

文章编号: 1671-1505(2023)04-0768-20 DOI: 10.7605/gdtxb.2023.04.066

火山活动对沉积古环境及有机质富集的影响*

谢浩然¹ 梁超^{1,2} 吴靖³ 籍士超¹

1 中国石油大学(华东)地球科学与技术学院, 山东青岛 266580

2 深层油气全国重点实验室(中国石油大学(华东)), 山东青岛 266580

3 山东科技大学地球科学与工程学院, 山东青岛 266590

摘要 火山活动在古生态环境及生物演化过程中扮演重要角色。本研究以扬子地区奥陶纪/志留纪的火山活动记录为主要研究对象, 结合准噶尔盆地、鄂尔多斯盆地、三塘湖盆地地质历史时期的火山活动记录及世界各地的现代火山活动, 解析了火山活动对沉积古环境及有机质富集的影响机制。地质历史时期形成的凝灰岩、沉凝灰岩、斑脱岩及含凝灰质沉积岩是火山活动的物质表现, 本研究通过对其从宏观到微观的岩石学、矿物学、地球化学特征进行分析, 建立起一套多角度识别火山活动的剖面岩心—微观结构—全岩矿物—地球化学综合判断法。火山活动释放的营养元素导致海洋生物勃发、初级生产力上升, 利于有机质积累, 而有毒物质则危害生物生存, 降低初级生产力。火山活动释放营养元素与有毒物质的相对含量可能影响海洋初级生产力的最终结果。低强度火山活动促进生物繁衍, 剧烈的火山活动不断加大生态环境的修复压力, 最终造成不可逆的破坏。火山活动加剧水体缺氧, 提高有机质保存效率。火山气体形成硫酸气溶胶增加行星反照率, 造成地表温度下降。

关键词 火山活动 火山活动识别 沉积环境响应 有机质富集 黑色页岩

第一作者简介 谢浩然, 男, 1998 年生, 博士研究生, 研究方向为沉积学。E-mail: xiehaoran2016@163.com。

通讯作者简介 梁超, 男, 1986 年生, 博士、特任教授, 长期从事沉积学、储层地质学研究。E-mail: liangchao0318@163.com。

中图分类号: P512.2 文献标志码: A

Impacts of volcanic activity on sedimentary palaeo-environment and organic matter enrichment

XIE Haoran¹ LIANG Chao^{1,2} WU Jing³ JI Shichao¹

1 School of Geosciences, China University of Petroleum (East China), Shandong Qingdao 266580, China

2 State Key Laboratory of Deep Oil and Gas (China University of Petroleum (East China)), Shandong Qingdao 266580, China

3 School of Earth Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Shandong Qingdao 266590, China

Abstract Volcanic activity greatly affected the palaeoecological environment and biological evolution process. This study focuses on examining the volcanic activity records during the Ordovician/Silurian period in the Yangtze area. We incorporate the volcanic activity records from the Junggar Basin, Ordos Basin,

* 国家自然科学基金(编号: 42172165, 41902134)、中央高校基本科研业务费专项资金(编号: 22CX06001A)和泰山学者计划(编号: TSQN201812030)联合资助。[Co-funded by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 42172165, 41902134), the Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. 22CX06001A) and the Taishan Scholars Program (No. TSQN201812030)]

收稿日期: 2023-04-01 改回日期: 2023-05-14

and Santanghu Basin, as well as modern volcanic activities worldwide to elucidate the influence mechanism of volcanic activity on sedimentary palaeo-environment and organic matter enrichment. Tuff, sedimentary tuff, bentonite and tuffaceous sedimentary rocks formed in geological history are good proxy of volcanic activities. Through the analysis of the petrology, mineralogy and geochemical characteristics from macro-to micro-scale, this study established a comprehensive judgment method of multi-angle assessment of volcanic activity in the section core-microstructure-whole rock minerals-geochemistry. The nutrient elements released by volcanic activities lead to the proliferation of marine organisms and the increase of primary productivity, which is conducive to the accumulation of organic matter, while toxic substances impede the survival of organisms and reduce primary productivity. The relative amounts of nutrients and toxins released by volcanic activity may affect the primary productivity of the ocean. Low intensity volcanic activity can promote biological reproduction, while intense volcanic activity constantly increases the pressure of ecological environment restoration, ultimately resulting in irreversible damage. Volcanic activity intensifies water body hypoxia and enhances organic matter preservation efficiency. Sulphuric acid aerosols derived from volcanic gases increase planetary albedo and lower surface temperatures.

Key words volcanic activity, volcanism identification, sedimentary environment response, organic matter enrichment, black shale

About the first author XIE Haoran, born in 1998, doctoral candidate, is engaged in sedimentology research. E-mail: xiehaoran2016@163.com.

About the corresponding author LIANG Chao, born in 1986, Ph. D., professor, is engaged in sedimentology and reservoir geology research. E-mail: liangchao0318@163.com.

1 概述

地质历史时期的每个地质转折期都发生了一系列改变全球古环境的地质事件,对生物生存产生了极大影响,这被认为与火山活动引起的海洋和大陆生态系统的异常反应(如全球变暖、酸雨以及风化速率变化)有关(Elrick *et al.*, 2017; Chapman *et al.*, 2022; Dal *et al.*, 2022)。这些地质转折期往往存在大量的火山活动记录,奥陶纪—志留纪、泥盆纪末期、二叠纪—三叠纪、侏罗纪末期与白垩纪末期的地层中都发现大量火山碎屑岩层,证明地质转折期与火山活动有紧密的联系(Su *et al.*, 2003; Shen *et al.*, 2012; 焦鑫等, 2021)。现今已在中国、北美、南美、欧洲、西伯利亚发现密集发育的晚奥陶世—早志留世斑脱岩层,说明当时在冈瓦纳大陆、劳亚大陆、波罗的海及西伯利亚地区的构造活动造成了全球同步的密集火山活动(Kiipli *et al.*, 2011; Yang *et al.*, 2019)。火山是连接地球内部与地表系统的重要通道,火山活动带出的地球深处物质对地表的海洋环境与大气环境造成影响,进而影响环境中生物的生存繁衍(Cooper *et al.*, 2018; 张建国等, 2022)。

火山活动对生态环境和生物演化产生重要影响(Robock, 2000)。研究发现,火山活动对海洋初级生产力的影响是通过释放生命过程中所必需的生物元素实现的,增加水体中营养物质刺激生物勃发。然而并不是所有的火山物质都起到促进作用,火山物质释放的有毒重金属元素则会毒害生物,导致生物死亡(McKnight *et al.*, 1981; Duggen *et al.*, 2007)。火山活动喷出的气体及细小火山灰漂浮在空中改变环境气候,落入海洋的火山物质被认为是造成水体缺氧的原因之一(Self *et al.*, 2014; Longman *et al.*, 2019)。火山活动造成沉积环境改变,在岩石的成分、粒度、有机质含量等方面表现出来,如晚奥陶世—早志留世黑色页岩的高 TOC 段与火山活动密集段耦合(Zhang *et al.*, 2021b)。另外,火山活动被证明是生物大灭绝、冰期的触发因素,长期剧烈的火山活动造成的生态环境剧变对不及时适应和迁移的生物是致命的,最终导致生物个体和种群数量锐减,引发生物大灭绝(Oman *et al.*, 2005; Jones *et al.*, 2017; Hu *et al.*, 2020)。但是,对于火山活动影响生态环境和生物生存的具体机制我们知之甚少,火山活动影响岩石中有机质

富集过程的机制也不清晰，这些问题极大限制了探究火山活动对地球环境影响的进程。因此，本研究以扬子地区奥陶纪/志留纪的火山活动记录为主要研究对象，结合分析准噶尔盆地、鄂尔多斯盆地、三塘湖盆地地质历史时期的火山活动记录及世界各地的现代火山活动，总结出了地层中火山活动的识别方法，明晰了火山活动对沉积环境及有机质富集的影响机制，对理清火山活动的沉积响应具有重要意义。

2 地质历史时期火山活动的分布

地质历史时期发生的地质事件几乎都伴随着活跃的火山活动，说明火山活动很可能是地质事件的诱因 (Hammarlund *et al.*, 2012; Qiu *et al.*, 2022)。

5 次生物大灭绝几乎都与大火成岩省有很好的对应性，以二叠纪末生物大灭绝、三叠纪—侏罗纪生物大灭绝、白垩纪—古近纪生物大灭绝与西伯利亚大火成岩省、中部大西洋大火成岩省、德干地盾大火成岩省的测年数据对应性最精确(图 1)。虽然晚奥陶世生物大灭绝与晚泥盆世生物大灭绝并没有发生大火成岩省事件，但都发生了全球性大规模的火山活动，伴随着海洋缺氧事件和海平面的快速变化，进而古生态环境恶化 (龚清, 2018; Zou *et al.*, 2019; 柳蓉等, 2021) (图 2)。火山活动对生态环境产生的扰动和破坏使得一些生物不能及时适应环境变化或者搬迁到适宜的生存环境，造成生物大灭绝。以晚二叠世—早三叠世 70% 以上的陆地物种及 90% 以上的海洋物种大规模消减而成为地质历史时期最大规模的生物大灭绝最具代表性 (Ding

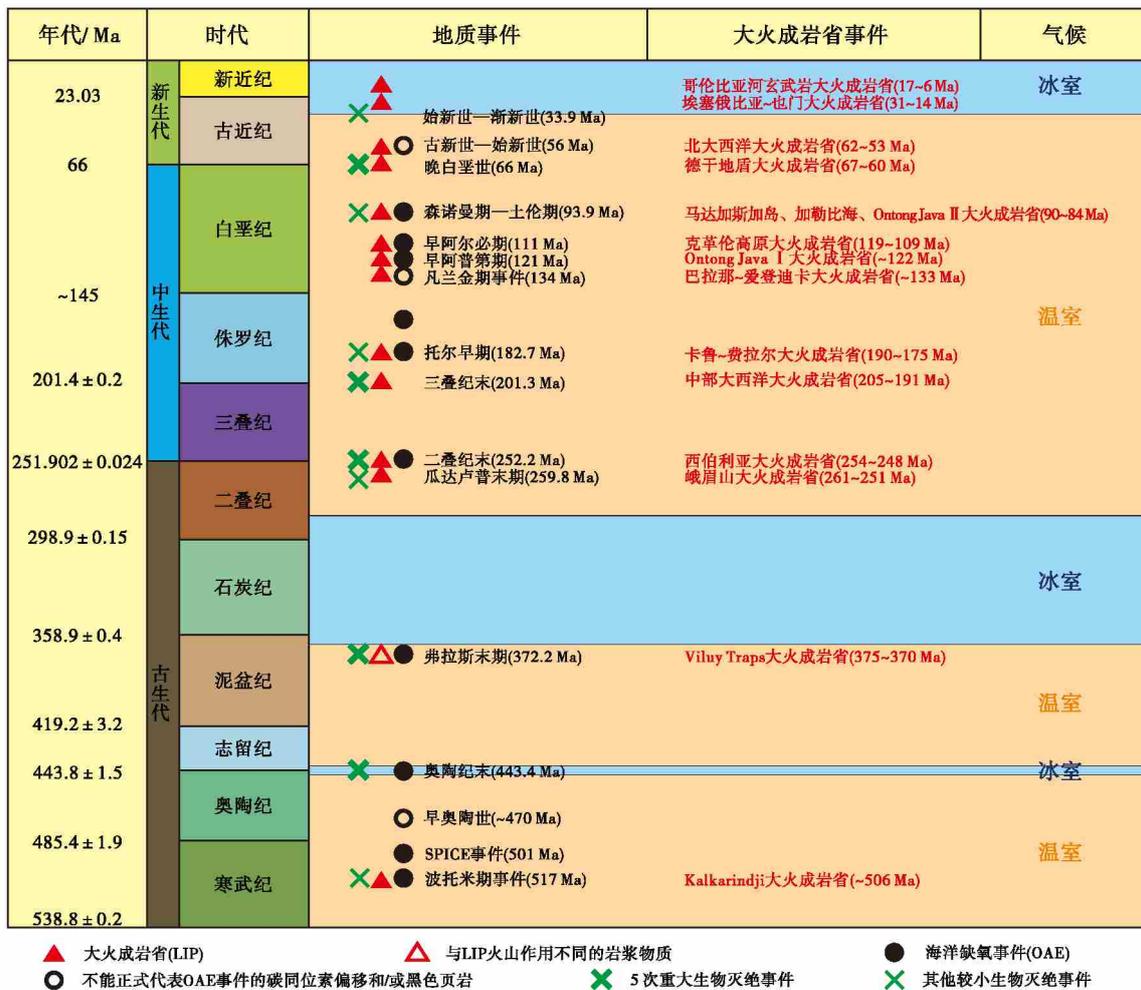


图 1 大火成岩省与海洋缺氧事件和/或灭绝事件的时间相关性 (据 Percival *et al.*, 2015; 有修改)

Fig. 1 Temporal correlation of Large Igneous Provinces with Ocean Anoxic Events and/or extinction events (modified from Percival *et al.*, 2015)

