

文章编号:1001-8166(2011)05-0475-07

草莓状黄铁矿与古海洋环境恢复^{*}

常华进^{1,2}, 储雪蕾³

(1. 青海师范大学生命与地理科学学院, 青海 西宁 810008; 2. 青藏高原环境与资源教育部重点实验室, 青海 西宁 810008; 3. 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029)

摘 要:草莓状黄铁矿是指由等粒度的亚微米级黄铁矿晶体或微晶体紧密堆积而成, 形似草莓的黄铁矿球形集合体。它们在氧化和缺氧海洋环境中形成的机理不同, 沉积岩中草莓状黄铁矿的粒径分布特征是恢复古海洋的氧化还原状态行之有效的方法之一。然而, 草莓状黄铁矿粒径统计仅能区分出氧化和缺氧硫化的环境, 不能进一步区分缺氧程度及状态(如次氧化、缺氧含铁等)。桂北泗里口老堡组硅岩沉积于埃迪卡拉纪末期, 它们所记录的草莓状黄铁矿粒径分布特征指示了硫化的深水古环境, 这与用氧化还原敏感元素等方法获得的深水是缺氧含铁的结论矛盾。这可能是由于当时盆地水体中硫酸盐含量低, 细菌硫酸盐还原生成的 H_2S 少, 导致形成了粒径小的黄铁矿。在运用草莓状黄铁矿恢复古海洋环境时, 还应与其他地球化学手段, 如沉积岩中 Fe 组分、氧化还原敏感元素、稳定同位素等结合才能获得确切的古海洋氧化还原状态。

关 键 词:草莓状黄铁矿; 氧化还原状态; 古海洋

中图分类号: P572.3; P578.292 **文献标志码:** A

二十几亿年前至 5.4 亿年前, 地球经历了 2 次全球性大气氧增加事件^[1~3], 使大气的氧含量接近现在水平。地球表面海洋的溶氧量也随之变化, 大致依次经历了缺氧、硫化和逐渐氧化的过程^[4]。显生宙以来, 地球表面的海洋又经历了多次全球性大洋缺氧事件^[5~9]。海洋的氧化还原状态, 即海水的含氧量直接关系到地球生命的演化、海洋生物的灭绝与复苏、海洋生产力的变化等, 也与一些重要的沉积矿产形成有着密切的关系, 研究意义相当重要。

目前, 恢复古海洋氧化还原环境的指标有多种, 基本都是地球化学的方法, 如沉积物/岩中氧化还原敏感微量元素含量^[10, 11]、Fe 组分^[12, 13]、Mo 同位素组成^[14, 15]等。黄铁矿是一种非常普遍的自生矿物, 以自形晶和草莓状集合体存在于现代缺氧沉积物和古代沉积岩中。在不同的氧化还原环境中, 黄铁矿

的生长机理不同, 从而形成不同大小的晶体形态和集合体。这些矿物的形态特征可以作为判断其生长环境的指标。草莓状黄铁矿形态和分布就是一种恢复海洋氧化还原状态行之有效的手段^[16, 17]。本文对草莓状黄铁矿的形成原理及其在古海洋氧化还原状态恢复中的应用做一介绍, 并对草莓状黄铁矿在古海洋环境恢复应用中存在的问题进行讨论。

1 草莓状黄铁矿及形成机理

草莓状黄铁矿是指由等粒度的亚微米级黄铁矿晶体或微晶体紧密堆积而成, 形似草莓的黄铁矿球形集合体(图 1)^[18, 19]。它们的直径通常为数微米到几十微米^[16]。草莓状黄铁矿的生长过程不仅在现代黑海可以观察到, 而且已经在实验室进行了实验模拟研究^[20], 发现草莓状黄铁矿的形成过程包

* 收稿日期:2010-09-01; 修回日期:2010-11-02.

