

万新, 王先广, 胡正华, 等. 江西丰城天然微纳米硅碳矿床 Re-Os 同位素定年研究[J]. 岩矿测试, 2023, 42(6): 1078–1089. doi: 10.15898/j.ykcs.202302020013.

WAN Xin, WANG Xianguang, HU Zhenghua, et al. Re-Os Isotope Dating of the Natural Micro/Nano Silicon-Carbon Deposit in Fengcheng City, Jiangxi Province[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(6): 1078–1089. doi: 10.15898/j.ykcs.202302020013.

江西丰城天然微纳米硅碳矿床 Re-Os 同位素定年研究

万新¹, 王先广^{1*}, 胡正华², 肖玉如³, 胡秋萍¹, 施鹏超¹, 张永文¹, 冯增会⁴

- (1. 江西省矿产资源保障服务中心, 江西 南昌 330025;
2. 江西省国土空间调查规划研究院, 江西 南昌 330025;
3. 江西省地质局能源地质大队, 江西 南昌 330008;
4. 江西省地质调查勘查研究院, 江西 南昌 330001)

摘要: 江西省丰城石炉坑天然微纳米硅碳矿床为全球首例由植硅石成矿的沉积矿床, 矿床的开发对信息技术、新能源、新材料、高端制造等战略性新兴产业具有关键作用, 硅碳矿在分布范围、成因类型、资源类型等方面与石英、石墨不同, 作为新矿种开展研究特别是年代学研究具有重要意义。在富有机质沉积岩定年研究中, Re-Os 同位素定年作为一种强有力的测试手段, 其应用多集中在海相沉积岩, 而湖相沉积岩受物源、地质作用、陆源碎屑物质等多种因素影响则少见成功报道。为精确厘定石炉坑硅碳矿床的成矿时代, 本文尝试利用 Re-Os 同位素测试对矿区石炉坑组下段 7 件植硅石岩进行定年研究, 获得植硅石岩的 Re-Os 同位素年龄为 $43.1 \pm 3.7 \text{ Ma}$ ($n=7$, $\text{MSWD}=6.2$), 直接指示了石炉坑植硅石岩成岩成矿时代为古近纪始新世。研究表明, 植硅石岩中 Re/Os 高分异 (均值 525.1) 与其沉积环境、生物沉积作用有关。 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 较高的初始值 (1.713 ± 0.0036) 则受沉积环境、区域岩石及构造运动共同影响。本研究成果体现了 Re-Os 同位素体系对湖相沉积岩测年研究的适用性。

关键词: 石炉坑矿区; Re-Os 同位素; 成矿时代; 微纳米硅碳矿; 植硅石

要点:

- (1) 获得植硅石岩 Re-Os 同位素年龄为 $43.1 \pm 3.7 \text{ Ma}$, 指示矿床成岩成矿时代为古近纪始新世, 初步表明 Re-Os 同位素测试在湖相沉积岩中的有效性。
- (2) 植硅石岩 Re/Os 的高分异与沉积环境及生物沉积成因密切相关。
- (3) 样品中植硅石的数量、形成过程中对有机碳及 Re、Os 元素的封存机制, 是湖相沉积岩成功开展 Re-Os 同位素定年测试的主要原因。

中图分类号: O659.63

文献标识码: A

植硅石, 又名植物硅酸体, 是植物在生长过程中, 通过根系从土壤中吸收的水溶性硅 (单硅酸) 并在细胞内或细胞间沉淀, 形成各种形态的固体非晶质含水二氧化硅颗粒, 植硅石主要成分为: SiO_2 含量约 70% ~ 95%, 水分 3% ~ 12%, 有机碳 0.1% ~ 6% 及微量元素^[1]。在植硅石形成过程中, 通常会封存部分

有机碳及微量元素, 其中封闭的有机碳受硅质外壳的保护避免了与外界污染, 因此成为较好的测年材料。

植硅石的 ^{14}C 放射性测年研究, 在考古遗址、湖泊沉积、深海沉积和陆相沉积物中得到广泛运用^[2]。此外, 与有机质密切相关的定年研究中, 全岩同位素

收稿日期: 2023-02-02; 修回日期: 2023-06-15; 接受日期: 2023-09-14

基金项目: 江西省地质勘查基金项目 (20170041, JXKB-K202201); 江西省科技厅科技专项资助项目 (20103AE191004)

第一作者: 万新, 硕士, 工程师, 主要从事地质矿产勘查与研究工作。E-mail: 782030310@qq.com。

通信作者: 王先广, 教授级高级工程师, 主要从事地质矿产调查与资源管理工作。E-mail: 1138066942@qq.com。

中 Re-Os 同位素定年近年来越发受到学者关注。Re、Os 同位素的亲有机性、富集过程与岩石沉积过程的同时性以及 Re-Os 同位素体系较好的封闭性等特点促使 Re-Os 同位素定年在富有机质沉积岩研究中的应用较为广泛^[3-4],定年对象已从黑色页岩、泥岩、片岩、板岩等拓展至原油、沥青、焦沥青、油砂以及油页岩等地质样品,并取得一系列重要进展^[5-9]。

作为植硅石的主要测年方法,当前¹⁴C 放射性测年研究仍具有一定局限性,主要是受测试技术所限,其测试年代极限约为 0.04Ma^[10],年代学研究严格受限于第四纪。而 Re-Os 同位素体系的测试年代虽覆盖较广,但研究对象多集中为富有机质的海相沉积岩样品,而湖相沉积岩样品的定年研究少见成功报道。李欣尉等^[9]认为,相较于海相沉积物,湖相沉积物形成过程受物质来源、经历的地质作用以及更多的陆源碎屑物等诸多复杂因素的影响,这会造成 Re-Os 同位素体系在湖相沉积物测年研究中面临挑战。

江西省丰城石炉坑天然微纳米硅碳矿为全球首例由植硅石沉积形成的矿床,矿石主要由微米至纳米级石英和碳组成^[11],硅碳矿与常规石英、石墨等矿种相比,在分布范围、成因类型、资源类型等方面均具有自身特点,当前正作为新矿种开展研究,极具研究价值。矿石经简单加工后可制备高纯石英、纳米硅微粉、介孔硅、介孔碳等,在信息技术、新能源、新材料、高端制造等战略性新兴产业中可以发挥关键作用^[12],对解决新一轮找矿突破战略行动中关于战略性矿产资源开发利用的问题亦可提供有力支撑。当前,石炉坑硅碳矿床研究工作尚处初期,仅开展了矿区地质特征、矿石特征以及工艺矿物学等方面的研究^[11,13]。对于沉积型矿床的研究,成岩成矿年代的精确厘定具有重要意义,不仅可为矿床成矿规律及找矿方向研究提供年代学依据,也可邻区地层对比提供新的参考,并有望推动相似层位取得找矿突破。植硅石岩作为湖相沉积岩,考虑到区域地质特征、矿石含有机质以及 Re-Os 同位素的亲有机性等特点,本文尝试利用 Re-Os 同位素分析测试法开展年代学研究。

1 地质背景

丰城地区位于萍乐拗陷中段,清江盆地北东缘(图 1)。萍乐拗陷位于江西中北部,在大地构造位置上北接江南造山带,南接华夏板块,南北两侧分别受宜丰—景德镇断裂和萍乡—鹰潭断裂两条长期发育