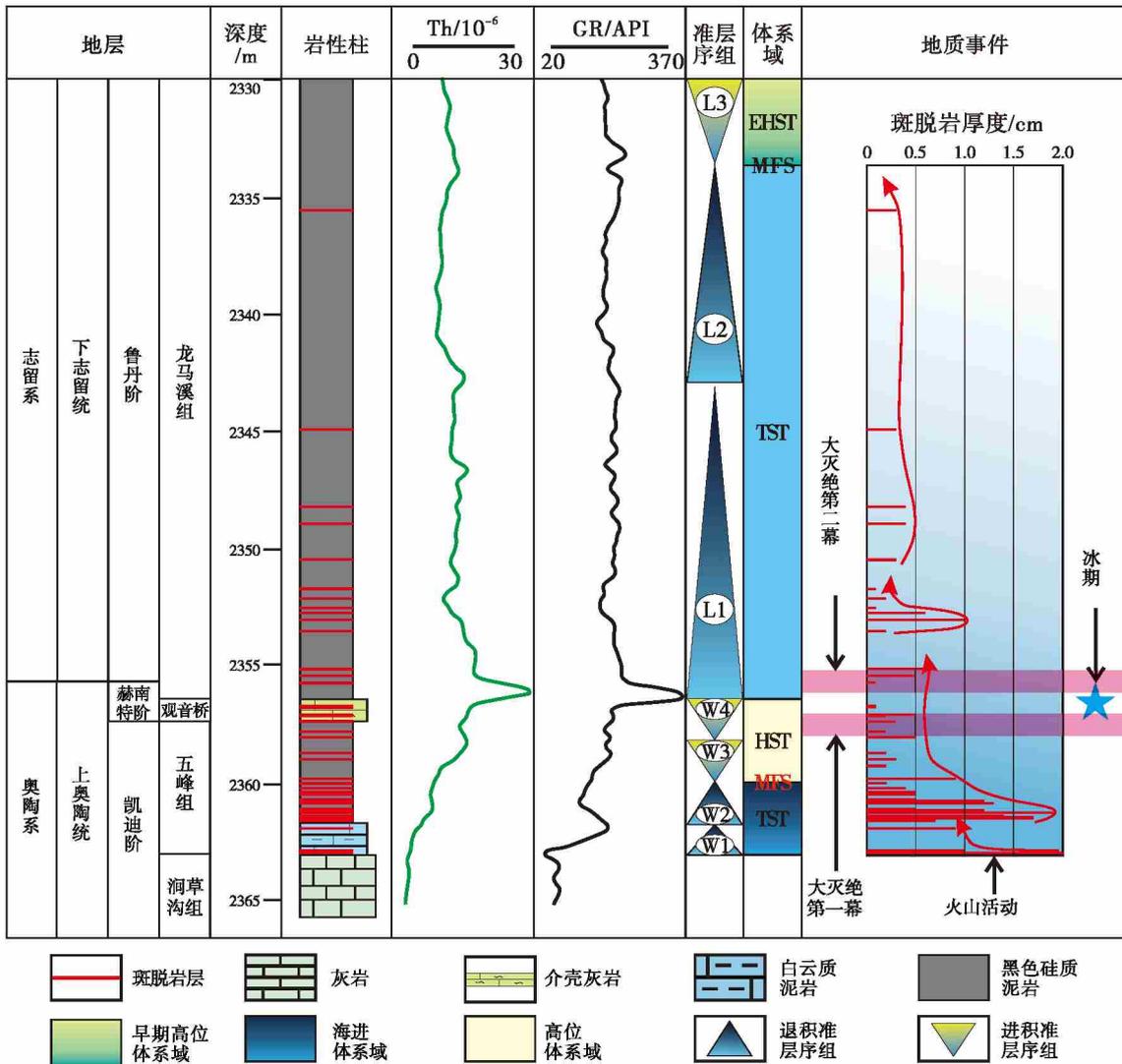


图 2 扬子地区晚奥陶世—早志留世斑脱岩层及地质事件分布 (据陆扬博等, 2017; 舒逸等, 2017; 有修改)

Fig. 2 Distribution of the Late Ordovician–Early Silurian bentonite beds and geological events in Yangtze area (modified from Lu et al., 2017; Shu et al., 2017)

et al., 2019; Shen et al., 2023)。另外, 早古生代寒武纪的 Kalkarindji 大火成岩省、晚古生代泥盆纪的 Viluy Traps 大火成岩省、二叠纪的峨眉山大火成岩省、中生代侏罗纪的卡鲁—费拉尔大火成岩省、白垩纪的马达加斯加岛、加勒比海、Ontong Java II 大火成岩省事件、新生代古近纪的北大西洋大火成岩省等多次火山活动皆与海洋缺氧事件、海平面变化、较小的生物大灭绝事件等地质事件高度相关, 尤其是白垩纪发生的巴拉那—爱登迪卡大火成岩省事件、Ontong Java I 大火成岩省事件等 4 次大火成岩省事件都伴随着全球性海洋缺氧事件。可

见地质历史时期的火山活动与多种地质事件具有良好的对应性, 这意味着火山活动极有可能是造成这些环境灾难的原因 (Percival et al., 2015)。

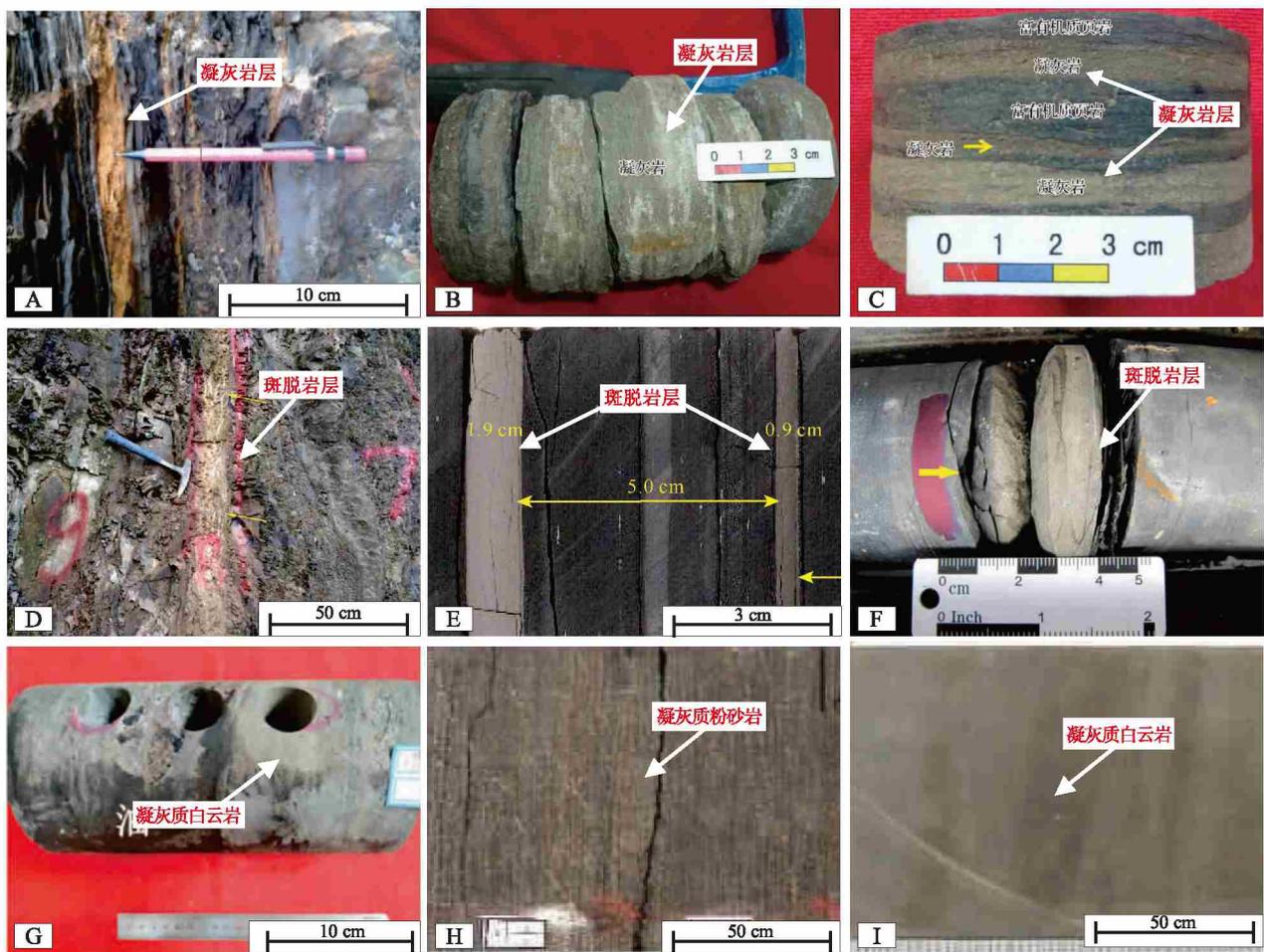
3 火山活动的识别

火山碎屑是火山活动的物质表现, 剧烈的火山活动喷出大量火山碎屑经过搬运后保存下来形成火山灰层, 成为火山活动存在的直接证据, 而相对弱的火山活动产生的少量火山碎屑与沉积物混合后形成肉眼不可见的隐火山灰层, 这意味着通过火山灰

层的清晰度与厚度可判断出火山活动的强度 (Du *et al.*, 2021; Yang *et al.*, 2022)。根据火山物质在岩层中的赋存形式可以分为 2 种类型, 第 1 种为单独成层的火山碎屑物质含量极高的岩石, 主要为凝灰岩、沉凝灰岩和斑脱岩, 以鄂尔多斯三叠系延长组 7 段、扬子地区晚奥陶世一早志留世五峰组一龙马溪组、北美白垩系鹰滩组为代表; 第 2 种为火山碎屑与陆源碎屑混合沉积形成的含凝灰质沉积岩, 例如: 准噶尔盆地吉木萨尔凹陷二叠系芦草沟组、鄂尔多斯盆地三叠系延长组及三塘湖盆地二叠系芦草沟组中含有火山碎屑物质的泥岩、粉砂岩、白云岩等岩石类型。

3.1 剖面及岩心特征

凝灰岩是火山灰沉积后形成的一种蚀变程度较弱、具有凝灰结构的火山碎屑岩, 火山物质含量在 90% 以上。野外露头的凝灰岩呈浅黄色、灰白色, 受风化作用影响, 岩石质地较松散, 手触感粗糙, 岩层分布连续且均匀, 厚度稳定 (王建强等, 2017) (图 3-A)。岩心上的凝灰岩多为纹层状和薄层状, 在横向上与周围岩石顺层分布, 颜色多样, 有浅灰色、浅黄色、浅灰黄色、紫红色, 与黑色页岩区别较大 (图 3-B, 3-C)。沉凝灰岩是介于凝灰岩与陆源碎屑岩之间的一种岩石类型, 其结构特征



A—凝灰岩野外特征, 鄂尔多斯铜川何家坊剖面, 三叠纪延长组 (王建强等, 2017); B—凝灰岩岩心特征, 鄂尔多斯 W100 井, 三叠纪延长组 (袁伟等, 2016); C—凝灰岩岩心特征, 鄂尔多斯 Z62 井, 三叠纪延长组 (袁伟等, 2016); D—斑脱岩野外特征, 扬子地区邓家坳剖面, 志留纪龙马溪组 (王玉满等, 2020); E—斑脱岩岩心特征, 扬子地区 JY11-4 井, 奥陶纪五峰组 (Wu *et al.*, 2019); F—斑脱岩岩心特征, 扬子地区新地 2 井, 奥陶纪—志留纪五峰组—龙马溪组 (葛祥英, 2020); G—凝灰质白云岩岩心特征, 三塘湖盆地马 78 井, 二叠系芦草沟组 (潘永帅等, 2022); H—凝灰质粉砂岩岩心特征, 准噶尔盆地 J174 井, 二叠系芦草沟组 (张少敏等, 2018); I—凝灰质白云岩岩心特征, 准噶尔盆地 J32 井, 二叠系芦草沟组 (张少敏等, 2018)

图 3 凝灰岩、斑脱岩及含凝灰质沉积岩的露头岩心特征

Fig. 3 Characteristics of outcrop and core of tuff, bentonite and tuffaceous sedimentary rocks

与凝灰岩相似, 火山物质含量介于 50%~90% 之间, 颜色多呈灰黑色或灰黄色, 层厚通常较大, 单层厚度可达 30 cm (邱欣卫等, 2011)。

斑脱岩是火山物质在海洋、湖泊条件下发生严重水解、蚀变作用形成的一类黏土岩。野外露头中的斑脱岩厚度较大, 由于其风化程度和矿物含量的差异, 颜色较丰富, 主要有浅黄色、深黄色、绿色、灰白色、铅灰色等, 与上下岩层差异明显(图 3-D)。风化严重的斑脱岩会在表面产生较多泥质风化物, 未风化的斑脱岩为泥质结构, 手感细腻, 颜色较浅, 可与周围岩层清晰分开(吴蓝字, 2018; 卢贤志等, 2021)。钻井岩心上的斑脱岩保存较好, 未受到风化作用影响, 呈现深灰色—浅灰色, 若发生黄铁矿化, 斑脱岩呈现金黄色(图 3-E, 3-F)。扬子地区晚奥陶世—早志留世五峰组—龙马溪组中的斑脱岩与黑色页岩的矿物成分差别较大, 在上下边界形成薄弱面, 常见斑脱岩与上下接触的页岩分离的现象。

火山碎屑与陆源碎屑混合沉积形成的碎屑岩主要有凝灰质细砂岩、凝灰质粉砂岩、凝灰质白云岩及凝灰质灰岩等(张少敏等, 2018)。这些混合沉积岩石类型的火山灰含量小于 50%, 凝灰质粉砂岩与凝灰质细砂岩包括块状和纹层状 2 种类型, 岩心因含有较多的凝灰质而呈现灰黄色、灰黑色、灰色至深灰色, 厚度分布均匀(图 3-G 至 3-I)。凝灰质白云岩与凝灰质灰岩分布广泛, 层厚变化较大, 岩石整体呈灰色, 因火山灰在沉降过程中集聚在一起形成团簇, 在岩石中表现为火山碎屑团块, 火山碎屑团块具有定向排列性, 常顺层分布。

3.2 微观结构特征

凝灰岩经受的蚀变作用较弱, 在薄片下可见到形态保存较好的玻屑、晶屑及岩屑, 可分为玻屑凝灰岩、晶屑凝灰岩、晶屑质玻屑凝灰岩及岩屑凝灰岩等岩石类型。玻屑、晶屑及岩屑的形状多样, 从弧状、月牙状、港湾状、棱角状到椭圆状皆有发育(图 4-A, 4-B), 颗粒边缘常发生轻微蚀变作用, 矿物表面污浊, 部分颗粒出现黏土化现象, 矿物颗粒分选有好有差, 粒度通常小于 2 mm, 孔隙及裂缝发育。主要矿物成分为石英、长石、黑云母, 长石呈长条状, 长度 0.1~0.5 mm, 长石边缘常见黏土物质胶结形成黏土膜(马剑等, 2016)。黏土矿