* 基金项目:国家自然科学基金项目“华南埃迪卡拉纪—寒武纪过渡时期硅岩的铁组分与深水环境指示”(编号:41002011)和“晚寒武世的 SPICE 事件和古海洋”(编号:40873007); 青海师范大学中青年教师科研基金项目“西宁盆地记录的始新世—渐新世转折期古气候演化”资助。

作者简介:常华进(1980-), 男, 湖北钟祥人, 副教授, 主要从事沉积地球化学教学和研究工作. E-mail: changhj@163.com

括:先在缺氧条件下形成铁的单硫化物微晶体;然后在有单质硫或其他部分氧化态硫组分存在的条件下转化为胶黄铁矿(Fe_3S_4),由于它们具有和磁铁矿相似的性质而集结成团;最后在有部分氧化态硫组分供给的条件下转化为草莓状黄铁矿。对实验反应物和产物的硫同位素研究表明,铁的单硫化物向黄铁矿的转化过程是通过 Fe 的丢失来实现的。而且,只有当铁的单硫化物快速向黄铁矿转化才更易于形成草莓状球体。可见,草莓状黄铁矿必然形成于氧化还原界面附近,因为在这种条件下才会有充足的可供反应的 Fe^{2+} 、细菌硫酸盐还原作用产生的 H_2S 以及硫化物氧化菌作用形成的部分氧化态硫组分(如单质硫)的存在^[20~23]。

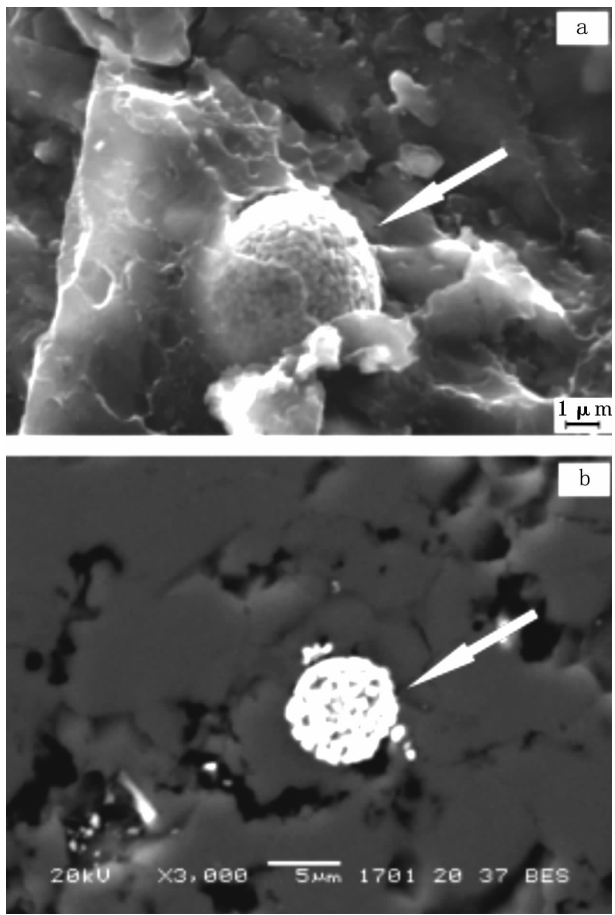


图 1 草莓状黄铁矿的扫描电子显微镜背散射图片
Fig.1 Backscatter SEM images of pyrite framboids
图片 a 据文献[24],b 为本文照片,图片中箭头所指球形体即草莓状黄铁矿

草莓状黄铁矿在氧化和硫化海洋环境中形成的机理是不同的。在氧化的海洋中草莓状黄铁矿是在水岩界面之下形成的(图 2a)。由于细菌硫酸盐还原作用(BSR),沉积物中氧化剂逐渐被消耗掉,若出

