

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

李 超^{1,3)}, 屈文俊^{1)*}, 王登红²⁾, 周利敏¹⁾, 杜安道¹⁾, 付 勇^{4,2)}, 裴浩翔^{4,1)}

1) 中国地质科学院国家地质实验测试中心, 北京 100037; 2) 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037;

3) 北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京 100871;

4) 贵州大学资源与环境学院, 贵州贵阳 550003

摘 要: Re-Os 同位素亲有机质的性质, 使得富有机质沉积岩在沉积的过程中能够吸附富集海水中的 Re、Os, 沉积岩的沉积压实过程也是其中 Re-Os 同位素体系封闭计时的过程, 沉积岩 Re-Os 同位素等时线年龄代表地层沉积时代, Os 同位素初始比值 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 反映沉积时海水的 Os 同位素比值。Re-Os 同位素体系在富有机质沉积岩中的成功应用, 能够直接确定地层沉积时代, 从而对地层界线进行直接厘定, 并且能够对一些沉积矿床形成时代、冰川事件发生时代进行厘定和限制。通过沉积岩 Re-Os 同位素特征, 可以对古环境进行反演, 有助于了解全球大气海洋的演化, 气候的变化, 对研究生物灭绝等重大地质事件发生的时限和机制以及金属矿床的成矿物质来源具有重要意义。文章阐述了 Re-Os 同位素在富有机质沉积岩中应用的原理, 并列出了 Re-Os 同位素在沉积地层精确定年及古环境反演中应用实例, 说明了富有机质沉积岩 Re-Os 同位素分析精度及其影响因素, 以使 Re-Os 同位素体系作为一种强有力的工具, 解决更多的沉积地层时代问题以及更好地对古环境进行反演。

关键词: 铼-锇同位素体系; 沉积岩; 地层; 定年; 示踪; 反演; 古环境

中图分类号: P618.6; P597.2 **文献标志码:** A **doi:** 10.3975/cagsb.2014.04.02

The Progress of Applying Re-Os Isotope to Dating of Organic-rich Sedimentary Rocks and Reconstruction of Palaeoenvironment

LI Chao^{1,3)}, QU Wen-jun^{1)*}, WANG Deng-hong²⁾, ZHOU Li-min¹⁾,
DU An-dao¹⁾, FU Yong^{4,2)}, PEI Hao-xiang^{4,1)}

1) National Research Center for Geoanalysis, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037;

2) Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037;

3) Laboratory of Orogen and Crustal Evolution, Peking University, Beijing 100871;

4) School of Resources and Environments, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550003

Abstract: As Re and Os are organophilic and redox-sensitive, Re and Os are concentrated from seawater in organic-rich sediments. Re-Os geochronology of organic-rich sediments has the potential to provide direct depositional ages and vital information on the Os isotope. The successful application of Re-Os in organic-rich sedimentary rocks making it possible to obtain absolute ages for the deposition of sedimentary successions directly, and hence the age of some sedimentary deposits and glacial can be dated and constrained. From the Re-Os isotope characteristics obtained for organic-rich sediments, the Palaeoenvironment can be reconstructed, and this helps to know and understand the paleoenvironmental evolution and to date and trace the metallic deposits and oil/gas reservoir, thus playing an important role in studying numerous major issues, such as the mass extinction and the

本文由国家自然科学基金项目(编号: 41203037)和中国地质调查局地质大调查项目(编号: 12120113015500)联合资助。获中国地质科学院 2013 年度十大科技进展第九名。

收稿日期: 2014-04-14; 改回日期: 2014-05-06。责任编辑: 张改侠。

第一作者简介: 李超, 男, 1983 年生。助理研究员。从事 Re-Os 同位素研究。E-mail: Re-Os@163.com。

*通讯作者: 屈文俊, 男, 1964 年生。研究员。从事同位素年代学研究。通讯地址: 100037, 北京市西城区百万庄大街 26 号。E-mail: quwenjun03@163.com。

impact events. Based on the Re-Os isotope data available, the authors obtained Os isotope curve for seawater from 2.7 Ga to the present day. In addition, the variations in the Os isotope compositions of seawater since 2.7 Ga are helpful to the study of the paleoenvironmental evolution. In this paper, some factors affecting the precision of Re-Os isochron age for organic-rich sediments are investigated. The Re-Os isotope system will play a unique role in the dating of organic-rich sedimentary rocks and the reconstruction of palaeoenvironment.

Key words: Re-Os isotope; sedimentary rocks; strata; dating; tracing; reconstruction; palaeoenvironment

自 20 世纪 90 年代以来, 随着化学分析技术的不断改进以及分析仪器的不断创新, 使得 Re-Os 同位素体系作为地质学上定年和示踪的一种强有力工具, 在金属矿床的研究中得到了广泛的应用(Shirey et al., 1998; Feng et al., 2009; Zhang et al., 2008; Sun et al., 2008; Yang et al., 2008)。与传统的 Rb-Sr、Sm-Nd、K-Ar、U-Pb 等亲石同位素不同, Re-Os 同位素具有高亲铁性。因此, 将 Re-Os 同位素直接应用于金属矿物定年, 解决了长期无法解决的内生金属矿床成矿年龄直接准确厘定问题, 为探讨大规模成矿作用发生的时限、成矿的地球动力学背景和成矿模型的建立以及成矿预测提供了理论依据。近些年来, Re-Os 同位素另外一种特殊的地球化学性质——亲有机性, 被地质学家广泛关注, Re-Os 同位素在沉积地层精确定年及古环境反演中的应用得到了国内外越来越多地质学家的广泛认可(Cohen, 2004; Hannah et al., 2004; Yang et al., 2009)。

沉积地层的精确定年对于地层学的研究具有重要意义。地层是地质事件记录最丰富的载体, 而地质年代表作为地层学研究的重要成果和基本文件, 它的功能是为地层学以及整个地球科学的研究和地球的历史过程提供一个恰当的时间参照体系, 以利于全球范围的地质演化对比研究和成矿规律研究, 揭示地球演化的阶段性和所经历的重大事件。因此, 国际地层表的建立和不断完善是地层学研究的长期目标和永恒内容(王鸿祯, 2006)。地层研究需要开展生物地层、化学地层、磁性地层、年代地层、层序地层、事件地层等多专业的综合研究, 地层的划分主要是以地层中某种古生物的首次出现为依据, 在应用生物地层方法建立精确的等时地层格架有困难的情况下, 可以充分利用事件地层标志和同位素测年等多学科综合研究方法建立等时地层对比格架(王训练, 2003), 从而促进地区和全球相关地层对比继承, 在地层建阶研究中, 同位素年代学研究等是需要加强的工作(王泽九, 2010)。可见, 高精度的同位素测年以及同位素变化研究, 是地层综合研究的一个不可或缺的重要组成部分。