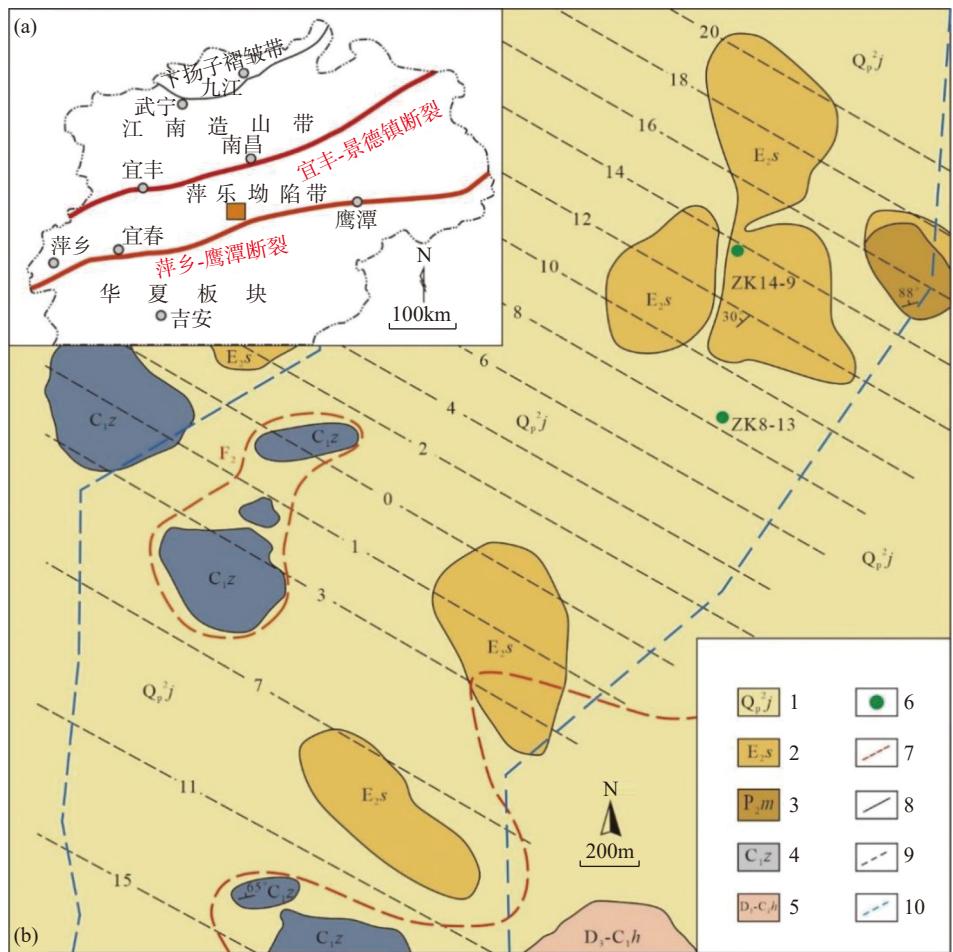
的深大断裂所限(图 1a)。萍乐拗陷自晚古生代以来主要发育海相、海陆交互相及陆相地层:泥盆纪至二叠纪早期,主要发育以浅海、滨海相碎屑岩及碳酸盐岩为主的海相沉积岩;二叠纪中晚期,受东吴运动影响,区内海水退出,转为海陆交互相沉积环境,主要发育海陆交互相的含煤碎屑岩和海相碳酸盐岩;三叠纪早中期的印支运动进一步结束了区内大规模的海侵,主要发育以陆相碎屑岩为主的陆相地层^[14-17]。自白垩纪始,受赣江断裂带活动影响^[18],在萍乐拗陷海相地层上开始发育以清江盆地、鄱阳盆地等为主(图 1b)的中、新生代陆相断陷盆地^[19]。

矿区总体为一断拗盆地,出露地层有:华山岭组(D₃-C_{1h})、梓山组(C_{1z})、茅口组(P_{2m})、石炉坑组(E_{2s})和第四系进贤组(Q_{p²}) (图 1b)。区内地表无岩浆岩出露,经少数钻孔揭示存在隐伏玄武岩,呈似层状产出。矿体产状与石炉坑组地层基本一致,走向 NEE,倾向 NW,倾角 5°~10°,矿体厚 1.09~52.03m,平均 21.5m。石炉坑组(E_{2s})为主要的赋矿地层,上段由紫红色-土黄色黏土岩、泥岩组成,为不含矿层位,与上覆第四系进贤组(Q_{p²})不整合接触;下段岩性为灰黑色、深灰色植硅石岩,间夹硅质黏土岩或含矿黏土岩与浅灰色-灰白色黏土岩(图 2a),是硅碳矿的主要赋矿层位,岩性特征显示其为较平静的湖相沉积环境,并与下部茅口组(P_{2m})深灰色、灰色钙质泥砂岩呈不整合接触。矿石特征主要为:深灰至灰黑色,块状、粉末状构造,微细层状。具有较多孔隙,质轻且自然状态下可浮于水,断口呈参差状,染手,含炭质和黏土矿物(图 2b)。矿石经分析测试后^[13],主要成分、含量为:81.28% SiO₂、10.77% C、4.56% Al₂O₃ 以及 2.01% Fe₂S。主要矿物为石英,在镜下多为异形,颗粒表面锐角偏多(图 2c),经电镜扫描多见植硅体结构(图 2d)。

2 实验部分

2.1 样品处理

本次样品主要来自矿区 ZK8-13、ZK14-9 中的两个钻孔(图 1b),共采集了 7 件植硅石岩样品用于 Re-Os 同位素测年,所采集样品主要来自于石炉坑组下段地层(E_{2s}²)15.41~41.5m 处,从而保证样品的同时性、同源性。此外,需控制适量取样间距及取样量,防止样品可能存在 Re-Os 失耦问题影响定年结果^[21]。Re-Os 同位素样品制备、溶样和测试分析工作均是在国家地质实验测试中心(中国地质调查局铼-钨同位素地球化学重点实验室)完成。



1—第四系进贤组；2—古近系石炉坑组；3—二叠系中统茅口组；4—石炭系下统梓山组；5—泥盆系上统—石炭系下统华山岭组；6—取样位置；7—断层；8—地层界线；9—勘探线；10—矿区边界。
1—Quaternary Jinxian Formation；2—Neogene Shilukeng Formation；3—Maokou Formation of middle Permian；4—The lower Carboniferous Zishan Formation；5—Devonian—Carboniferous Huashanling Formation；6—Sample position；7—Fault；8—Formation boundary；9—Exploration line；10—Mining area boundary.

图1 江西石炉坑矿床 (a) 大地构造位置图 (据胡正华等 [20]) 和 (b) 矿区地质图

Fig. 1 (a) Geotectonic location (Modified after Hu, et al [20]) ; (b) Mining geology map of the Shilukeng deposit in Jiangxi Province.