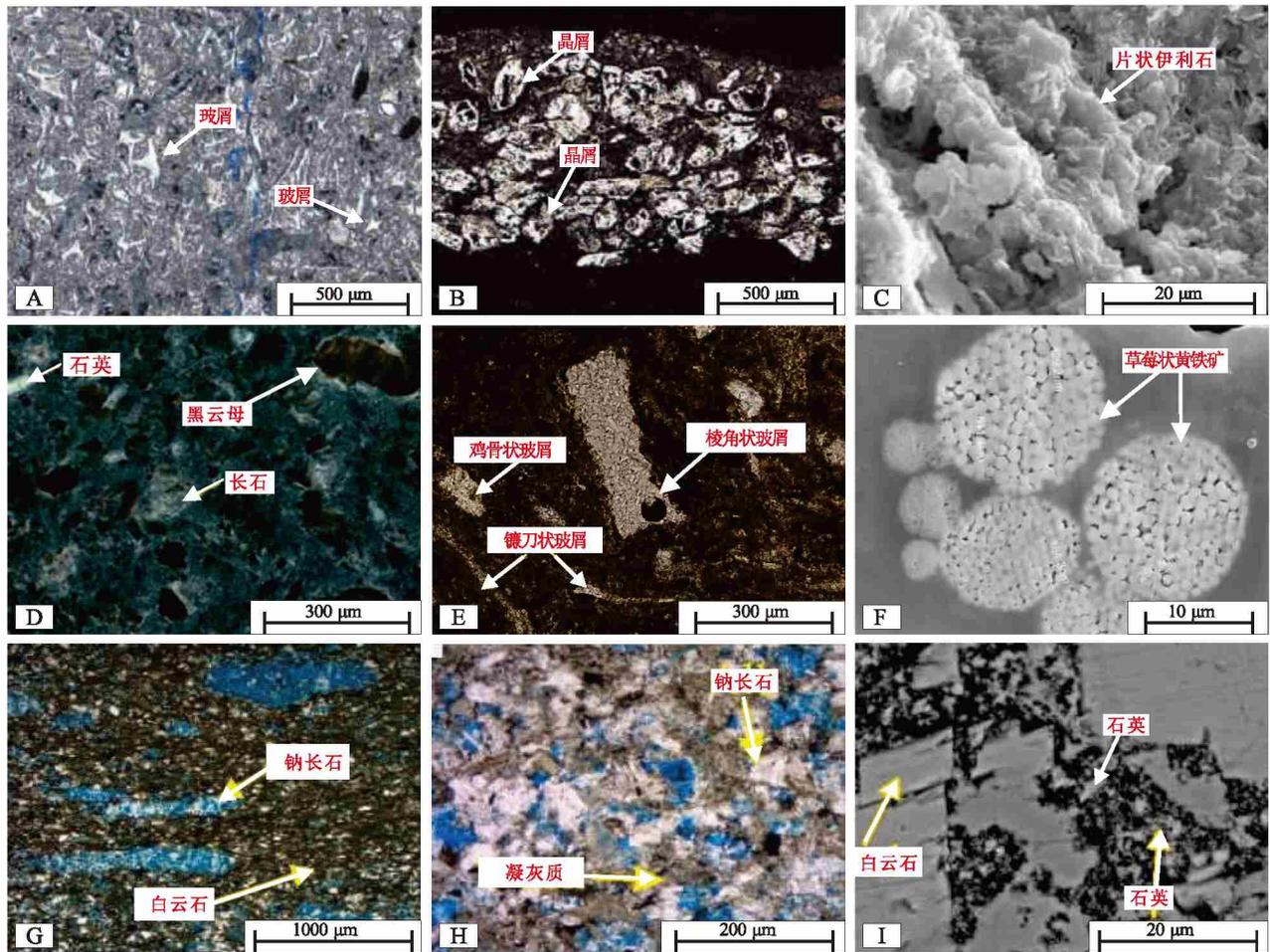
物主要为蜂窝状的伊蒙混层和片状伊利石(图 4-C)。若凝灰岩样品经历了强烈的蚀变作用, 会具有部分斑脱岩特征, 黏土含量上升, 长英质矿物颗粒含量下降。沉凝灰岩中陆源物质含量上升, 磨圆度较好, 孔隙及裂缝不发育, 整体结构与凝灰岩相似。

斑脱岩矿物组分包括黏土矿物、棱角状或鸡骨状石英、椭球状长石晶屑以及发生暗化的黑云母(图 4-D), 大部分玻屑、晶屑及岩屑经受了严重蚀变作用消失不见, 偶见少量玻屑及晶屑(图 4-E), 黄铁矿化较强的可见较多的黄铁矿, 与上下页岩有明显差异(Jia *et al.*, 2022)。在扫描电镜下可见草莓状黄铁矿与大量黏土物质, 大量黄铁矿的出现可能与火山喷出的含硫火山物质有关(葛祥英, 2020)(图 4-F)。同时, 由于火山活动是一个瞬时发生的地质事件, 在火山活动初期强度较大, 短时间喷发出大量火山物质, 火山灰以极大的沉积速率沉积在水底沉积物上方, 形成斑脱岩的下边界岩性突变的现象(Huff, 2016)。在火山活动末期, 火山活动逐渐减弱, 喷出的火山灰逐渐减少, 水下沉积物的陆源物质供给逐步恢复, 此时火山物质与陆源物质混合, 上边界岩性由斑脱岩逐渐过渡到黑色页岩, 形成斑脱岩上边界岩性渐变的现象。因此, 在观察矿物形态时, 可以结合下边界突变、上边界渐变的现象对斑脱岩进行鉴定识别。

在凝灰质细砂岩及凝灰质粉砂岩中, 可见陆源碎屑颗粒与火山碎屑颗粒混合分散沉积, 粒度较细, 分选磨圆稍差, 以棱角状—次棱角状为主, 黏土物质含量较低, 主要呈块状结构, 纹层状结构次之(张丽霞等, 2018)。凝灰质白云岩及凝灰质灰岩的火山碎屑组分呈团块状或条带状定向排列(图 4-G), 白云石与方解石以泥晶为主, 有时也可见碳酸盐矿物颗粒与火山碎屑颗粒混杂分布的现象, 常出现块状结构(潘永帅等, 2022)(图 4-H, 4-I)。

3.3 全岩矿物特征

凝灰岩的主要矿物成分为石英、黏土矿物、长石, 含少量黑云母。石英含量常在 50% 左右, 黏土矿物含量 20%~30%, 长石含量在 20% 左右, 部分样品含有少量沸石, 含量普遍小于 10%(陈旋等, 2019)。沉凝灰岩的矿物成分主要有石英、长



A—玻屑凝灰岩, 鄂尔多斯瑶曲镇摩天沟野外露头, 三叠系延长组, 单偏光(李庆等, 2022); B—晶屑凝灰岩, 鄂尔多斯瑶曲镇摩天沟野外露头, 三叠系延长组, 单偏光(李庆等, 2022); C—凝灰岩, 片状伊利石, 鄂尔多斯铜川何家坊剖面, 三叠系延长组, 电子显微镜(王建强等, 2017); D—斑脱岩, 扬子地区 11-4 井, 奥陶系一志留系五峰组—龙马溪组, 正交光(舒逸等, 2017); E—斑脱岩, 扬子地区王家湾金钉子剖面, 奥陶纪观音桥段, 单偏光(Wu *et al.*, 2019); F—斑脱岩, 11-4 井, 奥陶纪一志留系五峰组—龙马溪组, 电子显微镜(舒逸等, 2017); G—凝灰质白云岩, 准噶尔盆地 J303 井, 二叠系芦草沟组, 单偏光(张少敏等, 2018); H—凝灰质粉砂岩, 准噶尔盆地 J37 井, 二叠系芦草沟组, 单偏光(张少敏等, 2018); I—凝灰质白云岩, 准噶尔盆地 J303 井, 二叠系芦草沟组, 电子显微镜(张少敏等, 2018)

图 4 凝灰岩、斑脱岩及含凝灰质沉积岩的薄片、电镜特征

Fig. 4 Characteristics of thin section and SEM of bentonite and tuffaceous sedimentary rocks

石和黏土矿物, 石英的平均含量可达 44.08%, 黏土矿物含量较凝灰岩有所上升, 平均含量达 36.7%, 长石含量有所降低, 平均含量在 17.07 左右(樊婷婷等, 2021)。

斑脱岩矿物成分为黏土矿物和非黏土矿物, 黏土主要为伊利石和伊蒙混层, 非黏土矿物有石英、黄铁矿、长石、白云石、方解石、石膏和锆石, 其中占比最多的为伊蒙混层和石英(Ge *et al.*, 2018; Liu *et al.*, 2020)。以扬子地区五峰组—龙马溪组为例, 斑脱岩中黏土矿物含量平均值为 53.2%, 黏土矿物中伊蒙混层含量平均值为 69.8%, 伊利石

含量平均值为 31.4%, 在有些斑脱岩样品中还含有少量高岭石、绿泥石、埃洛石和蛭石, 含量多低于 10%。非黏土矿物中石英含量平均值为 36.2%; 黄铁矿含量平均值为 17.8%; 长石含量平均值为 5.5%; 碳酸盐矿物仅在少数样品中出现的, 主要为方解石和白云石, 含量均低于 10%。少数样品还含有含量较低的锐钛矿、石膏等矿物, 数量较少。

凝灰质细砂岩、凝灰质粉砂岩中的火山物质含量较低, 主要成分为石英、长石与云母, 以鄂尔多斯盆地南部三叠系延长组为例, 长石和石英平均含

量达 80.2%，黏土物质含量较低，平均为 7.1%，此外还含有少量方解石、白云石与褐铁矿，含量均小于 10% (李庆等, 2022)。凝灰质白云岩及凝灰质灰岩中碳酸盐矿物含量平均值为 70%，火山物质含量在 25%，有机质含量较高 (张少敏, 2019; 王剑等, 2022)。

3.4 地球化学特征

火山灰中含来有较多的金属元素 (如 Hg、Cu、Fe 等)，火山灰落在水体中发生水解后释放出—部分金属元素，此时沉积物出现金属元素含量异常 (Qiu *et al.*, 2022)。Hg 是自然界中唯一能以气态形式存在于大气中的重金属 (冯新斌等, 2015)。火山活动会释放的气态 Hg 可在大气中停留 1~2 年，Hg 进入水体后被有机质吸附，随有机质沉积到水底，造成沉积物中出现 Hg 富集的现象，所以 Hg 含量的异常高值可以指示火山活动的存在 (Lu *et al.*, 2022b)。由于 Hg 与有机质的密切协同变化关系，可用 TOC 含量对 Hg 含量进行标准化 (图 5-A)。同时，在水体硫化条件下，Hg 极易与硫化物结合，导致 Hg 含量与总硫含量 (TS) 呈正相关趋势，可用 TS 对 Hg 含量进行标准化 (图 5-B)。由于 Hg 和火山活动的密切关系，可使用 Hg 含量、Hg/TOC、Hg/TS 识别斑脱岩，指示火山活动的存在 (Jones *et al.*, 2017; Shen *et al.*, 2019b)。

火山活动的识别标志中，没有普遍适用的指标，需要多种指标联合判断火山活动的存在 (Küpli *et al.*, 2013)。与周围页岩相比，斑脱岩层在物质来源、矿物成分等方面有很大差异，火山灰中含更多的 Zr、Hf、Al、K、Mg 等元素，而 Si、Ni、V 则丰度较低，因此可以用 $Zr > 160 \mu\text{g/g}$ 、 $Hf > 2.8 \mu\text{g/g}$ 、 $Zr/Cr > 1.0$ 、 $K_2O/Rb > 2$ 、 $Zr/Al_2O_3 > 6.0$ 、 $Cr/Al_2O_3 < 10$ 、 $V/Al_2O_3 < 20$ 、 $Ni/Al_2O_3 < 10$ 和 $SiO_2/Al_2O_3 < 5.0$ 来判断火山活动的存在 (Yang *et al.*, 2022)。

同位素证据在判别火山活动中也有应用，如 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 、 $\delta^{202}\text{Hg}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\Delta^{33}\text{S}$ 、 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ，其中应用较多的是 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 、 $\delta^{202}\text{Hg}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ (Bottini *et al.*, 2012)。火山喷发进入大气的 Hg 由于光化学反应发生非质量分馏，因此经大气搬运后直接沉降在海洋沉积物中的火山 Hg 具有倾向于相对偏正的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 组成 (Shen *et al.*, 2019a; Qiu *et al.*, 2022)。研究表明陆源 Hg 具有较负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 组成，经由陆

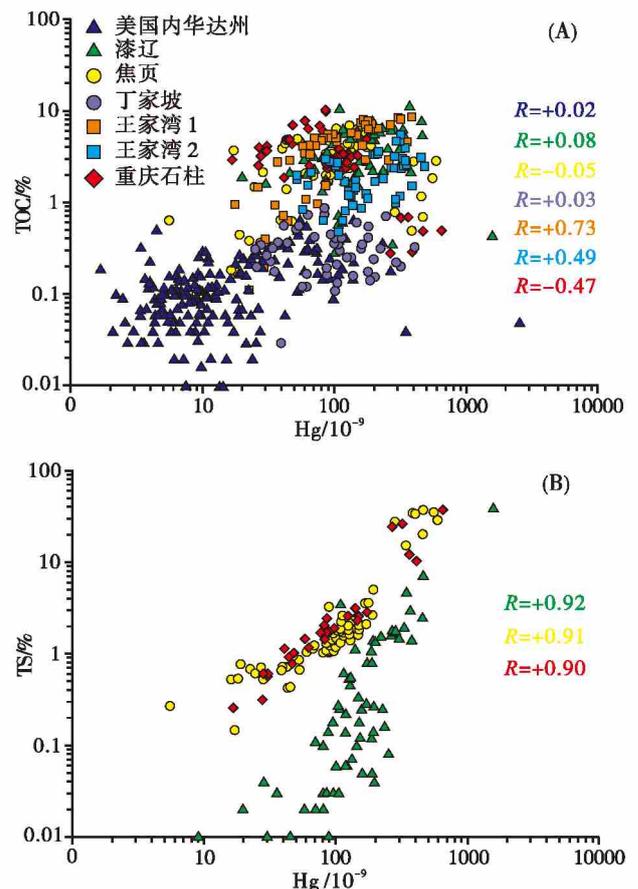


图 5 Hg 与 TS、TOC 交会关系图 (据 Shen *et al.*, 2019a)

Fig. 5 Crossplots of Hg, TS, and TOC
(after Shen *et al.*, 2019a)

地径流进入水体的 Hg 会有陆源 Hg 加入，同时陆地植物和土壤的吸附作用导致 Hg 发生质量分馏使 $\delta^{202}\text{Hg}$ 发生轻微负偏。总体来看，通过大气沉降到海洋沉积物中的火山 Hg 呈现 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 为正数、 $\delta^{202}\text{Hg}$ 为较小负数的特征，通过陆地径流进入海洋沉积物的 Hg 呈现 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 和 $\delta^{202}\text{Hg}$ 都为较大负数的特征，另外因为森林火灾、煤炭燃烧等因素的影响，向水体中输入的陆源 Hg 可能会覆盖火山 Hg 的信号值，可以使用 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 、 $\delta^{202}\text{Hg}$ 辅助识别火山活动 (Gong *et al.*, 2017; 王向东, 2019) (图 6)。碳酸盐和有机碳同位素会在火山活动影响下发生负偏，且火山灰层厚度越大， $\delta^{13}\text{C}$ 的偏移幅度就越大 (张斌等, 2021; Dong *et al.*, 2022)。火山作用强烈时，黄铁矿中的 $\Delta^{33}\text{S}$ 呈现上升趋势，湖北省宜昌市红花园剖面五峰组中黄铁矿 $\Delta^{33}\text{S}$ 上升到 0.91‰，呈现异常高值 (Hu *et al.*, 2020)。自然界中影响元素同位素发生分馏的因素较为复杂，可以

