李欣尉,李超,周利敏,等.贵州正安县奥陶系一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 Xin – wei, LI Chao, ZHOU Li – min, et al. Accurate Determination of the Age of the Carbonaceous Mudstone of the Ordovician—Silurian Boundary in Zheng' an County, Guizhou Province by Re – Os Isotope Dating Method and Its Application in Paleoenvironmental Inversion [J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(2):251 – 261. [DOI: 10.15898/j. cnki. 11 – 2131/td. 201907310116]

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

李欣尉1,2,李超1,2*,周利敏1,2,赵鸿1,2

- (1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037;
 - 2. 中国地质科学院 Re Os 同位素地球化学重点实验室, 北京 100037)

摘要: 我国上扬子地台地区在奥陶系—志留系之交广泛发育蕴含丰富页岩气资源的五峰组—龙马溪组富有机质沉积岩。采用 Re - Os 同位素体系对该套沉积地层进行研究,不仅能得到精确的地层沉积年龄,同时根据 Re、Os 元素的富集机制,对该时期沉积环境进行有效反演,可以为这一阶段发生的地球历史上第二大规模的生物绝灭事件的触发机制提供更合理的解释。本文在贵州正安县班付 1 井岩心采集 11 件碳质泥岩样品,岩心样品连续且完整跨越奥陶系五峰组—志留系龙马溪组界线地层,通过对该样品开展高精度 Re - Os 同位素研究,获得了奥陶系—志留系地层界线 Re - Os 同位素年龄为 443.68 ± 6.24Ma[2σ,n=7,(187 Os/188 Os);=0.699 ± 0.019, MSWD = 0.55],其结果与国际地层委员会发布的年龄(443.7 ± 1.5 Ma)高度一致,为奥陶系—志留系界线年龄提供了直接、准确的年龄依据。Os 同位素特征反映了大量陆源碎屑参与成岩过程、多期火山活动的发生及冰期向间冰期的转换。连续沉积地层 Re - Os 同位素特征的变化反映了研究区奥陶系五峰组—志留系龙马溪组沉积环境经历富氧—缺氧—富氧的变化,指示赫南特期冰川事件和火山喷发共同造成了生物大绝灭并促进了有机质的富集,为五峰组—龙马溪组富有机质沉积岩提供了生烃潜力。关键词: Re - Os 同位素定年;奥陶系—志留系界线;Os 同位素特征;古环境演化;五峰组—龙马溪组富有机质沉积岩;热电离质谱法

要点:

- (1) 采用 Re Os 同位素定年技术首次直接获得了上扬子地台地区奥陶系—志留系地层界线年龄。
- (2) 187 Os/188 Os 变化规律指示五峰组—龙马溪组地层沉积经历了富氧—缺氧—富氧的环境转变。
- (3) Os 同位素特征反映了五峰组—龙马溪组地层沉积过程中大量的陆源物质供给。
- (4) Re-Os 同位素体系在反演火山活动、冰期事件与生物绝灭事件的相互关系中显现重要潜力。

中图分类号: 0657.63; P597.3 文献标识码: A

奥陶纪末发生了地球历史上第二大规模的生物 绝灭事件,极大地促进了生物的演化,是地球历史中 重要的转折时期。学者们对这一地质时期的研究主 要集中在两个方面:一是地层年代学的研究,二是通 过古环境反演探索生物绝灭的触发机制。

在地层年代学研究中,主要采用生物地层学对 奥陶系一志留系界线进行划分和厘定。此外,由于 奥陶纪一志留纪之交全球性的火山活动频繁,钾质

收稿日期: 2019-07-31; 修回日期: 2019-10-12; 接受日期: 2019-10-21

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(41703059);中国地质调查局地质调查项目(DD20190475)

作者简介: 李欣尉,硕士,工程师,从事 Re - Os 同位素研究。E - mail: lixinwei - re - os@ qq. com。

通信作者: 李超,博士,副研究员,从事 Re - Os 同位素研究。E - mail: Re - Os@ 163. com。

斑脱岩作为火山喷发的产物分布广泛,因此国内外 学者普遍使用 U-Pb 同位素体系对钾质斑脱岩中 的锆石进行年龄测定。如 Tucker 等[1] 通过锆石 U - Pb 年龄限定了英国 Dob's Linn 剖面奧陶系一志 留系的界线年龄为 445.7 ± 2.4Ma。Ghavidel -Svooki 等[2] 通过锆石 U - Pb 法限定了早志留世 Soltan Maidan Formation 的时代为 434.4 ± 6.4 Ma,与 孢粉学推测的年龄一致。Cramer 等[3] 通过早志留 世锆石 U-Pb 年龄与全球碳同位素扰动的耦合关 系,限定了生物绝灭事件的发生时间在 427~431Ma 之间。Cooper 等[4] 通过生物地层和高精度锆石 U-Pb年龄限定了北爱尔兰地区奥陶系火山活动的 时代为473±0.8Ma。我国的相关研究主要集中于 扬子及周缘地区,通过对湖北官昌王家湾[5-7]、湖北 麻阳寨[8]、湖南郝坪[9]、大巴山奥陶系一志留系界 线附近[10-11]、陕西镇巴县[12]、四川盆地周缘[13]等 地区五峰组、龙马溪组或观音桥组斑脱岩进行锆石 U-Pb 年龄测定,反映了我国上扬子地区火山活动 的时代,同时限定了奥陶系一志留系界线年龄为 440~450Ma, 与国际地层委员会发布的 GSSP 年龄 (443.7±1.5Ma)大体一致,为奥陶系一志留系界线 年龄提供了参考依据。同时,依据斑脱岩中保存的 原岩地球化学信息,推测出奥陶纪末生物大绝灭与 冰期事件和火山活动关系密切。利用斑脱岩夹层中 的锆石进行 U-Pb 定年,可以间接对地层界线进行 限定,但是受多期火山活动影响,其结果有时与实际 地层年龄偏差较大,在厘定奥陶系一志留系界线年龄 时不够准确,而采用直接定年方法进行厘定并提供准 确的地层年龄的研究仍较为匮乏。