2.2 样品测试

整个实验流程如下: 准确称取岩石样品 2g, 通过细颈漏斗加入 Carius 管内, 缓慢将液氮加到有半杯乙醇的保温杯中, 使成黏稠状 (-50 ~ 80℃)。将装好样品的 Carius 管置于该保温杯中。用 3mL 10mol/L 盐酸通过细颈漏斗将准确称取的 ¹⁸⁵Re 和 ¹⁹⁰Os 混合稀释剂转入 Carius 管底部。再依次加入 5mL 16mol/L 硝酸和 1mL 30% 过氧化氢分解样品。

当 Carius 管底溶液冻实后, 用液化石油气和氧气火焰加热封好 Carius 管的细颈部分。擦净表面残存的乙醇, 放入不锈钢套管内。轻轻放套管入鼓风烘箱内, 待回到室温后, 逐渐升温到 230℃ (岩石样品) 保温 24h。取出, 冷却后在底部冻实的情况下, 先

用细强火焰烧熔 Carius 管细管部分一点, 使内部压力得以释放。再用玻璃刀划痕, 并用烧热的玻璃棒烫裂划痕部分。对样品溶液采用直接蒸馏法分离 Re, 微蒸馏法提纯 Os 以及丙酮溶液萃取分离 Re。

实验中采用 Triton-plus 热表面电离质谱仪 (美国 ThermoFisher 公司) 测定同位素比值 [22]。对于 Re, 采用静态法拉第杯模式同时测定 ¹⁸⁵ReO₄、¹⁸⁷ReO₄；对于 Os, 采用法拉第杯多接收模式测定 ¹⁸⁶OsO₃、¹⁸⁷OsO₃、¹⁸⁸OsO₃、¹⁸⁹OsO₃、¹⁹⁰OsO₃、¹⁹²OsO₃。对测量数据利用氧同位素自然丰度和统计学中的等概率模型, 采用逐级剥谱法进行氧同位素干扰扣除。采用普通 Re 的 ¹⁸⁵Re/¹⁸⁷Re=0.59738 作为外标对 Re 同位素进行质量分馏校正, 采用迭代法以

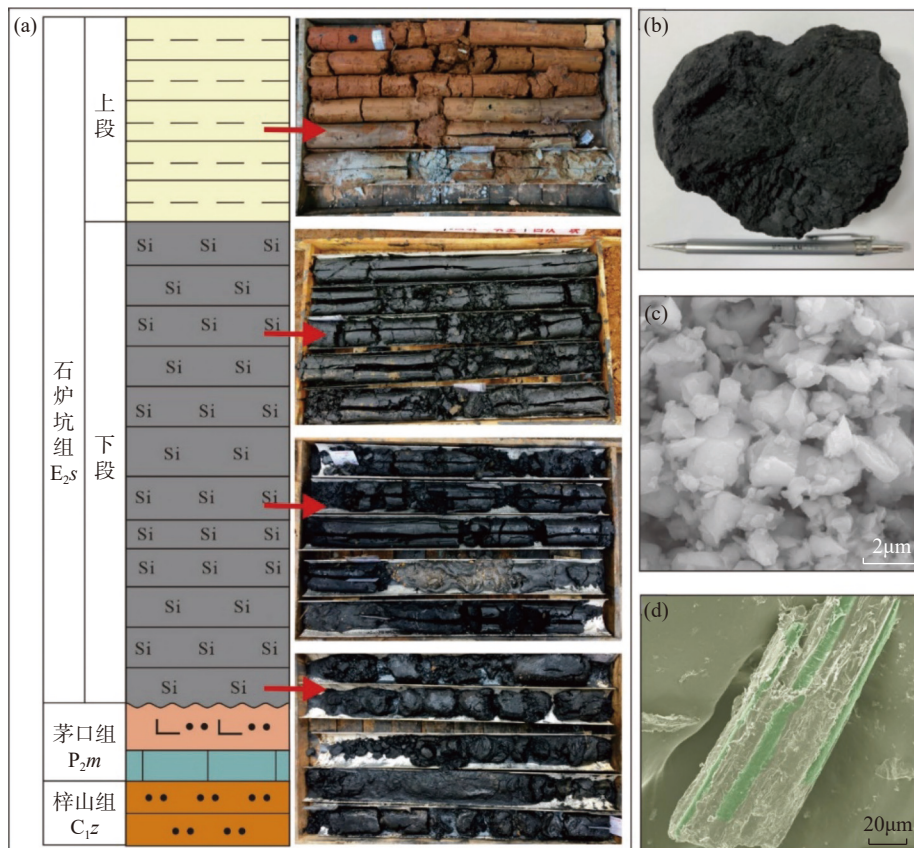


图2 (a) 石炉坑天然微纳米硅碳矿柱状简图及样品特征; (b) 植硅石岩照片; (c) 矿物电镜扫描图; (d) 电镜扫描下植硅体形状
Fig. 2 (a) Stratigraphic column of Shilukeng natural micro/nano silicon-carbon deposit and sample characteristics; (b) Phytolith rock sample; (c) SEM image of ore sample; (d) SEM image of phytolith.

$^{192}\text{Os}/^{188}\text{Os}=3.0827$ 作为内标对 Os 元素进行质量分馏校正。

2.3 数据处理和质量控制

本次实验使用的国家一级标准物质 GBW04477(JCBY) 是采自甘肃省金川铜镍硫化物矿二矿区的网状硫化物矿石, 经球磨粉碎后, 再进行人工混匀, 然后直接分装于棕色玻璃瓶中, 采用负离子热电离质谱 (N-TIMS)、高分辨电感耦合等离子体质谱 (HR-ICP-MS)、多接收电感耦合等离子体质谱 (MC-ICP-MS) 和 ICP-MS 标定。本次样品全流程空白 Re 含量为 3.8pg, Os 含量为 $0.48\pm 0.01\text{pg}$, 均远远小于植硅石岩样品 Re、Os 含量, 可忽略不计。标准物质 GBW04477(JCBY) 的测定结果 Re 含量为 $37.99\pm 0.28\text{ng/g}$, Os 含量为 $15.59\pm 0.12\text{ng/g}$, $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 值为 0.3369 ± 0.0008 , 与该标准物质相应的标准值 (Re 含量 $38.61\pm 0.54\text{ng/g}$, Os 含量 $16.23\pm 0.17\text{ng/g}$, $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 值 0.3363 ± 0.0029) 在误差范围内一致, 表明本次测试数据真实可靠。

3 分析测试结果

3.1 Re-Os 同位素测试结果

石炉坑硅碳矿植硅石岩的 Re-Os 同位素测试结果列于表 1。其中 7 件植硅石岩样品的 Re 含量范围为 22.72 ~ 299.20ng/g, 普通 Os 含量为 0.789 ~ 2.544ng/g, ^{187}Os 含量为 0.1873 ~ 0.7056ng/g, $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ 值为 139.1 ~ 813.8, $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 值为 1.824 ~ 2.301 (表 1), 采用剩余 7 件样品的 Re-Os 数据获得等时线年龄为 $43.1\pm 3.7\text{Ma}$ (MSWD=6.2) (图 3), $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 初始值等于 1.713 ± 0.0036 。上述特征表明, 石炉坑硅碳矿中植硅石岩沉积成岩的时代为古近纪始新世。

3.2 Re-Os 同位素数据分析

本文以植硅石岩为研究对象, 得到了较好的 Re-Os 同位素等时线, 说明样品具备以下条件: ①同源性。 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 初始值相同, 成矿物质的来源保持一致; ②同时性。矿物矿石形成年龄大致相同; ③封闭性。矿物矿石形成后, Re-Os 同位素体系较为封闭, 后期成岩作用很难使其发生同位素分馏^[23], 能很好地保持成岩过程中的原始信息, 即 Re-Os 等时线年龄

表 1 江西丰城石炉坑植硅石岩 Re-Os 同位素数据

Table 1 Re-Os isotope data of phytolith rock from Shilukeng deposit in Fengcheng area, Jiangxi Province.