现硫化的环境便会有草莓状黄铁矿形成。在这种环境下, Fe^{2+} 、 H_2S 和单质硫不间断缓慢供给,草莓状黄铁矿具有比较慢的生长速率和较长的生长时间,从而出现个头较大且大小不一的黄铁矿^[16, 25]。相反,在像黑海、萨尼克湾一样的现代硫化的环境中(图 2b),草莓状黄铁矿主要在水体氧化还原界面之下直接形成,这种环境中溶解的 Fe^{2+} 、 H_2S 和单质硫含量高,它们具有高的生长速率。由于水动力的不稳定性,在硫化水体上层形成的黄铁矿快速下沉到海底,由于缺乏单质硫的供给,使它们不能继续生长成较大的个体^[16, 25]。因此,在硫化环境中形成的草莓状黄铁矿具有较小的直径,而且粒径分布范围很窄,即大小差不多。

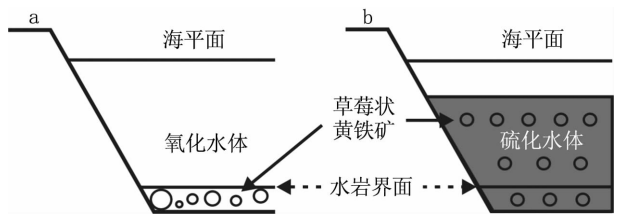


图 2 (a) 氧化水体和 (b) 硫化水体中草莓状黄铁矿形成机理示意图
Fig.2 Framboidal pyrites formed in (a) oxic and (b) euxinic conditions

草莓状黄铁矿形成之后被保存在沉积物或沉积岩中,由于没有了 Fe^{2+} 、 H_2S 或单质硫的供应,它们便停止生长,保持了初始的大小和分布特征。这种没有发生二次生长的草莓状黄铁矿的粒径分布特征对沉积时水体的氧化还原状态具有指示意义^[16, 25]。这一方法也适用于保留了草莓状黄铁矿假形的风化样品^[26, 27]。这些样品中的草莓状黄铁矿被氧化为铁的氢氧化物、氧化物,但保留了其原始形态和大小,依然具有环境指示意义。

草莓状黄铁矿形成机理清楚,分析方法简单,对样品的新鲜程度要求不高,成为恢复底层海水氧化还原状态的一种有效的手段^[16, 25],已经成功运用于对现代和古代沉积环境的研究中^[8, 17, 25, 26, 28~37]。

2 草莓状黄铁矿在古海洋环境恢复中的应用

2.1 分析方法

在野外采集新鲜的沉积岩样品,将新鲜无细脉的沉积岩样品制成光薄片,应用扫描电子显微镜在放大的背散射电子图像下对每个薄片观察到的草

莓状黄铁矿球粒的直径进行测量和记录,然后进行统计和分析。草莓状黄铁矿的外形和结构(图1)易于识别,能够直接在荧光屏上测量其直径。

2.2 研究方法

在研究了许多现代海洋沉积物和沉积岩中草莓状黄铁矿之后,Wilkin 等^[16]提出硫化和氧化(包括次氧化)环境下沉积的草莓状黄铁矿平均粒径($\pm 1\sigma$)分别为 $(5.0\pm 1.7)\mu\text{m}$ 和 $(7.7\pm 4.1)\mu\text{m}$ 。他们认为硫化环境下仅有低于4%的草莓状黄铁矿的粒径会大于 $10\mu\text{m}$;而非硫化环境下则有相当多的颗粒粒径(10%~50%)超过 $10\mu\text{m}$ 。

Wignall 等^[29]主张用草莓状黄铁矿的最大黄铁矿直径(MFD)来区分硫化的还是氧化的沉积环境,一般海洋氧化环境沉积物中的MFD会大些,而硫化环境下形成的要小些。在硫化环境下形成的草莓状黄铁矿的MFD一般小于 $20\mu\text{m}$,而氧化一次氧化环境中会大于 $20\mu\text{m}$ ^[16, 25, 31, 32]。