在古环境反演的研究中,学者们通过多种地球化学手段,如:C、O和S同位素结合[14-17],有机碳含量变化[18],铁物种分析[18],铱同位素变化[19],海洋生物迁移规律[20],沉积岩稀土元素地球化学特征对比差异[21-22],碎屑岩化学蚀变指数(CIA)[23],汞元素变化[24-25]等,研究该时期冰期事件导致的气候变冷和全球海平面下降、古海洋环境变化、地外事件、火山活动等地质事件与生物绝灭事件的耦合关系,对此次生物绝灭事件的触发机制进行了深入探索,指出该时期出现的赫南特期冰川和冈瓦纳冰川消融,造成了全球环境和气候的突变,对晚奥陶世末的生物绝灭事件具有重大影响。

我国上扬子地台地区在此时期广泛发育厚度不等的深-浅海陆棚相五峰组—龙马溪组富有机质沉积岩,非常适宜采用 Re - Os 同位素体系对地层年

代进行直接的、精确的厘定。同时,Os 同位素特征 能够有效地对沉积时期物质来源进行示踪,精确反 映沉积环境的变化,在研究奥陶系-志留系界线层 附近富有机质沉积岩的沉积环境变化方面具有独特 的优势,有利于探讨该时期发生的重大地质事件与 环境、气候变化及有机质富集之间的关系。国外已 经开展了利用 Re - Os 同位素体系对奥陶纪一志留 纪地层界线进行研究,如 Finlay 等[26]对苏格兰地区 Dob's Linn 剖面奧陶系一志留系界线层附近的黑色 页岩和灰岩进行 Re - Os 同位素研究,得到的界线 层年龄为 449 ± 22Ma [(187 Os/188 Os); = 0.69 ± 0.26, MSWD = 15], 利用 Os 初始值与碳同位素、总 有机碳(TOC)变化相结合,对赫南特期冰期作用示 踪。而我国利用 Re - Os 同位素体系对地层界线年 龄的研究开展较晚、研究较少,尤其缺乏对奥陶系一 志留系地层界线的 Re - Os 同位素体系研究, 直接 定年相关数据匮乏。

本文对贵州省正安县班竹镇班竹1井岩心样品中的五峰组上部和龙马溪组下部碳质泥岩样品开展精确的 Re-Os 同位素年代学研究,一方面对奥陶系一志留系地层界线年龄直接厘定,为系界线提供直接的、准确的年龄依据。同时,根据 Re、Os 含量,同位素比值和 Os 同位素特征变化,为古环境变迁提供新的方法和证据。另一方面,基于贵州北部具有丰富的页岩气资源,上奥陶统五峰组一下志留统龙马溪组是页岩气勘探的主要目标层,对该套富有机质沉积岩所处的古地理环境、气源岩地质背景、成藏条件进行综合研究,探讨沉积环境对烃源岩品质及有机质特征的影响,拟为页岩气的勘探提供一定的科学依据,具有重要意义。

1 实验部分

1.1 样品特征

本文研究对象为五峰组一龙马溪组富有机质沉积岩,采自贵州省正安县班竹镇下坝村(图1),构造位置位于班竹向斜,钻井深度为1130.25m,开孔层位为上奥陶统宝塔组、五峰组,下志留统龙马溪组、新滩组。五峰组下部与宝塔组整合接触,龙马溪组上部与新滩组整合接触。龙马溪组下部和五峰组碳质泥岩为主要含气段。采集的班竹1井岩心样品总长度为65.8m。由黑色或黑灰色泥灰岩、碳质泥岩、粉砂质泥岩和黑色页岩组成。岩心样品连续且完整跨越奥陶系五峰组一志留系龙马溪组界线地层,界线位于1116.4m深处,在该深度附近共选取10件

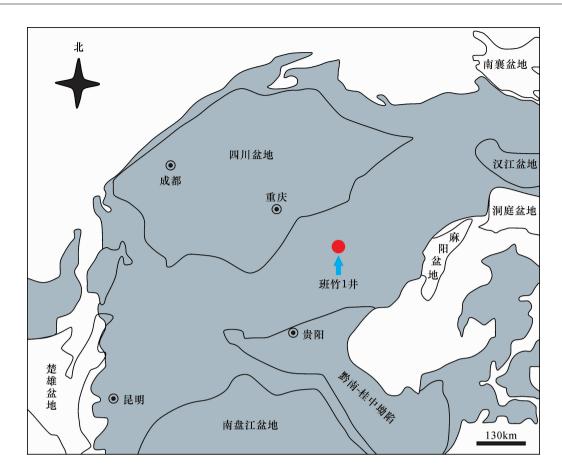


图1 班竹1井岩心碳质泥岩样品采样地点示意图

Fig. 1 Sampling position of Banzhu No. 1 dirllhole carbonaceous mudstone

五峰组一龙马溪组样品(编号:16BZ-16~16BZ-25)作为沉积年龄的研究对象,每件样品间隔 30cm, 共计 3m,在 1120.15m 深度取一件五峰组碳质泥岩样品(16BZ-11),用于 Os 同位素特征研究。

1.2 样品制备

岩心样品能够有效避免 Re、Os 在沉积岩表面 发生氧化或因风化或淋滤作用发生迁移,非常适宜 沉积时代的精确厘定。用滤纸将岩心样品包好,用 干净的地质锤凿碎,剔除岩心样品与外围金属接触 的部分,挑选中间、新鲜的样品。碎屑物质也会导致 Re – Os 年龄不准确,因此在挑选样品时应避免选取 含有石英、硫化物的部分,以减少由于流体热作用以 及陆源碎屑物对 Re – Os 同位素体系的干扰^[27]。最 后,采用氧化锆球磨罐将样品碎至 200 目。

1.3 溶样

采用逆王水溶样法溶样:准确称取待测样品,通过细颈漏斗加入 Carius 管底部。在乙醇 - 液氮所保持的低温环境中,使用3mL经二次亚沸蒸馏纯化的

盐酸转移准确称量的¹⁸⁵ Re 和¹⁹⁰ Os 混合稀释剂至 Carius 管中,冻住之后加入 5mL 经二次亚沸蒸馏纯化的硝酸和 1mL 30% MOS 级过氧化氢。在此加入液氮,当 Carius 管冻实后用乙炔焰封好,恢复到室温后置于不锈钢套管内,逐渐升温至 220℃,保持 12h,随后升温至 230℃,保持 12h。采用 Carius 管直接蒸馏和微蒸馏法富集纯化 Os^[28],丙酮萃取法富集 Re^[29]。该方法全流程空白:Re 为 2pg 左右,Os 为 0. 2pg,可以满足超低含量样品 Re – Os 同位素测试要求。

