup> 以及 Tanaka 和 Inoue<sup>[84]</sup> 的研究发现沉积物中 <sup>10</sup>Be 年龄都与古地磁年龄一致; 而 Mangini 等<sup>[6]</sup> 通过 <sup>10</sup>Be 深度剖面变化计算的北太平洋 GPC3 孔中沉积物年龄, 与古地磁年龄一致, 而与鱼鳞石地层年龄存在差异(图 6a)。Bourles 等<sup>[86]</sup> 通过淋滤实验测试了多个海洋沉积物不同沉积相中的 <sup>10</sup>Be 和 <sup>9</sup>Be 含量, 结果表明各开放大洋表层沉积物中自生来源的 <sup>10</sup>Be/<sup>9</sup>Be 在最小的误差范围内保持一致, 而且使用 <sup>9</sup>Be 归一化可以有效减少颗粒化学性质和粒径对 <sup>10</sup>Be 吸收效率的影响。因此, 应用自生沉积物 <sup>10</sup>Be/<sup>9</sup>Be 测年可以有效提高准确性<sup>[86]</sup>。Bourles 等<sup>[86]</sup> 进一步对中赤道太平洋 RC12-65 孔中的自生沉积物进行了 <sup>10</sup>Be/<sup>9</sup>Be 定年应用, 以古地磁年龄为参考计算 <sup>10</sup>Be 的半衰期为 1.31 Ma, 与现在研究获得的半衰期(约 1.39 Ma<sup>[81]</sup>)十分接近。Lebatard 等<sup>[82]</sup> 对流域盆地内沉积物进行了自生 <sup>10</sup>Be/<sup>9</sup>Be 定年应用, 与生物年代学估计年龄一致; Yi 等<sup>[37]</sup> 应用自

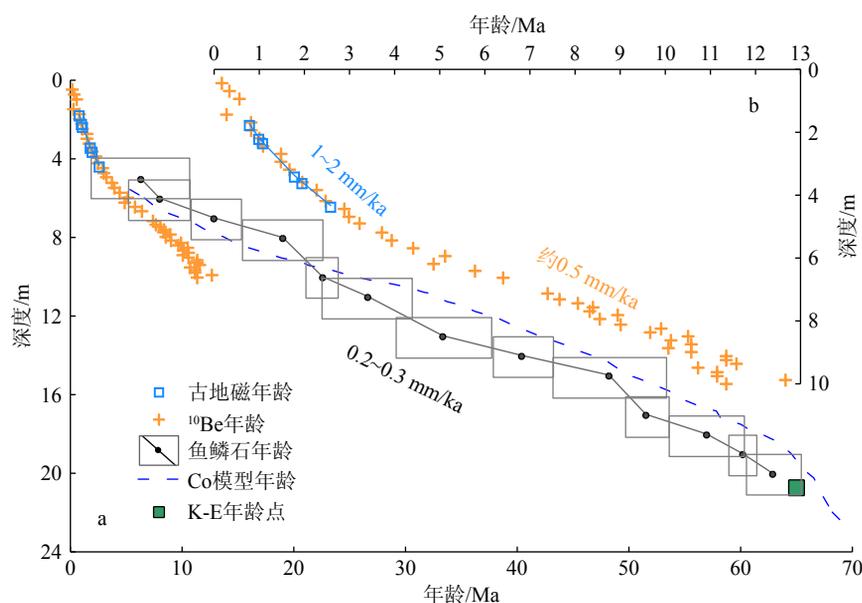


图6 北太平洋 GPC3 孔年龄综合

a: 古地磁年龄、 $^{10}\text{Be}$  年龄、鱼鳞石生物地层、Co 模型年龄及 K—E 年龄点汇总, 各年龄数据来源见表 1; b: 古地磁年龄与  $^{10}\text{Be}$  年龄比较。

Fig.6 Integrated age in core GPC3 in the North Pacific

a: Paleomagnetic age,  $^{10}\text{Be}$  age, ichthyolith biostratigraphy, Co model age, and K-E age. Data sources are shown in Table 1; b: comparison between paleomagnetic ages and  $^{10}\text{Be}$  ages.

生  $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$  测年与磁性地层相结合的方法获得了马里亚纳海沟沉积物的年龄, 两种独立方法得出的年龄一致, 提高了重建年龄的可靠性。Bi 等<sup>[16]</sup> 同样通过结合  $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ 、自生  $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$  与磁性地层 3 种测年方法对西太平洋深海黏土进行年龄重建, 3 种方法获得的沉积速率一致 (其中  $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$  方法只能测到上部约 0.7 m 长的沉积物, 年龄约 0.47 Ma)。自生  $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$  测年方法在慢速深海沉积物中的成功应用, 说明该方法能够提供有效的年龄约束, 有望得到广泛应用。

但是  $^{10}\text{Be}$  测年也存在一些问题。例如,  $^{10}\text{Be}$  测年的上限小于 15 Ma<sup>[86]</sup>, 在具有较长沉积历史的深海黏土中的应用范围有限;  $^{10}\text{Be}$  生产总量受到宇宙射线强度和地磁场强度控制<sup>[82,84,87]</sup>, 不同纬度地区  $^{10}\text{Be}$  生产量也存在较大差异<sup>[84]</sup>; 气候变化、生物活动和洋流等因素<sup>[84,87]</sup> 会改变海底沉积物中的  $^{10}\text{Be}$  浓度或通量。此外, 火山碎屑物质输入对  $^{10}\text{Be}$  含量的稀释<sup>[88]</sup>、地球化学事件造成的沉积间断<sup>[89]</sup>、成岩作用对自生沉积物吸收和释放  $^{10}\text{Be}$  的影响, 都会使沉积物中的  $^{10}\text{Be}$  浓度剖面变得不规则, 影响其测年效果。

## 2.4 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 定年

钌 (Os) 在海水中的滞留时间 ( $10^3 \sim 10^4$  a) 稍长于海水混合时间<sup>[90]</sup>。现今各开放大洋中海水  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$