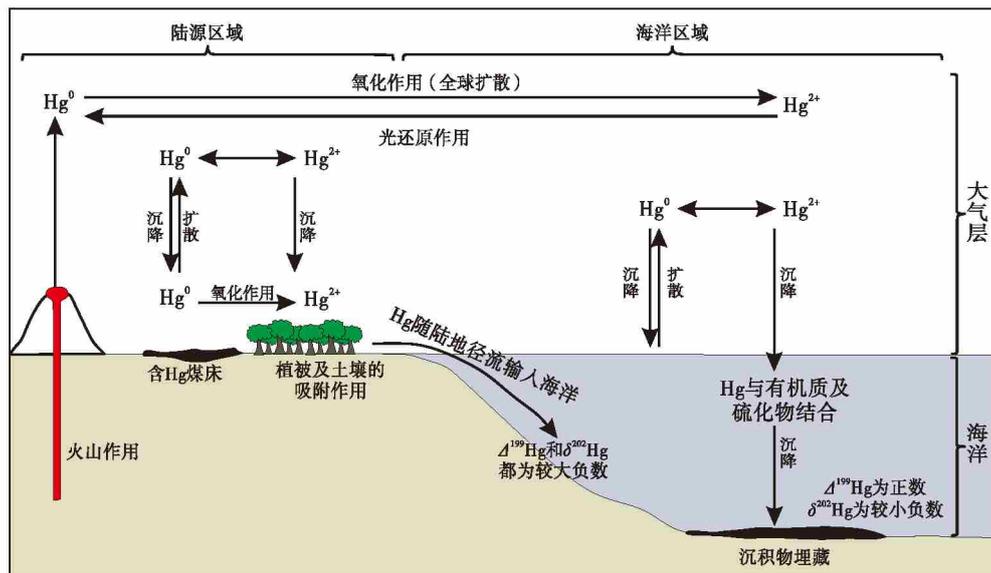


图6 大气和海洋中自然汞循环的示意图(据 Shen *et al.*, 2019b; 有修改)

Fig. 6 Schematic illustration of natural Hg cycle in atmosphere and oceans (modified from Shen *et al.*, 2019b)

使用同位素证据辅助判断火山活动,但要结合其他特征来综合判断识别。

本研究建立起一套从宏观到微观的多角度火山活动判别方法:剖面岩心—微观结构—全岩矿物—地球化学综合判断法。首先,从剖面岩心尺度通过凝灰岩、沉凝灰岩和斑脱岩及含凝灰质沉积岩的宏观特征识别其岩石种类,其次结合其在光学显微镜下及电子显微镜下的微观结构特征及岩石的矿物成分组成及含量进行识别,进而指示火山活动。除此之外,还可用 Hg 含量、Hg/TOC、Hg/TS、Zr 含量、Hf 含量、Zr/Cr 等微量元素及其组合,结合 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 、 $\delta^{202}\text{Hg}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 等同位素的偏移趋势判断火山活动的存在。另外,地球化学特征判断隐火山灰层的识别效果较剖面岩心、微观结构及全岩矿物特征更好。

4 火山活动对沉积环境的影响

火山活动能够对生态环境产生影响 (Robock, 2000; Wignall, 2001)。短期内会造成整体的气温下降和局部气温上升,以及酸雨、臭氧层破坏等环境问题,而长期来看火山排放出的温室气体积聚则会引发温室效应(图7)。1912年卡特迈火山爆发的2年后依然能监测到其对全球气温的影响,研究表明火山活动产生的火山灰能在数周内扩散至全球,并可以在大气中停留数月甚至数年之久 (Cooper

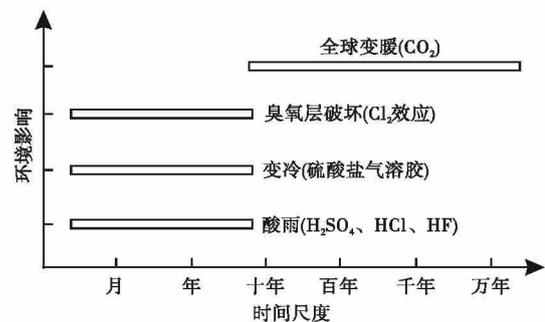


图7 火山事件对地球系统不同时间尺度的影响 (据 Wignall, 2001)

Fig. 7 Impacts of volcanic events on the Earth System at different time scales (after Wignall, 2001)

et al., 2018)。晚奥陶世—早志留世发生的全球性的火山活动,无疑改变了当时的海洋初级生产力、气候环境及氧化还原环境,进而影响到生态环境中生物的生存发育及有机质的富集和赋存,同时也有学者发现火山活动可能是奥陶纪—志留纪之交冰期和奥陶纪生物大灭绝诱发因素 (Finnegan *et al.*, 2011; Zou *et al.*, 2018)。

4.1 气候环境

据报道,2022年1月位于汤加的海底火山剧烈爆发,喷出的气体及烟尘到达25 km的高空,形成了巨大的蘑菇云,汤加及周围国家监测到大气中 SO_2 浓度出现明显增高 (Adam, 2022; Zhang

et al., 2022)。火山活动喷出的气体(如: SO_2 、 H_2S 、 CO_2)和微小火山灰会引起不见天日、气温下降的尘幕事件,可能会在几年至几十年内影响区域至全球范围内的气候(Lamb, 1970; Men *et al.*, 2022)。大颗粒火山灰会在几周内就近沉降到地面,而粒度较小的细小火山灰(粒径小于 $125 \mu\text{m}$)则会在大气中持续停留,持续影响气候(Robock and Matson, 1983; Self *et al.*, 2014)。

短期(数月至数年)内,火山活动向大气释放的气体中的 SO_2 、 H_2S 注入平流层后与 OH 和 H_2O 反应形成含 H_2SO_4 气溶胶,同时形成大量快速扩散(最短在 3 周内覆盖全球)的火山灰云(Cooper *et al.*, 2018)。火山灰云通过减少入射太阳辐射,增加向太空的散射通量,致使地面接受的太阳辐射减少,造成地表气温下降。同时,气溶胶颗粒还可作为臭氧消耗的反应催化剂,在极地和中纬度地区形成地表气温异常升高区域(Solomon, 1999)。另外,较小规模的火山活动对大气造成的影响可在短时间内恢复,如 1980 年的圣海伦斯火山爆发(Robock and Mass, 1982)。若火山口位置位于低纬度地区,火山物质更可能借助热带空气循环实现全球范围内的扩散,而高纬度火山口喷出的物质则更可能停留在火山口所在的半球(Oman *et al.*, 2005)。

长期(千年至百万年)来看,火山活动是一个瞬时事件,在地质历史时期常发生持续的大规模火山活动,意味着会产生更持久的连锁反应(Huff, 2016)。火山活动产生的大量硅酸盐岩,其长期风化过程消耗大气二氧化碳,引发地表降温(Cohen *et al.*, 2004; 吴卫华等, 2012)。 CO_2 、 CH_4 等火山活动释放的温室气体在大气中达到一定浓度便造成温室效应,导致地表温度明显上升(图 7)。温室效应发生时,冰川融化产生的大量淡水注入海洋,使海平面上升(Gong *et al.*, 2017)。近年来发现,冰岛的冰川消退后,其下的岩石圈由于卸载效应而隆起,可能会增加冰川下伏岩石中熔融体的储量,进而增加大型火山爆发的可能性(Jellinek *et al.*, 2004; Schmidt *et al.*, 2013)。

4.2 初级生产力

关于火山活动对沉积环境中初级生产力的影响说法众多,一种观点认为促进初级生产力,火山喷发的火山灰会带来许多营养盐,造成生物勃发

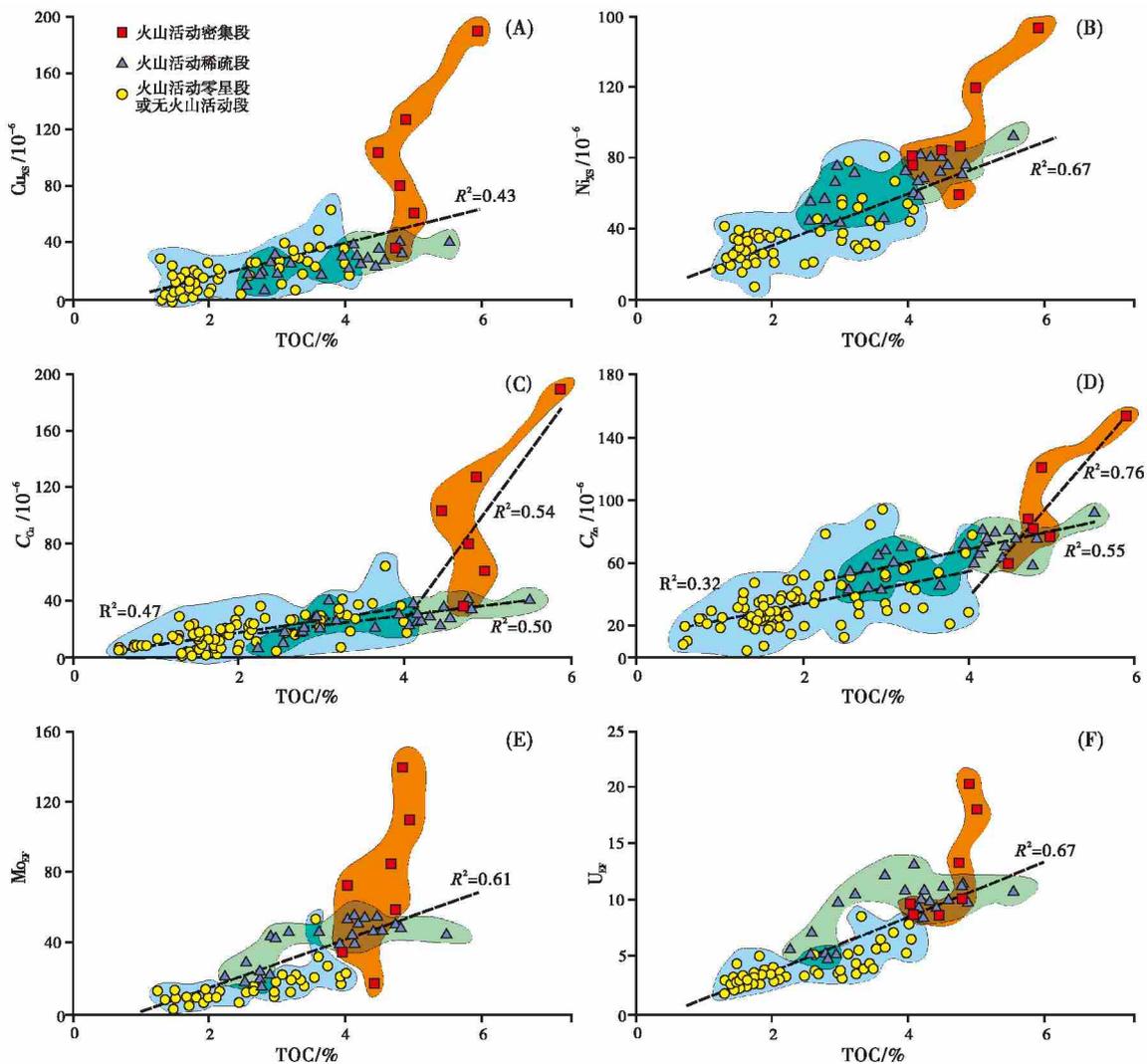
(Duggen *et al.*, 2007; Langmann *et al.*, 2010); 另一种观点认为抑制初级生产力,火山带来的有毒有害物质会对生物的生存造成毁灭性破坏(Genin *et al.*, 1995; Shen *et al.*, 2019a)。不同观点均有相应的实例支持观点,那造成这种差异性的因素是什么?或者说促进或抑制和哪些因素有关?

全球性的火山活动会带来巨量的火山灰和火山气体,火山灰落入水体中后发生迅速水解释放出许多对生物生长繁殖有益的元素,如 Fe、Cu、P、Si 等,增加表层水的营养物质通量,利于浮游生物爆发生长,促进海洋生产力提高(张文正等, 2009; Du *et al.*, 2021; 刘全有等, 2022a; 姜在兴等, 2023)。P 在自然水体中极容易与金属离子发生共沉淀或被矿物吸附,含量往往较低,限制生态系统规模,而大规模火山活动产生的火山灰蚀变和熔岩的长期风化向海洋输入大量磷酸盐,大大提高受低浓度营养物质限制海域的初级生产力(Ratcliffe *et al.*, 2020; Longman *et al.*, 2021; Walton *et al.*, 2023)。对于水体营养丰富的海洋表层,Fe 含量严重制约着富 Si、Ni 上升流地区的初级生产力发展,Boyd 等(2007)进行了人工加铁实验和天然铁施肥实验,结果表明海水中 Fe 浓度每提高 1 倍能导致生产力增加 7~10 倍,表明 Fe 浓度和生产力有很好的相关性。Duggen 等(2007)发现 1995 年苏弗里耶尔火山爆发产生的火山灰降落区内出现一片长 160 km、宽 40 km 的浮游生物爆发区域,水体中叶绿素含量明显上升。同时探究火山灰对硅藻的影响实验表明,添加火山灰实验组的浮游植物的光合作用效率和叶绿素浓度(生物量)较无火山灰对照组有明显增高,这表明火山活动释放出的物质可持续数年促进生态环境中的生物地球化学循环,提高海洋初级生产力(Haeckel *et al.*, 2001; Kuhnt *et al.*, 2005)。密集火山活动释放大量的 CO_2 溶解进入海洋系统,促进碳元素由大气碳库转移到海洋碳库的过程。以上火山活动对初级生产力起到的促进作用最终使得火山活动密集段的初级生产力指标(Cu_{XS} 、 Ni_{XS} 、 C_{Cu} 、 C_{Zn})与 TOC 含量都处于高值(图 8-A 至 8-D 中橙色区域),表明火山活动大大提高了海洋表层的初级生产力(Langmann *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2021b)。对于生物来说 N 是必不可少的元素,但自然界中 N 的可利用性十分有限(Falkowski, 1997)。火山活动带来火山灰降落

至海洋水体, 火山灰由海水表层沉降海底过程中释放出的大量硝酸盐溶于海水后被硝化细菌和蓝藻固定, 向海洋系统输入氮元素, 出现蓝藻爆发的现象, 同时火山灰中的硅元素溶入海洋, 同氮元素一起被放射虫利用, 使得放射虫大量繁殖, 提高海洋初级生产力 (王超等, 2018; Lu *et al.*, 2022a)。

同时, 火山物质中不乏对生物有毒害作用的元素, 如: Hg、Pb、Cr 等, 进入水体导致叶绿素浓度降低、生物死亡, 降低海洋生产力 (Mcknight *et al.*, 1981; 李登华等, 2014; Shen *et al.*, 2019a)。火山灰中释放的 Cu 作为自由阳离子是有

毒的, 但与有机配体络合时没有毒性, 即毒性在很大程度上取决于自由离子与络合离子的比例 (Duggen *et al.*, 2007)。火山气体中含有大量 SO_2 、 H_2S 形成酸雨降落进入水体造成水体酸化, 导致水体缺氧形成强还原环境, 环境酸碱度的改变会造成生物不能适应, 致使种群数量锐减, 降低海洋初级生产力 (Olgun *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2021)。不仅如此, 剧烈的火山活动释放的过量的 CO_2 , 部分被海洋吸收形成碳酸, 抑制钙质生物的外壳形成, 破坏海洋生态平衡 (吴蓝宇等, 2018)。火山灰在海洋中不会全部发生水解, 不溶的火山灰颗粒悬浮