事实上, 沉积岩精确定年一直是一个世界性难题, 因为在现有的技术手段下缺乏合适的测年对象。目前, 地质年代表中年代地层时代的确定和划

分主要采用锆石 U-Pb 法对沉积地层中火山岩夹层, 特别是采用凝灰岩和斑脱岩中的锆石进行 U-Pb 年龄厘定, 因为锆石 U-Pb 同位素体系封闭性较好, 并且 U-Pb 同位素衰变常数经过了较为准确的测定, 它们的年龄可代表沉积岩地层的形成时代(陈文等, 2011)。然而, 在地层界线上很少直接发现有火山岩夹层, 地层界线绝对年龄往往是根据上下地层中火山岩锆石 U-Pb 年龄以及火山岩与界线层距离计算得到的。在显生宙的一些地层界线, 是以黑色页岩的沉积为典型标志, 并且其中的一些黑色岩系地层是与大洋缺氧事件以及生物灭绝事件关系紧密。这些黑色岩系能够采用 Re-Os 同位素体系进行直接精确定年, 能够很好地研究生物灭绝等事件发生的绝对年代以及可能的发生机制。然而, 黑色页岩等样品在地层中的分布有限, 尤其在我国沉积地层中灰岩的分布范围更广, 许多生物地层的划分是以古生物大量出现的碳酸盐岩地层为主要对象, 并且富有机质碳酸盐岩往往能够作为烃源岩是油气地质学家重点研究的对象, Re-Os 同位素在碳酸盐岩地层年代学研究中的成功应用, 更有利于生物地层与年代地层直接进行比对, 无疑极大地拓展了 Re-Os 同位素技术在沉积地层研究应用范围(中国地质科学院, 2014)。

1 Re-Os 同位素在沉积岩中应用原理

早在 20 世纪 80 年代末就发现富有机质沉积岩中富集 Re-Os, 并开创性地将 Re-Os 同位素体系应用于沉积岩的年代学及古环境研究中(Ravizza et al., 1989, 1991, 2003)。甚至有学者发现, 富有机质沉积岩中 Re、Os 含量比在同沉积硫化物中 Re、Os 含量更高(Cohen et al., 1999), 表明在海相沉积环境下, Re、Os 亲有机性相对于高亲铁特性表现得更为明显。虽然 Re、Os 与 Ni、V 等元素一样主要在以螯合的形式赋存在富有机质沉积岩中, 但是与 Ni、V 等元素主要与四吡咯等有机物络合不同, 相对较低含量的 Re、Os 赋存在哪种或哪几种有机质中还尚未研究清楚, 目前只查明 Re、Os 主要富集在极性较强的沥青质中(Fatima et al., 2013)。

海水的 Re、Os 通常是以 ReO_4^- 和 HOsO_5^- 等高价态形式存在, 富有机质的沉积岩常形成于还原性较强环境, 在这种条件下, 海水中迁移性较强的高

价的 ReO_4^- 和 HOsO_5^- 会被还原成较难迁移的低价离子而被有机物吸附下来, 因此在富有机质的沉积岩沉积的过程中, 高价态的 Re、Os 离子可被还原富集 (Peucker-Ehrenbrink et al., 2000; Yoshiro et al., 2007)。因此, Re、Os 的富集过程与沉积岩的沉积过程应该是同时的, 沉积岩的沉积时代也是 Re-Os 同位素计时器开始计时的时间, 并且同时代沉积的地层有相同的 Os 同位素初始比值, 即沉积时海水的 Os 同位素比值。由于放射性母体 ^{187}Re 经过 β 衰变形成为子体 ^{187}Os , 其半衰期为 41.6 Ga, 比地球年龄还要高一个数量级, 在沉积岩中有机物所吸附的 Re-Os 同位素体系封闭条件下, Re-Os 等时线年龄就能够代表其沉积年代, 并且 Os 同位素初始比值能够反映当时海水中的 Os 同位素比值, 这就是 Re-Os 同位素在沉积岩中应用的原理。

海水中的 Re、Os 来源主要有 3 个: (1) 由于大陆地壳的风化剥蚀作用, 岩石土壤的淋滤作用, 使得大陆地壳中的 Re、Os 由河流带入海洋, 陆源 Re-Os 同位素 Re/Os 较高, 最高能达几千, Os 同位素具有高放射性成因特征, 不同时代、不同岩性的陆壳 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 值特征不同, 平均值为 1.4 (Cohen, 2004), 一些老地层中 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 值大于 50 (Chen et al., 2009)。(2) 由洋中脊热液带到海水中, Re/Os 较低, 一般小于 1, Os 同位素具有非放射性成因特征, $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值大于 0.127。(3) 以宇宙尘埃的形式进入海水, Re/Os 较低, 一般小于 1, $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 值接近于原始地幔值约为 0.127 (图 1)。一般条件下, 海水中的 Os 主要来源于大陆, 能占 80%, 其余的 20% 来自海底热液和宇宙尘埃物质 (Sharma et al., 1997)。因此, 能够通过 Re-Os 同位素研究沉积岩的沉积时代以及海水 Os 同位素的变化来确定当时海水的环境以及古海水对地壳隆升、雪球地球、陨石撞击等重大地质事件的响应。

2 海水 Os 同位素演化曲线

对于某一连续沉积地层来讲, 其中的 Re-Os 同位素特征 (Re、Os 含量, Os 同位素比值, Re/Os 值) 会随着不同时代的沉积环境不同而发生变化, 因此, 可以通过富有机质沉积岩 Re-Os 同位素特征进行分析来反演当时古海水的 Re-Os 同位素特征, 海水中的 Os 同位素变化往往是由于古气候的变化或者较大的构造事件而引起的。因此, 通过对沉积地层中的 Re-Os 同位素进行研究, 不仅能够记录古环境的变化特征, 而且还能够对全球较大的构造事件进行研究。当今海水的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 值为 1.03~1.06 (Peucker-Ehrenbrink et al., 2000; Cumming et al., 2012); 白垩纪—第三纪深海沉积物研究程度较高, 得到了大量 Re-Os 同位素数据 (Cohen et al., 1999; Selby et al., 2009; Selby, 2007); 二叠纪地层发育大量沉积型矿床, 并且在二叠纪末期, 发生了生物史上最严重的大灭绝事件, 使得二叠纪—三叠纪地层 Re-Os 研究一直是一个研究热点 (杨刚等, 2004; Xu et al., 2009, 2014; Georgiev et al., 2012; 李超等, 2011); 对于泥盆纪—石炭纪地层界线、奥陶纪—志留纪地层界线以及寒武纪—奥陶纪地层界线都有学者对其 Re-Os 特征进行了研究 (Selby et al., 2005; Harris et al., 2013; Steven et al., 2007; Finlay et al., 2010; Tripathy et al., 2014); 前寒武地层的 Os 同位素研究对于研究地球早期演化十分重要, 近年来成为研究的重点 (Singh et al., 1999; Zhu et al., 2013; Kendall et al., 2004, 2009a, b, 2013; Acken et al., 2013; Rooney et al., 2010; Geboy et al., 2013; Creaser et al., 2007; Hannah et al., 2004, 2006; Yang et al., 2009; Cabral et al., 2013)。本文列举了目前发表的关于富有机质沉积岩 Re-Os 同位素数据, 并展现了自大约 2.7 Ga 至今的海水 Os 同位素演化曲线 (图 2)。