样品编号	取样深度 (m)	Re 含量 (ng/g)		普通 Os 含量 (ng/g)		¹⁸⁷ Os 含量 (ng/g)		¹⁸⁷ Re/ ¹⁸⁸ Os		¹⁸⁷ Os/ ¹⁸⁸ Os	
		测定值	不确定度	测定值	不确定度	测定值	不确定度	测定值	不确定度	测定值	不确定度
ZK8-13-H6	15.41	108.6	0.8	1.227	0.012	0.3242	0.0029	406.5	4.4	1.991	0.004
ZK14-9-Y1	26.0	292.8	2.5	2.544	0.031	0.7056	0.0073	556.0	8.3	2.131	0.034
ZK14-9-Y2	26.2	270.4	2.0	1.996	0.016	0.5658	0.0043	654.4	6.8	2.177	0.005
ZK14-9-Y3	26.4	229.9	1.7	2.168	0.018	0.5894	0.0045	512.1	5.5	2.091	0.006
ZK14-9-Y4	26.6	226.7	2.1	1.844	0.020	0.5123	0.0044	593.8	8.4	2.135	0.029
ZK14-9-Y11	36.4	22.72	0.20	0.789	0.0068	0.1873	0.0018	139.1	1.7	1.824	0.023
ZK14-9-H16	41.5	299.2	2.2	1.727	0.015	0.5214	0.0043	813.8	8.8	2.301	0.004

可以代表岩石的沉积年龄。研究结果表明 Re-Os 同位素定年对植硅石岩这类陆相沉积岩具有适用性。

从¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 值 (表 2) 可以看出, 灰岩、黑色页岩以及碳质泥岩等富有机质样品的比值一般小于 1,

而石墨、沥青等富有机质地质样品的¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 值虽大于 1, 却被认为只是其变质过程中 Re-Os 同位素体系发生重置重新计时的结果^[24-25]。与石墨、沥青不同, 植硅石岩的岩性特征显示其主要为生物沉积成岩, 区内偶见的玄武岩对植硅石岩影响甚微, 未发生明显的热变质作用, 因此 Re-Os 同位素等时线年龄可以代表植硅石岩成岩年代。

4 讨论

4.1 Re-Os 同位素年龄与沉积时代的对比

始新世中晚期是全球气候条件从温室向初始冰室过渡的重要时期 (约 33 ~ 49Ma), 在此期间出现如中始新世气候适宜期 (MECO)^[31-32] 这样突然而短暂的变暖事件。同时受东亚季风的影响, 更多的湿气自太平洋输送至中国东部, 东部地区变得温暖而湿润^[33]。而前人对清江盆地的孢子花粉研究发现, 与古新世地层中出现大量麻黄粉^[34] 所反映的干旱古气候环境不同, 始新世中晚期地层中出现的亚热带、热带植物的孢子、花粉指示古气候开始变得温暖而湿润^[35-36], 这种温暖、湿润的气候为区内单子叶植物生长提供了有利条件, 繁茂的单子叶植物年复更替的生长与死亡则为植硅石的形成提供了物质来源。在晚白垩世至古近纪, 东亚地区发生了太平洋板块俯冲和华南板内构造变形^[37-38], 华夏系主干断裂的活动造成丰城地区自古新世开始抬升, 该构造事件致使连为一体的清江盆地、鄱阳盆地分隔开, 造成了清江盆地逐渐发展为封闭的闭流盆地^[34]。梁兴等^[39] 将清江盆地、鄱阳盆地发育的古近纪地层划分为清江组 (E_{1q})、新余组 (E_{2x}) 或临江组 (E_{2-3l})。

植硅石可以在地层中保存数百万年之久, 研究表明目前植硅石多出现在古近纪及更晚时代的地层中^[2], 最早则出现在晚白垩世地层^[40]。通过对比

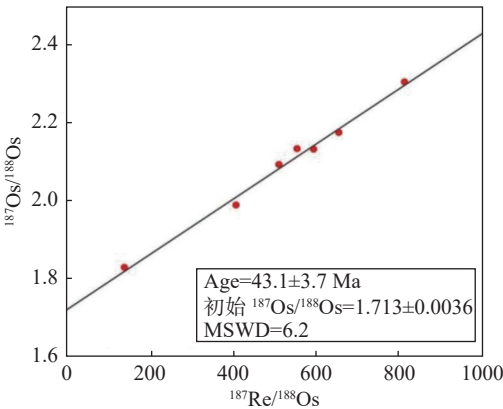


图3 江西丰城石炉坑矿床植硅石岩 Re-Os 等时线年龄

Fig. 3 Re-Os isochron ages of phytolith in Shilukeng deposit of Fengcheng area, Jiangxi Province.

表 2 富有机质地质样品及各种不同储库中的¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 初始值

Table 2 Data of initial ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os of various organic-enriched geological samples and geochemical reservoirs.

富有机质地质样品	¹⁸⁷ Os/ ¹⁸⁸ Os	文献来源
石墨	约 1.69	陈郑辉等 ^[24]
沥青	1.48 ~ 1.80	David 等 ^[25]
黑色页岩	0.78 ~ 0.89	Jiang 等 ^[26] ; 裴浩翔等 ^[27] ; 严清高等 ^[28]
灰岩	0.53 ~ 0.63	赵鸿等 ^[7]
碳质泥岩	约 0.70	李欣尉等 ^[29]
现代海水	约 1.06	
宇宙尘埃	约 0.12	杨競红等 ^[30]
海底热液	约 0.127	
河流	约 1.4	

清江盆地、鄱阳盆地相似层位的岩石组合以及沉积环境,本文认为石炉坑组 (E_{2s}) 与区内同属湖相沉积的临江组 (E_{2-3l}) 具有相似之处,应与临江组 (E_{2-3l}) 下部并齐。而临江组 (E_{2-3l}) 地层的沉积年代学研究中,在岩层中发现的包括 Taxodiaceae pollenites(杉粉) 以及非海相腹足类化石的组合^[41] 均指示其沉积时代应为古近纪始新世。综合区域地质环境、相似层位沉积时代以及植硅石岩的 Re-Os 年龄的讨论结果,可以认为石炉坑硅碳矿床的成岩成矿时代应为古近纪始新世。

4.2 海相沉积岩中 Os 来源及沉积环境

海相沉积岩中的 Os 主要来自于海水,影响海水 Os 组成的端元组分主要有(表 2): 河水带入的陆源 Os($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 值约为 1.4)、海底热液输入的幔源 Os($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 值约为 0.127) 以及宇宙尘埃带来的 Os($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 值约为 0.12)。不同来源的 Os 共同影响海相沉积岩中 Os 的组成,通过分析比对 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 值,可以有效地示踪沉积时的物源,并进一步为古环境研究等方面提供证据。