大体一致, 但存在区域差异<sup>[46]</sup>。海水中的钌主要来源于河流、风尘、宇宙尘埃以及火山热液活动的输入 (图 3)。因此, 造山运动、陨石撞击和火山爆发等环境事件会对海水  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  变化产生重要影响<sup>[46]</sup>。目前学者们已经通过水成铁锰结壳、富有机质泥岩、深海黏土以及多种深海软泥等沉积组分重建了晚白垩纪以来较高分辨率的海水  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  记录<sup>[90-91]</sup>。类似于海水锶同位素演化曲线的定年应用, Fu 等<sup>[92]</sup> 结合多种信息, 通过钌同位素地层建立了中太平洋富钴铁锰结壳 MP5D17 的整个年龄 (> 70 Ma) 以及多段沉积速率, 表明钌同位素地层在海洋自生沉积物中的长年龄范围应用优势。鉴于钌同位素在深海结壳定年中的有效应用, 同样是沉积速率缓慢, 沉积时间跨度大的深海黏土中也能尝试使用钌同位素地层来获得沉积年龄。Nozaki 等<sup>[93]</sup> 和 Ohta 等<sup>[94]</sup> 通过对海水  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  参考曲线进行比较拟合, 分别获得了西太平洋深海黏土沉积物 PC11 孔和 PC05 孔中的沉积年龄, 但是由于参考曲线在约 10~30 Ma 间的  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  变化较小 (约 0.7~0.8, 见 Nozaki 等<sup>[93]</sup> 和 Ohta 等<sup>[94]</sup> 中的海水  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  参考曲线), 在没有其他年龄约束条件下, 同该段低变化率曲线的拟合具有很大的不确定性和主观性。此外, PC11 孔 (约 8~13 m) 和 PC05 孔 (约 1.3~4.3 m) 中的  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  低值全部被划分到始新世—渐新世 ( $E_2$ — $E_3$ ) 边界附

近(持续时间约 1 Ma), 导致产生了一个相比于沉积物上部不太合理的高沉积速率段; 而且 Usui 和 Yamazaki<sup>[20]</sup> 对 PC11 孔下部(约 4.2 m 长)构建的磁性地层认为其沉积时间大于 2.9~6.9 Ma, 同样表明下部较长沉积部分<sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os 低值的不合理性, 作者认为铁锰氢氧化物组分的成岩变化造成了<sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os 低值均一化。Peucker-Ehrenbrink 和 Ravizza<sup>[91]</sup> 认为沉积物中提取的<sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os 并不能总是反映海水<sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os 变化, 即使是同时期沉积物中的<sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os 也存在区域差异, 甚至是较大的偏差, 因此不能够保证在每个特定时期能够获得唯一的<sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os, 直接的<sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os 地层应用是存在困难的。然而, 在新生代历史中已经识别了多个<sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os 低值偏移, 最显著的是 E<sub>2</sub>-E<sub>3</sub> 边界偏移(约 34 Ma)和白垩纪—古近纪(K—E)边界偏移(约 66 Ma)。这种明显的低值偏移即使在低分辨率的沉积物中也是具有地层标识作用的<sup>[90-91]</sup>。因此, 对于缓慢沉积的深海黏土沉积物, 通过识别<sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os 低值可以提供特定的年龄控制点。

### 3 鱼鳞石生物地层

鱼鳞石是微小的鱼类遗骸, 包括鱼牙、鳞屑和鱼骨碎片等, 其主要组成成分为磷酸钙, 相较于钙质化石更能抵抗溶解蚀变<sup>[95-96]</sup>。在深海环境中, 鱼鳞石缓慢长期地沉积, 通常被作为古海水信息重建研究的载体, 也被证明可以作为有用的生物地层标志物<sup>[95]</sup>。鱼鳞石生物地层通过鱼鳞石特定的形状划分类型和子类型, 与同层位的其他生物地层标志物(主要是超微化石区和放射虫化石区)建立联系, 从而划分出不同鱼鳞石类型所属的地质时代范围<sup>[95,97]</sup>。Doyle 等<sup>[97]</sup> 初步发展了鱼鳞石编码识别系统, 利用这种识别系统可以对沉积物中的鱼鳞石类型进行识别统计, 进而确定所属层位对应的地质时代。在这个基础上, 学者们不断丰富补充鱼鳞石类型, 完善其在地层学方面的应用, 鱼鳞石生物地层得到了逐步发展<sup>[5,98-101]</sup>。深海黏土序列中含有大量的鱼鳞石, 而且几乎是唯一保存下来的化石, 是仅存的生物地层手段。Edgerton 等<sup>[99]</sup> 在 DSDP 钻孔中多个不含钙质化石的沉积层位进行了鱼鳞石生物地层研究, 同其他化石区具有很好的对应关系; Doyle 和 Riedel<sup>[5]</sup> 对北太平洋 GPC3 深海黏土进行了鱼鳞石生物地层研究, 为其他研究提供了年龄参考(图 6a)。但是由于每种鱼鳞石类型存在的时期跨度为多个地质时代(世), 因此所获得的地层年龄非常宽泛,

通常是几个亚世(subepoch)的年龄范围。对于早期的深海黏土定年研究是一种值得尝试的方法, 后续发展的定年方法虽然也存在上百万年的误差, 但是明显优于鱼鳞石生物地层, 因此这种方法目前只适合于较老地层或对其他方法获得的年龄进行粗略的验证<sup>[94]</sup>。