由图 2 可以清楚地看到, 自 2.7 Ga 至大约

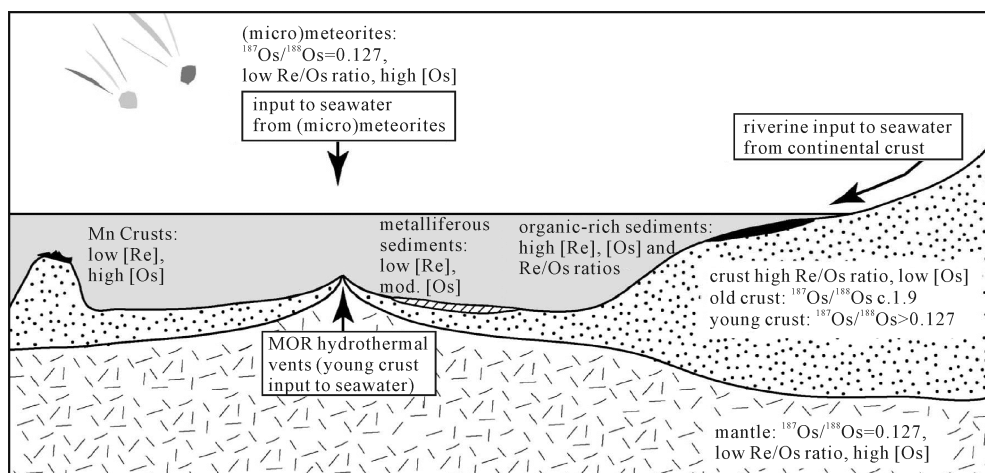


图 1 海水中 Re、Os 的 3 个主要来源示意图 (据 Cohen, 2004)

Fig. 1 Schematic illustration of three major Re and Os fluxes to seawater (after Cohen, 2004)

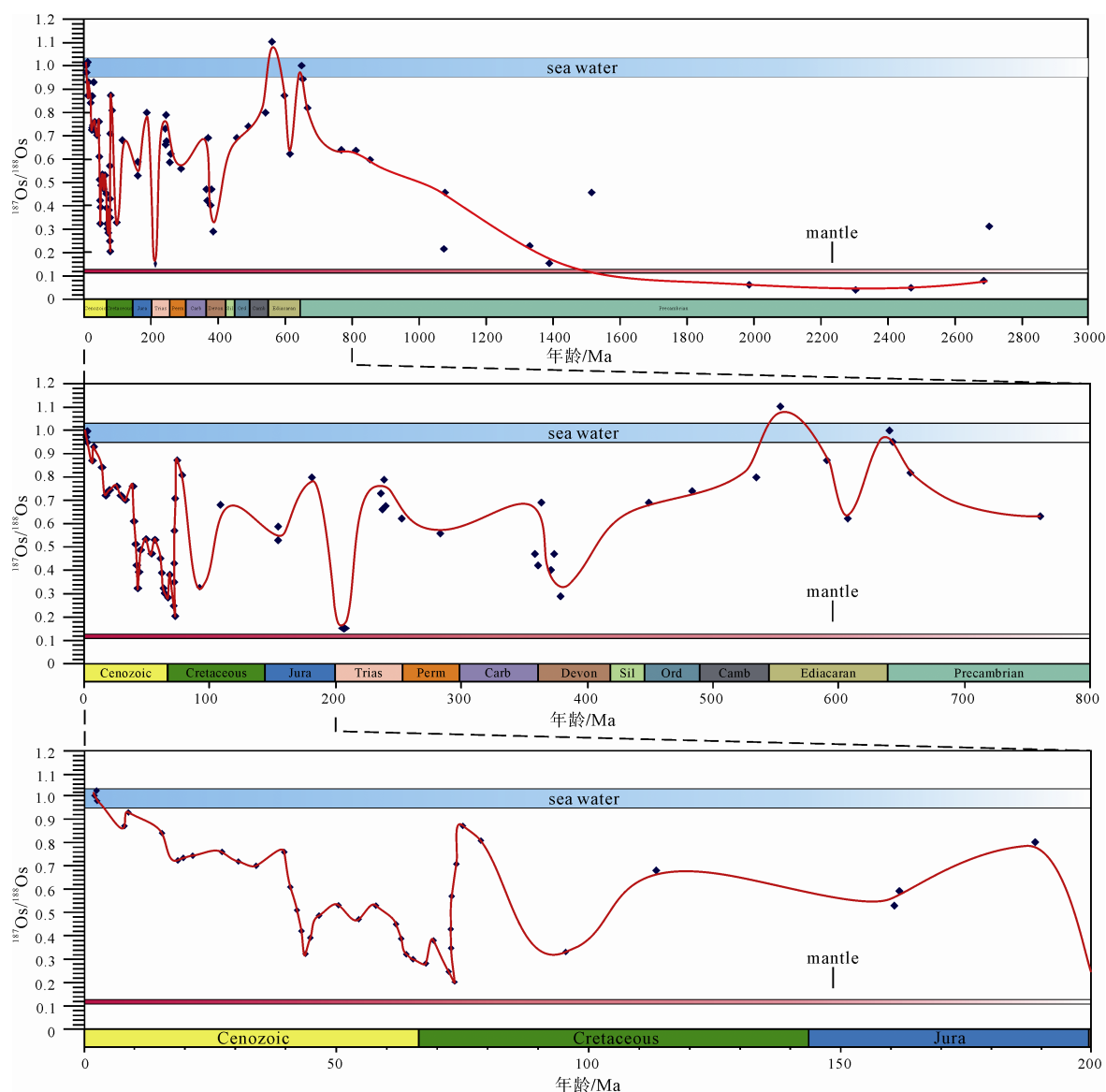


图2 海水中 Os 同位素演化曲线

Fig. 2 Os isotope variation curve for seawater from 2.7 Ga to the present

1.4 Ga, 海水中的 Os 同位素比值 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 值在误差范围内与地幔值是一致的, 表明了地球演化早期海水中的 Os 几乎没有陆源的贡献, 这是由于大气中的氧含量较低, 表明当时的地球还处于一个相对还原的环境。因此, 大陆地壳中的 Os 无法氧化、运移从而进入海洋, 使得当时很长的一段时期海水中的 Os 主要来源与地幔流体(Siebert et al., 2004)。自 1.4 Ga 至 0.65 Ga, 海水中的 Os 同位素比值 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 是一个快速增加的过程, 这是由于大气中的氧气含量增加, 使得大陆地壳中的 Os 氧化进入海洋。而从 0.65 Ga 到寒武纪早期, 由于地球受到了三期主要冰川事件的影响, 甚至有些学者提出了“雪球地球”的模型来形容当时的冰川事件, 这使得大陆地壳被冰雪覆盖, 风化氧化速率降低, 使得海水中的 Os 同位素比值 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 相对比较稳定, 主要受到冰川事件的影响。自寒武纪以来, 或者是