本文对石炉坑硅碳矿的植硅石岩开展 Re-Os 同位素示踪研究显示,植硅石岩样品的 $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ 值较高,7 件样品的 $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ 平均值为 525.1。较高的 Re/Os 分异不仅与沉积环境有关,也可能与沉积地层生物的类型具有相关性。李超等^[5] 认为 Re 受风化作用影响明显比 Os 大,更多的 Re 会丢失随雨水进入河流。Danish 等^[42] 研究了印度吉尔卡湖(泻湖)的沉积物中 Re 含量的影响因素,发现 Re 含量与 Mg、Al 元素及 TN(总氮) 含量具有正相关性,并认为其中 60% 的 Re 通过黏土吸附;其余 40% 的 Re 通过生物活动作用吸附,且主要在植物的细胞膜形成过程中通过氨基酸吸附。植硅石岩的沉积环境及生物沉积成因则进一步解释了岩石具有 Re/Os 高分异的原因。

植硅石岩的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 初始值 (1.713 ± 0.0036) 远高于海底热液、宇宙尘埃的 Os 同位素比值,也高于现代海水的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 值(约 1.06) 以及河流的 Os 同位素比值(约 1.4)。Georgiev 等^[43] 研究认为黑色页岩中的 Os 高含量和较高的迁移率可以显著提升海水的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 高值,特别是上二叠纪至始新世早期页岩具有较高的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 值 (>10),该时期岩石的侵蚀可以显著提升海水的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 值。Lúcio 等^[44] 研究了 Araripe 盆地的 Ipubi 地层黑色页岩,认为其较高的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 初始值 ($1.75\sim2.054$) 可能与该盆地为一个高度受限的水团有关。而区内

石炉坑组 (E_{2s}) 与下部茅口组 (P_2m) 不整合接触,并缺失中生代的海相地层(图 2),缺失地层岩石可能具有较高的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 值。因此,前文所述区内的构造运动不仅导致岩石风化作用增强,也造成了封闭的闭流盆地环境,共同推动了陆源 Os 输入,并进一步提高植硅石岩的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 值。

4.3 Re-Os 同位素赋存机制及适用性原因

Re、Os 同位素体系应用于富有机质样品的主要原理是^[5]: 在氧化条件下,海水中的 Re、Os 分别以 ReO_4^- 、 HOsO_5^- 形式存在并易于迁移。在还原条件下, ReO_4^- 会被还原成较难溶解的组分被有机物吸附,高价态的 Os 则被还原为活动性很弱的低价形式富集。不同学者在 Re、Os 同位素的富集机制研究中认为,Re、Os 同位素的富集主要与还原环境、富有机质等条件紧密相关^[3,28,45-46]。植硅石岩中 Re、Os 同位素平均含量较地壳丰度高出两个数量级^[47-48],指示植硅石岩在成岩成矿过程中对 Re、Os 同位素存在明显富集作用。而植硅石岩主要是由生长在温暖湿润环境下的单子叶草本植物,年复更替地生长、死亡并在原地堆积,植物细胞内腔或细胞之间沉淀堆积的难溶的硅酸以及炭质被保存在原地,经压实作用形成^[11],同期较平静的湖相沉积环境也提供了较好的还原条件。据此,本项目组认为矿区植硅石岩中 Re、Os 同位素赋存富集机制是: 湖水中大量植物死亡后形成的沉积物,在微生物作用下产生大量有机质。在此富有机质的还原沉积环境下, ReO_4^- 被还原成较难溶解的组分, HOsO_5^- 也被还原发生富集作用,被有机质吸附并随着植物细胞内腔或细胞之间沉淀堆积的难溶硅酸一起淀积。

关于 Re、Os 同位素在植硅石岩中的适用性原因,主要有两点: 一是体系的封闭性问题。Re-Os 同位素体系的封闭性与稳定性是能否得到成功应用的决定性因素^[49]。植硅石具备稳定的硅氧结构,具有耐高温、耐腐蚀的特性,在形成过程中会包裹 C、H、O、N 等多种元素。受特殊结构的保护,这些包裹的元素才得以长期封存^[50]。其中,植硅石中的有机碳主要赋存于植硅石的微小空腔中^[51],而有机碳因封存其中未与外界发生交换,进而为测年提供了有利条件。因此,植硅石岩的 Re、Os 同位素在赋存富集过程中,随有机碳吸附并封存在植硅石中,进而有效地避免了 Re、Os 的流失并保障了体系的封闭性与稳定性;二是 Re、Os 在主要矿物中的富集含量问题。刘桂建等^[52] 通过分析测定淮北煤田中煤的 Re、Os 含量,因含量低于检出限未能成功获取年

龄数据。在以往植硅石的测年研究中,植硅石含量和提取也制约了相关的测年研究,前人认为因考古地层中含量高、较易提取,自然地层中的钻孔样品难以满足其需要,导致植硅石作为非常规的测年材料在考古方面运用多于自然地层的主要原因^[2]。植硅石岩为植硅石沉积而成,在植硅石含量和提取中具有得天独厚的条件,样品中植硅石的数量优势扩大了植硅石中的有机碳及吸附 Re、Os 同位素的含量,进而被分析仪器成功检出。

5 结论

在前人研究的基础上,结合区内地质背景、矿区(床)地质特征等方面研究,通过对丰城石炉坑硅碳矿床植硅石岩样品采样并进行 Re-Os 同位素测试,获得 Re-Os 同位素年龄为 $43.1 \pm 3.7\text{Ma}$,认为该矿床

的成岩成矿时代为古近纪始新世。本研究成功获取了植硅石岩的 Re-Os 等时线年龄,为该矿成矿年代学研究提供了直接、准确的年代学依据,对于 Re-Os 同位素体系在湖相沉积岩中的成功运用,不仅增加了植硅石的有效测年方法,也拓展了 Re-Os 同位素定年体系在沉积岩中的运用范围。

植硅石岩的 Re、Os 同位素研究有待深入,特别是亟需加强对 Re、Os 同位素来源、富集机制以及对测试结果的影响因素等方面的研究,从而扩大植硅石的测年范围并进一步推动 Re、Os 同位素定年体系的发展。

致谢:感谢江西省地质局能源地质大队石晓燕工程师、朱强工程师,江西理工大学王平教授在论文资料等方面提供的帮助。

Re-Os Isotope Dating of the Natural Micro/Nano Silicon-Carbon Deposit in Fengcheng City, Jiangxi Province

WAN Xin¹, WANG Xianguang^{1*}, HU Zhenghua², XIAO Yuru³, HU Qiuping¹, SHI Pengchao¹, ZHANG Yongwen¹, FENG Zenghui⁴

(1. Jiangxi Mineral Resources Guarantee Service Center, Nanchang 330025, China;