## 4 其他方法

### 4.1 恒定 Co 通量模型

海水中钴(Co)的主要来源包括河流、热液、风尘和火山物质输入, 以及微粒陨石和陆架沉积物的溶解释放<sup>[21]</sup>(图 3)。海水环境中颗粒通过“清扫”吸收 Co, 并通过沉降进入到沉积物中(主要与含锰氧化物发生共同沉降)<sup>[21]</sup>。在远离大陆、生产力低的深海黏土沉积体系中, 自生 Co 占主导(自生黏土矿物和水成组分吸收的 Co), 而且其通量被认为保持相对恒定<sup>[21,102]</sup>。Krishnaswami<sup>[102]</sup> 构建的恒定 Co 通量模型表明, 沉积速率是沉积物 Co 含量变化的主导因素, 二者之间呈现反相关关系。通过估计的恒定 Co 通量值, 该方法可以对每个取样层位进行瞬时沉积速率计算, 相比于其他只能提供有限年龄点的方法, 可以更加详细地描绘沉积物的沉积速率变化<sup>[103]</sup>。Zhou 和 Kyte<sup>[103]</sup> 使用恒定 Co 通量模型和少数的鱼鳞石生物地层年龄构建了南太平洋 Site 596 的沉积年龄, 并以此为基础进行南太平洋深海黏土沉积历史分析; Kyte 等<sup>[3]</sup> 通过结合恒定 Co 通量模型和其他年龄信息(上部 5 m 的古地磁年龄和 K—E 边界年龄点)计算了北太平洋 GPC3 孔中的整段沉积物年龄, 作者认为该年龄相比于鱼鳞石生物地层更加合理(图 6a)。Dunlea 等<sup>[21]</sup> 在南太平洋深海黏土序列中(包括 Sites U1365、U1366、U1369 和 U1370)应用改善的 Co 基础年龄模型, 并认为 Co 基础年龄模型可以有效测定远离陆地的深海黏土年龄。但是自生 Co 通量并不是恒定不变的, 其在时间和空间上都存在差异<sup>[21]</sup>, 对于长时间尺度的沉积年龄估算需要考虑钻孔位置随板块运动发生变化, 不同的位置具有不同的沉积环境<sup>[2]</sup>, Co 通量大小也会随之发生改变。例如历史上靠近赤道高生产力地区或者大陆边缘区域, 由于额外的生物 Co 通量或者海水柱中的 Co 含量增加, 引起 Co 通量增加<sup>[21]</sup>。因此, 对于这些沉积段需要额外的年龄约束来估算调整 Co 通量的变化, 才能通过模型计算获得准确的沉积年龄信息。

## 4.2 地层对比

地层对比是一种常用的建立深海不同钻孔沉积层位之间年龄关系的方法,通过合适的物理化学参数(如沉积物密度、磁化率、含水率、颜色反射率、元素含量等)、生物地层以及化学地层等手段确立多个同时间沉积控制点/沉积段,进而转化为目标钻孔的沉积年龄信息。ODP钻孔中常见使用沉积物密度、磁化率、颜色反射率等基本参数对同一位置获得的多个岩芯进行地层对比,从而拼接成一根“完整的岩芯沉积物”<sup>[29]</sup>。岩石磁学参数对环境变化敏感,具有潜在的地层对比作用<sup>[104]</sup>,Doh等<sup>[4]</sup>在研究北太平洋的GPC3岩芯中发现多种磁学参数随深度的变化较为一致,认为这些参数在同区域的沉积物间反映了气候环境变化。例如,计算的硬等温剩磁(HIRM)聚集速率与风尘物质通量存在较好的相关性,因此认为HIRM参数反映了风尘通量的变化,在该区域环境中可以利用HIRM对比不同孔位记录的变冷事件引起的风尘通量高值。S比值(S ratio)可以有效反映北太平洋深海沉积物中风尘物质含量的变化,其周期性变化可以与冰期-间冰期循环变化相对应<sup>[27]</sup>。Yamazaki<sup>[105]</sup>利用S ratio对比并划分了北太平洋NGC69、NGC65两个岩芯(硅质软泥)的冰期-间冰期循环,与 $\delta^{18}\text{O}$ 曲线划分的冰期-间冰期相对应获得了多个年龄点,沉积物中存在的放射虫年龄和布容/松山极性倒转年龄支持这种年龄框架。

广泛发育于大洋盆地中的深海黏土,通常具有较为均一的岩性,在缺乏其他有效定年手段的岩芯中,利用地层对比来获得年龄信息,是一种比较常用且有效的方法。东太平洋PC01孔和PC07孔缺乏年龄信息,为了验证两个钻孔中通过鱼牙 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 获得年龄是否准确,Gleason等<sup>[12-13]</sup>通过对比其密度、水含量、磁化率和岩性,将附近钻孔年龄转化到这两个岩芯中;Shimono和Yamazaki<sup>[22]</sup>通过磁化率和总稀土( $\Sigma\text{REY}$ )含量变化将Hole 596的Co通量模型年龄转化为Site U1365的年龄,基于年龄的磁化率变化, $\Sigma\text{REY}$ 含量变化以及Co通量变化在两个钻孔中都能表现出较好的一致性。Tanaka等<sup>[106]</sup>将南鸟岛富稀土沉积物划分为5类化学地层单元以及富稀土地层单元,而且这5类化学地层单元在沉积物中具有良好的沉积顺序,表明这些化学地层单元在该区域内具有潜在的地层对比作用。Yamazaki等<sup>[107]</sup>利用西太平洋PC06钻孔与相邻的PC05钻孔中划分的化学地层单元进行地层对比,

将两个钻孔中出现的两次富稀土单元层进行对应,获得了有用的年龄信息。

## 5 综合定年应用

### 5.1 北太平洋 GPC3 孔不同年龄结果比较

北太平洋 GPC3 孔属于典型的深海黏土沉积物,早期研究中学者们运用了多种定年方法(表1,图6),这些不同年龄结果之间的比较可以反映每种定年方法的优缺点和可靠性。

GPC3孔上部受到风尘输入增加的影响,沉积速率明显增加,磁性地层记录了约2.6 Ma以来的沉积历史,其平均沉积速率约为1~2 mm/ka。根据Mangini等<sup>[6]</sup>的 $^{10}\text{Be}$ 数据,使用Yi等<sup>[37]</sup>的公式重新计算GPC3孔约11 Ma以来的沉积年龄,同磁性地层年龄基本一致(图6a、b),因此这两种定年方法比较可靠。沉积物下部由于风尘物质输入减少,其沉积速率变慢, $^{10}\text{Be}$ 年龄表明从约5~6 Ma开始,平均沉积速率减少到约0.5 mm/ka,而鱼鳞石生物地层和恒定Co通量模型表明约10 Ma以后其平均沉积速率更低,约为0.2~0.3 mm/ka,在这一段 $^{10}\text{Be}$ 年龄也与鱼鳞石生物地层和恒定Co通量模型年龄相差越来越大(图6a),一方面 $^{10}\text{Be}$ 年龄变得相对分散,其误差可能变大;另一方面鱼鳞石生物地层指示的年龄十分宽泛,再加上较大的取样间隔(约1 m),理论上来说图6a中方框所示的每一个位置都有可能表明其年龄,因此在长达几十万年的极慢速沉积下,发展不完善的鱼鳞石生物地层可能表示的是一个包含多个沉积间断的被过度平滑的年龄,不过这些都需要其他年龄数据来对较老层位的深海黏土年龄进行验证,例如鱼牙 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 年龄、鱼牙U-Pb年龄等。