1.4 热电离质谱测量

将样品点在已经去气的铂带上,加入发射剂,装入样品盘。采用阴离子热电离质谱(仪器型号Triton – plus,美国ThermoFisher 公司)测定同位素比值。对 Re 采用晶态 Faraday 模式测定¹⁸⁵ ReO₄、 187 ReO₄;对 Os 采用 CDD 多接收模式测定¹⁸⁶ OsO₃、 187 OsO₃、 188 OsO₃、 190 OsO₃、 192 OsO₃,同时测定¹⁸⁵ ReO₃以扣除¹⁸⁷ ReO₃对¹⁸⁷ OsO₃的影响^[29]。

2 结果与讨论

2.1 班竹 1 井岩心样品 Re - Os 同位素结果及 奥陶系—志留系界线厘定

11 件奧陶系一志留系界线碳质泥岩样品 Re - Os 同位素测量结果见表 1。样品的 Re 含量为3.315 ~ 101. 3ng/g, Os 含量为 0.1323 ~ 1.497ng/g, 187 Re/ 188 Os 值为 122.2 ~ 509.6, 187 Os/ 188 Os 值为 1.604 ~ 4.437。根据国际地层委员会公布的奥陶系一志留系界线年龄(t=443.7Ma) $^{[30]}$ 计算得到每件样品的 Os 初始比值为 0.6563 ~ 0.7125, 平均值为 0.6936。

为获得更精准的等时线年龄,在作图时剔除了 Os 初始比值偏低的 16BZ - 17 和 16BZ - 19 样品、误 差较大的 16BZ - 23 号样品和远离界线层的 16BZ -11 样品,采用剩余7件样品的 Re - Os 数据获得等 时线年龄为 443. 68 ± 6. 24Ma(2σ , n = 7), (187 Os/ 188 Os); = 0.699 ± 0.019, MSWD = 0.55(图 2)。与 国际地层委员会发布的奥陶系—志留系界线年龄 443.7 ± 1.5 Ma 高度一致。通过 Re - Os 同位素定 年法得到的界线年龄与前人通过锆石 U-Pb法 $(445.7 \pm 2.4 \text{Ma}, 445.1 \pm 3.5 \text{Ma}, 450.1 \pm 1.6 \text{Ma},$ 450.0±3.6Ma)^[1,8,10-11],角闪石 K-Ar 法(435~ 437Ma)^[31]和火山岩 Rb - Sr 法(450 ± 15Ma)^[32]得 到的奥陶系一志留系界线年龄相比,更为直接地实 现了对奥陶系一志留系界线层年龄的厘定,避免了 多期火山活动对地层年龄造成的影响。与利用 Re - Os 同位素定年结果(449 ± 22Ma)^[26]相比, Os 初 始比值与 Finlay 等[26]得到的结果一致,但所得 MSWD(0.55)和年龄不确定度(6.24)均小于 Finlay 等[26] 所得结果,表明本文方法对地层界线年龄限定

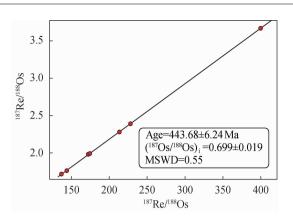


图 2 班竹 1 井奥陶系—志留系界线碳质泥岩的 Re - Os 等时线年龄

Fig. 2 Re – Os isochron age of Banzhu No. 1 dirllhole carbonaceous mudstone in the Ordovician—Silurian boundary

更准确,为系界线年龄提供了参考。

2.2 班竹 1 井富有机质沉积岩 Re - Os 同位素 精确定年的关键

岩心样品能够保证样品中 Re - Os 体系不受后期风化作用干扰,避免使 Re、Os 丢失^[33],保证了样品具有良好的封闭性,是获得精准 Re - Os 同位素等时线年龄的关键。此外,对采集的奥陶系一志留系界线层段样品来说,龙马溪组下部和五峰组上部为主要的含气段,说明该段样品曾经发生了烃源岩的熟化过程。Creaser等^[34]和李超等^[35]研究了熟化作用对 Re - Os 同位素体系的影响,认为在油气形成和运移之前,不同位置具有相同的 Os 同位素初始比值,即使在油气形成之后只要油气完全储存在烃源岩中,熟化过程也不会造成 Os 同位素分馏,烃源岩所生成的油气

表 1 奥陶系—志留系界线碳质泥岩 Re – Os 同位素结果

Table 1 Re - Os isotope data of carbonaceous mudstone in the Ordovician—Silurian boundary

碳质泥岩 样品编号	采样深度 (m)	Re 含量(ng/g)		Os 含量(ng/g)		¹⁸⁷ Re/ ¹⁸⁸ Os		¹⁸⁷ Os/ ¹⁸⁸ Os		(187 Os/188 Os) i
		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	Os/ Os) _i
16BZ - 11	1120.15	43.76	0.32	0.7166	0.0054	440.9	4.5	3.950	0.008	0.6846
16BZ – 16	1118.25	22.17	0.16	0.6084	0.0046	227.6	2.3	2.394	0.004	0.7058
16BZ - 17	1117.95	101.3	0.7	1.497	0.011	509.6	5.2	4.437	0.007	0.6563
16BZ - 18	1117.65	49.12	0.36	0.8658	0.0065	399.7	4.0	3.668	0.006	0.7027
16BZ – 19	1117.35	12.21	0.09	0.3854	0.0029	192.0	1.9	2.104	0.004	0.6798
16BZ - 20	1117.05	12.36	0.09	0.3596	0.0027	212.2	2.1	2.281	0.004	0.7061
16BZ - 21	1116.75	11.18	0.08	0.4773	0.0036	136.4	1.4	1.725	0.003	0.7125
16BZ - 22	1116.45	11.65	0.09	0.4048	0.0031	172.1	1.7	1.979	0.003	0.7026
16BZ - 23	1116.15	3.315	0.196	0.1558	0.0012	122.2	7.3	1.604	0.003	0.6965
16BZ - 24	1115.85	3.848	0.028	0.1323	0.0010	174.3	1.8	1.988	0.004	0.6947
16BZ - 25	1115.55	4.350	0.032	0.1764	0.0013	144.1	1.5	1.758	0.003	0.6884