由于地幔活动的强烈, 使得海水中的 Os 主要受到地幔流体的控制, 或者是由于地壳风化速率加强, 主要受地壳来源 Os 的控制, 使得海水中的 Os 同位素曲线不断上下波动。其中, 大约在 65 Ma 左右, 发生了一次对地球影响巨大的地质事件, 造成了恐龙的灭绝, 有学者通过 Ir 的异常认为这是由于陨石撞击造成的, 从图 2 中能看出, 大约在 65 Ma 左右, 海水中的 Os 同位素比值由 0.8 迅速降至 0.2, 支持了陨石撞击造成恐龙灭绝的结论(Cohen et al., 2007)。可见, Os 同位素可以作为一种灵敏的示踪剂来研究全球地质事件发生的机制。

3 Re-Os 同位素在沉积地层中的应用实例

3.1 地层沉积速率

黑色页岩 Re-Os 同位素研究, 能够计算地层的沉积速率。Xu 等(2014)通过对三叠系 Botneheia 组

不同层位黑色页岩进行 Re-Os 同位素研究, 获得四组等时线年龄, 由于所有年龄都是采用 Re-Os 体系对黑色页岩沉积时代进行直接定年, 因此能够抵消 Re-Os 衰变常数等不确定度, 并且, 所有样品的分析都是在同一实验室进行分析, 能够抵消稀释剂标定系统误差。钻孔 18.2 m 获得的年龄是 (238.4 ± 1.47) Ma, 钻孔 10.2 m 获得的年龄是 (236.6 ± 0.39) Ma, 因此, 能够计算出这套黑色页岩的沉积速率大约为 4 m/Ma。

3.2 厘定地层界线

许多地层界线的确定是以大洋缺氧和生物灭绝事件为特征, 在这种条件下就会发育黑色页岩, 因此, 能够通过黑色页岩的 Re-Os 同位素分析对地质界线进行直接定年。Selby 等(2005)采用 Re-Os 对 Devonian-Mississippian 界线黑色页岩进行直接定年, 获得了精确的地层年龄 (361.3 ± 2.4) Ma, 该年龄与其上部层位火山岩锆石 U-Pb 年龄 (360.7 ± 0.7) Ma 在误差范围内一致。

Selby(2007)通过对英国晚侏罗世 Oxfordian-Kimmeridgian 金钉子剖面黑色页岩进行了 Re-Os 同位素研究, 获得了 (154.1 ± 2.2) Ma 的年龄, 由于在该层位上下地层中未发现火山岩, 因此, 比国际地层委员会 2004 年发表的国际地层年代表采用的是 Ar-Ar 法获得的年龄值 (155 ± 6) Ma 在精度上有了较大的提高。初步成果表明, 二叠纪/三叠纪地层界线长兴灰岩 Re-Os 同位素等时线年龄与国际地层年代表推荐值在误差范围内相一致, 体现了 Re-Os 同位素在地层界线甚至“金钉子”地层年龄厘定上的巨大潜力。

3.3 冰川事件时代

Re-Os 同位素能够对于沉积有关的重大地质事件发生时代进行较好的限制和厘定。新元古代时期, 地球上出现了几次大规模冰川事件。但是, 由于新元古界地层缺少有利的冰期沉积对比标志, 并且目前无法采用地球化学手段对冰期沉积时代进行直接厘定, 因此对这些冰川事件发生的时限仍然存在较大争议。在冰川事件结束之后, 粉砂岩、泥岩等细粒碎屑沉积岩海通常会随着海平面的上升而沉积, 这些在缺氧环境下形成的富含有机质沉积岩是采用 Re-Os 同位素进行定年的最佳对象, 这些沉积岩的 Re-Os 同位素年龄能够对冰期结束的最后时期进行限制。富有机质沉积岩 Re-Os 同位素研究能够对冰期事件的开始和结束时间进行限制, 尤其是对于缺少火山岩的地层年代学研究发挥了重要作用。如 Kendall 等(2004)对澳大利亚中部和南部与盖帽碳酸盐岩同一层位的后冰期黑色页岩进行了 Re-Os 同位素分析, 分别得到了 (643.0 ± 2.4) Ma 和

(657.2 ± 5.4) Ma 的年龄, 较好对 Sturtian 冰期的结束时间进行了约束。

3.4 矿床时代

Mao 等(2002)对华南下寒武系富含 Ni-Mo 矿的黑色页岩进行的 Re-Os 同位素分析, 获得了 (541 ± 16) Ma 的等时线年龄, 这一结果与 Pb-Pb 同位素等时线年龄一致, 准确厘定了华南黑色页岩中 Ni-Mo 矿的沉积时代。Jiang 等(2003)通过对华南富集 Ni-Mo-PGE-Au 牛蹄塘组黑色页岩, 获得 (535 ± 11) Ma 等时线年龄, $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 初始比值为 0.80 ± 0.04 , 认为该矿床的形成是由于富含成矿元素的深部流体与海水混合, 被有机物还原富集下来而形成的。

3.5 生物灭绝事件机制

Re-Os 同位素不仅能够对地层沉积时代进行直接准确的定年, 还能够提供古海洋的 Os 同位素信息, 从而对古环境进行示踪。并且由于 Re、Os 地球化学性质的差异, 使得两种元素在海水中的富集沉淀机制有所差异, 这种差异会随着沉积环境的变化而被 Re-Os 同位素记录下来。Georgiev 等(2012)通过对二叠纪/三叠纪地质界线黑色页岩进行 Re-Os 同位素分析, 虽然没有发现 Os 同位素比值的异常, 但是, 通过较高的 Re/Os 比值, 结合其它微量元素的证据, 提出当时的海洋是热的, 并且是酸性的, 这种海水环境以及当时异常的气候条件是造成二叠纪/三叠纪生物灭绝的重要原因。

3.6 地球表面氧化时间

太古代的大气和海水均处于一个厌氧环境下, 因此, 由大陆地壳的风化剥蚀也不会使其中的 Re、Os 释放出来而带入海洋, 因此太古代的沉积岩中 Re 含量较低, 海洋中的 Re、Os 主要来源于海底热液以及星外颗粒物质, 其中的 Os 同位素比值接近地幔 Os 同位素比值 0.12。Hannan 等(2004)通过对南非海相黑色页岩的 Re-Os 同位素分析, 认为元古代冰期事件的存在以及当时缺氧的大气环境。直到 1.54 Ga, 通过对加拿大西部 Athabasca 盆地中的沉积岩进行 Re-Os 同位素分析, 发现其 Os 同位素初始比值为 0.51 ± 0.03 , 表明了在中元古代已经存在放射性的 Os 同位素随着陆壳的风化剥蚀进入海洋 (Creaser et al., 2007), 记录了大气氧浓度增加的过程以及地球表面氧化的时间。