### 5.2 西太平洋 core C 孔和 GC18 孔综合定年案例

西太平洋 core C 孔中使用了 $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ 、自生 $^{10}\text{Be}/^{9}\text{Be}$ 、磁性地层3种定年方法相结合。 $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ 方法获得了表层约0.7 m的平均沉积速率,自生 $^{10}\text{Be}/^{9}\text{Be}$ 获得了4个相对表层的沉积年龄,磁性地层获得了7个绝对年龄点,结合这些年龄信息Bi等<sup>[16]</sup>构建了core C孔的年龄模型,沉积物上部约1.6 m平均沉积速率为1.58 mm/ka,下部沉积物沉积速率显著降低至0.13 mm/ka,所有年龄点都表明较为一致的沉积速率(图7a),相比于单一的定年方法,提高了所构建年龄模型的可靠性。

西太平洋 GC18 孔中综合运用了自生 $^{10}\text{Be}/^{9}\text{Be}$ 、

磁性地层和轨道调谐定年方法。沉积物下部 1.8~5.35 m 可以通过磁性地层构建初步的年龄框架, Wang 等<sup>[17]</sup>进一步发现这段沉积物中的 Ba 元素含量可以与轨道偏心率变化(11~15.3 Ma)进行很好的对应(图 7c、d), 因此可以使用轨道调谐来完善年龄模型, 调谐年龄点与古地磁年龄点一致(图 7b)。这种基于 Ba 元素进行轨道调谐的方法不仅可以提高和验证年龄模型的可靠性, 同时也显著改善了年龄模型的分辨率, 在深海黏土年龄重建中具有重要

的借鉴意义。

## 6 结语

迄今为止, 针对深海黏土沉积的多种定年方法可以获得独立的年龄约束, 但是都存在其局限性。磁性地层方法的主要困难在于沉积物是否能够记录稳定的特征剩磁; 以鱼牙为载体进行的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  和 U-Pb 定年方法需要注意成岩作用对铀同位素记

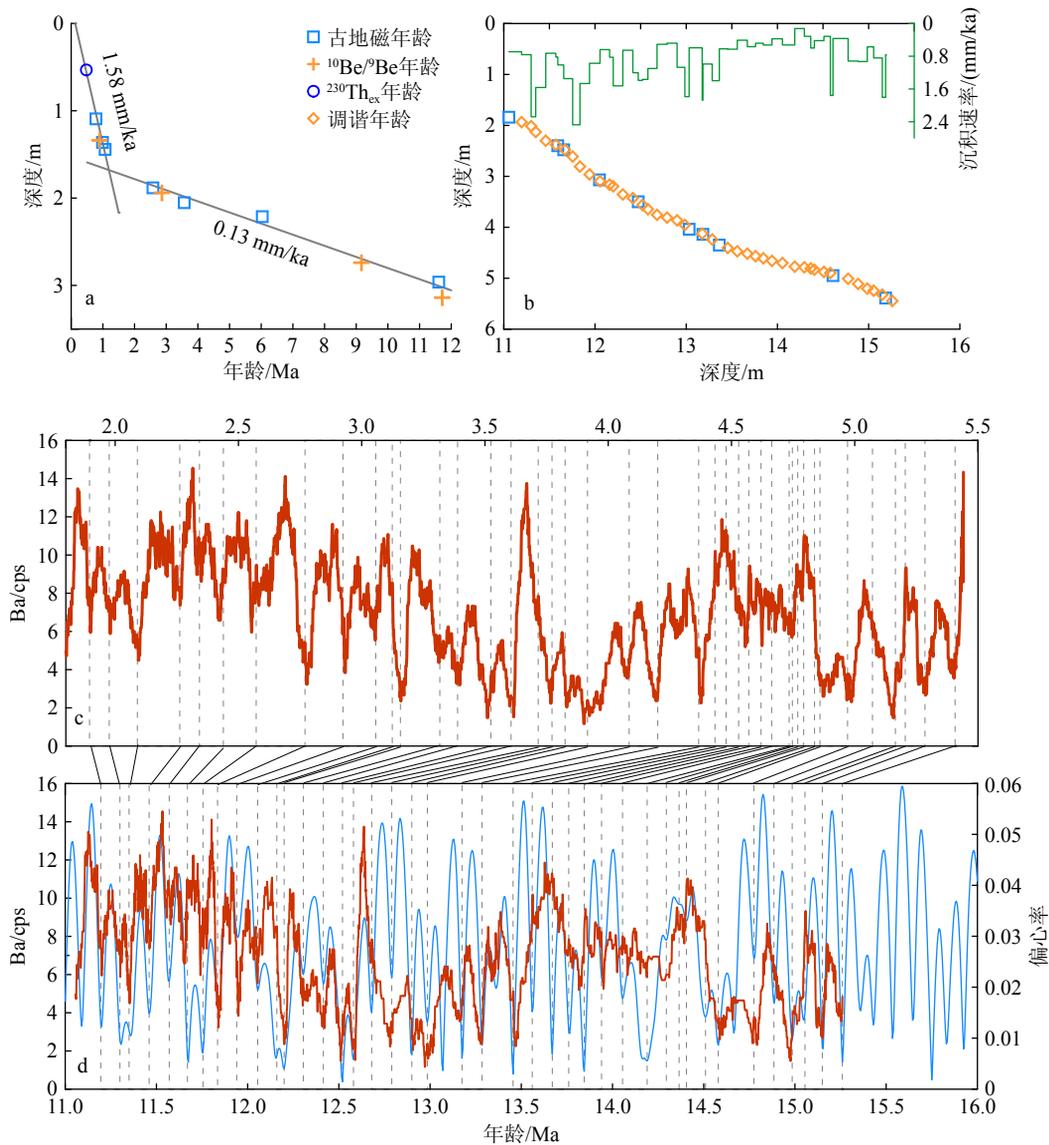


图 7 西太平洋 core C 孔和 GC18 孔年龄模型综合

a: 西太平洋 core C 孔年龄模型图, 改绘自文献 [16]; b: 西太平洋 GC18 孔 11~15.5 Ma 年龄模型和沉积速率图; c: GC18 孔 50 点平滑的 Ba 元素含量随深度变化图; d: 11~16 Ma 的轨道偏心率变化图(蓝线)和经调谐后的 GC18 孔 Ba 元素随年龄变化图(红线)。图 b、c、d 均改绘自文献 [17]。