A—TOC- Cu_{XS} 交叉关系图、B—TOC- Ni_{XS} 交叉关系图, J11-4 井, 上奥陶统一下志留统五峰组—龙马溪组 (据 Du *et al.*, 2021; 有修改);
C—TOC- C_{Cu} 交叉关系图、D—TOC- C_{Zn} 交叉关系图, JY1 井, 上奥陶统一下志留统五峰组—龙马溪组 (据吴蓝宇等, 2018; 有修改);
E—TOC- Mo_{EF} 交叉关系图、F—TOC- U_{EF} 交叉关系图, J11-4 井, 上奥陶统一下志留统五峰组—龙马溪组 (据 Du *et al.*, 2021)

图 8 不同火山活动发育频率下初级生产力指标 (Cu_{XS} 、 Ni_{XS} 、 C_{Cu} 和 C_{Zn})、古氧化还原指标 (Mo_{EF} 和 U_{EF}) 与 TOC 的相关性

Fig. 8 Correlation between primary productivity proxies (Cu_{XS} , Ni_{XS} , C_{Cu} and C_{Zn})、palaeoredox proxies (Mo_{EF} and U_{EF}) and TOC at different volcanic activity frequencies

在水体中使海水变浑浊, 减少光照, 同时表层水中藻类等浮游生物的过度繁盛会遮挡阳光并且消耗水体中 O_2 , 造成水体缺氧, 危害底水层海洋生物的生存 (Genin *et al.*, 1995)。

火山物质对沉积环境中初级生产力的影响要综合判断, Mcknight 等 (1981) 探究了不同浓度火山灰滤出液 (含较高浓度 Mn、Zn、Cu、Cr 和大量硝酸盐) 对水华鱼腥藻生长的影响时发现, 低浓度的火山滤出液使得藻叶绿素浓度随着培养时间而上升, 而较高浓度的火山灰滤出液则出现下降, 这意味着适当的火山物质会对海洋初级生产力起到促进作用, 过量的火山物质则会抑制初级生产力。同样, 适当频率、适当强度的火山活动会促进海洋中生物繁盛, 提高水体中的生物保存量, 促进海洋初级生产力, 但过高频率、过剧烈的火山活动会对生态环境起到破坏作用, 降低海洋的初级生产力 (图 9)。扬子地区晚奥陶世—早志留世沉积的五峰组—龙马溪组黑色页岩的火山活动密集段与高 TOC 段、高初级生产力段具有很强的对应性, 意味着当时的火山活动频率、强度对海洋初级生产力起到促进作用。

4.3 氧化还原环境

火山活动释放的 SO_2 、 H_2S 等酸性气体, 在高空快速氧化形成 H_2SO_4 , 同时火山作用带来的 HCl 极易溶于水, H_2SO_4 与 HCl 溶于雨水形成酸雨, 酸雨落入地面会造成陆地上动植物大面积死亡, 进而导致陆地表层风化作用加强 (Li *et al.*, 2021)。酸雨落入海洋后造成水体硫化, 加剧水体缺氧, 水体呈强还原性 (Haeckel *et al.*, 2001; Hammarlund

et al., 2012)。 SO_2 、 H_2S 、 CO_2 在溶于海水时会与氧气及水发生化学反应消耗海水中的自由氧 (高长林等, 1989)。火山灰水解释放的营养物质让水体表层浮游生物繁盛, 过度消耗氧气, 另一方面火山灰飘落到海水中还会释放有毒物质, 导致海水中浮游生物死亡, 大量生物遗体在由海水表层沉降进入海底过程中消耗水体中氧气, 导致海水中氧气浓度降低, 加剧还原环境 (Li *et al.*, 2020; Tang *et al.*, 2020)。火山活动引发温室效应导致海平面快速上升, 水深迅速加大, 水体呈缺氧环境 (Bond and Grasby, 2017)。这在奥陶纪末赫南特冰期结束时得到证实, 大面积冰川融化产生大量淡水注入扬子海使得水体深度加大, 海平面上升, 导致志留纪早期出现强还原性环境。总体来说, 密集的火山活动会导致海洋水体硫化, 呈强还原环境, 表现在火山活动密集段的古氧化还原指标 (Mo_{EF} 和 U_{EF}) 与 TOC 含量处于高值 (图 8-E、8-F 中橙色区域), 进一步说明火山活动是导致水体强还原环境原因之一。

Haeckel 等 (2001) 的实验发现当火山灰沉积物厚度小于 1.5 cm 时, 溶解氧浓度在火山灰层内线性下降 60%, 并且在 8~12 cm 深度的沉积物内下降到 0; 当火山灰沉积物厚度在 3~6.5 cm 时, 溶解氧浓度在火山灰层内非线性下降至 0。这表明火山灰沉积后会消耗沉积物孔隙水中的溶解氧, 仅需厘米级厚度就可以对下层沉积物起到密封效果, 形成缺氧还原环境。这一过程被证明是 Fe^{2+} 氧化的结果, 可以将沉积物—水界面以下 2~3 mm 沉积物内孔隙水中的溶解氧浓度降至 0 (White and Yee, 1985; Hembury *et al.*, 2012)。

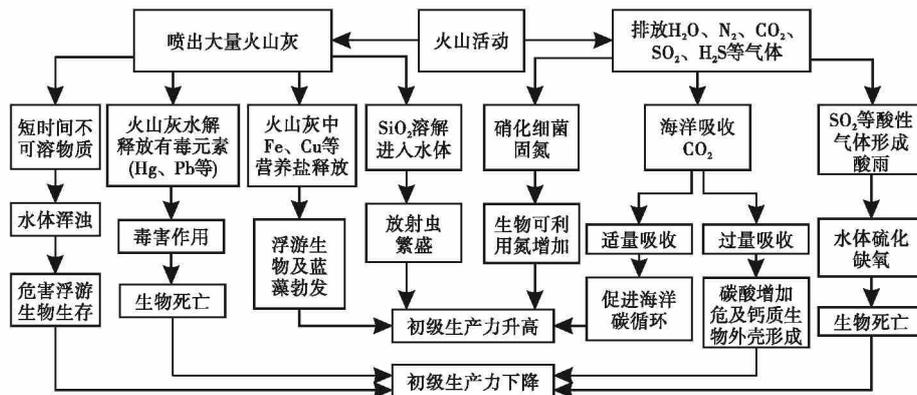


图 9 火山活动对初级生产力的影响机制

Fig. 9 Influence mechanism of volcanic activity on primary productivity

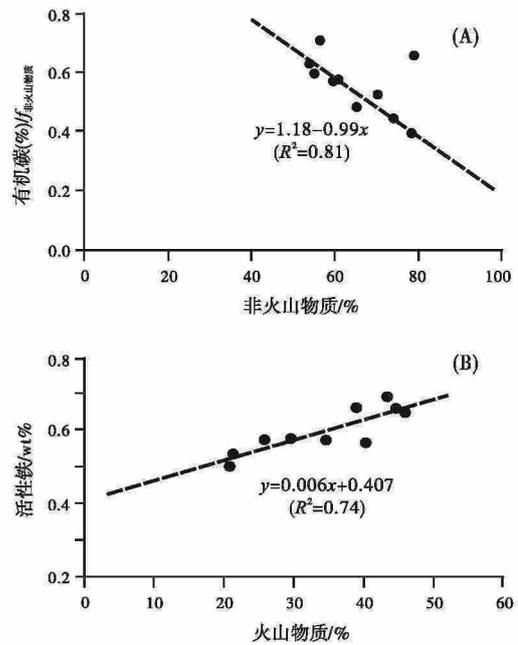
5 火山活动与有机质的富集

5.1 有机质的来源

海洋中生产力的大小受制于营养成分的可利用性,有机质在岩石中的积累量与初级生产力高低成正比 (Longman *et al.*, 2019)。火山灰落入水体中释放出营养物质促进浮游生物与藻类的繁盛,富含火山物质的沉积物中有机碳含量会比欠缺火山物质的沉积物中有机碳含量高(图 10-A)。火山灰水解后释放出较多的活性铁,活性铁在水体中产生铁肥效应,在高营养、低叶绿素海域的效果尤为明显,这些区域很可能占海洋的 60% (Duggen *et al.*, 2010; Olgun *et al.*, 2013) (图 10-B)。研究表明即使 1 mm 厚的火山灰层就可以使水体中 Fe 浓度提高几纳摩尔,这足以刺激浮游植物大量繁殖 (Duggen *et al.*, 2007)。除了铁元素外,火山灰水解释放的硝酸盐及磷酸盐向水体中补充了大量的 N、P 等营养元素,火山气体中的 CO₂、CH₄ 也参与到全球碳循环中,使得光能转化为化学能的效率增加、浮游生物与藻类的蓬勃发展、海洋生产力上升,大量生物遗体沉降到海底后成为五峰组—龙马溪组的有机质来源之一 (刘全有等, 2022a; Xiao *et al.*, 2023)。同时,火山灰厚度每加厚 10 mm,其释放的营养物质浓度就会相应增加 10 倍,火山灰的施肥效应极大地提高了水体初级生产力,增加了初始有机质的产生量,利于有机质的积累 (吴蓝宇等, 2018)。火山灰在海水中释放出的 Hg、Pb 等有害物质的毒害作用及温室效应引发海平面快速上升导致生物大量死亡 (Mcknight *et al.*, 1981)。长期频繁的火山活动对生态环境造成不可逆的影响,导致生物死亡。因火山活动造成的环境改变导致大量生物死亡后遗体堆积到海底,成为有机质的另一重要来源。

5.2 有机质的保存

火山活动导致海洋环境的极度缺氧,大大减少有机质因氧化作用造成的损耗。火山物质进入海洋系统后释放出的营养物质被生物利用,藻类及浮游生物勃发,大量消耗水体中的溶解氧,加剧水体的缺氧程度 (柳益群等, 2019; Liu *et al.*, 2022)。缺氧环境会导致海洋生物死亡,不断补充有机质沉降到水底,加剧水体缺氧趋势 (Hembury *et al.*, 2012; Edmonds *et al.*, 2018)。火山气体造成的地



A—克罗泽群岛南部大陆架有机碳含量与非火山物质的比率和非火山物质含量的关系; B—克罗泽群岛南部陆架活性铁含量和火山物质含量的关系

图 10 火山活动对有机碳与活性铁含量的影响
(据 Longman *et al.*, 2019)

Fig. 10 Impact of volcanic activity on organic carbon and reactive iron content (after Longman *et al.*, 2019)

表降温可能导致有机质的氧化作用减弱,更多的有机质被保存下来。实验证明,没有火山灰覆盖的海底沉积物,有 60%~80%的有机质被氧化(图 11-A, 11-B),而有火山灰覆盖的海底沉积物则只有 15%~50%的有机质被氧化,较前者而言大大减少 (Reitz *et al.*, 2006) (图 11-C, 11-D)。火山灰沉降到海洋后发生的水解过程也会消耗水体中的溶解氧,沉降海底的火山灰覆盖在富有机质沉积物上隔绝氧气,火山灰的水解作用消耗火山灰层及沉积物表层的孔隙水中的溶解氧,进一步减缓已埋藏有机质的氧化作用 (Tang *et al.*, 2020; 刘全有等, 2022b)。火山活动末期排出更多的 CO₂、CH₄ 温室气体引发温室效应,致使冰川融化、海平面升高,形成的大水深缺氧环境对有机质起到较好的保护作用,使得志留纪龙马溪组页岩呈现高 TOC 特征。

鄂尔多斯盆地三叠系受到扬子板块与华北陆块碰撞的影响,火山活动频繁,释放出的火山物质使延长组 7 段沉积环境出现藻华现象,增强初级生产力,提供了丰富的有机质来源 (Zhang *et al.*, 2017; 李鹏等, 2021; 李树同等, 2021; Shi *et al.*,

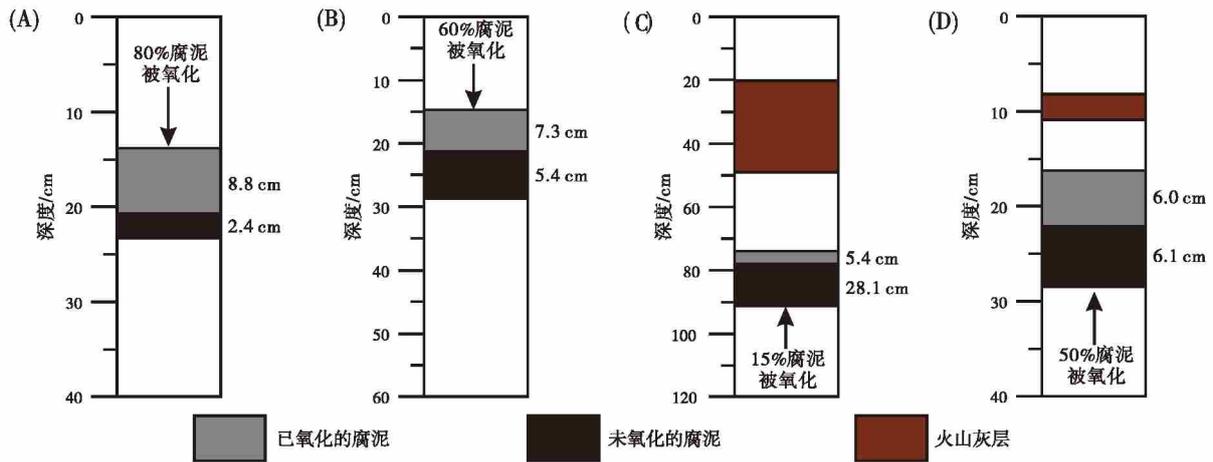


图 11 圣多里尼火山喷出的火山灰对海底腐泥氧化的影响 (据 Reitz *et al.*, 2006; 有修改)

Fig. 11 Impact of volcanic ash from Santorini Volcano on oxidation of sapropelic sediment (modified from Reitz *et al.*, 2006)

2022)。由于延长组 7 段岩层富含有机质且 U、V、Mo 等微量元素富集, 因此常被认为形成于缺氧环境, 也有研究表明当时的水体是贫氧—富氧条件, 可能是由于大量有机质供应消耗氧气, 致使沉积物—水界面之下呈缺氧环境, 已沉积的有机质得到良好保存, 但该时期频繁的重力流事件能将相对富氧的近岸沉积物带到湖盆深处增加深水区的溶解氧含量, 可能会形成局部富氧环境, 破坏有机质 (邱欣卫等, 2009; 邱振和邹才能, 2020; Zhang

et al., 2020; Zheng *et al.*, 2022)。准噶尔盆地下二叠统芦草沟组受到火山活动和热液活动影响, 火山灰释放的营养物质刺激了蓝藻繁盛, 是吉木萨尔凹陷含火山灰页岩有机质积累的主要原因, 同时也与火山活动和热液作用创造的利于有机质保存的缺氧环境有关 (曲长胜等, 2019; Ding *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2021a)。扬子地区晚奥陶世—一早志留世沉积的五峰组—龙马溪组黑色页岩受到频繁火山活动的影响, 水体初级生产力较高, 积累大量有机