“Box-and-whisker”图(图3)是用来描述沉积岩中草莓状黄铁矿粒径分布的理想手段^[25]。图3中的长条盒子包括了 $Q=0.25$ 到 $Q=0.75$ 的区域,即50%的颗粒。盒子中实线和虚线分别代表平均粒径和中间粒径。图3中从左到右的长实线代表了所有粒径分布范围,也表示了最小和最大的粒径值。“Box-and-whisker”图直观地显示了最小和最大粒

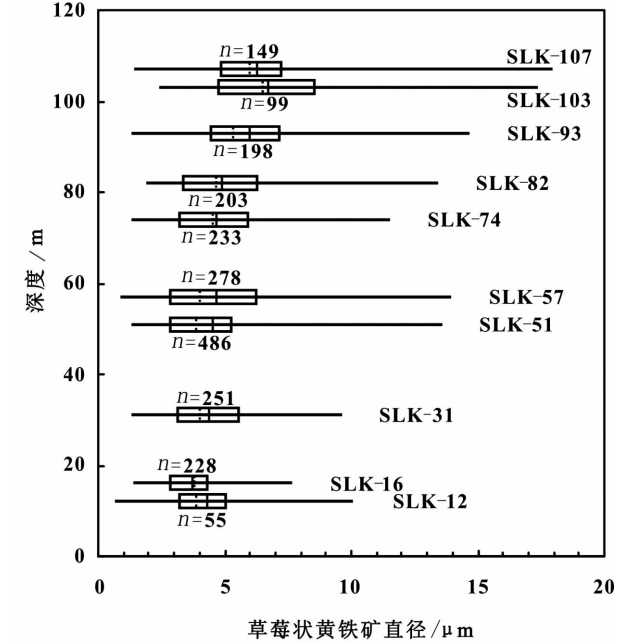


图3 泗里口剖面老堡组硅岩中草莓状黄铁矿的“Box-and-whisker”图(据文献[38]修改)

Fig. 3 “Box-and-whisker” plots for pyrite framboids in cherts of the Laobao Formation

径、平均粒径和中间粒径、颗粒分布特征(集中或分散)以及沿剖面变化等信息。

Wilkin 等^[16]给出的草莓状黄铁矿平均粒径对标准偏差的二元图解也是判断沉积环境的有力手段,右倾实线区分出硫化和氧化区域(图4)。根据Wilkin 等^[16]、Nielsen 等^[32]以及Zhou 等^[17]给出的草莓状黄铁矿的数据,那些参与统计的黄铁矿分别沉积在硫化、次氧化和氧化的海水环境中。根据前人的资料,常华进等^[38]进一步划分了次氧化和氧化2个区域,如虚线两侧区域。

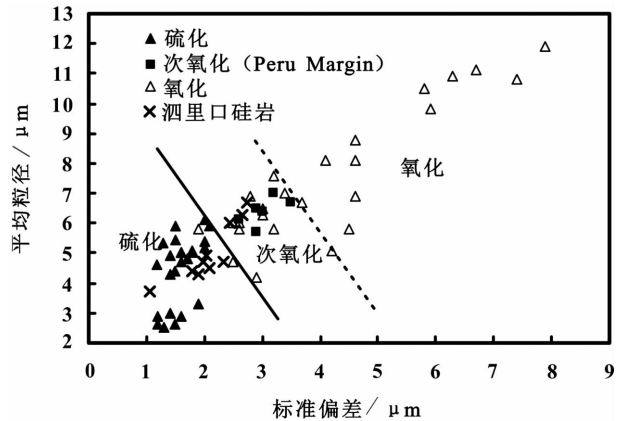


图4 泗里口剖面老堡组硅岩草莓状黄铁矿的平均粒径对标准偏差的二元图解^[38]

Fig. 4 Relationship between mean size and standard deviation of framboidal pyrites in cherts of the Laobao Formation^[38]