Fig.7 Integrated age model in cores C and GC18 in the Western Pacific

a: Age model plot of core C in the Western Pacific, redrawn from [16]; b: 11~15.5 Ma age model and sedimentation rate plot of GC18 in Western Pacific; c: plot of 50 point smoothed Ba element content in GC18 varies with depth; d: plot of orbital eccentricity variation during 11~16 Ma (blue line) and plot of smoothed Ba element changes with age (red line). b, c, d are redrawn from [17].

录以及U和Pb元素迁移的影响,虽然最新研究表明鱼牙化石中存在受成岩影响较小的区域,提高了两种方法的可用性与可靠性,不过仍需注意其获得的年龄都存在百万年级别的误差; $^{10}\text{Be}$ 测年与Co通量模型都易受到沉积环境变化或环境事件引起输入通量的显著改变,影响两种测年方法的使用基础; $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ 测年范围过短,不能满足长岩芯深海黏土测年的需要;鱼鳞石生物地层的发展没有其他化石生物地层方法(如放射虫、微体化石和超微化石等)成熟完善,单一地使用该方法获得的年龄不确定性非常大。目前看来,通过单一的定年方法难以构建完整可靠的深海黏土年龄框架。因此,综合运用多种定年方法,评估分析获得的多种定年结果,使其在可接受的误差范围保持一致,是今后一段时间深海黏土定年的优选方案。

### 参考文献 (References)

- [1] Leinen M. The pelagic clay province of the North Pacific Ocean[M]//Winterer E L, Hussong D M, Decker R W. The Eastern Pacific Ocean and Hawaii. Boulder: The Geology of North America, 1989.
- [2] Kadko D. Late Cenozoic sedimentation and metal deposition in the North Pacific[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, 49(3): 651-661.
- [3] Kyte F T, Leinen M, Heath G R, et al. Cenozoic sedimentation history of the central North Pacific: Inferences from the elemental geochemistry of core LL44-GPC3[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(8): 1719-1740.
- [4] Doh S J, King J W, Leinen M. A rock-magnetic study of giant piston core LL44-GPC3 from the central North Pacific and its paleoceanographic implications[J]. *Paleoceanography*, 1988, 3(1): 89-111.
- [5] Doyle P S, Riedel W R. Cretaceous to neogene ichthyoliths in a giant piston core from the central North Pacific[J]. *Micropaleontology*, 1979, 25(4): 337-364.
- [6] Mangini A, Segl M, Bonani G, et al. Mass-spectrometric  $^{10}\text{Be}$  dating of deep-sea sediments applying the Zürich tandem accelerator[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1984, 5(2): 353-358.
- [7] Prince R A, Heath G R, Kominz M. Paleomagnetic studies of central North Pacific sediment cores: stratigraphy, sedimentation rates, and the origin of magnetic instability[J]. *GSA Bulletin*, 1980, 91(8): 1789-1835.
- [8] Staudigel H, Doyle P, Zindler A. Sr and Nd isotope systematics in fish teeth[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1985, 76(1-2): 45-56.
- [9] 石学法, 毕东杰, 黄牧, 等. 深海稀土分布规律与成矿作用 [J]. 地质通报, 2021, 40(2-3): 195-208. [SHI Xuefa, BI Dongjie, HUANG Mu, et al. Distribution and metallogenesis of deep-sea rare earth elements[J]. *Geological Bulletin of China*, 2021, 40(2-3): 195-208.]
- [10] Kato Y, Fujinaga K, Nakamura K, et al. Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements[J]. *Nature Geoscience*, 2011, 4(8): 535-539.
- [11] Dutkiewicz A, Müller R D, O'callaghan S, et al. Census of seafloor sediments in the world's ocean[J]. *Geology*, 2015, 43(9): 795-798.
- [12] Gleason J D, Moore T C, Rea D K, et al. Ichthyolith strontium isotope stratigraphy of a Neogene red clay sequence: calibrating eolian dust accumulation rates in the central North Pacific[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 202(3-4): 625-636.
- [13] Gleason J D, Moore Jr T, Johnson T M, et al. Age calibration of piston core EW9709-07 (equatorial central Pacific) using fish teeth Sr isotope stratigraphy[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2004, 212(3-4): 355-366.
- [14] Wang T Y, Dong Y H, Chu F Y, et al. *In situ* Strontium isotope stratigraphy of fish teeth in deep-sea sediments from the western Clarion-Clipperton Fracture Zone, eastern Pacific Ocean[J]. *Chemical Geology*, 2023, 636: 121624.
- [15] Shin J Y, Kim W, Seong Y B, et al. Quaternary magnetic stratigraphy of deep-sea sediments in the Western North Pacific: influences of paleomagnetic recording efficiency and lock-in delay[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2023, 128(4): e2022JB025490.
- [16] Bi D J, Shi X F, Huang M, et al. Dating pelagic sediments from the Northwestern Pacific Ocean by integration of multi-geochronologic approaches[J]. *Ore Geology Reviews*, 2023, 161: 105614.
- [17] Wang H F, Deng X G, Yi L, et al. Dominant eccentricity cycles in paleoenvironmental variabilities recorded by pelagic sediments in the western Pacific during 15-11 Ma[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2023, 628: 111776.
- [18] Li D F, Peng J Z, Chew D, et al. Dating rare earth element enrichment in deep-sea sediments using U-Pb geochronology of bioapatite[J]. *Geology*, 2023, 51(5): 428-433.
- [19] Nozaki Y, Yang H S, Yamada M. Scavenging of thorium in the ocean[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 1987, 92(C1): 772-778.
- [20] Usui Y, Yamazaki T. Magnetostratigraphic evidence for post-depositional distortion of osmium isotopic records in pelagic clay and its implications for mineral flux estimates[J]. *Earth, Planets and Space*, 2021, 73(1): 2.
- [21] Dunlea A G, Murray R W, Sauvage J, et al. Cobalt - based age models of pelagic clay in the South Pacific Gyre[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2015, 16(8): 2694-2710.
- [22] Shimono T, Yamazaki T. Environmental rock - magnetism of Cenozoic red clay in the South Pacific Gyre[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2016, 17(4): 1296-1311.
- [23] Roberts A P, Winklhofer M. Why are geomagnetic excursions not always recorded in sediments? Constraints from post-depositional remanent magnetization lock-in modelling[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 227(3-4): 345-359.