注: $(^{187} \text{Os}/^{188} \text{Os})_{(j)} = ^{187} \text{Os}/^{188} \text{Os} - (e^{t \times 10^{-5} \times 1.666} - 1) \times ^{187} \text{Re}/^{188} \text{Os}; t = 443.7 \text{Ma} (据 Jenkins et al., 2002})_{\odot}$

在小范围内具有相同的 Re - Os 同位素比值, 烃类物质的成熟过程不影响 Re - Os 体系的封闭性。本研究中采用 Re - Os 同位素体系获得精准的奥陶系—志留系界线地层年龄, 同样证实了熟化对 Re - Os 体系的影响较小,通过 Re - Os 同位素体系仍能得到准确的、代表其沉积时代的沉积年龄。

获得精准 Re - Os 同位素等时线年龄的另一个 关键因素是合理取样。采样点应具有一定的距离才 能够保证样品的 Re、Os 含量和同位素比值变化不 会太小,避免出现 Re - Os 等时线年龄图拉不开的 现象。Kendall等[36]认为,对具有较低沉积速率 (<2m/Ma)的富有机质沉积岩样品,较窄的取样间 隔和较大的取样量可以保证样品具有均一的 Os 初 始值,避免了海水 Os 在短时间内突然变化导致样品 中 Os 初始值的改变和失耦现象的发生,从而得到精 准的 Re - Os 沉积年龄。五峰组页岩的平均沉积速 率为0.78~2.19m/Ma^[37-38],在界线层共取10件样 品,每件样品间隔 30cm,质量大于 10g,即每件样品 时间间隔约为 0.2~0.7Ma,3m 岩心样品总时间跨 度为2~7Ma,可以保证样品的初始 Os 比值比较一 致,并且同位素比值在等时线上拉开,为获得精准的 Re-Os 等时线年龄提供了保障。得到 Re-Os 同 位素数据后,可以计算每件样品的初始 Os 比值。剔 除初始 Os 比值差异较大的样品,避免由于样品地质 原因影响等时线年龄,提高了等时线年龄的精度。

2.3 Re – Os 同位素体系在班竹 1 井沉积物质来源示踪及古环境演化中的应用

海相沉积物中 Os 主要来自于海水,而海水中的 Os 受陆源物质(187 Os/188 Os 值约为 1. 4)、洋中脊热液(187 Os/188 Os 值约为 0. 127)、宇宙尘埃(187 Os/188 Os值约为 0. 127)、宇宙尘埃(187 Os/188 Os值约为 0. 127)[39]的综合影响,因此海相沉积物中 Os 的组成能够有效地反映沉积时的物质来源。所测定的 11 件岩心样品的¹⁸⁷ Os/188 Os 初始值为 0. 6563~0. 7125,平均值为 0. 6936,高于洋中脊热液值及宇宙尘埃的 Os 同位素比值,小于现代海水的¹⁸⁷ Os/188 Os 初始值(1. 05~1. 06)[40]和陆源物质的 Os 同位素出值,反映了沉积时陆源物质对海水 Os 同位素组成的影响。Yan等[23]通过碎屑岩 CIA值研究,同样指示扬子地台沉积物在奥陶纪一志留纪界线经历了非常强的化学风化作用,该时期强烈的风化作用使较多的陆源物质输入海洋,对碳质泥岩的形成起到了关键作用。

Re、Os 的富集主要受氧化还原作用的影响,在

氧化环境下它们以活动性较强的离子状态溶解于海水中,而在还原环境下则以高价态络合物随有机质沉淀,因此海水还原度越高,海相沉积物中 Re 和 Os 越富集。此外,较之氧化环境,在还原环境下形成的海相沉积岩具有更高的¹⁸⁷ Re/¹⁸⁸ Os 值^[41]。从五峰组上部至龙马溪组下部,Re 和 Os 含量、¹⁸⁷ Re/¹⁸⁸ Os、¹⁸⁷ Os/¹⁸⁸ Os 及¹⁸⁷ Os/¹⁸⁸ Os 初始值均呈现先升高后逐渐降低的变化趋势。Re – Os 同位素体系的变化,可能与这一时期频繁的火山喷发事件和赫南特期冰川事件具有一定的相关性。根据 Re – Os 同位素体系的变化,将这一时期环境变化分为三个阶段(图 3)。

第一阶段:晚奧陶纪末开始的赫南特期冰川事件导致气候由温暖急剧变为寒冷^[42-44],海平面迅速下降,海水从缺氧环境变为富氧环境,造成多门类暖水生物绝灭,这是生物大绝灭的第一阶段^[14,45]。此时,光合生物的有机质制造能力极低,有机碳在氧化条件下被消耗,有机质沉积速率降低,Re、Os 在此条件下不易富集,呈现五峰组下段碳质泥岩的 Re 和Os 含量、¹⁸⁷ Re/¹⁸⁸ Os 和¹⁸⁷ Os/¹⁸⁸ Os 初始值较低。在冰期时,温度较低,大陆主要以物理风化为主,化学风化程度降低,海水携带的陆源碎屑输入减少,表现为¹⁸⁷ Os/¹⁸⁸ Os 初始值较低。

第二阶段:晚奥陶世一早志留世,全球性火山喷 发事件导致全球气候快速回暖,冈瓦纳冰盖消融,由 冰期向后冰期或间冰期转变[46-48],海平面迅速回 升,受广西运动影响,扬子地台形成了半闭塞的滞留 海盆环境[18],造成五峰组沉积环境由富氧转为缺氧 环境。凉水赫南特贝动物群无法适应环境变化而绝 灭[14,49-50],这是第二阶段的生物绝灭。冰期之后, 温暖湿润气候使化学风化作用大大加强,并将冰期 时积累的大量陆源碎屑物质和淡水注入海洋,海平 面的升高携带大量具有较高¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 比值的陆源 碎屑进入海洋, 使海水的¹⁸⁷ Os/¹⁸⁸ Os 比值升高^[35], 导致187 Os/188 Os 初始值随之升高。同时,较强的风 化作用也将足够的营养物质通过上升洋流和陆源输 入持续地带入古代海洋的表层水体,促进了海洋生 物的繁荣。此时,有机质氧化分解速率降低,使得有 机质具有高埋藏量和高保存率,提高了古陆棚地区 的碳生产力。Re、Os 在缺氧环境下以高价态络合物 随有机质沉淀大量富集,体现为 Re 和 Os 含量、 ¹⁸⁷Re/¹⁸⁸Os和¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 比值的升高,这种变化的岩 心长度约为 1m,与沉积环境从富氧到缺氧沉积环境 的改变、冰期到间冰期或冰川消融期对应。