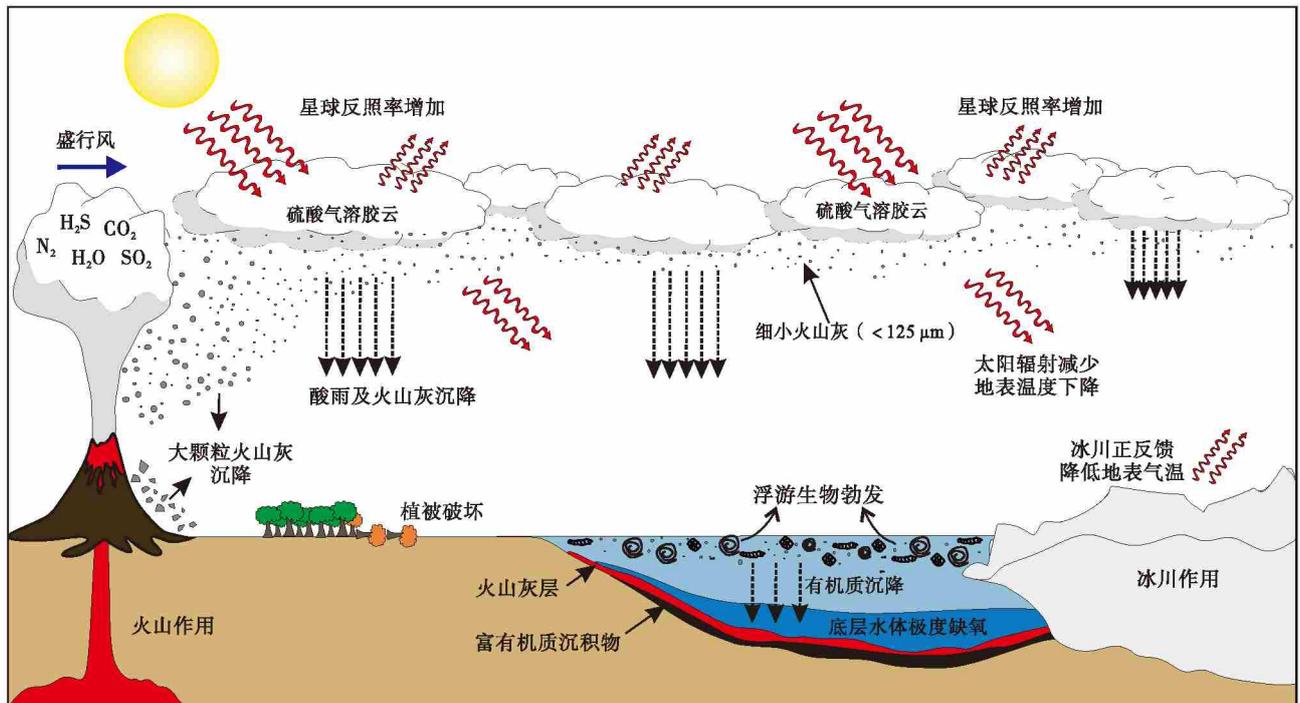


图 12 火山活动影响沉积环境示意图

Fig. 12 Model of impacts of volcanic activity on sedimentary environment

质。同时由于赫南特冰川融化与火山活动创造出的极度缺氧环境,因氧化作用造成的有机质损耗大大降低,有机质埋藏效率较高,从而沉积形成了五峰组—龙马溪组富有机质页岩(邱振等,2019; Zou *et al.*, 2019; Liu *et al.*, 2023)(图 12)。

6 结 论

1) 本研究通过分析地质历史时期形成的凝灰岩、沉凝灰岩、斑脱岩及含凝灰质沉积岩的岩石学、矿物学、地球化学特征,建立一套从宏观到微观多角度识别火山活动的剖面岩心—微观结构—全岩矿物—地球化学综合判断法,利于精准识别地质历史时期的火山活动。

2) 火山物质为海洋提供充足的营养物质刺激生物勃发,提高初级生产力,而释放的有毒物质危及生物生存。强度较小的火山活动促进生物繁衍,剧烈的火山活动可能破坏生态系统稳定性,降低初级生产力。火山气体在高空氧化形成硫酸气溶胶增加行星反照率,降低地表温度,同时形成酸雨加剧水体缺氧环境。

3) 火山活动提高了扬子地区、准噶尔盆地、鄂尔多斯盆地及三塘湖盆地的有机质产生量,大量有机质供应消耗水体溶解氧、减少有机质的氧化损耗,从而提高有机质保存效率。

参 考 文 献 (References)

陈旋,刘小琦,王雪纯,马强,刘俊田,龚鑫,杨小东,石江峰,白国娟. 2019. 三塘湖盆地芦草沟组页岩油储层形成机理及分布特征. 天然气地球科学, 30(8): 1180-1189. [Chen X, Liu X Q, Wang X C, Ma Q, Liu J T, Gong X, Yang X D, Shi J F, Bai G J. 2019. Formation mechanism and distribution characteristics of Lucaogou shale oil reservoir in Sangtanghu Basin. *Natural Gas Geoscience*, 30(8): 1180-1189]

樊婷婷,柳益群,李红,车飞翔,杨皓凯. 2021. 含方沸石凝灰质豆粒灰岩的成因及地质意义:以准噶尔东部中二叠统平地泉组为例. 地质科学, 56(4): 1147-1164. [Fan T T, Liu Y Q, Li H, Che F X, Yang H K. 2021. Origin and geological significance of analcime-bearing tuffaceous pisolitic limestone: example from Guadalupian Pingdiqian Formation, eastern Junggar Basin. *Chinese Journal of Geology (Scientia Geologica Sinica)*, 56(4): 1147-1164]

冯新斌,尹润生,俞奔,杜布云,陈玖斌. 2015. 汞同位素地球化学概述. 地学前缘, 22(5): 124-135. [Feng X B, Yin R S, Yu B, Du B Y, Chen J B. 2015. A review of Hg isotope geochemistry. *Earth Science Frontiers*, 22(5): 124-135]

高长林,秦德余,吉让寿,殷勇. 1989. 北大巴地区早古生代的缺氧环境和油源岩与水下火山活动之间关系的探讨. 石油实验地质, 11(2): 105-112. [Gao C L, Qin D Y, Ji R S, Yin Y. 1989. Approach on the relation among anoxic environment, source rocks and subaqueous volcanic activity of lower Paleozoic in North Daba area. *Experimental Petroleum Geology*, 11(2): 105-112]

葛祥英. 2020. 四川盆地东部奥陶—志留纪交替时期事件沉积与有机质富集. 中国地质大学(北京)博士论文: 1-142. [Ge X Y. 2020. The events across the Ordovician-Silurian transition and the organic enrichment of black shales in the east of Sichuan Basin. Doctoral dissertation of China University of Geosciences(Beijing): 1-142]

龚清. 2018. 中国华南地区奥陶纪—志留纪之交汞异常沉积对火山作用和灭绝事件关系的指示. 中国地质大学(武汉)博士论文: 1-113. [Gong Q. 2018. Mercury spikes suggest volcanic driver of the Ordovician-Silurian mass extinction in South China. Doctoral dissertation of China University of Geosciences(Wuhan): 1-113]

姜在兴,张建国,孔祥鑫,谢环羽,程浩,王力. 2023. 中国陆相页岩油气沉积储层研究进展及发展方向. 石油学报, 44(1): 45-71. [Jiang Z X, Zhang J G, Kong X X, Xie H Y, Cheng H, Wang L. 2023. Research progress and development direction of continental shale oil and gas deposition and reservoirs in China. *Acta Petrologica Sinica*, 44(1): 45-71]

焦鑫,柳益群,周鼎武,李红,孟子圆,赵敏茹,杨奕曜. 2021. 湖相烃源岩中的火山—热液深源物质与油气生成耦合关系研究进展. 古地学报, 23(4): 789-809. [Jiao X, Liu Y Q, Zhou D W, Li H, Meng Z Y, Zhao M R, Yang Y Y. 2021. Progress on coupling relationship between volcanic and hydrothermal-originated sediments and hydrocarbon generation in lacustrine source rocks. *Journal of Palaeogeography (Chinese Edition)*, 23(4): 789-809]

李登华,李建忠,黄金亮,汪少勇,王淑芳. 2014. 火山灰对页岩油气成藏的重要作用及其启示. 天然气工业, 34(5): 56-65. [Li D H, Li J Z, Huang J L, Wang S Y, Wang S F. 2014. An important role of volcanic ash in the formation of shale plays and its inspiration. *Natural Gas Industry*, 34(5): 56-65]

李鹏,刘全有,毕赫,孟庆强. 2021. 火山活动与海侵影响下的典型湖相页岩有机质保存差异分析. 地质学报, 95(3): 632-642. [Li P, Liu Q Y, Bi H, Meng Q Q. 2021. Analysis of the difference in organic matter preservation in typical lacustrine shale under the influence of volcanism and transgression. *Acta Geologica Sinica*, 95(3): 632-642]

李庆,卢浩,吴胜和,夏东领,李江山,齐奉强,付育璞,伍岳. 2022. 鄂尔多斯盆地南部三叠系长7~3亚段凝灰岩沉积成因及储层特征. 石油与天然气地质, 43(5): 1141-1154. [Li Q, Lu H, Wu S H, Xia D L, Li J S, Qi F Q, Fu Y P, Wu Y. 2022. Sedimentary origins and reservoir characteristics of the Triassic Chang 7~3 tuffs in the southern Ordos Basin. *Oil & Gas Geology*, 43(5): 1141-1154]

李树同,李士祥,刘江艳,杨鸣一,陈俊霖,张珊,崔德艺,李家程. 2021. 鄂尔多斯盆地长7段纯泥页岩型页岩油研究中的若干问题与思考. 天然气地球科学, 32(12): 1785-1796. [Li S T, Li S

- X, Liu J Y, Yang M Y, Chen J L, Zhang S, Cui D Y, Li J C. 2021. Some problems and thoughts on the study of pure shale-type shale oil in the 7th Member of Yanchang Formation in Ordos Basin. *Natural Gas Geoscience*, 32(12): 1785-1796]
- 刘全有, 李鹏, 金之钧, 梁新平, 朱东亚, 吴小奇, 赵建华. 2022a. 火山活动对海相和淡水湖相页岩形成的影响. *地球化学*, 51(5): 556-569. [Liu Q Y, Li P, Jin Z J, Liang X P, Zhu D Y, Wu X Q, Zhao J H. 2022a. Effect of volcanic activity on the formation of marine shale and freshwater lacustrine shale. *Geochimica*, 51(5): 556-569]
- 刘全有, 李鹏, 金之钧, 孙跃武, 胡广, 朱东亚, 黄振凯, 梁新平, 张瑞, 刘佳宜. 2022b. 湖相泥页岩层系富有机质形成与烃类富集: 以长7为例. *中国科学: 地球科学*, 52(2): 270-290. [Liu Q Y, Li P, Jin Z J, Sun Y W, Hu G, Zhu D Y, Huang Z, Liang X P, Zhang R, Liu J Y. 2022b. Organic-rich formation and hydrocarbon enrichment of lacustrine shale strata: A case study of Chang 7 Member. *Science China-Earth Sciences*, 52(2): 270-290]
- 柳蓉, 张坤, 刘招君, 闫旭, 于佳琦. 2021. 中国油页岩富集与地质事件研究. *沉积学报*, 39(1): 10-28. [Liu R, Zhang K, Liu Z J, Yan X, Yu J Q. 2021. Oil shale mineralization and geological events in China. *Acta Sedimentologica Sinica*, 39(1): 10-28]
- 柳益群, 周鼎武, 焦鑫, 冯乔, 周小虎. 2019. 深源物质参与湖相烃源岩生烃作用的初步研究: 以准噶尔盆地吉木萨尔凹陷二叠系黑色岩系为例. *古地理学报*, 21(6): 983-998. [Liu Y Q, Zhou D W, Jiao X, Feng Q, Zhou X H. 2019. A preliminary study on the relationship between deep-sourced materials and hydrocarbon generation in lacustrine source rocks: an example from the Permian black rock series in Jimusar sag, Junggar Basin. *Journal of Palaeogeography (Chinese Edition)*, 21(6): 983-998]
- 卢贤志, 沈俊, 郭伟, 冯庆来. 2021. 中上扬子地区奥陶纪一志留纪之交火山作用对有机质富集的影响. *地球科学*, 46(7): 2329-2340. [Lu X Z, Shen J, Guo W, Feng Q L. 2021. Influence of mercury geochemistry and volcanism on the enrichment of organic matter near the Ordovician Silurian transition in the middle and Upper Yangtze. *Earth Science*, 46(7): 2329-2340]
- 陆扬博, 马义权, 王雨轩, 陆永潮. 2017. 上扬子地区五峰组—龙马溪组主要地质事件及岩相沉积响应. *地球科学*, 42(7): 1169-1184. [Lu Y B, Ma Y Q, Wang Y X, Lu Y C. 2017. The sedimentary response to the major geological events and lithofacies characteristics of Wufeng formation-longmaxi formation in the Upper Yangtze area. *Earth Science*, 42(7): 1169-1184]
- 马剑, 黄志龙, 钟大康, 梁世君, 梁浩, 薛东青, 陈旋, 范谭广. 2016. 三塘湖盆地马朗凹陷二叠系条湖组凝灰岩致密储集层形成与分布. *石油勘探与开发*, 43(5): 714-722. [Ma J, Huang Z L, Zhong D K, Liang S J, Liang H, Xue D Q, Chen X, Fan T G. 2016. Formation and distribution of tuffaceous tight reservoirs in the Permian Tiaohu Formation in the Malang sag, Santanghu Basin, NW China. *Petroleum Exploration and Development*, 43(5): 714-722]
- 潘永帅, 黄志龙, 郭小波, 李天军, 范谭广, 徐雄飞. 2022. 火山灰影响下的湖相富有机质页岩油成藏条件分析: 以三塘湖盆地条湖—马朗凹陷芦草沟组为例. *地质学报*, 96(3): 1053-1068. [Pan Y S, Huang Z L, Guo X B, Li T J, Fan T G, Xu X F. 2022. Analysis of accumulation conditions of lacustrine organic-rich shale oil affected by volcanic ash: a case study of the Lucaogou Formation in the Tiaohu-Malang sag, Santanghu basin. *Acta Geologica Sinica*, 96(3): 1053-1068]
- 邱欣卫, 刘池洋, 李元昊, 毛光周, 王建强. 2009. 鄂尔多斯盆地延长组凝灰岩夹层展布特征及其地质意义. *沉积学报*, 27(6): 1138-1146. [Qiu X W, Liu C Y, Li Y H, Mao G Z, Wang J Q. 2009. Distribution characteristics and geological significances of tuff interlayers in Yanchang formation of Ordos Basin. *Acta Sedimentologica Sinica*, 27(6): 1138-1146]
- 邱欣卫, 刘池洋, 毛光周, 吴柏林. 2011. 鄂尔多斯盆地延长组火山灰沉积物岩石地球化学特征. *地球科学*, 36(1): 139-150. [Qiu X W, Liu C Y, Mao G Z, Wu B L. 2011. Petrological-geochemical characteristics of volcanic ash sediments in Yanchang formation in Ordos Basin. *Earth Science*, 36(1): 139-150]
- 邱振, 卢斌, 陈振宏, 张蓉, 董大忠, 王红岩, 邱军利. 2019. 火山灰沉积与页岩有机质富集关系探讨: 以五峰组—龙马溪组含气页岩为例. *沉积学报*, 37(6): 1296-1308. [Qiu Z, Lu B, Chen Z H, Zhang R, Dong D Z, Wang H Y, Qiu J L. 2019. Discussion of the Relationship between Volcanic Ash Layers and Organic Enrichment of Black Shale: a case study of the Wufeng-Longmaxi gas shales in the Sichuan Basin. *Acta Sedimentologica Sinica*, 37(6): 1296-1308]
- 邱振, 邹才能. 2020. 非常规油气沉积学: 内涵与展望. *沉积学报*, 38(1): 1-29. [Qiu Z, Zou C N. 2020. Unconventional petroleum sedimentology: Connotation and prospect. *Acta Sedimentologica Sinica*, 38(1): 1-29]
- 曲长胜, 邱隆伟, 杨勇强, 余宽宏, 汤丽莉, 万敏. 2019. 准噶尔盆地吉木萨尔凹陷二叠系芦草沟组火山活动的环境响应. *地震地质*, 41(3): 789-802. [Qu C S, Qiu L W, Yang Y Q, Yu K H, Tang L L, Wan M. 2019. Environmental response of the Permian volcanism in Lucaogou formation in jimsar sag, Junggar Basin, northwest China. *Seismology and Geology*, 41(3): 789-802]
- 舒逸, 陆永潮, 刘占红, 王超, 毛华武. 2017. 海相页岩中斑脱岩发育特征及对页岩储层品质的影响: 以涪陵地区五峰组—龙马溪组一段为例. *石油学报*, 38(12): 1371-1380. [Shu Y, Lu Y C, Liu Z H, Wang C, Mao H W. 2017. Development characteristics of bentonite in marine shale and its effect on shale reservoir quality: a case study of Wufeng Formation to Member 1 of Longmaxi Formation, Fuling area. *Acta Petrolei Sinica*, 38(12): 1371-1380]
- 王超, 张柏桥, 陆永潮, 舒志国, 陆亚秋, 包汉勇, 孟志勇, 陈雷. 2018. 焦石坝地区五峰组—龙马溪组一段页岩岩相展布特征及发育主控因素. *石油学报*, 39(6): 631-644. [Wang C, Zhang B Q, Lu Y C, Shu Z G, Lu Y Q, Bao H Y, Meng Z Y, Chen L. 2018. Lithofacies distribution characteristics and main development controlling factors of shale in Wufeng Formation-Member 1 of Longmaxi Formation in Jiaoshiaba area. *Acta Petrolei Sinica*, 39(6): 631-644]
- 王剑, 袁波, 刘金, 李勇, 李二庭, 马聪, 张宝真. 2022. 准噶尔盆地吉