- [24] Valet J P, Meynadier L, Simon Q, et al. When and why sediments fail to record the geomagnetic field during polarity reversals[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2016, 453: 96-107.
- [25] Opdyke N D, Foster J H. Paleomagnetism of cores from the North Pacific[M]//Hays J D. Geological Investigations of the North Pacific. Boulder: Geological Society of America, 1970: 83-119.
- [26] Kent D V, Lowrie W. Origin of magnetic instability in sediment cores from the central North Pacific[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1974, 79(20): 2987-3000.
- [27] Yamazaki T, Ioka N. Environmental rock - magnetism of pelagic clay: Implications for Asian eolian input to the North Pacific since the Pliocene[J]. *Paleoceanography*, 1997, 12(1): 111-124.
- [28] Yi L, Hu B Q, Zhao J T, et al. Magnetostratigraphy of abyssal deposits in the central Philippine sea and regional sedimentary dynamics during the quaternary[J]. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 2022, 37(5): e2021PA004365.
- [29] Lyle M, Wilson P, Janacek T. Leg 199[J]. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports, 2002, 199: 1-87.
- [30] Johnson H P, Kinoshita H, Merrill R T. Rock magnetism and paleomagnetism of some North Pacific deep-sea sediments[J]. *GSA Bulletin*, 1975, 86(3): 412-420.
- [31] Yamazaki T. Secondary remanent magnetization of pelagic clay in the South Pacific: Application of thermal demagnetization[J]. *Geophysical Research Letters*, 1986, 13(13): 1438-1441.
- [32] Yamazaki T, Katsura I. Magnetic grain size and viscous remanent magnetization of pelagic clay[J]. *Journal of Geophysical Research:Solid Earth*, 1990, 95(B4): 4373-4382.
- [33] Dunlop D J. Viscous magnetization of 0.04-100  $\mu\text{m}$  magnetites[J]. *Geophysical Journal International*, 1983, 74(3): 667-687.
- [34] Yamazaki T, Katsura I, Marumo K. Origin of stable remanent magnetization of siliceous sediments in the central equatorial Pacific[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1991, 105(1-3): 81-93.
- [35] Deng X G, Yi L, Paterson G A, et al. Magnetostratigraphic evidence for deep-sea erosion on the Pacific Plate, south of Mariana Trench, since the middle Pleistocene: potential constraints for Antarctic bottom water circulation[J]. *International Geology Review*, 2016, 58(1): 49-57.
- [36] Liu J X, Shi X F, Liu Y G, et al. A thick negative polarity anomaly in a sediment core from the central arctic ocean: geomagnetic excursion versus reversal[J]. *Journal of Geophysical Research:Solid Earth*, 2019, 124(11): 10687-10703.
- [37] Yi L, Xu D, Jiang X Y, et al. Magnetostratigraphy and authigenic  $^{10}\text{Be}/\text{Be}$  dating of Plio-Pleistocene abyssal surficial sediments on the southern slope of Mariana Trench and sedimentary processes during the Mid-Pleistocene transition[J]. *Journal of Geophysical Research:Oceans*, 2020, 125(8): e2020JC016250.
- [38] Banner J L. Radiogenic isotopes: systematics and applications to earth surface processes and chemical stratigraphy[J]. *Earth-Science Reviews*, 2004, 65(3-4): 141-194.
- [39] Burke W H, Denison R E, Hetherington E A, et al. Variation of seawater  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  throughout Phanerozoic time[J]. *Geology*, 1982, 10(10): 516-519.
- [40] Barrat J A, Taylor R N, André J P, et al. Strontium isotopes in biogenic phosphates from a Neogene marine formation: implications for palaeoseawater studies[J]. *Chemical Geology*, 2000, 168(3-4): 325-332.
- [41] Palmer M R, Elderfield H. Sr isotope composition of sea water over the past 75 Myr[J]. *Nature*, 1985, 314(6011): 526-628.
- [42] Depaolo D J, Ingram B L. High-resolution stratigraphy with strontium isotopes[J]. *Science*, 1985, 227(4689): 938-941.
- [43] McArthur J M, Howarth R J, Shields G A, et al. Strontium isotope stratigraphy[M]//Gradstein F M, Ogg J G, Schmitz M D, et al. Geological Time Scale 2020. Amsterdam: Elsevier, 2020: 211-238.
- [44] Martin E E, Haley B A. Fossil fish teeth as proxies for seawater Sr and Nd isotopes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(5): 835-847.
- [45] Martin E E, Macdougall J D. Sr and Nd isotopes at the permian/triassic boundary: A record of climate change[J]. *Chemical Geology*, 1995, 125(1-2): 73-99.
- [46] Peucker - Ehrenbrink B, Ravizza G. The marine osmium isotope record[J]. *Terra Nova*, 2000, 12(5): 205-219.
- [47] Mchargue L R, Damon P E. The global beryllium 10 cycle[J]. *Reviews of Geophysics*, 1991, 29(2): 141-158.
- [48] Ingram B L, Coccioni R, Montanari A, et al. Strontium isotopic composition of mid-cretaceous seawater[J]. *Science*, 1994, 264(5158): 546-550.
- [49] Ingram B L. High-resolution dating of deep-sea clays using Sr isotopes in fossil fish teeth[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1995, 134(3-4): 545-555.
- [50] Wang F L, He G W, Deng X G, et al. Fish teeth Sr isotope stratigraphy and Nd isotope variations: New insights on REY enrichments in deep-sea sediments in the Pacific[J]. *Journal of Marine Science and Engineering*, 2021, 9(12): 1379.
- [51] Bertram C J, Elderfield H, Aldridge R J, et al.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  and REEs in Silurian phosphatic fossils[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1992, 113(1-2): 239-249.
- [52] Holmden C, Creaser R A, Muehlenbachs K, et al. Isotopic and elemental systematics of Sr and Nd in 454 Ma biogenic apatites: implications for paleoseawater studies[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1996, 142(3-4): 425-437.
- [53] Martin E E, Scher H D. Preservation of seawater Sr and Nd isotopes in fossil fish teeth: bad news and good news[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 220(1-2): 25-39.
- [54] Matton O, Cloutier R, Stevenson R. Apatite for destruction: Isotopic and geochemical analyses of bioapatites and sediments from the Upper Devonian Escuminac Formation (Miguasha, Québec)[J]. *Paleogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2012, 361-362: 73-83.
- [55] Nelson B K, Deniro M J, Schoeninger M J, et al. Effects of diagenesis on strontium, carbon, nitrogen and oxygen concentration and isotopic composition of bone[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1986, 50(9): 1941-1949.
- [56] Bosio G, Bianucci G, Collareta A, et al. Ultrastructure, composition, and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  dating of shark teeth from lower Miocene sediments of