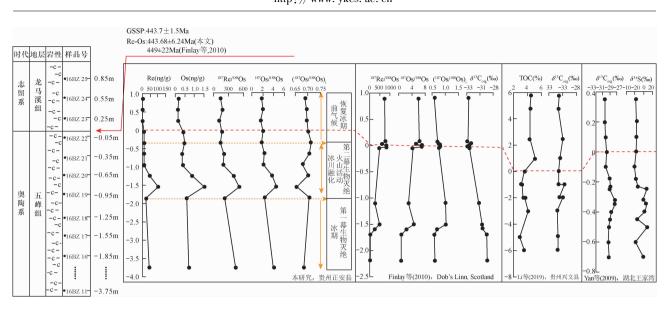


图 3 班竹 1 井奧陶系—志留系界线碳质泥岩 Re – Os 同位素变化与碳同位素、硫同位素、有机碳含量变化趋势比较

Fig. 3 Comparison of the variation of Re - Os isotope and carbon isotope, sulfur isotope and organic carbon content in the Ordovician—Silurian boundary

第三阶段:大规模火山活动喷发出的火山灰遮蔽阳光,气候加速变冷,海洋环境与冰期时相似^[18],并一直持续到早志留世龙马溪组碳质泥岩沉积时期,Re和Os含量、¹⁸⁷Re/¹⁸⁸Os和¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os比值逐渐回归冰期时的水平。同时,火山喷发出的具有低放射性成因的Os尘埃汇入海洋,导致¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os初始比值降低。而在晚奥陶世末¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os初始值出现两次突然降低并呈现周期性波动,指示大规模的火山喷发事件至少为两期。

本研究中将 Re - Os 体系的数据变化趋势与上 扬子地台地区(如贵州兴文县、湖北王家湾等地区 (图3)碳和硫同位素、TOC含量[14-15,17]、Fe物种变 化[18]、Hg 异常值[24] 先正向偏移,之后回归冰期时 水平的变化趋势高度一致。碳同位素的正向偏移反 映了冰期到冰期过后,海洋初级生产力的提 升^[7,45,51];Fe 物种的变化和硫同位素的正向偏移,反 映了沉积环境由富氧一缺氧一富氧的变化[14,18];Hg 的异常富集来源于频繁剧烈的火山活动[24-25]。此 外,这种 Re - Os 体系的正向偏移同样发生在苏格 兰 Dob's Linn 剖面[26] 奥陶系—志留系界线附近 (图3)。碳同位素的正向偏移在苏格兰[26,52]、加拿 大[53]、爱沙尼亚[54]、非洲北部[55]、波罗的海[56]和北 美洲[57]均有表现,表明火山活动和赫南特期冰川事 件的发生是全球性的,由此导致的海洋环境变化也 具有全球性。

Re-Os 同位素体系反映出在晚奥陶纪末,五峰

组碳质泥岩沉积时海水经过了富氧一缺氧一富氧环境的转变,且富氧的沉积环境一直持续到早志留世龙马溪组沉积时期,赫南特期冰期事件和火山喷发共同造成了生物大绝灭;有机质的大量富集,是火山活动和冈瓦纳冰川融化共同作用的结果。奥陶世末缺氧的沉积环境和大量的陆源物质输入为五峰组一龙马溪组富有机质沉积岩提供了较好的生烃潜力。Re-Os同位素体系与火山事件时间上的耦合、与多种地球化学手段所得结果的一致性,显示出 Re-Os同位素体系对大规模冰期、火山活动等地质事件的良好记录。同时,Re和Os含量、187 Re/188 Os 比值与187 Os/188 Os 初始值的变化可以有效反映沉积时期物质来源、沉积环境、古生产力的变化,在古环境反演研究中具有重要的应用潜力。

3 结论

对贵州省正安县班竹 1 井岩心碳质泥岩样品连续采样并进行 Re – Os 同位素研究,直接在扬子板块上获得的奥陶系—志留系界线地层 Re – Os 同位素年龄为 443. 68 ± 6. 24 Ma $(2\sigma, n=7)$, ¹⁸⁷ Os/¹⁸⁸ Os 初始值为 0. 699 ± 0. 019, MSWD = 0. 55, 与国际地层线年龄高度—致,为奥陶系—志留系界线年龄提供了直接的、准确的 Re – Os 同位素年龄数据。

其次,根据连续地层样品 Re - Os 数据变化,指示五峰组一龙马溪组碳质泥岩沉积成岩过程有大量的陆源碎屑输入;上扬子地区发育多期火山活动;晚

奥陶世五峰组碳质泥岩段海水经历了富氧一缺氧一富氧环境的转变并持续至早志留世龙马溪组碳质泥岩时期。Re-Os同位素体系反映了火山喷发事件、赫南特冰期事件与沉积环境变化、生物大绝灭事件的关系,显现其在古环境反演中的重要应用潜力,不仅为奥陶系末生物大绝灭事件的触发机制提供了新的理解,同时为贵州北部页岩气的生烃环境研究、页岩气的勘探提供了理论指导。

4 参考文献

- [1] Tucker R D, Krogh T E, Ross R J, et al. Time scale calibration by high – precision U – Pb zircon dating of interstratified volcanic ashes in the Ordovician and Lower Silurian stratotypes of Britain [J]. Earth and Planetary Science Letters, 1990, 100(1-3);51-58.
- [2] Ghavidel Syooki M, Hassanzadeh J, Vecoli M. Palynology and isotope geochronology of the Upper Ordovician—Silurian successions (Ghelli and Soltan Maidan Formations) in the Khoshyeilagh area, Eastern Alborz Range, Northern Iran; Stratigraphic and palaeogeographic implications [J]. Review of Palaeobotany & Palynology, 2011, 164 (3 4): 251 271.
- [3] Cramer B D, Condon D J, Soderlund U, et al. U Pb (zircon) age constraints on the timing and duration of Wenlock (Silurian) paleocommunity collapse and recovery during the 'Big Crisis' [J]. Geological Society of America Bulletin, 2012, 124(11-12):1841-1857.
- [4] Cooper M R, Crowley Q, Rushton A W A. New age constraints for the Ordovician Tyrone volcanic group, Northern Ireland [J]. Journal of the Geological Society, 2008, 165(1):1-19.
- [5] 胡艳华,刘健,周明忠,等. 奥陶纪与志留纪钾质斑脱岩研究评述[J]. 地球化学,2009,38(4):393-404.