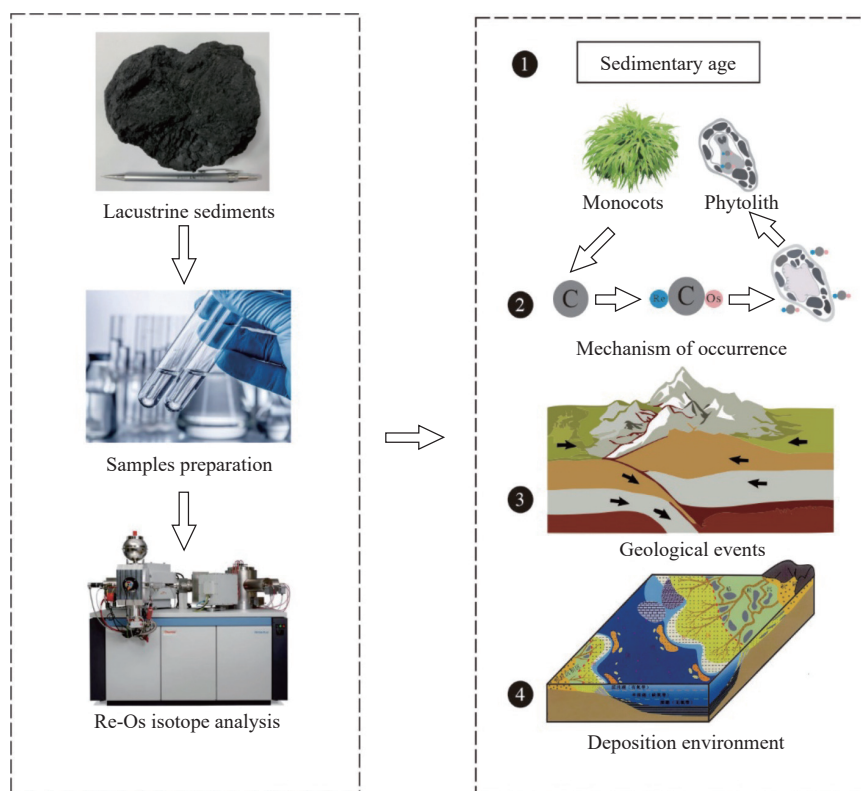
2. Jiangxi Institute of Land and Space Survey & Planning, Nanchang 330025, China;

3. Brigade of Energy Geology, Jiangxi Bureau of Geology, Nanchang 330008, China;

4. Jiangxi Geological Survey and Exploration Institute, Nanchang 330001, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The Re-Os isotope age of phytolith rock is $43.1 \pm 3.7\text{Ma}$. The study results constrain the diagenetic mineralization age of the Shilukeng deposit to Paleogene Eocene, which preliminarily indicates the effectiveness of Re-Os isotope dating in lacustrine sedimentary rocks.
- (2) The high ratio differentiation of Re/Os in phytolith is closely related to the sedimentary environment and biogenic origin.
- (3) The amount of phytolith samples, the sequestration mechanism of organic carbon and Re, Os elements during the formation process are the main reasons for the success of the Re-Os isotope dating results.



ABSTRACT

BACKGROUND: The micro/nano silicon-carbon deposit in Fengcheng City, Jiangxi Province, is the first sedimentary deposit mineralized by phytoliths in the world. According to the research carried out here, micro/nano silicon-carbon ore may have been formed by the long-term accumulation and consolidation of phytoliths. In terms of distribution range, genetic type and resource type, the micro/nano silicon-carbon deposit has many new features. Therefore, considering the particularity of the deposit, it is of great significance to carry out research, especially chronological research. Moreover, Re-Os isotope system of organic-enriched sedimentary rocks has been applied to directly dating deposition ages or stratigraphic boundary age, which has made many achievements in chronological research. However, most of the studies focus on marine sediments samples, while lacustrine sediments samples are rarely affected by many factors, such as provenance, geological processes, and terrigenous clastic materials.

OBJECTIVES: To accurately determine the mineralization age of the natural micro/nano silicon-carbon deposit.

METHODS: Re-Os isotope testing was used to date the phytolith rock samples (lacustrine sediment samples) in the lower section of the Shilukeng Formation in the mining area. Isotope ratios were determined by NTIMS, and GBW04477 (JCBY) was used as the reference material.

RESULTS: The Re-Os isotope age of the samples is $43.1 \pm 3.7 \text{ Ma}$ ($n=7$, $\text{MSWD}=6.2$) which directly defines the diagenetic mineralization age of phytolith rock of the deposit. The high $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ value of the samples is closely related to the sedimentary environment and the origin of biological sedimentation. The high initial $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratio may be related to tectonic movement events, high Os content and migration rate of adjacent strata. The study shows that Re and Os isotopes are adsorbed and sealed in phytolith with organic carbon in the process of enrichment. Owing to the phytolith's stable silica structure, high temperature resistance and corrosion resistance, the Re-Os

isotope system has a good sealing property in it. Protected by the special structure, the organic carbon in phytolith mainly exists in the tiny cavity of phytolith, and the organic carbon has not been exchanged with the outside world due to its storage, which provides favorable conditions for dating. Moreover, the large amount of phytolith in the samples also provides favorable conditions for the enrichment of Re and Os isotopes.

CONCLUSIONS: The results of this study provide for the determination of sedimentary age about lacustrine sediments samples by the Re-Os isotope analysis. It is important to strengthen research about the study of Re-Os enrichment mechanism by micro/nano silicon-carbon ore samples.

KEY WORDS: Shilukeng mining area; Re-Os isotope; metallogenic age; micro/nano silicon-carbon deposit; phytolith

参考文献

- [1] 顾延生, 李长安, 章泽军. 植硅石分析在第四纪环境研究中的应用[J]. 地质科技情报, 1997(4): 56–59.
Gu Y S, Li C A, Zhang Z J. Application of phytolith analysis in study of vermicular red earth in South China[J]. Geological Science and Technology Information, 1997(4): 56–59.
- [2] 左昕昕, 吴乃琴. 植硅体¹⁴C测年研究: 过去、现在与未来[J]. 第四纪研究, 2019, 39(1): 59–66.
Zuo X X, Wu N Q. Phytolith radiocarbon dating: Past, present and future[J]. Quaternary Sciences, 2019, 39(1): 59–66.
- [3] Ravizza G, Turekian K K. Application of the ¹⁸⁷Re-¹⁸⁷Os system to black shale geochronometry[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1989: 3257–3262.
- [4] 韩志宇, 王非, 师文贝. 沉积岩定年及应用: 问题与展望[J]. 沉积学报, 2022, 40(2): 360–379.
Han Z Y, Wang F, Shi W B. Dating and application for sedimentary rocks: Problems and prospects[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2022, 40(2): 360–379.
- [5] 李超, 屈文俊, 王登红, 等. 富有机质地质样品 Re-Os 同位素体系研究进展[J]. 岩石矿物学杂志, 2010, 29(4): 421–430.
Li C, Qu W J, Wang D H, et al. Advances in the study of the Re-Os isotopic system of organic-rich samples[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2010, 29(4): 421–430.
- [6] 李超, 屈文俊, 王登红, 等. Re-Os 同位素在沉积地层精确定年及古环境反演中的应用进展[J]. 地球学报, 2014, 35(4): 405–414.
Li C, Qu W J, Wang D H, et al. The progress of applying Re-Os isotope to dating of organic-rich sedimentary rocks and reconstruction of palaeoenvironment[J]. Acta Geoscientia Sinica, 2014, 35(4): 405–414.
- [7] 赵鸿, 李超, 江小均, 等. Re-Os 同位素精确厘定长兴“金钉子”灰岩沉积年龄[J]. 科学通报, 2015, 60(23): 2209–2215.
Zhao H, Li C, Jiang X J, et al. Direct radiometric dating of limestone from Changxing Permian–Triassic Boundary using the Re-Os geochronometer[J]. China Science Bulletin, 2015, 60(23): 2209–2215.
- [8] 储著银, 许继峰. 铼-钨同位素和铂族元素分析方法及地学应用进展[J]. 地球科学进展, 2021, 36(3): 245–264.
Chu Z Y, Xu J F. Re-Os and PG: Analytical methods and their applications in geosciences[J]. Advances in Earth Science, 2021, 36(3): 245–264.
- [9] 李欣尉, 李超, 周利敏, 等. 富碳地质样品 Re-Os 同位素体系研究进展[J]. 岩矿测试, 2023, 42(2): 1–18.
Li X W, Li C, Zhou L M, et al. Research progress on Re-Os isotopic system of carbon-enriched geological samples[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(2): 1–18.
- [10] 杨雪. 植硅体碳十四 (¹⁴C) 测年初探[D]. 北京: 中国地震局地质研究所, 2013.
Yang X. A preliminary study of radiocarbon dating (¹⁴C) on phytoliths[D]. Beijing: Institute of Geology, China Earthquake Administration, 2013.
- [11] 王先广, 胡正华, 肖玉如, 等. 一种植硅石沉积天然微纳硅碳矿的发现[J]. 地质论评, 2021, 67(6): 1829–1837.
Wang X G, Hu Z H, Xiao Y R, et al. Discovery of a natural micro nano silicon carbon deposit deposited by planting silica[J]. Geological Review, 2021, 67(6): 1829–1837.
- [12] 王春连, 王九一, 游超, 等. 战略性非金属矿产厘定、关键应用和供需形势研究[J]. 地球学报, 2022, 43(3): 267–278.
Wang C L, Wang J Y, You C, et al. A study on strategic non-metallic mineral definition, key applications, and