- southwestern Peru[J]. *Journal of South American Earth Sciences*, 2022, 118: 103909.
- [57] Sano Y, Terada K. Direct ion microprobe U-Pb dating of fossil tooth of a Permian shark[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1999, 174(1-2): 75-80.
- [58] Sano Y, Terada K. In situ ion microprobe U-Pb dating and REE abundances of a carboniferous conodont[J]. *Geophysical Research Letters*, 2001, 28(5): 831-834.
- [59] Sano Y, Terada K, Ly C V, et al. Ion microprobe U-Pb dating of a dinosaur tooth[J]. *Geochemical Journal*, 2006, 40(2): 171-179.
- [60] Ueki S, Sano Y. In situ ion microprobe Th-Pb dating of Silurian conodonts[J]. *Geochemical Journal*, 2001, 35(5): 307-314.
- [61] Fassett J E, Heaman L M, Simonetti A. Direct U-Pb dating of cretaceous and paleocene dinosaur bones, San Juan Basin, New Mexico[J]. *Geology*, 2011, 39(2): 159-162.
- [62] Rochin-Bañaga H, Davis D W, Schwennicke T. First U-Pb dating of fossilized soft tissue using a new approach to paleontological chronometry[J]. *Geology*, 2021, 49(9): 1027-1031.
- [63] Kohn M J, Schoeninger M J, Barker W W. Altered states: effects of diagenesis on fossil tooth chemistry[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(18): 2737-2747.
- [64] Greene S, Heaman L M, Dufrane S A, et al. Introducing a geochemical screen to identify geologically meaningful U-Pb dates in fossil teeth[J]. *Chemical Geology*, 2018, 493: 1-15.
- [65] Keenan S W. From bone to fossil: A review of the diagenesis of bioapatite[J]. *American Mineralogist*, 2016, 101(9): 1943-1951.
- [66] Reynard B, Balter V. Trace elements and their isotopes in bones and teeth: Diet, environments, diagenesis, and dating of archeological and paleontological samples[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2014, 416: 4-16.
- [67] Romer R L. Isotopically heterogeneous initial Pb and continuous  $^{222}\text{Rn}$  loss in fossils: The U-Pb systematics of *Brachiosaurus brancai*[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(22): 4201-4213.
- [68] Balter V, Blichert-Toft J, Braga J, et al. U-Pb dating of fossil enamel from the Swartkrans Pleistocene hominid site, South Africa[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 267(1-2): 236-246.
- [69] Grün R, Eggins S, Kinsley L, et al. Laser ablation U-series analysis of fossil bones and teeth[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2014, 416: 150-167.
- [70] Rochin-Bañaga H, Davis D W. Insights into U-Th-Pb mobility during diagenesis from laser ablation U-Pb dating of apatite fossils[J]. *Chemical Geology*, 2023, 618: 121290.
- [71] Grün R, McDermott F. Open system modelling for U-series and ESR dating of teeth[J]. *Quaternary Science Reviews*, 1994, 13(2): 121-125.
- [72] Eggins S, Grün R, Pike A W G, et al.  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  profiling and U-series isotope analysis of fossil teeth by laser ablation-ICPMS[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2003, 22(10-13): 1373-1382.
- [73] Grün R, Aubert M, Joannes-Boyau R, et al. High resolution analysis of uranium and thorium concentration as well as U-series isotope distributions in a Neanderthal tooth from Payre (Ardèche, France) using laser ablation ICP-MS[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(21): 5278-5290.
- [74] Geibert W, Stimac I, Van Der Loeff M M R, et al. Dating deep-sea sediments with  $^{230}\text{Th}$  excess using a constant rate of supply model[J]. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 2019, 34(12): 1895-1912.
- [75] Scholten J C, Botz R, Paetsch H, et al. High-resolution uranium-series dating of Norwegian-Greenland Sea sediments:  $^{230}\text{Th}$  vs.  $\delta^{18}\text{O}$  stratigraphy[J]. *Marine Geology*, 1994, 121(1-2): 77-85.
- [76] Scholten J C, Botz R, Mangini A, et al. High resolution  $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$  stratigraphy of sediments from high-latitude areas (Norwegian Sea, Fram Strait)[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1990, 101(1): 54-62.
- [77] Ku T L, Broecker W S, Opdyke N. Comparison of sedimentation rates measured by paleomagnetic and the ionium methods of age determination[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1968, 4(1): 1-16.
- [78] Zhou T C, Shi X F, Huang M, et al. Genesis of REY-rich deep-sea sediments in the Tiki Basin, eastern South Pacific Ocean: Evidence from geochemistry, mineralogy and isotope systematics[J]. *Ore Geology Reviews*, 2021, 138: 104330.
- [79] Yang Z F, Qian Q K, Chen M, et al. Enhanced but highly variable bioturbation around seamounts in the northwest Pacific[J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2020, 156: 103190.
- [80] Yi L, Wang H F, Deng X G, et al. Geochronology and geochemical properties of Mid-Pleistocene sediments on the Caiwei Guyot in the Northwest Pacific imply a surface-to-deep linkage[J]. *Journal of Marine Science and Engineering*, 2021, 9(3): 253.
- [81] Li W P, Li X X, Mei X, et al. A review of current and emerging approaches for Quaternary marine sediment dating[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 780: 146522.
- [82] Lebatard A E, Bourlés D L, Braucher R, et al. Application of the authigenic  $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$  dating method to continental sediments: reconstruction of the Mio-Pleistocene sedimentary sequence in the early hominid fossiliferous areas of the northern Chad Basin[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 297(1-2): 57-70.
- [83] Willenbring J K, Von Blanckenburg F. Meteoric cosmogenic Beryllium-10 adsorbed to river sediment and soil: applications for Earth-surface dynamics[J]. *Earth-Science Reviews*, 2010, 98(1-2): 105-122.
- [84] Tanaka S, Inoue T.  $^{10}\text{Be}$  dating of North Pacific sediment cores up to 2.5 million years B. P.[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1979, 45(1): 181-187.
- [85] Tanaka S, Inoue T, Imamura M. The  $^{10}\text{Be}$  method of dating marine sediments—comparison with the paleomagnetic method[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1977, 37(1): 55-60.
- [86] Bourles D, Raisbeck G M, Yiou F.  $^{10}\text{Be}$  and  $^9\text{Be}$  in marine sediments and their potential for dating[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53(2): 443-452.
- [87] Somayajulu B L K. Analysis of causes for the beryllium-10 variations in deep sea sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1977, 41(7): 909-913.
- [88] Inoue T, Tanaka S.  $^{10}\text{Be}$  in marine sediments[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1976, 29(1): 155-160.
- [89] Tanaka S, Inoue T.  $^{10}\text{Be}$  evidence for geochemical events in the North