 Hu Y H, Liu J, Zhou M Z, et al. An overview of Ordovician and Silurian K bentonites[J]. Geochimica, 2009,38(4):393-404.
- [6] Hu Y H, Zhou J B, Song B, et al. SHRIMP zircon U Pb dating from K bentonite in the top of Ordovician of Wangjiawan Section, Yichang, Hubei, China [J]. Science in China Series D (Earth Sciences), 2008, 51 (4): 493 498.
- [7] Li Y F, Zhang T W, Shao D Y, et al. New U Pb zircon age and carbon isotope records from the Lower Silurian Longmaxi Formation on the Yangtze Platform, South China: Implications for stratigraphic correlation and environmental change[J]. Chemical Geology, 2019, 509:

249 - 260

- [8] 罗华,何仁亮,潘龙克,等. 湖北宣恩县麻阳寨晚奥陶—早志留世龙马溪组斑脱岩 LA ICP MS 锆石U-Pb年龄及其地质意义[J]. 资源环境与工程,2016,30(4):547-550. Luo H,He R L, Pan L K, et al. LA - ICP - MS zircon
 - Luo H, He R L, Pan L K, et al. LA ICP MS zircon U Pb age and its significance of Late Ordovician—Early Silurian Longmaxi bentonite [J]. Resources Environment & Engineering, 2016, 30(4):547 550.
- [9] 谢尚克,汪正江,王剑,等. 湖南桃源郝坪奥陶系五峰 组顶部斑脱岩 LA - ICP - MS 锆石 U - Pb 年龄[J]. 沉积与特提斯地质,2012,32(4):65-69.
 - Xie S K, Wang Z J, Wang J, et al. LA ICP MS zircon U Pb dating of the bentonites from the uppermost part of the Ordovician Wufeng Formation in the Haoping Section, Taoyuan, Hunan [J]. Sedimentary Geology and Tethyan Geology, 2012, 32(4):65–69.
- [10] 熊国庆,王剑,李园园,等. 大巴山西段上奥陶统一下 志留统五峰组—龙马溪组斑脱岩锆石 U-Pb 年龄及 其地质意义[J]. 沉积与特提斯地质,2017,37(2): 46-58.
 - Xiong G Q, Wang J, Li Y Y, et al. Zircon U Pb dating and geological significance of the bentonites from the Upper Ordovician Wufeng Formation and Lower Silurian Longmaxi Formation in Western Daba Mountains [J]. Sedimentary Geology and Tethyan Geology, 2017, 37 (2);46 58.
- [11] 熊国庆,王剑,李园园,等. 南大巴山东段上奥陶统五峰组一下志留统龙马溪组钾质斑脱岩锆石 U-Pb年龄及其构造意义[J]. 地质学报,2019,93(4):843-864.
 - Xiong G Q, Wang J, Li Y Y, et al. Zircon U Pb dating of K bentonite from Late Ordovician Wufeng Formation and Earlier Silurian Longmaxi Formation in the eastern section of South Dabashan and its tectonic signification [J]. Acta Geologica Sinica, 2019, 93(4):843–864.
- [12] Ge X Y, Mou C L, Wang C S, et al. Mineralogical and geochemical characteristics of K – bentonites from the Late Ordovician to the Early Silurian in South China and their geological significance [J]. Geological Journal, 2019,54(1):514 – 528.
- [13] 卢斌,邱振,周杰,等. 四川盆地及周缘五峰组—龙马溪组钾质斑脱岩特征及其地质意义[J]. 地质科学, 2017,52(1):186-202.
 - Lu B, Qiu Z, Zhou J, et al. The characteristics and Wufeng Formation and geological significance of the K bentonite in Longmaxi Formation in Sichuan Basin and its peripheral areas [J]. Chinese Journal of Geology,

- 2017,52(1):186 202.
- [14] Yan D T, Chen D Z, Wang Q C, et al. Carbon and sulfur isotopic anomalies across the Ordovician—Silurian boundary on the Yangtze Platform, South China [J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2009, 274(1-2):32-39.
- [15] Wang K, Chatterton B D E, Wang Y. An organic carbon isotope record of Late Ordovician to Early Silurian marine sedimentary rocks, Yangtze Sea, South China: Implications for CO₂ changes during the Hirnantian glaciation [J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 1997, 132(1-4):147-158.
- [16] Delabroye A, Munnecke A, Vecoli M, et al. Phytoplankton dynamics across the Ordovician/Silurian boundary at low palaeolatitudes: Correlations with carbon isotopic and glacial events [J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2011, 312(1-2):0-97.
- [17] Fan J, Peng P, Melchin M J. Carbon isotopes and event stratigraphy near the Ordovician—Silurian boundary, Yichang, South China [J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2009, 276 (1 4): 160-169.
- [18] Liu Y, Li C, Algeo T J, et al. Global and regional controls on marine redox changes across the Ordovician—Silurian boundary in South China [J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2016, 463:180 191.
- [19] 汪啸风,柴之芳. 奥陶系与志留系界线处生物绝灭事件及其与铱和碳同位素异常的关系[J]. 地质学报, 1989,60(3):65-74.