- 木萨尔凹陷二叠系芦草沟组混积岩成因及其孔隙发育特征. 石油实验地质, 44(3): 413-424. [Wang J, Yuan B, Liu J, Li Y, Li E T, Ma C, Zhang B Z. 2022. Genesis and pore development characteristics of Permian Lucaogou migmatites, Jimsar Sag, Junggar Basin. *Petroleum Geology & Experiment*, 44(3): 413-424]
- 王建强, 刘池洋, 李行, 吴桐桐, 吴经理. 2017. 鄂尔多斯盆地南部延长组长7段凝灰岩形成时代、物质来源及其意义. 沉积学报, 35(4): 691-704. [Wang J Q, Liu C Y, Li H, Wu T T, Wu J L. 2017. Geochronology, potential source and regional implications of tuff intervals in Chang-7 member of Yanchang formation, south of Ordos Basin. *Acta Sedimentologica Sinica*, 35(4): 691-704]
- 王向东. 2019. 晚二叠世—早三叠世火山喷发强度、时限及其与生物灭绝和后期复苏的关系. 中国地质大学(武汉) 博士论文, 1-144. [Wang X D. 2019. Volcanic eruption intensity and time limit during the Late Permian to Early Triassic and its linking with the mass extinction and subsequent recovery. Doctoral dissertation of China University of Geosciences(Wuhan), 1-144]
- 王玉满, 王红岩, 沈均均, 拜文华, 董大忠, 邱振, 李新景, 王灿辉. 2020. 川北—鄂西地区下志留统龙马溪组上段厚层斑脱岩的新发现及地质意义. 石油学报, 41(11): 1309-1323. [Wang Y M, Wang H Y, Shen J J, Bai W H, Dong D Z, Qiu Z, Li X J, Wang C H. 2020. A new discovery and geological significance of thick-layered bentonites in the Upper Member of Lower Silurian Longmaxi Formation in the Northern Sichuan-Western Hubei area. *Acta Petrolei Sinica*, 41(11): 1309-1323]
- 吴蓝宇, 陆永潮, 蒋恕, 刘晓峰, 何贵松. 2018. 上扬子区晚奥陶系五峰组—志留系龙马溪组沉积期火山活动对页岩有机质富集程度的影响. 石油勘探与开发, 45(5): 806-816. [Wu L Y, Lu Y C, Jiang S, Liu X F, He G S. 2018. Effects of volcanic activities in Ordovician Wufeng-Silurian Longmaxi period on organic-rich shale in the Upper Yangtze area, South China. *Petroleum Exploration and Development*, 45(5): 806-816]
- 吴蓝宇. 2018. 上扬子地区晚奥陶世—早志留世富有机质页岩成因与地质事件关系研究. 中国地质大学(武汉) 博士论文, 1-104. [Wu L Y. 2018. Relationship between the origin of organic-rich shale and geological events of the upper Ordovician-lower Silurian in the Upper Yangtze area. Doctoral dissertation of China University of Geosciences(Wuhan): 1-104]
- 吴卫华, 郑洪波, 杨杰东, 罗超. 2012. 硅酸盐风化与全球碳循环研究回顾及新进展. 高校地质学报, 18(2): 215-224. [Wu W H, Zheng H B, Yang J D, Luo C. 2012. Review and advancements of studies on silicate weathering and the global carbon cycle. *Geological Journal of China Universities*, 18(2): 215-224]
- 袁伟, 柳广弟, 罗文斌, 李超正, 徐黎明, 牛小兵, 艾嘉怡. 2016. 鄂尔多斯盆地长7段富有机质页岩中磷灰石类型及其成因. 天然气地球科学, 27(8): 1399-1408. [Yuan W, Liu G D, Luo W B, Li C Z, Xu L M, Niu X B, Ai J Y. 2016. Species and formation mechanism of apatites in the 7th member of Yanchang Formation organic-rich shale of Ordos Basin, China. *Natural Gas Geoscience*, 27(8): 1399-1408]
- 张斌, 毛治国, 张忠义, 袁懿琳, 陈小亮, 石雨昕, 刘广林, 邵晓州. 2021. 鄂尔多斯盆地三叠系长7段黑色页岩形成环境及其对页岩油富集段的控制作用. 石油勘探与开发, 48(6): 1127-1136. [Zhang B, Mao Z G, Zhang Z Y, Yuan Y L, Chen X L, Shi Y, Liu G L, Shao X Z. 2021. Black shale formation environment and its control on shale oil enrichment in Triassic Chang 7 Member, Ordos Basin, NW China. *Petroleum Exploration and Development*, 48(6): 1127-1136]
- 张建国, 姜在兴, 刘鹏, 孔祥鑫, 葛云锦. 2022. 陆相超细粒页岩油储层沉积机制与地质评价. 石油学报, 43(2): 234-249. [Zhang J G, Jiang Z X, Liu P, Kong X X, Ge Y J. 2022. Deposition mechanism and geological assessment of continental ultrafine-grained shale oil reservoirs. *Acta Petrolei Sinica*, 43(2): 234-249]
- 张丽霞, 柳益群, 向辉, 李红, 周鼎武, 焦鑫, 李哲萱, 南云. 2018. 凝灰岩型含油层系特征与成因分析: 以准噶尔盆地火烧山油田二叠系平地泉组为例. 沉积学报, 36(4): 768-776. [Zhang L X, Liu Y Q, Xiang H, Li H, Zhou D W, Jiao X, Li Z X, Nan Y. 2018. Characteristics and Origin of Tuffaceous Tight Oil: based on a reference of tight oil in Permian Pingdiquan Formation in Huoshaoshan oil field, Junggar Basin. *Acta Sedimentologica Sinica*, 36(4): 768-776]
- 张少敏, 操应长, 朱如凯, 葱克来, 王健, 朱宁, 户瑞宁. 2018. 湖相细粒混合沉积岩岩石类型划分: 以准噶尔盆地吉木萨尔凹陷二叠系芦草沟组为例. 地质学前沿, 25(4): 198-209. [Zhang S M, Cao Y C, Zhu R K, Xi K L, Wang J, Zhu N, Hu R N. 2018. Lithofacies classification of fine-grained mixed sedimentary rocks in the Permian Lucaogou Formation, Jimsar sag, Junggar Basin. *Earth Science Frontiers*, 25(4): 198-209]
- 张少敏. 2019. 吉木萨尔凹陷二叠系芦草沟组致密油储层成岩作用与成储机制. 中国石油大学(华东) 博士论文, 1-164. [Zhang S M. 2019. Diagenesis and genetic mechanism of tight oil reservoir of the Permian lucaogou formation, jimsar sag, China. Doctoral dissertation of China University of Petroleum(East China): 1-164]
- 张文正, 杨华, 彭平安, 杨奕华, 张辉, 石小虎. 2009. 晚三叠世火山活动对鄂尔多斯盆地长7优质烃源岩发育的影响. 地球化学, 38(6): 573-582. [Zhang W Z, Yang H, Peng P A, Yang Y H, Zhang H, Shi X H. 2009. The Influence of Late Triassic volcanism on the development of Chang 7 high grade hydrocarbon source rock in Ordos Basin. *Geochimica*, 38(6): 573-582]
- Adam D. 2022. *Tonga* volcano eruption created puzzling ripples in Earth's atmosphere. *Nature*, 601: 497.
- Bond D P G, Grasby S E. 2017. On the causes of mass extinctions. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 478: 3-29.
- Bottini C, Cohen A S, Erba E, Jenkyns H C, Coe A L. 2012. Osmium-isotope evidence for volcanism, weathering, and ocean mixing during the early Aptian OAE 1a. *Geology*, 40: 583-586.
- Chapman T, Milan L A, Metcalfe I, Blevin P L, Crowley J. 2022. Pulses in silicic arc magmatism initiate end-Permian climate instability and extinction. *Nature Geoscience*, 15(5): 411-416.

- Cohen A S, Coe A L, Harding S M, Schwark L. 2004. Osmium isotope evidence for the regulation of atmospheric CO₂ by continental weathering. *Geology*, 32(2): 157–160.
- Cooper C L, Swindles G T, Savov I P, Schmidt A, Bacon K L. 2018. Evaluating the relationship between climate change and volcanism. *Earth-Science Reviews*, 177: 238–247.
- Dal C J, Song H J, Callegaro S, Chu D L, Sun Y D, Hilton J, Grasby S E, Joachimski M M, Wignall P B. 2022. Environmental crises at the Permian–Triassic mass extinction. *Nature Reviews Earth & Environment*, 3(3): 197–214.
- Ding X J, Qu J X, Imin A, Zha M, Su Y, Jiang Z F, Jiang H. 2019. Organic matter origin and accumulation in tuffaceous shale of the lower Permian Lucaogou Formation, Jimsar Sag. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 179: 696–706.
- Dong Z T, Wang Z T, Zhang W L, Zhao F, Du Y H, Zhu Y X, Fu X H, Wang C Y. 2022. Dynamic sulfur and carbon cycles related to microbial sulfate reduction and volcanic activity during the Hirnantian glaciation in the Upper Yangtze Basin, South China. *Frontiers in Earth Science*, 10: 1–17.
- Du X B, Jia J X, Zhao K, Shi J C, Shu Y, Liu Z H, Duan D. 2021. Was the volcanism during the Ordovician–Silurian transition in South China actually global in extent? evidence from the distribution of volcanic ash beds in black shales. *Marine and Petroleum Geology*, 123: 1–10.
- Duggen S, Croot P, Schacht U, Hoffmann L. 2007. Subduction zone volcanic ash can fertilize the surface ocean and stimulate phytoplankton growth: evidence from biogeochemical experiments and satellite data. *Geophysical Research Letters*, 34(1): L01612.
- Duggen S, Olgun N, Croot P, Hoffmann L, Dietze H, Delmelle P, Teschner C. 2010. The role of airborne volcanic ash for the surface ocean biogeochemical iron-cycle: a review. *Biogeosciences*, 7(3): 827–844.
- Edmonds M, Mather T A, Liu E J. 2018. A distinct metal fingerprint in arc volcanic emissions. *Nature Geoscience*, 11: 790–794.
- Elrick M, Polyak V, Algeo T J, Romaniello S, Asmerom Y, Herrmann A D, Anbar A D, Zhao L S, Chen Z Q. 2017. Global-ocean redox variation during the middle-late Permian through Early Triassic based on uranium isotope and Th/U trends of marine carbonates. *Geology*, 45(2): 163–166.
- Falkowski P G. 1997. Evolution of the nitrogen cycle and its influence on the biological sequestration of CO₂ in the ocean. *Nature*, 387: 272–275.
- Finnegan S, Bergmann K, Eiler J M, Jones D S, Fike D A, Eisenman I, Hughes N C, Tripathi A K, Fischer W W. 2011. The magnitude and duration of late Ordovician–early Silurian glaciation. *Science*, 331: 903–906.
- Ge X Y, Mou C L, Wang C S, Men X, Chen C, Hou Q A. 2018. Mineralogical and geochemical characteristics of K-bentonites from the Late Ordovician to the Early Silurian in South China and their geological significance. *Geological Journal*, 54(1): 514–528.
- Genin A, Lazar B, Brenner S. 1995. Vertical mixing and coral death in the Red Sea following the eruption of Mount *Pinatubo*. *Nature*, 377: 507–510.
- Gong Q, Wang X D, Zhao L S, Grasby S E, Chen Z Q, Zhang L, Li Y, Cao L, Li Z H. 2017. Mercury spikes suggest volcanic driver of the Ordovician–Silurian mass extinction. *Scientific Reports*, 7: 1–7.
- Haeckel M, van Beusekom J, Wiesner M G, König I. 2001. The impact of the 1991 Mount *Pinatubo* tephra fallout on the geochemical environment of the deep-sea sediments in the South China Sea. *Earth and Planetary Science Letters*, 193: 151–166.
- Hammarlund E U, Dahl T W, Harper D A T, Bond D P G, Nielsen A T, Bjerrum C J, Schovsbo N H, Schönlaub H P, Zalasiewicz J A, Canfield D E. 2012. A sulfidic driver for the end-Ordovician mass extinction. *Earth and Planetary Science Letters*, 331–332: 128–139.
- Hembury D J, Palmer M R, Fones G R, Mills R A, Marsh R, Jones M T. 2012. Uptake of dissolved oxygen during marine diagenesis of fresh volcanic material. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 84: 353–368.
- Hu D P, Li M H, Zhang X L, Turchyn A V, Gong Y Z, Shen Y N. 2020. Large mass-independent sulphur isotope anomalies link stratospheric volcanism to the Late Ordovician mass extinction. *Nature Communications*, 11: 1–8.
- Huff W D. 2016. K-bentonites: a review. *American Mineralogist*, 101: 43–70.
- Jellinek A M, Manga M, Saar M O. 2004. Did melting glaciers cause volcanic eruptions in eastern California? probing the mechanics of dike formation. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 109(B9): 1–10.
- Jia J X, Du X B, Zhao K, Lu Y C, Tan C. 2022. Sources of K-bentonites across the Ordovician–Silurian transition in South China: implications for tectonic activities on the northern and southern margins of the South China Block. *Marine and Petroleum Geology*, 139: 1–15.
- Jones D S, Martini A M, Fike D A, Kaiho K. 2017. A volcanic trigger for the Late Ordovician mass extinction? mercury data from South China and Laurentia. *Geology*, 45(7): 631–634.
- Kiipli T, Einasto R, Kallaste T, Nestor V, Perens H, Siir S. 2011. Geochemistry and correlation of volcanic ash beds from the Rootsiküla Stage (Wenlock–Ludlow) in the eastern Baltic. *Estonian Journal of Earth Sciences*, 60(4): 207–219.
- Kiipli T, Kallaste T, Kiipli E, Radzevičius S. 2013. Correlation of Silurian bentonites based on the immobile elements in the East Baltic and Scandinavia. *GFF*, 135(2): 152–161.
- Kuhnt W, Hess S, Holbourn A, Paulsen H, Salomon B. 2005. The impact of the 1991 Mt. *Pinatubo* eruption on deep-sea foraminiferal communities: a model for the Cretaceous–Tertiary (K/T) boundary? *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 224: 83–107.
- Lamb H H. 1970. Volcanic dust in the atmosphere: with a chronology and assessment of its meteorological significance. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 266: 425–533.