- Pacific during the Pliocene[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1980, 49(1): 34-38.
- [90] Peucker-Ehrenbrink B, Ravizza G E. Osmium isotope stratigraphy[M]//Gradstein F M, Ogg J G, Schmitz M D, et al. *Geologic Time Scale 2020*. Amsterdam: Elsevier, 2020: 239-257.
- [91] Peucker-Ehrenbrink B, Ravizza G E. Osmium isotope stratigraphy[M]//Gradstein F M, Ogg J G, Schmitz M D, et al. *The Geologic Time Scale*. Amsterdam: Elsevier, 2012: 145-166.
- [92] Fu Y Z, Peng J T, Qu W J, et al. Os isotopic compositions of a cobalt-rich ferromanganese crust profile in Central Pacific[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2005, 50(18): 2106-2112.
- [93] Nozaki T, Ohta J, Noguchi T, et al. A Miocene impact ejecta layer in the pelagic Pacific Ocean[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 16111.
- [94] Ohta J, Yasukawa K, Nozaki T, et al. Fish proliferation and rare-earth deposition by topographically induced upwelling at the late Eocene cooling event[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 9896.
- [95] Helms P B, Riedel W R. Skeletal debris of fishes[M]//Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project. 1971, 7: 1709-1720.
- [96] Sibert E C, Cramer K L, Hastings P A, et al. Methods for isolation and quantification of microfossil fish teeth and elasmobranch dermal denticles (ichthyoliths) from marine sediments[J]. *Palaeontologia Electronica*, 2017, 20(1): 1-14.
- [97] Doyle P, Kennedy G G, Riedel W. Stratigraphy[M]//Davies T A, Luyendyk B P. *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*. Washington: U. S. Government Printing Office, 1974, 26: 825-905.
- [98] Doyle P S, Riedel W R. Ichthyolith biostratigraphy of western north pacific pelagic clays, deep sea drilling project leg 86[M]//Heath G R, Burckle L H. *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*. Washington: U. S. Government Printing Office, 1985, 86: 349-366.
- [99] Edgerton C C, Doyle P S, Riedel W R. Ichthyolith age determinations of otherwise unfossiliferous Deep Sea Drilling Project cores[J]. *Micropaleontology*, 1977, 23(2): 194-205.
- [100] Gottfried M D, Doyle P S, Riedel W R. Advances in ichthyolith stratigraphy of the Pacific Neogene and Oligocene[J]. *Micropaleontology*, 1984, 30(1): 71-85.
- [101] Tway L E, Doyle P S, Riedel W R. Correlation of dated and undated Pacific samples based on ichthyoliths and clustering techniques[J]. *Micropaleontology*, 1985, 31(4): 295-319.
- [102] Krishnaswami S. Authigenic transition elements in Pacific pelagic clays[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1976, 40(4): 425-434.
- [103] Zhou L, Kyte F T. Sedimentation history of the South Pacific pelagic clay province over the last 85 million years inferred from the geochemistry of Deep Sea Drilling Project Hole 596[J]. *Paleoceanography*, 1992, 7(4): 441-465.
- [104] Opdyke N D, Channell J E T. Rock magnetic stratigraphy and paleointensities[J]. *International Geophysics*, 1996, 64: 250-276.
- [105] Yamazaki T. Relative paleointensity of the geomagnetic field during Brunhes Chron recorded in North Pacific deep-sea sediment cores: orbital influence?[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1999, 169(1-2): 23-35.
- [106] Tanaka E, Nakamura K, Yasukawa K, et al. Chemostratigraphy of deep-sea sediments in the western North Pacific Ocean: Implications for genesis of mud highly enriched in rare-earth elements and yttrium[J]. *Ore Geology Reviews*, 2020, 119: 103392.
- [107] Yamazaki T, Fu W, Shimono T, et al. Unmixing biogenic and terrigenous magnetic mineral components in red clay of the Pacific Ocean using principal component analyses of first-order reversal curve diagrams and paleoenvironmental implications[J]. *Earth, Planets and Space*, 2020, 72(1): 120.