 Wang X F, Chai Z F. Terminal Ordovician mass extinction and its relationship to iridium and carbon isotope anomalies [J]. Acta Geologica Sinica, 1989, 60 (3):65-74.
- [20] Chen X, Rong J Y, Charles E, et al. Late Ordovician to Earliest Silurian graptolite and brachiopod biozonation from the Yangtze Region, South China, with a global correlation [J]. Geological Magazine, 2000, 137 (6): 623-650.
- [21] 林家善,刘建清,冯伟明,等. 黔北下志留统龙马溪组 烃源岩有机地球化学特征及其古环境意义[J]. 沉积 与特提斯地质,2014,34(2):79-85. Lin J S, Liu J Q, Feng W M, et al. Organic geochemical signatures and palaeo - environmental implications for the source rocks from the Lower Silurian Longmaxi Formation in Northern Guizhou[J]. Sedimentary Geology and Tethyan Geology,2014,34(2):79-85.
- [22] 王辰,刘建朝,张海东,等.湘西花垣地区奥陶—志留 系沉积岩稀土元素地球化学特征及地质意义[J].矿

- 物岩石地球化学通报,2017,36(3):534-595.
- Wang C, Liu J C, Zhang H D, et al. REE geochemical characteristics of Ordovician—Silurian sedimentary rocks in the Huayuan Area, Hunan Province and their geological significances [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2017, 36(3):534-595.
- [23] Yan D T, Chen D Z, Wang Q C, et al. Large scale climatic fluctuations in the Latest Ordovician on the Yangtze Block, South China [J]. Geology, 2010, 38 (7): 599 – 602.
- [24] Gong Q, Wang X, Zhao L, et al. Mercury spikes suggest volcanic driver of the Ordovician—Silurian mass extinction [J]. Scientific Reports, 2017, 7(1):5304-5310.
- [25] Jones D S, Martini A M, Fike D A, et al. A volcanic trigger for the Late Ordovician mass extinction? Mercury data from South China and Laurentia [J]. Geology, 2017, 45 (7): 631-634.
- [26] Finlay A J, Sebly D, Gröcke D R. Tracking the Hirnantian glaciation using Os isotopes [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2010, 293(3-4);339-348.
- [27] 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 Geoscientica Sinica,2014,35(4):405 414.
- [28] 李欣尉,杨显德,李超,等. 蒸馏法富集纯化 Os 实验条件研究及其在负离子热电离质谱测量中的应用 [J]. 岩矿测试,2018,37(4):102 110.

 Li X W, Yang X D, Li C, et al. Study on the conditions for enrichment and purification of Os by microdistillation and its application in NTIMS measurements [J]. Rock and Mineral Analysis,2018,37(4):102 110.
- [29] 李超,王登红,周利敏,等. 湖南鲁塘石墨矿 Re Os 同位素研究[J]. 岩矿测试,2017,36(3):297 304. Li C, Wang D H, Zhou L M, et al. Study on the Re Os isotope composition of graphite from the Lutang graphite deposit in Hunan Province [J]. Rock and Mineral Analysis,2017,36(3):297 304.
- [30] Jenkins R J F, Acooper J, Compston W. Age and biostratigraphy of Early Cambrian tuffs from SE Australia and Southern China [J]. Journal of the Geological Society, 2002, 159(6):645-658.
- [31] Lanphere M A, Churkin M, Eberlein G D. Radiometric age of the monograptus cyphus graptolite zone in Southeastern Alaska—An estimate of the age of the Ordovician—Silurian boundary [J]. Geological

- Magazine, 1977, 114(1): 15-24.
- [32] Fullager P D, Bottino M L. Radiometric age of the volcanics at Arisaig, Nova Scotia, and the Ordovician—Silurian boundary [J]. Canadian Journal of Earth Sciencen, 1968, 5(2):311-317.
- [33] Jaffe L A, Peucker Ehrenbrink B, Petsch S T. Mobility of rhenium, platinum group elements and organic carbon during black shale weathering [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2002, 198(3-4);339-353.
- [34] Creaser R A, Sannigrahi P, Chacko T, 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.
- [35] 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
- [36] Kendall B, Creaser R A, Sebly D. ¹⁸⁷ Re ¹⁸⁷ Os Geochronology of Precambrian Organic - rich Sedimentary Rocks [M]. London: Geological Society, 2009,326:85 - 107.
- [37] 徐伦勋,肖传桃,龚文平,等. 论扬子地区上奥陶统五峰组观音桥段的深海成因[J]. 地质学报,2004,78(6):726-732.

 Xu L X,Xiao C T,Gong W P,et al. A study on the deep sea sediment of the Guanyinqiao Member of the Upper Ordovician Wufeng Formation in the Yangtze Area[J]. Acta Geologica Sinica,2004,78(6):726-732.
- [38] 王同,杨克明,熊亮,等. 川南地区五峰组 龙马溪组页岩层序地层及其对储层的控制[J]. 石油学报, 2015,36(8):915 925.

 Wang T, Yang K M, Xiong L, et al. Shale sequence stratigraphy of Wufeng—Longmaxi Formation in Southern Sichuan and their control on reservoirs[J]. Acta Petrolei Sinica,2015,36(8):915 925.
- [39] Cohen A S. The rhenium osmium isotope system:
 Applications to geochronological and palaeoenviron –
 mental problems [J]. Journal of the Geological Society,
 2004,161(4):729 –734.
- [40] Levasseur S, Birck J, Allegre C J. Direct measurement of femtomoles of osmium and the ¹⁸⁷Os/¹⁸⁶ Os ratio in seawater[J]. Science, 1998, 282 (5387):272 274.
- [41] 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. Direct radiometric dating of limestone from Changxing Permian—Triassic Boundary using the Re Os geochronometer [J]. Acta Geologica Sinica, 2015, 89 (10):1783 1791.
- [42] Trotter J A, Williams I S, Barnes C R, et al. Did cooling oceans trigger Ordovician biodiversification? Evidence from conodont thermometry [J]. Science, 2008, 321 (5888):550-554.
- [43] Finnegan S, Bergmann K, Eiler J M, et al. The magnitude and duration of Late Ordovician—Early Silurian glaciation [J]. Science, 2011, 331 (6019);903 906.
- [44] Finnegan S, Heim N A, Peters S E, et al. Climate change and the selective signature of the Late Ordovician mass extinction [J]. Proceedings of the National Academy of Science, 2012, 109 (18):6829-6834.
- [45] Zhou L, Algeo T J, Shen J, et al. Changes in marine productivity and redox conditions during the Late Ordovician Hirnantian glaciation [J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2015, 420:223 234.
- [46] Cramer B D, Saltzman M R. Sequestration of ¹²C in the deep ocean during the Early Wenlock (Silurian) positive carbon isotope excursion [J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2005, 219 (3 - 4): 333 - 349.
- [47] Saltzman M R, Young S A. Long lived glaciation in the Late Ordovician? Isotopic and sequence stratigraphic evidence from Western Laurentia [J]. Geology, 2005, 33 (2):109 112.
- [48] Young S A, Saltzman M R, Bergström S A. Upper Ordovician (Mohawkian) carbon isotope (δ¹³ C) stratigraphy in Eastern and Central North America: Regional expression of a perturbation of the global carbon cycle [J]. Palaeogeography, Palaeoceanography, Palaeoclimatology, 2005, 222(1-2):53-76.
- [49] Sheehan P M. The Late Ordovician mass extinction [J].