3.7 对古大气的记录

Cohen(2004)通过对英国 Yorkshire 的碳质泥岩 Re-Os 同位素进行分析, 确定了早侏罗世大洋缺氧事件发生在大约 181 Ma, 由于大气中较高的 CO_2 浓度, 造成大陆风化的速率增加了 4~8 倍, 使得海水中的陆源 Os 的加入比例增大, 海水中的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 值从大约

0.4 升高到大约 1.0, 海水 Os 同位素曲线的漂移与 $\delta^{13}\text{C}$ 漂移-6‰ 高度一致, 这使得当时的所有主要生物都受到了影响, 较高的 CO_2 浓度也导致全球的平均气温增加, 造成的化学风化速率大幅增加。然而, 随着化学风化速率的增强, 减少了大气中的二氧化碳浓度, 使得大气中的二氧化碳浓度和全球的平均温度逐渐恢复到了正常水平。可见, 富有机质沉积岩 Re-Os 同位素能够对古环境进行较好的记录。

3.8 对与天体和地幔有关事件的响应

许多古环境的变化都与类似中大西洋火成岩省喷发等较大的地质事件密切相关, Ravizza 等(2003)通过对白垩纪—第三纪地质界线深海沉积物样品进行 Re-Os 同位素分析, 发现在界线层位置 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 初始值出现了一个骤降, 此时正值 Deccan 大陆溢流玄武岩喷发, Deccan 玄武岩 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 值约为 0.13, Deccan 玄武岩的喷发造成了海水中的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 值由原来的 0.55 降至 0.4, 这表明了 Deccan 玄武岩的喷发对全球的气候都产生了极大的影响, 使得全球气温升高了 3~5℃, 并且造成了生物灭绝事件。Ravizza 团队还通过对晚始新世海底沉积物 Re-Os 同位素进行研究, 并推测晚始新世的陨石撞击事件中的陨石直径大约为 2 km, 造成了当时海水的 Os 同位素演化曲线发生了明显的负漂移(Peucker-Ehrenbrink et al., 2000)。

3.9 对区域隆升事件的响应

由图 1 所示, 自 25 Ma 至今, 全球海水 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 值逐步上升, 从 0.65 逐渐上升到当今海水 Os 同位素比值 1.06, 这主要是由于青藏高原的隆起, 遭到了强烈的风化剥蚀作用造成的, Ravizza 等(1993)通过研究表明, 由于青藏高原的隆升, 全球海水 Os 同位素比值从自 16 Ma 到 1.5 Ma, 以 0.012/Ma 的速率上升, 自 1.5 Ma 以来, 全球海水的 Os 同位素比值以 0.09/Ma 的速率增长。

4 富有机质沉积岩 Re-Os 同位素分析

4.1 样品采集

样品采集这一步骤是得到一个理想的 Re-Os 同位素数据非常重要的环节, 如果采集的样品存在问题, 那么之后的化学处理、测量数据解释等一切都是无稽之谈。

首先要保证样品新鲜, 无风化。Hannan 等(2009)发现河道相邻的黑色页岩由于长时间受到河流的冲刷作用, 使得其中 Re、Os 发生丢失, 而使得 Re-Os 同位素体系受到破坏。Jaffe 等(2002)通过研究发现风化后的黑色页岩 Re 相对于 Os 来讲更容易丢失, 至今, 能够成功获得精确 Re-Os 等时线年龄的前寒武纪富有机质沉积岩样品几乎都是采自钻孔岩心,

这样能够有效避免 Re、Os 在沉积岩表面发生氧化或者风化作用而发生迁移。可见, 地表的风化以及淋滤作用对沉积岩样品 Re-Os 同位素体系封闭性影响较大。

保证样品未发生熟化。Creaser 等(2002)发现加拿大西部未成熟、成熟以及过成熟的黑色页岩能够共同构成一条较好的 Re-Os 同位素等时线, 得到了 (358 ± 10) Ma 的等时线年龄, 该年龄与黑色页岩地层底部的凝灰岩中独居石锆石 U-Pb 年龄 (363.3 ± 0.4) Ma 吻合得较好, 表明了黑色页岩即使发生熟化作用, 也不会影响其中的 Re-Os 同位素体系的封闭性, 仍然能够得到较好的 Re-Os 同位素等时线来反映黑色页岩的沉积时代。然而, 如果黑色页岩有过排烃过程, 熟化生成的沥青或原油 Re-Os 同位素年龄代表烃源岩熟化或油气运移的年代, 沥青或原油等烃类的 Re-Os 同位素反映不同位置烃源岩混合的特征。因此, 如果烃源岩发生熟化, 还存有未排出的烃类, 其 Re-Os 同位素封闭性肯定会受到影响。

4.2 样品选取

样品进行沉积岩 Re-Os 同位素分析必须具备以下条件: (1)分析的样品是同时沉积或者近似同时沉积; (2)所有的样品具有相同的初始 Os 同位素比值, 即沉积时海水的 Os 同位素比值; (3)沉积岩形成后其 Re-Os 同位素体系保持封闭, 没有 Re、Os 的丢失和加入; (4)每件样品的 Re/Os 值不同, 能够使等时线拉开, 获得精度较高的等时线年龄。由于不同的地质时期海水中的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 值是变化的, 不同类型的样品沉积速率不同, 对于黑色页岩来讲, 由于沉积速率比较慢, 因此每个取样点的位置间距不能过大, 如果间距过大, 就会造成每件样品的 Os_i 不一致, 并且不满足同时沉积的条件。相反, 如果取样点的位置间距过小, 就会使每件样品 Re、Os 含量相近, 造成 Re-Os 同位素等时线拉不开, 而使得所得结果误差较大。而对于石灰岩样品来讲, 由于其沉积速率较快, 为了使每件样品的 Re/Os 值不同, 采样点位置间距可以适当增大。只有适当的采样间距才能获得令人满意的等时线年龄。目前, 对于每件样品的取样量不同的实验室还未达成共识, 如果每件样品取太多, 会人为地造成样品均一化, 不利于等时线的拉开。Yang 等(2009)在 2 m 岩心范围内钻取了 5 件样品, 每件样品大约取 500 mg, 获得了较好结果。Kendall 等(2009c)发现, 如果每件样品的取样量少于 10 g, 小范围的 Re、Os 扩散现象以及 Re、Os 失耦现象表现得较为明显, 因此建议每件样品的取样量大于 20 g。每件样品在准备的过程中避免和一切金属器械接触, 因为金属中含有不可

忽略的 Os, 如果是岩心样品, 需将岩心样品外围与金属接触部分剔除后再进行处理。此外, 尽量避开方解石脉较近位置的样品, 以减少由于流体热作用对 Re-Os 同位素体系的干扰, 因为前人研究表明一些热液流体对沉积岩中的 Re-Os 同位素体系封闭性影响很大。