- supply and demand situation[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2022, 43(3): 267–278.
- [13] Tang S, Shuai H, Zhao R, et al. Process mineralogy of micro/nano silicon-carbon ore obtained from Jiangxi, China[J]. *Minerals (Basel)*, 2022, 12(6): 1–11.
- [14] 邓荣敬, 徐备, 张立勤, 等. 萍乐拗陷西部上古生界—下三叠统烃源岩评价[J]. *天然气工业*, 2005, 25(3): 23–28.
- Deng R J, Xu B, Zhang L Q, et al. Assessment of the hydrocarbon source rocks in upper Paleozoic—Lower Triassic in West Pingle Depression[J]. *Natural Gas Industry*, 2005, 25(3): 23–28.
- [15] 方朝刚, 滕龙, 郑红军, 等. 萍乐拗陷丰城地区茅口晚期“破裂台地”型沉积相与层序地层学特征[J]. *云南大学学报 (自然科学版)*, 2018, 40(5): 935–946.
- Fang C G, Teng L, Zheng H J, et al. On sedimentary facies and sequences stratigraphy characteristics of the upper Maokou Formation “Breaking Platform” type in the Fengcheng area, Pingle Depression[J]. *Journal of Yunnan University (Natural Sciences Edition)*, 2018, 40(5): 935–946.
- [16] 吴小力, 李荣西, 李尚儒, 等. 下扬子地区海陆过渡相页岩气成藏条件与主控因素: 以萍乐拗陷二叠系乐平组为例[J]. *地质科技情报*, 2018, 37(1): 160–168.
- Wu X L, Li R X, Li S R, et al. Accumulation conditions and main factors of marine-continental transitional shale gas in the lower Yangtze area of China: A case of Permian Leping Formation in the Pingle Depression[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2018, 37(1): 160–168.
- [17] 叶舟. 中、下扬子区盆地发育特征及其含油气性研究—以洞庭、鄱阳、弋阳及金衢盆地为例[D]. 成都: 西南石油大学, 2006.
- Ye Z. Study on developing features and petroliferous characters of basins in middle and lower Yangtze area—Take example for Dongting, Poyang, Yiyang and Jinqu Basins[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2006.
- [18] 周松源, 张介辉, 徐克定, 等. 从南昌凹陷构造演化分析赣江断裂带运动学特征[J]. *地质力学学报*, 2005, 11(3): 266–272.
- Zhou S Y, Zhang J H, Xu K D, et al. Analysis of kinematic features of the Ganjiang Fault Zone based on the tectonic evolution of the Nanchang Subbasin[J]. *Journal of Geomechanics*, 2005, 11(3): 266–272.
- [19] 李会军, 张立勤, 梁锋, 等. 江西萍乐拗陷海相含油气系统特征[J]. *新疆石油地质*, 2003, 24(3): 210–213.
- Li H J, Zhang L Q, Liang F, et al. The marine petroleum system characteristics of Pingle Depression in Jiangxi Province[J]. *Xinjiang Petroleum Geology*, 2003, 24(3): 210–213.
- [20] 胡正华, 王先广, 陈毓川, 等. 江南钨矿带 (江西段) 成矿规律[J]. *中国钨业*, 2020, 35(5): 10–19.
- Hu Z H, Wang X G, Chen Y C, et al. Metallogenic regularity in Jiangnan metallogenic of Tungsten Belt (Jiangxi section)[J]. *China Tungsten Industry*, 2020, 35(5): 10–19.
- [21] Kendall B, Creaser R A, Selby D. ^{187}Re - ^{187}Os geochronology of Precambrian organic-rich sedimentary rocks[M]. London: Geological Society, 2009.
- [22] 王礼兵, 屈文俊, 李超, 等. 负离子热表面电离质谱法测量铼的化学分离方法研究[J]. *岩矿测试*, 2013, 32(3): 402–408.
- Wang L B, Qu W J, Li C, et al. Method study on the separation and enrichment of rhenium measured by negative thermal ionization mass spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2013, 32(3): 402–408.
- [23] Robert A C, Poulomi S, Thomas C, et al. Further evaluation of the Re-Os geochronometer in organic-rich sedimentary rocks: A test of hydrocarbon maturation effects in the Exshaw Formation, Western Canada Sedimentary Basin[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66(19): 3441–3452.
- [24] 陈郑辉, 李超, 屈文俊, 等. 石墨 Re-Os 同位素分析及其在成矿年代学中的初步运用[J]. *岩石学报*, 2010, 26(11): 3411–3417.
- Chen Z H, Li C, Qu W J, et al. Research and preliminary application in metallogenic chronology of Re-Os isotope system in graphite samples[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2010, 26(11): 3411–3417.
- [25] David S, Robert A C. Direct radiometric dating of hydrocarbon deposits using rhenium-osmium isotopes[J]. *Science*, 2005, 308(5726): 1293–1295.
- [26] Jiang S, Yang J, Ling H, et al. Re-Os isotopes and PGE geochemistry of black shales and intercalated Ni-Mo polymetallic sulfide bed from the lower Cambrian Niutitang Formation, South China[J]. *Progress in Natural Science*, 2003, 13(10): 788–794.
- [27] 裴浩翔, 付勇, 李超, 等. 贵州道坨锰矿成矿时代及环境的 Re-Os 同位素证据[J]. *科学通报*, 2017, 62(28): 3346–3355.
- Pei H X, Fu Y, Li C, et al. Mineralization age and metallogenic environment of Daotuo manganese deposits in Guizhou: Evidence from Re-Os isotopes[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2017, 62(28): 3346–3355.
- [28] 严清高, 李超, 江小均, 等. 滇中昆阳磷矿成矿时代及