 Annual Reviews of Earth and Planetary Sciences, 2001,
 29(29):331-364.
- [50] Rasmussen C M Ø, Harper D A T. Interrogation of distributional data for the End Ordovician crisis interval: Where did disaster strike? [J]. Geological Journal, 2011,46(5):478-500.
- [51] Luo G, Algeo T J, Zhan R, et al. Perturbation of the marine nitrogen cycle during the Late Ordovician glaciation and mass extinction [J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2016, 448:339 348.
- [52] Melchin M J, Holmden C. Carbon isotope chemostra -

- tigraphy of the Llandovery in Arctic Canada; Implications for global correlation and sea level change [J]. GFF, 2006,128(2):173-180.
- [53] Underwood C J, Crowley S F, Marshall J D, et al. High resolution carbon isotope stratigraphy of the basal Silurian stratotype (Dob's Linn, Scotland) and its global correlation [J]. Journal of the Geological Society, 1997, 154(4):709 –718.
- [54] Kaljo D, Martma T, Mannik P, et al. Implications of Gondwana glaciations in the Baltic Late Ordovician and Silurian and a carbon isotopic test of environmental cyclicity [J]. Bulletin de la Société Géologique de France, 2003, 174(1):59-66.
- [55] Vecoli M, Riboulleau A, Versteegh G J M. Palynology, organic geochemistry and carbon isotope analysis of a

- Latest Ordovician through Silurian clastic succession from borehole Tt1, Ghadamis Basin, Southern Tunisia, North Africa: Palaeoenvironmental interpretation [J]. Palaeogeography, Palaeoeclimatology, Palaeoecology, 2009,273(3-4):378-394.
- [56] Munnecke A, Samtleben C, Bickert T. The Ireviken Event in the Lower Silurian of Gotland, Swede relation to similar Palaeozoic and Proterozoic events [J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2003, 195(1):99 124.
- [57] Cramer B D, Brett C E, Melchin M J, et al. Revised correlation of the Silurian provincial series of North America with global and regional chronostratigraphic units and δ^{13} C_{carb} chemostratigraphy [J]. Lethaia, 2011, 44(2):185-202.

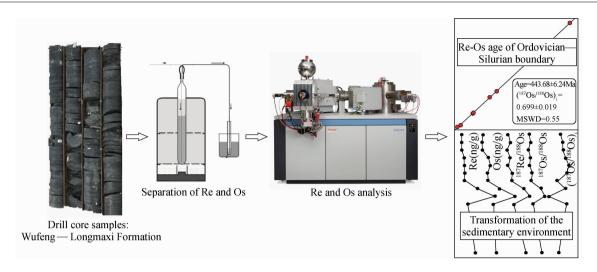
Accurate Determination of the Age of the Carbonaceous Mudstone of the Ordovician—Silurian Boundary in Zheng' an County, Guizhou Province by Re – Os Isotope Dating Method and Its Application in Paleoenvironmental Inversion

 $LI~Xin-wei^{1,2}$, $LI~Chao^{1,2*}$, $ZHOU~Li-min^{1,2}$, $ZHAO~Hong^{1,2}$

- (1. National Research Center for Geoanalys, Beijing 100037, China;
- 2. Key Laboratory of Re Os Isotope Geochemistry, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The Ordovician—Silurian stratigraphic boundary age of the Yangtze platform was obtained by the Re Os isotope dating technique for the first time.
- (2) The variation of ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os indicated that the sedimentary environment of the Wufeng Formation—Longmaxi Formation carbonaceous mudstone had undergone the transformation of oxidation reduction oxidation.
- (3) Os isotope characteristics effectively reflected the supply of terrigenous detrital during deposition.
- (4) The Re Os isotope system showed important potential in inversion of the relationship between volcanic eruptions, Hirnantian glaciation and sedimentary environmental changes and biological extinction events.



ABSTRACT

BACKGROUND: Organic – rich sedimentary rocks of the Wufeng—Longmaxi Formation are widely developed in the Ordovician—Silurian boundary of the Upper Yangtze platform in China, which is rich in shale gas resources. Using the Re – Os isotope system to study this set of sedimentary formations, not only can the precise age of the formation be obtained, but also the sedimentary environment of this period based on the enrichment mechanism of Re and Os elements can be inferred. This provides a more reasonable explanation for the trigger mechanism of the second large – scale biological extinction event in Earth's history.

OBJECTIVES: To accurately constrain the age of carbonaceous mudstone and infer the conditions of the paleoenvironment.

METHODS: The 11 carbonaceous mudstone samples from dirll core of Banzhu No. 1, Zheng' an County, Guizhou Province were studied. These dirll core samples were continuous across the boundary of the Ordovician Wufeng Formation—Silurian Longmaxi Formation. Through the high precision Re – Os isotopic dating of the 11 samples, the Ordovician—Silurian boundary stratigraphic age was obtained.

RESULTS: The Re – Os isotope age was calculated to be 443.68 \pm 6.24Ma [2σ , n = 7, (187 Os/ 188 Os); = 0.699 \pm 0.019, MSWD = 0.55]. The results were highly consistent with the age (443.7 \pm 1.5Ma) published by the International Commission on Stratigraphy, which provided a direct and accurate age basis for the Ordovician—Silurian boundary. Os isotope characteristics showed that amounts of terrigenous detrital were involved in the diagenesis, the occurrence of multi – stage volcanic activities and the transition from glacial period to interglacial period. The Re – Os isotopic features of the continuous sedimentary strata reflected that the sedimentary environment of the Ordovician Wufeng Formation—Silurian Longmaxi Formation had undergone the change of oxygen enrichment – oxygen enrichment – rich oxygen enrichment in this study area.

CONCLUSIONS: Hirnantian glaciation events and volcanic eruption caused biological extinction and together promoted organic matter enrichment, providing hydrocarbon generation potential for the Wufeng Formation—Longmaxi Formation organic – rich sedimentary rocks.

KEY WORDS: Re - Os isotope dating; Ordovician—Silurian boundary; Os isotope characteristics; paleoenvironmental inversion; Wufeng—Longmaxi Formation organic rich sedimentary rocks; thermal ionization mass spectrometry