利用草莓状黄铁矿粒径统计来恢复古海洋环境,简单易行,效果也不错。然而,和其他方法一样,草莓状黄铁矿粒径统计的方法在研究古海洋环境方面也存在着一些不足。

3 草莓状黄铁矿指示的问题与讨论

3.1 埃迪卡拉纪末华南盆地深水环境的研究

我们曾依据草莓状黄铁矿的分布、粒径统计来恢复三江侏罗族自治县泗里口剖面老堡组硅岩的沉积环境^[38]。泗里口剖面位于广西三江侏罗族自治县,地层自下而上由埃迪卡拉纪的陡山沱组、老堡组以及早寒武世的清溪组组成,是深水沉积的页岩、硅岩组合。老堡组约169 m厚,主要由黑色硅岩组成。扫描电子显微镜观察表明,剖面不同层位的硅岩普遍有草莓状黄铁矿存在,成星散状均匀分布,没有发现明显的黄铁矿顺层分布,也没有发现成簇的或大球、多个球型的黄铁矿集合体。所统计样品的草莓状黄

铁矿,呈星散状分布,具有很窄的变化范围,最大粒径小于 18 μm,大多数样品中草莓状黄铁矿的平均粒径和中间粒径均小于 5 μm(图 3);它们大多在草莓状黄铁矿平均粒径对标准偏差的二元图解上落入了硫化的区域,仅少数样品落在次氧化的区域(图 4)。老堡组硅岩中草莓状黄铁矿粒径分布特征显示它们基本是在硫化的水体中形成的。

我们所采的老堡组硅岩是埃迪卡拉纪末期盆地深水沉积的产物,受陆源碎屑及海底热液影响小,其微量元素含量能够反映它们的沉积环境^[39]。老堡组硅岩具有非常低的 Th/U 比值(0.15 ~ 1.36,平均

0.8),高的 V/Sc 比值(5.22 ~ 20.7,平均 11.0,大多接近或高于地壳的值 7.9),V/(V+Ni) 比值均大于 0.6,Fe/Al 比值(0.4 ~ 3.6,平均 1.37)大多高于后太古代澳大利亚平均页岩(PAAS)的值 0.5,且氧化还原敏感微量元素 U、V 和 Mo 均相对于 PAAS 富集(富集系数大于 1),而 Mn 相对亏损(富集系数小于 1)(表 1),指示埃迪卡拉纪末期华南盆地深部海水是缺氧的。老堡组硅岩样品中 U、V 和 Mo 含量较 PAAS 不高(表 1),且黄铁矿含量偏低^[40],表明盆地深部水体是缺氧而非硫化的。

来自全球的海相沉积岩的铁组分记录显示,晚

表 1 泗里口剖面老堡组硅岩中氧化还原敏感元素含量(10⁻⁶)及比值
Table 1 Concentrations (10⁻⁶) of redox sensitive trace elements and there ratios of
in cherts of the Laobao Formation in Silikou section, South China

	SLK-8	SLK-16	SLK-27	SLK-40	SLK-51	SLK-64	SLK-78	SLK-90	SLK-103	SLK-117
Sc	2.28	3.41	5.13	5.85	6.78	7.27	4.81	3.58	6.82	4.80
V	11.9	70.6	87.1	36.1	50.0	92.7	46.3	39.5	65.4	52.5
Mn	10.9	15.3	12.1	13.3	12.1	11.7	23.8	15.5	20.6	14.7
Ni	8.58	40.13	8.86	11.98	9.59	10.65	17.52	11.27	7.78	9.26
Mo	3.43	8.45	3.97	2.97	3.69	2.17	2.92	2.50	3.04	2.53
Th	0.46	0.83	0.65	0.70	1.26	2.04	1.14	0.90	1.61	1.57
U	1.44	5.73	2.52	1.75	1.18	1.50	1.18	0.92	1.30	1.22
Th/U	0.32	0.15	0.26	0.40	1.07	1.36	0.97	0.97	1.24	1.29
V/Sc	5.22	20.72	16.98	6.17	7.37	12.75	9.62	11.03	9.59	10.94
V/(V+Ni)	0.58	0.64	0.91	0.75	0.84	0.90	0.73	0.78	0.89	0.85
Fe/Al	3.60	3.56	1.36	1.13	0.43	0.41	1.19	0.89	0.55	0.63
EF _U	14.91	32.33	18.23	11.77	4.41	3.48	4.87	4.84	3.81	3.64
EF _V	2.72	8.83	13.94	5.39	4.14	4.74	4.24	4.58	4.25	3.48
EF _{Mo}	55.03	73.92	44.40	31.03	21.40	7.77	18.67	20.30	13.80	11.74
EF _{Mn}	0.25	0.19	0.19	0.20	0.10	0.06	0.22	0.18	0.13	0.10