4.3 样品溶解

目前, 国际上富有机质沉积岩的溶解方法氧化剂主要为两种, 一种为采用硫酸+三氧化铬溶样, 另一种采用逆王水溶解样品。从理论上讲, 只有黑色页岩有机相中的 Re-Os 同位素定年结果才能代表真正的岩石开始形成的年龄。Creaser 等(2002)提出了用 $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 替代王水和逆王水溶样。该方法减少了来自老地层岩屑中 Re 和 Os 的溶解释放, 而选择性溶解沉积物岩中有机相中的 Re-Os。然而, 由于硫酸+三氧化铬溶剂中较高的空白, 限制了该方法对低含量沉积岩的研究。刘华等(2008)通过对比硫酸+三氧化铬和逆王水的溶样效果, 发现两种方法所得结果没有本质区别。陆源碎屑中含有多少 Re、Os, 以及逆王水方法究竟将多少陆源碎屑中的 Re、Os 氧化出来, 值得研究。

4.4 分析精度

前人的研究表明, 富有机质沉积岩中的 Re-Os 同位素体系封闭性较好, 即使其中的有机质发生熟化, 即使沉积岩发生了绿片岩相的弱变质作用, 其同位素体系能够一直保持封闭。随着分析技术和仪器的改进, 沉积岩 Re-Os 同位素分析精度越来越高, 获得精度小于 1%(2s)的 Re-Os 同位素年龄数据完全是有可能的, 并且在一些与上下含有锆石地层 SHRIMP U-Pb 年龄在不确定度范围内吻合得较好 (Kendall et al., 2004, 2006; Selby et al., 2003; Rooney et al., 2011; Creaser et al., 2007)。Selby 等(2005)获得了黑色页岩的 Re-Os 同位素的等时线年龄为 (361.3 ± 2.4) Ma, 不确定度为 7‰, 所得到的 Re-Os 等时线年龄不确定度包括 Re-Os 体系衰变常数的不确定度(0.35%), 稀释剂标定的不确定度, 同位素组成的不确定度, 仪器测量不确定度等, 分析的黑色页岩层位之下约 6.9 m 处的火山岩锆石 U-Pb 年龄为 (363.3 ± 0.4) Ma, 在误差范围内一致。不确定度仅为 1‰。可见, 沉积岩 Re-Os 同位素分析的精度还有待于进一步提高。

5 结束语

富有机质沉积岩 Re-Os 同位素研究已经成为国际上研究的热点, Re-Os 同位素能够为地层沉积时代进行直接厘定, 尤其是对于火山岩夹层不发育的地区发挥了重要作用, 这对地质年代表的校正研究

以及地层比对研究具有重要意义。此外, Re-Os 同位素以其特有的地球化学性质, 已经成为在古环境演化研究方面一种灵敏的工具, 为古海洋、古气候的反演提供了很多重要的信息。

然而, 沉积岩 Re-Os 同位素研究还有许多问题亟待解决和许多方面需要加强。首先, 目前国际地层年代表中采用的数据都来自锆石 U-Pb 同位素年龄, 没有一个地层年龄数据采用 Re-Os 同位素年龄, 因此需要加强沉积岩 Re-Os 同位素年龄与锆石 U-Pb 同位素年龄比对工作, 以使 Re-Os 同位素能够更好地进行未知地层年龄厘定, 尤其是“金钉子”地层年龄精确厘定方面的应用。其次, 石灰岩 Re-Os 同位素研究更有利于生物地层和年代地层的直接比对, 并且石灰岩的沉积速率较快, 对古环境的变化更加灵敏, Re-Os 同位素在石灰岩方面的应用, 可以弥补现有技术手段的不足, 解决一大批尚未解决的地层定年问题, 但是目前石灰岩 Re-Os 同位素研究成功的实例不多, 需要进一步加强。此外, 全球前寒武纪地层的研究一直比较缓慢, 主要是由于地层中缺乏古生物, 并且许多地层发生了变质作用, 缺少化学地层学的记录, 并且缺少可靠的 U-Pb 年龄对地层沉积时代进行限制, 文中介绍了 Re-Os 同位素在前寒武纪地层中成功应用的实例, 展现了 Re-Os 同位素在前寒武纪地层精确定年以及早期地球环境演化方面的巨大潜力。

参考文献:

- 陈文, 万渝生, 李华芹, 张宗清, 戴植谟, 施泽恩, 孙敬博. 2011. 同位素地质年龄测定技术及应用[J]. 地质学报, 85(11): 1917-1947.
- 李超, 屈文俊, 王登红, 陈郑辉, 杜安道. 2011. 石灰岩铼-钼同位素分析方法研究及应用初探[J]. 岩矿测试, 30(3): 259-264.
- 刘华, 屈文俊, 王英滨, 任静, 杜安道, 孙文静. 2008. 用三氧化铬-硫酸溶剂对黑色页岩铼-钼定年方法初探[J]. 岩矿测试, 27(4): 245-249.
- 王鸿祯. 2006. 地层学的几个基本问题及中国地层学可能的发展趋势[J]. 地层学杂志, 30(2): 97-102.
- 王训练. 2003. 露头层序地层学研究中定义和识别不同级别沉积层序的标准[J]. 中国科学(D辑), 33(11): 1057-1067.
- 王泽九. 2010. 斑脱岩中锆石 SHRIMP 测年在前寒武纪地层中的应用——前寒武纪年代地层学研究的新思路[J]. 地层学杂志, 34(1): 56-59.
- 杨刚, 陈江峰, 杜安道, 屈文俊, 喻钢. 2004. 安徽铜陵老鸦岭含钼碳质页岩的 Re-Os 定年[J]. 科学通报, 49(12): 1025-1027.
- 中国地质科学院. 2014. 中国地质科学院 2013 年度十大科技进展揭晓[J]. 地球学报, 35(1): 1-5.

References:

- ACKEN D, THOMSON D, RAINBIRD R H, CREASER R A. 2013. Constraining the depositional history of the Neoproterozoic Shaler Supergroup, Amundsen Basin, NW Canada: Rhenium-osmium dating of black shales from the Wynniatt and Boot Inlet Formations[J]. *Precambrian Research*, 236: 124-131.
- CABRAL A R, CREASER R A, NÄGLER T. 2013. Trace-element and multi-isotope geochemistry of Late-Archean black shales in the Carajás iron-ore district, Brazil[J]. *Chemical Geology*, 362: 91-104.
- Chinese Academy of Geological Sciences. 2014. Top Ten Scientific and Technological Progress of Chinese Academy of Geological Sciences in the Year 2013 Unveiled[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 35(1): 1-5(in Chinese with English abstract).
- CHEN Wen, WAN Yu-sheng, LI Hua-qin, ZHANG Zong-qiong, DAI Zhuang-mo, SHI Ze-en, SUN Jing-bo. 2011. Isotope geochronology: Technique and application[J]. *Acta Geologica Sinica*, 85(11): 1917-1946(in Chinese with English abstract).
- CHEN B, SUZUKI K, TIAN W, JAHN B M, IRELAND T R. 2009. Geochemistry and Os-Nd-Sr isotopes of the Gaositai Alaskan-type ultramafic complex from the northern North China craton: implications for mantle-crust interaction[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 158(5): 683-702.
- COHEN A S, COE A L, BARTLETT J M. 1999. Precise Re-Os ages of organic-rich mudrocks and the Os isotope composition of Jurassic seawater[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 167: 159-173.
- COHEN A S, COE A L. 2007. The impact of the Central Atlantic Magmatic Province on climate and on the Sr-and Os-isotope evolution of seawater[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 244(1): 374-390.
- COHEN A S. 2004. The rhenium-osmium isotope system: applications to geochronological and palaeoenvironmental problems[J]. *Journal of the Geological Society*, 161: 729-734.
- CREASER R A, SANNIGRAHI P, CHACKO T, SELBY D. 2002. 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*, 66(19): 3441-3452.
- CREASER R A, STASIUK L D. 2007. Depositional age of the Douglas Formation, northern Saskatchewan, determined by Re-Os geochronology[J]. *Geological Survey of Canada Bulletin*, 588: 341-346.
- CUMMING V M, SELBY D, LILLIS P G. 2012. Re-Os geochronology of the lacustrine Green River Formation: Insights into direct depositional dating of lacustrine successions, Re-Os systematics and paleocontinental weathering[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 359: 194-205.
- FATIMA M, LAURIE R, RAYMOND M, YANN H, YANNICK P, JEAN-PIERRE G. 2013. Effect of the progressive precipitation of petroleum as phthalenes on the Re-Os radioisotope system[J]. *Chemical Geology*, 358: 90-100.
- FENG Cheng-you, QU Wen-jun, ZHANG De-quan, DANG Xing-yan, DU An-dao, LI Da-xin, SHE Hong-quan. 2009. Re-Os dating of pyrite from the Tuolugou stratabound Co(Au) deposit, eastern Kunlun Orogenic Belt, northwestern China[J]. *Ore Geology Reviews*, 36: 213-220.
- FINLAY A J, SELBY D, GRÖCKE D R. 2010. Tracking the Hirnantian glaciation using Os isotopes[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 293(3): 339-348.
- GEBOY N J, KAUFMAN A J, WALKER R J. 2013. Re-Os age constraints and new observations of Proterozoic glacial deposits in the Vazante Group, Brazil[J]. *Precambrian Research*, 238: 199-213.
- GEORGIEV S, HOLLY J S, HANNAH J L, HERMANN M W, BINGEN B, XU G P, REIN E, HATL V. 2012. Chemical signals for oxidative weathering predict Re-Os isochronicity in black shales, East Greenland[J]. *Chemical Geology*, 324: 108-121.
- HANNAH J L, BEKKER A, STEIN H J, MARKEY R J, HOLLAND H D. 2004. Primitive Os and 2316 Ma age for marine shale: implications for Paleoproterozoic glacial events and the rise of atmospheric oxygen[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 225: 43-52.
- HANNAH J L, YANG G, XU G, ZIMMERMAN A, STEIN H. 2009. Re-Os isotopic disturbances at unconformities: Challenges and opportunities[J]. *Goldschmidt Conference Abstracts*, A491.
- HANNAH J L, STEIN H J, ZIMMERMAN A, YANG G, MARKEY R J, MELEZHIK V A. 2006. Precise 2004±9 Ma Re-Os age for Pechenga black shale: comparison of sulfides and organic material[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: A228.
- HARRIS N B, MNICH C A, SELBY D, KORN D. 2013. Minor and trace element and Re-Os chemistry of the Upper Devonian Woodford Shale, Permian Basin, west Texas: Insights into metal abundance and basin processes[J]. *Chemical Geology*, 356: 76-93.
- JAFFE L A, PEUCKER-EHRENBRINK B, PETSCH S T. 2002. Mobility of rhenium, platinum group elements and organic carbon during black shale weathering[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 198: 339-353.
- JIANG S Y, LING H F, YANG J H. 2003. Re-Os isotopes and PGE geochemistry of black shales and intercalated Ni-Mo poly-metallic sulfide bed from the Lower Cambrian Niutitang