- 沉积环境 Re-Os 同位素示踪研究[J]. *岩矿测试*, 2018, 37(4): 462–474.
- Yan Q G, Li C, Jiang X J, et al. The age and sedimentary environment of the Kunyang phosphate deposit, Central Yunnan: Constraints from Re-Os isotopes[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37(4): 462–474.
- [29] 李欣慰, 李超, 周利敏, 等. 贵州正安县奥陶系—志留系界线碳质泥岩 Re-Os 同位素精确厘定及其古环境反演[J]. *岩矿测试*, 2020, 39(2): 251–261.
- Li X W, Li C, Zhou L M, et al. Accurate determination of the Carbonaceous mudstone of the Ordovician—Silurian Boundary in Zhengang Country, Guizhou Province by Re-Os isotope dating method and its application in paleoenvironmental inversion[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(2): 251–261.
- [30] 杨競红, 蒋少涌, 凌洪飞, 等. 黑色页岩与大洋缺氧事件的 Re-Os 同位素示踪与定年研究[J]. *地质前缘*, 2005, 12(2): 143–150.
- Yang J H, Jiang S Y, Ling H F, et al. Re-Os isotope tracing and dating of black shales and oceanic anoxic events[J]. *Earth Science Frontiers*, 2005, 12(2): 143–150.
- [31] Zachos J, Pagani M, Sloan L, et al. Trends, rhythms, and aberrations in global climate 65Ma to present[J]. *Science*, 2001, 292(5517): 686–693.
- [32] Steven M B, James C Z. Significant southern ocean warming event in the late Middle Eocene[J]. *Geology*, 2003, 31(11): 1017–1020.
- [33] 王健, 彭捷, 操应长, 等. 东营凹陷中晚始新世古气候演化特征及其意义——以 Hk1 井为例[J]. *沉积学报*, 2022, 40(4): 1059–1072.
- Wang J, Peng J, Cao Y C, et al. Mid-late Eocene Paleoclimate characteristics and significance in the Dongying Depression: An example from well Hk-1[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2022, 40(4): 1059–1072.
- [34] 刘庆民, 何烈珍. 清江盆地岩盐矿床沉积特征与形成条件[J]. *井矿盐技术*, 1982(1): 11–15.
- Liu Q M, He L Z. Sedimentary characteristics and formation conditions of rock salt deposits in Qingjiang Basin[J]. *Technology of the Well Salt Mine*, 1982(1): 11–15.
- [35] 何月明, 孙湘君. 江西清江盆地下第三系孢子花粉的初步研究 I [J]. *植物学报*, 1977(1): 72–82.
- He Y M, Sun X J. Palynological investigation of Palaeogen in the Qingjiang Basin in Jiangxi Province[J]. *Journal of Integrative Plant Biology*, 1977(1): 72–82.
- [36] 王钦, 马丽, 周仕林. 江西古近纪岩相古地理及其矿产资源概况[J]. *四川地质学报*, 2022, 42(1): 24–29.
- Wang Q, Ma L, Zhou S L. Sedimentary facies and paleogeography and mineral resources of the paleogene in Jiangxi[J]. *Acta Geologica Sichuan*, 2022, 42(1): 24–29.
- [37] Sun W D, Ding X, Hu Y H, et al. The golden transformation of the Cretaceous plate subduction in the West Pacific[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 262(3–4): 533–542.
- [38] Li J H, Zhang Y Q, Dong S W, et al. Cretaceous tectonic evolution of South China: A preliminary synthesis[J]. *Earth-Science Reviews*, 2014, 134: 98–136.
- [39] 梁兴, 叶舟, 吴根耀, 等. 鄱阳盆地构造-沉积特征及其演化史[J]. *地质科学*, 2006(3): 404–429.
- Liang X, Ye Z, Wu G Y, et al. Sedimenta-tectonic features and geological evolution of the Poyang Basin[J]. *Chinese Journal of Geology*, 2006(3): 404–429.
- [40] Prasad V, Strömberg C A E, Alimohammadian H, et al. Dinosaur coprolites and the early evolution of grasses and grazers[J]. *Science*, 2005, 310(5751): 1177–1180.
- [41] 吴乃琴. 江西清江盆地临江组非海相腹足类化石及时代讨论[J]. *古生物学报*, 1989(6): 751–765.
- Wu N Q. Nonmarine gastropod fossils from Linjiang Formation (Eocene) of Qingjiang Basin, Jiangxi, China[J]. *Acta Palaeontologica Sinica*, 1989(6): 751–765.
- [42] Danish M, Tripathy G R, Mitra S, et al. Non-conservative removal of dissolved rhenium from a coastal lagoon: Clay adsorption versus biological uptake[J]. *Chemical Geology*, 2021, 580: 120378.
- [43] Georgiev S, Stein H J, Hannah J L, et al. Chemical signals for oxidative weathering predict Re-Os isochroneity in black shales, East Greenland[J]. *Chemical Geology*, 2012, 324–325: 108–121.
- [44] Lúcio T, Souza N J A, Selby D. Late Barremian/early Aptian Re-Os age of the Ipubi Formation black shales: Stratigraphic and paleoenvironmental implications for Araripe Basin, Northeastern Brazil[J]. *Journal of South American Earth Sciences*, 2020, 102: 102699.
- [45] Ravizza G, Esser B K. A possible link between the seawater osmium isotope record and weathering of ancient sedimentary organic matter[J]. *Chemical Geology*, 1993, 107(3–4): 255–258.
- [46] 赵鸿, 李超, 江小均, 等. 浙江长兴“金钉子”灰岩 Re-Os 富集机制研究[J]. *地质学报*, 2015, 89(10): 1783–1791.
- Zhao H, Li C, Jiang X J, et al. Enrichment mechanism of Re-Os in limestone from Changxing Permian—Trassic Boundary in Zhejiang[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2015,

- 89(10): 1783–1791.
- [47] Esser B K, Turekian K K. The osmium isotopic composition of the continental crust[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(13): 3093–3104.
- [48] Sun W, Bennett V C, Eggins S M, et al. Enhanced mantle-to-crust rhenium transfer in undegassed arc magmas[J]. *Nature*, 2003, 422: 294–297.
- [49] Chen N, Zhong L, Jie D, et al. Characteristics of phytolith-occluded organic carbon sequestration in typical plant communities in the Songnen grassland, China[J]. *Ecological Engineering*, 2021, 173: 106442.
- [50] 陈念康, 介冬梅, 高桂在, 等. 植硅体元素封存研究进展[J]. *微体古生物学报*, 2022, 39(4): 348–360.
- Chen N K, Jie D M, Gao G Z, et al. Advance in the study of phytolith-occluded element sequestration[J]. *Acta Micropalaeontologica Sinica*, 2022, 39(4): 348–360.
- [51] Prychid C J, Rudall P J, Gregory M. Systematics and biology of silica bodies in monocotyledons[J]. *The Botanical Review*, 2003, 69(4): 377–440.
- [52] 刘桂建, 彭子成, 杨刚, 等. 煤中黄铁矿的铼-锇同位素含量及其地质意义[J]. *地学前缘*, 2006, 13(1): 211–215.
- Liu G J, Peng Z C, Yang G, et al. Abundance and geological significance of rhenium and osmium in pyrite samples from coals[J]. *Earth Science Frontiers*, 2006, 13(1): 211–215.