注:表中 EF_U、EF_V、EF_{Mo} 和 EF_{Mn} 分别指元素 U、V、Mo 和 Mn 的富集系数,它们依据公式 $EF_{元素X} = (X/Al)_{样品} / (X/Al)_{平均页岩}$ ^[11] 计算,Fe/Al 比值引自文献[40]

新元古代全球海洋已经基本摆脱了硫化的海洋状态,但是海洋深部还是普遍缺氧的,主要不是硫化的,而是含铁的^[41]。在华南,湖南留茶坡组硅岩的微量元素和黄铁矿含量指示硅岩沉积时深水环境主体是缺氧的而非硫化的^[42];桂北老堡组硅岩铁组分也证实硅岩沉积的深水基本是缺氧含铁的^[40],表 1 的老堡组硅岩中氧化还原敏感微量元素数据进一步支持了该结论。因此,埃迪卡拉纪华南盆地的深水已经以缺氧含铁为主,而非硫化。这就与老堡组硅岩中草莓状黄铁矿粒径指示的硫化水体环境产生了矛盾,如何解释?

3.2 讨论

泗里口剖面老堡组硅岩普遍存在草莓状黄铁矿,但是黄铁矿含量并不高,全岩的黄铁矿含量普遍

低于 0.5%(重量比)。我们可以试想,在硫化氢供给不足的深水盆地,如果高活性铁过量,那么在水体的氧化还原界面之下的细菌硫酸盐还原作用能够形成粒径小的草莓状黄铁矿^[20~23]。埃迪卡拉纪时期,外陆架以及大陆斜坡细菌硫酸盐还原作用异常强烈,消耗了大量大陆径流补给的硫酸盐^[43],致使盆地深水的硫酸根含量明显低。加上这一时期海洋滞流和分层^[44~46],造成硫酸盐补给不足,致使细菌硫酸盐还原产生的硫化氢不足,从而形成了粒径小的草莓状黄铁矿。它们在重力作用下缓慢下沉到硅质沉积物表层,由于那里水体是缺氧含铁的,虽然有充足的 Fe²⁺,但缺乏形成草莓状黄铁矿所必须的硫化氢和中间价态的硫,因此它们会保持原来的大小。随着硅质的沉积和之后的固结成岩,这些草莓状黄

铁矿保存在华南盆地的硅岩中,记录了它们在水体上部氧化还原界面附近形成时的形态。

根据水体中含氧量的多少,海洋水体存在4种氧化还原状态:氧化的(水体中氧气的浓度 $[O_2] > 2 \text{ mL/L}$)、次氧化的($2 \text{ mL/L} > [O_2] > 0.2 \text{ mL/L}$)、缺氧富铁的($[O_2] < 0.2 \text{ mL/L}$, 含 Fe^{2+})和硫化的($[O_2]$ 接近于 0 mL/L , 有 H_2S 存在)^[47]。Wilkin等^[16]给出的草莓状黄铁矿平均粒径对标准偏差的二元图解只区分出氧化和硫化2个区域,显然不足以描述水体的多种氧化还原状态。我们虽然做了改进^[38],增加了次氧化的区域(图4),但也不能区分究竟是硫化缺氧的水体,还是含铁(Fe^{2+})缺氧的水体。因此,仅凭沉积岩中草莓状黄铁矿的粒径统计来研究古海洋的氧化还原环境是不够的,必需还要结合其他古海洋环境的指标,如Fe组分、氧化还原敏感元素、稳定同位素、古生物化石记录等来综合分析。