- Formation, South China[J]. *Progress in Natural Science*, 13(10): 788-794.
- KENDALL B, CREASER R A, ROSS G M, SELBY D. 2004. Constraints on the timing of Marinoan Snowball Earth glaciation by ^{187}Re - ^{187}Os dating of a Neoproterozoic, post-glacial black shale in Western Canada[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 222: 729-740.
- KENDALL B, CREASER R A, SELBY D. 2006. Re-Os geochronology of post-glacial black shales in Australia: Constraints on the timing of "Sturtian" glaciation[J]. *Geology*, 34: 729-732.
- KENDALL B, CREASER R A, CALVER C R, RAUB T D, EVANS D A D. 2009a. Correlation of Sturtian diamictite successions in southern Australia and northwestern Tasmania by Re-Os black shale geochronology and the ambiguity of "Sturtian"-type diamictite-cap carbonate pairs as chronostratigraphic marker horizons[J]. *Precambrian Research*, 172: 301-310.
- KENDALL B, CREASER R A, GORDON G W, ANBAR A D. 2009b. Re-Os and Mo isotope systematics of black shales from the Middle Proterozoic Velkerri and Wollongorang Formations, McArthur Basin, northern Australia[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73: 2534-2558.
- KENDALL B, CREASER R A, SELBY D. 2009c. ^{187}Re - ^{187}Os geochronology of Precambrian organic-rich sedimentary rocks[J]. *Journal of the Geological Society of London*, 326: 85-107.
- KENDALL B, ACKEN D, CREASER R A. 2013. Depositional age of the early Paleoproterozoic Klipputs Member, Nelani Formation (Ghaap Group, Transvaal Supergroup, South Africa) and implications for low-level Re-Os geochronology and Paleoproterozoic global correlations[J]. *Precambrian Research*, 237: 1-12.
- LI Chao, QU Wen-jun, WANG Deng-hong, CHEN Zheng-hui, DU An-dao. 2011. Research and Preliminary Application of Re-Os Isotope System for Limestone Samples[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 30(3): 259-264(in Chinese with English abstract).
- LIU Hua, QU Wen-jun, WANG Ying-bin, REN Jing, DU An-dao, SUN Wen-jing. 2008. Primary Study on Re-Os Isotopic Dating of Black Shale Using CrO_3 - H_2SO_4 -Carius Tube-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry System[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 27(4): 245-249(in Chinese with English abstract).
- MAO J W, LEHMANN B, DU A D. 2002. Re-Os dating of polymetallic Ni-Mo-PGE-Au mineralization in lower Cambrian black shales of south China and its geologic significance[J]. *Economic Geology*, 97: 1051-1061.
- PEUCKER-EHRENBRINK B, RAVIZZA G. 2000. The marine osmium isotope record[J]. *Terra Nova*, 12: 205-219.
- RAVIZZA G, TUREKIAN K K. 1989. Application of the ^{187}Re - ^{187}Os system to black shale geochronometry[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(12): 3257-3262.
- RAVIZZA G, ESSER B K. 1993. A possible link between the seawater osmium isotope record and weathering of ancient sedimentary organic matter[J]. *Chem. Geol.*, 107(3-4): 255-258.
- RAVIZZA G, TUREKIAN G G, HAY B J. 1991. The geochemistry of rhenium and osmium in recent sediments from the Black Sea[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(12): 3741-3752.
- RAVIZZA G, PEUCKER-EHRENBRINK B. 2003. Chemostratigraphic evidence of Deccan Volcanism from the marine osmium isotope record[J]. *Science*, 302: 1392-1395.
- ROONEY A D, CHEW D M, SELBY D. 2011. Re-Os geochronology of the Neoproterozoic-Cambrian Dalradian Supergroup of Scotland and Ireland: Implications for Neoproterozoic stratigraphy, glaciations and Re-Os systematic[J]. *Precambrian Research*, 185(3-4): 202-214.
- ROONEY A D, SELBY D, HOUZAY J P, RENNE P R. 2010. Re-Os geochronology of a Mesoproterozoic sedimentary succession, Taoudeni basin, Mauritania: Implications for basin-wide correlations and Re-Os organic-rich sediments systematic[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 289(3-4): 486-496.
- SHARMA M, WASSERBURG G J. 1997. Osmium in the rivers[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61: 5411-5416.
- SELBY D, CREASER R A. 2003. Re-Os geochronology of organic rich sediments: an evaluation of organic matter analysis methods[J]. *Chemical Geology*, 200: 225-240.
- SELBY D, CREASER R A. 2005. Direct radiometric dating of the Devonian-Mississippian time-scale boundary using the Re-Os black shale geochronometer[J]. *Geology*, 33: 545-548.
- SELBY D, MUTTERLOSE J, CONDON D J. 2009. U-Pb and Re-Os geochronology of the Aptian/Albian and Cenomanian/Turonian stage boundaries: implications for timescale calibration, osmium isotope seawater composition and Re-Os systematics in organic-rich sediments[J]. *Chemical Geology*, 265(3): 394-409.
- SELBY D. 2007. Direct Rhenium-Osmium age of the Oxfordian-Kimmeridgian boundary, Staffin bay, Isle of Skye, U.K., and the late Jurassic time scale[J]. *Norwegian Journal of Geology*, 87: 291-299.
- SHIREY S B, WALKER R J. 1998. The Re-Os isotope system in cosmochemistry and high-temperature geochemistry[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 26: 423-500.
- SIEBERT C, KRAMERS J D, MEISEL T, MOREL P, NÄGLER T

- F. 2004. PGE, Re-Os, and Mo isotope systematics in Archean and early Proterozoic sedimentary system as proxies for redox conditions of the early Earth[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69: 1787-1801.
- SINGH S K, TRIVEDI J R. 1999. Re-Os isotope systematics in black shales from the Lesser Himalaya: Their chronology and role in the $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ evolution of sea water[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63: 2381-2392.
- STEVEN C T, CREASER R A, THOMAS J A. 2007. Re-Os depositional ages and seawater Os estimates for the Frasnian-Famennian boundary: Implications for weathering rates, land plant evolution, and extinction mechanisms[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 261: 649-661.
- SUN Xiao-ming, WANG Sheng-wei, SUN Wei-dong, SHI Gui-yong, SUN Ya-li, XIONG De-xin, QU Wen-jun, DU An-dao. 2008. PGE geochemistry and Re-Os dating of massive sulfide ores from the Baimazhai Cu-Ni deposit, Yunnan province, China[J]. *Lithos*, 105(1): 12-24.
- TRIPATHY G R, HANNAH J L, STEIN H J. 2014. Re-Os age and depositional environment for black shales from the Cambrian-Ordovician boundary, Green Point, western Newfoundland[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 15, doi: 10.1002/2013GC005217.
- WANG Hong-zhen. 2006. Some fundamental problems of stratigraphy and the possible tendency of development of stratigraphy in China[J]. *Journal of Stratigraphy*, 30(2): 97-102(in Chinese with English abstract).
- WANG Xun-lian. 2003. The definition and identification of different order sequence outcrop sequence Stratigraphy[J]. *Science in China (Series D): Earth Sciences*, 33(11): 1057-1068(in Chinese with English abstract).
- WANG Ze-jiu. 2010. Zircon shrimp dating of the K -bentonite in the Precambrian strata[J]. *Journal of Stratigraphy*, 34(1): 56-59(in Chinese with English abstract).
- XU G, HANNAH J L, STEIN H J, BINGEN B, YANG G, ZIMMERMAN A W, H M. 2009. Re-Os geochronology of Arctic black shales to evaluate the Anisian-Ladinian boundary and global faunal correlations[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 288(3): 581-587.
- XU G, HANNAH J L, STEIN H J, MØRK A, VIGRAN J O, BINGEN B, LUNDSCHIEN B A. 2014. Cause of Upper Triassic climate crisis revealed by Re-Os geochemistry of Boreal black shales[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 395: 222-232.
- YANG G, HANNAH J L, ZIMMERMAN A, STEIN H J, BEKKER A. 2009. Re-Os depositional age for Archean carbonaceous slates from the southwestern Superior Province: Challenges and insights[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 280: 83-92.
- YANG Gang, CHEN Jiang-feng, DU An-dao, QU Wen-jun, YU Gang. 2004. The Re-Os age of molybdenum carbonaceous shale in Tonglin Laoyalin deposit of Anhui Province[J]. *China Science Bulletin*, 49(12): 1025-1028(in Chinese with English abstract).
- YANG S H, QU W J, TIAN Y L, CHEN J F, YANG G, DU A D. 2008. Origin of the inconsistent apparent Re-Os ages of the Jinchuan Ni-Cu sulfide ore deposit, China: Post-segregation diffusion of Os[J]. *Chemical Geology*, 247(3-4): 401-418.
- YOSHIRO Y, YOSHIO T, HIROMITSU H. 2007. Comparison of reductive accumulation of Re and Os in seawater-sediment systems[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71: 3458-3475.
- ZHANG Zuo-heng, MAO Jing-wen, DU An-dao, PIRAJNO F, WANG Zhi-liang, CHAI Feng-mei, ZHANG Zhao-chong, YANG Jian-min. 2008. Re-Os dating of two Cu-Ni sulfide deposits in northern Xinjiang, NW China and its geological significance[J]. *Asian Earth Sciences*, 32: 204-217.
- ZHU B, BECKER H, JIANG S Y, PI D H, FISCHER G M, YANG J H. 2013. Re-Os geochronology of black shales from the Neoproterozoic Doushantuo Formation, Yangtze platform, South China[J]. *Precambrian Research*, 225: 67-76.