- Langmann B, Zakšek K, Hort M, Duggen S. 2010. Volcanic ash as fertilizer for the surface ocean. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(8): 3891–3899.
- Li L, Liu Z J, Sun P C, Li Y J, George S C. 2020. Sedimentary Basin evolution, gravity flows, volcanism, and their impacts on the formation of the Lower Cretaceous oil shales in the Chaoyang Basin, northeastern China. *Marine and Petroleum Geology*, 119: 1–21.
- Li N, Li C, Algeo T J, Cheng M, Jin C S, Zhu G Y, Fan J X, Sun Z Y. 2021. Redox changes in the outer Yangtze Sea (South China) through the Hirnantian Glaciation and their implications for the end-Ordovician biocrisis. *Earth-Science Reviews*, 212: 1–14.
- Liu M, Chen D Z, Jiang L, Stockey R G, Aseal D, Zhang B, Liu K, Yang X R, Yan D T, Planavsky N J. 2022. Oceanic anoxia and extinction in the latest Ordovician. *Earth and Planetary Science Letters*, 588: 1–12.
- Liu W, Liu Y A, Zeng Z X, Yang B Z, Peng L H, Xu D L, Wei Y X, Li Y Q, Ellam R M, Xu S. 2020. K-bentonites in Ordovician-Silurian transition from South China: implications for tectonic evolution in the northern margin of Gondwana. *Journal of the Geological Society*, 177(6): 1245–1260.
- Liu Y, Li Y C, Hou M C, Shen J, Algeo T J, Fan J X, Zhou X L, Chen Q, Sun Z Y, Li C. 2023. Terrestrial rather than volcanic mercury inputs to the Yangtze Platform (South China) during the Ordovician-Silurian transition. *Global and Planetary Change*, 220: 1–11.
- Longman J, Palmer M R, Gernon T M, Manners H R. 2019. The role of tephra in enhancing organic carbon preservation in marine sediments. *Earth-Science Reviews*, 192: 480–490.
- Longman J, Mills B J W, Manners H R, Gernon T M, Palmer M R. 2021. Late Ordovician climate change and extinctions driven by elevated volcanic nutrient supply. *Nature Geoscience*, 14: 924–929.
- Lu Y B, Hao F, Shen J, Lu Y C, Song H Y, Wang Y X, Gou Q Y. 2022a. High-resolution volcanism-induced oceanic environmental change and its impact on organic matter accumulation in the Late Ordovician Upper Yangtze Sea. *Marine and Petroleum Geology*, 136: 1–15.
- Lu Y B, Shen J, Wang Y X, Lu Y C, Algeo T J, Jiang S, Yan D T, Gou Q Y. 2022b. Seawater sources of Hg enrichment in Ordovician-Silurian boundary strata, South China. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 601: 1–16.
- McKnight D M, Feder G L, Stiles E A. 1981. Toxicity of volcanic-ash leachate to a blue-green *Alga*. Results of A preliminary bioassay experiment. *Environmental Science & Technology*, 15(3): 362–364.
- Men X, Mou C L, Ge X Y. 2022. Changes in palaeoclimate and palaeoenvironment in the Upper Yangtze area (South China) during the Ordovician-Silurian transition. *Scientific Reports*, 12(1): 1–26.
- Olgun N, Duggen S, Andronico D, Kutterolf S, Croot P L, Giammanco S, Censi P, Randazzo L. 2013. Possible impacts of volcanic ash emissions of Mount Etna on the primary productivity in the oligotrophic Mediterranean Sea: results from nutrient-release experiments in seawater. *Marine Chemistry*, 152(2): 32–42.
- Oman L, Robock A, Stenichkov G, Schmidt G A, Ruedy R. 2005. Climatic response to high-latitude volcanic eruptions. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 110(110): 1–13.
- Percival L M E, Witt M L I, Mather T A, Hermoso M, Jenkyns H C, Hesselbo S P, Al-Suwaidi A H, Storm M S, Xu W, Ruhl M. 2015. Globally enhanced mercury deposition during the end-Pliensbachian extinction and Toarcian OAE: a link to the Karoo-Ferrar Large Igneous Province. *Earth and Planetary Science Letters*, 428: 267–280.
- Qiu Z, Wei H Y, Tian L, Corso J D, Zhang J Q, Zou C N. 2022. Different controls on the Hg spikes linked the two pulses of the Late Ordovician mass extinction in South China. *Scientific Reports*, 12(1): 1–12.
- Ratcliffe J L, Lowe D J, Schipper L A, Gehrels M J, French A D, Campbell D I. 2020. Rapid carbon accumulation in a peatland following Late Holocene tephra deposition, New Zealand. *Quaternary Science Reviews*, 246: 1–14.
- Reitz A, Thomson J, de Lange G J, Green D R H, Slomp C P, Gebhardt A C. 2006. Effects of the Santorini (*Thera*) eruption on manganese behavior in Holocene sediments of the eastern Mediterranean. *Earth and Planetary Science Letters*, 241: 188–201.
- Robock A, Mass C. 1982. The mount St. Helens volcanic eruption of 18 may 1980: Large short-term surface temperature effects. *Science*, 216: 628–630.
- Robock A, Matson M. 1983. Circumglobal transport of the el chichón volcanic dust cloud. *Science*, 221: 195–197.
- Robock A. 2000. Volcanic eruptions and climate. *Reviews of Geophysics*, 38(2): 191–219.
- Schmidt P, Lund B, Hieronymus C, MacLennan J, Árnadóttir T, Pagli C. 2013. Effects of present-day deglaciation in Iceland on mantle melt production rates. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 118(7): 3366–3379.
- Self S, Schmidt A, Mather T A. 2014. Emplacement characteristics, time scales, and volcanic gas release rates of continental flood basalt eruptions on Earth. *Geological Society of America Special Paper*, 505: 319–337.
- Shen J, Algeo T J, Hu Q, Zhang N, Zhou L A, Xia W C, Xie S C, Feng Q L. 2012. Negative C-isotope excursions at the Permian-Triassic boundary linked to volcanism. *Geology*, 40(11): 963–966.
- Shen J, Algeo T J, Chen J B, Planavsky N J, Feng Q L, Yu J X, Liu J L. 2019a. Mercury in marine Ordovician/Silurian boundary sections of South China is sulfide-hosted and non-volcanic in origin. *Earth and Planetary Science Letters*, 511: 130–140.
- Shen J, Algeo T J, Planavsky N J, Yu J X, Feng Q L, Song H J, Song H Y, Rowe H, Zhou L A, Chen J B. 2019b. Mercury enrichments provide evidence of Early Triassic volcanism following the end-Permian mass extinction. *Earth-Science Reviews*, 195: 191–212.
- Shen J, Chen J B, Yu J X, Algeo T J, Smith R M H, Botha J, Frank T D, Fielding C R, Ward P D, Mather T A. 2023. Mercury evidence from southern Pangea terrestrial sections for end-Permian global volcanic effects. *Nature Communications*, 14(1): 1–9.
- Shi J, Zou Y R, Cai Y L, Zhan Z W, Sun J N, Liang T, Peng P A. 2022.

- Organic matter enrichment of the Chang 7 member in the Ordos Basin: insights from chemometrics and element geochemistry. *Marine and Petroleum Geology*, 135: 1–12.
- Solomon S. 1999. Stratospheric ozone depletion: a review of concepts and history. *Reviews of Geophysics*, 37(3): 275–316.
- Su W B, He L Q, Wang Y B, Gong S Y, Zhou H Y. 2003. K-bentonite beds and high-resolution integrated stratigraphy of the uppermost Ordovician Wufeng and the lowest Silurian Longmaxi formations in South China. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 46(11): 1121–1133.
- Tang L, Song Y, Jiang S, Jiang Z X, Li Z, Yang Y D, Li X H, Xiao L. 2020. Organic matter accumulation of the Wufeng-Longmaxi shales in southern Sichuan Basin: evidence and insight from volcanism. *Marine and Petroleum Geology*, 120: 1–20.
- Walton C R, Hao J H, Huang F, Jenner F E, Williams H, Zerkle A L, Lipp A, Hazen R M, Peters S E, Shorttle O. 2023. Evolution of the crustal phosphorus reservoir. *Science Advances*, 9(18): 1–11.
- White A F, Yee A. 1985. Aqueous oxidation-reduction kinetics associated with coupled electron-cation transfer from iron-containing silicates at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(5): 1263–1275.
- Wignall P B. 2001. Large igneous provinces and mass extinctions. *Earth-Science Reviews*, 53(1): 1–33.
- Wu L Y, Lu Y C, Jiang S, Liu X F, Liu Z H, Lu Y B. 2019. Relationship between the origin of organic-rich shale and geological events of the Upper Ordovician-Lower Silurian in the Upper Yangtze. *Marine and Petroleum Geology*, 102: 74–85.
- Xiao B, Xiong L, Zhao Z Y, Fu X, Zhao Z H, Hou H H, Liu S G. 2023. Late Ordovician-Early Silurian extension of the northern margin of the Upper Yangtze Platform (South China) and its impact on organic matter accumulation. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 220: 1–29.
- Yang S C, Hu W X, Wang X L, Jiang B Y, Yao S P, Sun F N, Huang Z C, Zhu F. 2019. Duration, evolution, and implications of volcanic activity across the Ordovician-Silurian transition in the Lower Yangtze region, South China. *Earth and Planetary Science Letters*, 518: 13–25.
- Yang S C, Hu W X, Fan J X, Deng Y Y. 2022. New geochemical identification fingerprints of volcanism during the Ordovician-Silurian transition and its implications for biological and environmental evolution. *Earth-Science Reviews*, 228: 1–18.
- Zhang H, Wang F, Li J, Duan Y H, Zhu C W, He J Y. 2022. Potential impact of *Tonga* volcano eruption on global mean surface air temperature. *Journal of Meteorological Research*, 36(1): 1–5.
- Zhang K, Liu R, Liu Z J, Li B L, Han J B, Zhao K G. 2020. Influence of volcanic and hydrothermal activity on organic matter enrichment in the Upper Triassic Yanchang Formation, southern Ordos Basin, Central China. *Marine and Petroleum Geology*, 112: 1–15.
- Zhang S H, Liu C Y, Liang H, Jia L B, Bai J K, Zhang L, Wang J Q. 2021a. Mineralogical composition and organic matter characteristics of lacustrine fine-grained volcanic-hydrothermal sedimentary rocks: A data-driven analytics for the second member of Permian Lucaogou Formation, Santanghu Basin, NW China. *Marine and Petroleum Geology*, 126: 1–15.
- Zhang W Z, Yang W W, Xie L Q. 2017. Controls on organic matter accumulation in the Triassic Chang 7 lacustrine shale of the Ordos Basin, central China. *International Journal of Coal Geology*, 183: 38–51.
- Zhang X, Zhang T S, Zhao X M, Zhu H H, Mihai E P, Chen L, Yong J J, Xiao Q, Li H J. 2021b. Effects of astronomical orbital cycle and volcanic activity on organic carbon accumulation during Late Ordovician-Early Silurian in the Upper Yangtze area, South China. *Petroleum Exploration and Development*, 48(4): 850–863.
- Zheng R H, Zeng W R, Li Z P, Chen X, Man K X, Zhang Z H, Wang G L, Shi S B. 2022. Differential enrichment mechanisms of organic matter in the Chang 7 Member mudstone and shale in Ordos Basin, China: constraints from organic geochemistry and element geochemistry. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 601: 1–20.
- Zou C N, Qiu Z, Poulton S W, Dong D Z, Wang H Y, Chen D Z, Lu B, Shi Z S, Tao H F. 2018. Ocean euxinia and climate change “double whammy” drove the Late Ordovician mass extinction. *Geology*, 46(6): 535–538.
- Zou C N, Zhu R K, Chen Z Q, Ogg J G, Wu S T, Dong D Z, Qiu Z, Wang Y M, Wang L, Lin S H, Cui J W, Su L, Yang Z. 2019. Organic-matter-rich shales of China. *Earth-Science Reviews*, 189: 51–78.

(责任编辑 李新坡; 英文审校 徐杰)