4 结 论

黄铁矿是沉积岩中非常普遍的自生矿物。由于在氧化和硫化海洋环境中形成的机理是不同的,沉积岩中草莓状黄铁矿的粒径分布特征是恢复古海洋氧化还原状态,尤其是氧化的和硫化的环境行之有效的方法之一,目前已经被广泛采用。但是,由于 Fe^{2+} 对缺氧的海洋化学具有重要影响,将造成水体中 H_2S 供应不足,在缺氧含铁的沉积环境中同样会形成粒径小且范围窄的草莓状黄铁矿。因此,仅凭借草莓状黄铁矿的粒径指标来确定氧化还原状态是不够的,必需结合更多的地球化学手段才能获得确切、可靠的古海洋的氧化还原状态。

致谢:中国科学院地质与地球物理研究所张启锐、冯连君、黄晶协助完成了野外采样工作,中国地质科学院地质研究所陈方远指导完成了扫描电子显微镜的测试,中国科学院地质与地球物理研究所岩石圈演化国家重点实验室靳新娣为微量元素的分析测试提供了帮助,审稿人为本文提出了建设性的建议,在此表示衷心的感谢!

参考文献 (References):

- [1] Canfield D E. A new model for Proterozoic Ocean chemistry[J]. *Nature*, 1998, 396(6 710): 450-453.
- [2] Canfield D E, Poulton S W, Narbonne G M. Late-Neoproterozoic deep-ocean oxygenation and the rise of animal life[J]. *Science*, 2007, 315(5 808): 92-95.
- [3] Fike D A, Grotzinger J P, Pratt L M, et al. Oxidation of the Ediacaran Ocean[J]. *Nature*, 2006, 444(7 120): 744-747.
- [4] Anbar A D, Knoll A H. Proterozoic ocean chemistry and evolution: A bioinorganic bridge? [J]. *Science*, 2002, 297(5 584): 1 137-1 142.
- [5] Turgeon S, Brumsack H J. Anoxic vs dysoxic events reflected in sediment geochemistry during the Cenomanian-Turonian boundary event (Cretaceous) in the Umbria-Marche Basin of central Italy [J]. *Chemical Geology*, 2006, 234(3/4): 321-339.
- [6] Kaiho K. Global changes of Paleogene aerobic/anaerobic benthic foraminifera and deep-sea circulation [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1991, 83(1/3): 65-85.
- [7] Kaiho K, Kajiura Y, Tazaki K, et al. Oceanic primary productivity and dissolved oxygen levels at the Cretaceous/Tertiary boundary: Their decrease, subsequent warming, and recovery [J]. *Paleoceanography*, 1999, 14(4): 511-524.
- [8] Isozaki Y. Permo-triassic boundary superanoxia and stratified superocean: Records from lost deep sea [J]. *Science*, 1997, 276(5 310): 235-238.
- [9] Bratton J F, Berry W B N, Morrow J R. Anoxia pre-dates Frasnian-Famennian boundary mass extinction horizon in the Great Basin, USA [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1999, 154(3): 275-292.
- [10] Tribouillard N, Algeo T J, Lyons T, et al. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update [J]. *Chemical Geology*, 2006, 232(1/2): 12-32.
- [11] Chang Huajin, Chu Xuelei, Feng Lianjun, et al. Redox sensitive trace elements as paleoenvironments proxies [J]. *Geological Review*, 2009, 55(1): 91-99. [常华进, 储雪蕾, 冯连君, 等. 氧化还原敏感微量元素对古海洋沉积环境的指示意义 [J]. 地质论评, 2009, 55(1): 91-99.]
- [12] Raiswell R, Buckley F, Berner R A, et al. Degree of pyritization of iron as a paleoenvironmental indicator of bottom-water oxygenation [J]. *Journal of Sedimentary Petrology*, 1988, 58(5): 812-819.
- [13] Raiswell R, Canfield D E. Sources of iron for pyrite formation in marine sediments [J]. *American Journal of Science*, 1998, 298(3): 219-245.
- [14] Arnold G L, Anbar A D, Barling J, et al. Molybdenum isotope evidence for widespread anoxia in mid-Proterozoic oceans [J]. *Science*, 2004, 304(5 667): 87-90.
- [15] Wille M, Nagler T F, Lehmann B, et al. Hydrogen sulphide release to surface waters at the Precambrian/Cambrian boundary [J]. *Nature*, 2008, 453(7 196): 767-769.
- [16] Wilkin R T, Barnes H L, Brantley S L. The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: An indicator of redox conditions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(20): 3 897-3 912.
- [17] Zhou C, Jiang S Y. Palaeoceanographic redox environments for the lower Cambrian Hetang Formation in south China: Evidence from pyrite framboids, redox sensitive trace elements, and sponge biota occurrence [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2009, 271(3/4): 279-286.

- [18] Love L G, Amstutz G C. Review of microscopic pyrite from the Devonian Chattanooga Shale and Rammelsberg Banderz [J]. *Fortschrift Mineralogie*, 1966, 43: 273-309.
- [19] Rickard D T. The origin of framboids[J]. *Lithos*, 1970, 3(3): 269-293.
- [20] Wilkin R T, Barnes H L. Pyrite formation by reactions of iron monosulfides with dissolved inorganic and organic sulfur species [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(21): 4 167-4 179.
- [21] Canfield D E, Thamdrup B. The production of ^{34}S -depleted sulfide during bacterial disproportionation of elemental sulfur [J]. *Science*, 1994, 266(5 193): 1 973-1975.
- [22] Raiswell R. Pyrite texture, isotopic composition and the availability of iron[J]. *American Journal of Science*, 1982, 282(8): 1 244-1 263.
- [23] Fisher I S J, Hudson J D. Pyrite formation in Jurassic shales of contrasting biofacies[J]. *Geological Society London Special Publications*, 1987, 26(1): 69-78.
- [24] Yan D, Chen D, Wang Q, *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.
- [25] Wilkin R T, Arthur M A, Dean W E. History of water-column anoxia in the Black Sea indicated by pyrite framboid size distributions[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1997, 148(3/4): 517-525.
- [26] Wignall P B, Newton R, Brookfield M E. Pyrite framboid evidence for oxygen-poor deposition during the Permian-Triassic crisis in Kashmir[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2005, 216(3/4): 183-188.
- [27] Lüning S, Kolonic S, Loydell D K, *et al.* Reconstruction of the original organic richness in weathered Silurian shale outcrops (Murzuq and Kufra basins, southern Libya) [J]. *GeoArabia*, 2003, 8: 299-308.
- [28] Passier H F, Middelburg J J, deLange G J, *et al.* Pyrite contents, microtextures, and sulfur isotopes in relation to formation of the youngest eastern Mediterranean sapropel [J]. *Geology*, 1997, 25(6): 519-522.
- [29] Wignall P B, Newton R. Pyrite framboid diameter as a measure of oxygen deficiency in ancient mudrocks[J]. *American Journal of Science*, 1998, 298(7): 537-552.
- [30] Hofmann P, Ricken W, Schwark L, *et al.* Carbon-sulfur-iron relationships and $\delta^{13}\text{C}$ of organic matter for late Albian sedimentary rocks from the North Atlantic Ocean: Paleooceanographic implications[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2000, 163(3/4): 97-113.
- [31] Wilkin R T, Arthur M A. Variations in pyrite texture, sulfur isotope composition, and iron systematics in the Black Sea: Evidence for Late Pleistocene to Holocene excursions of the $\text{O}_2\text{-H}_2\text{S}$ redox transition[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(9): 1 399-1 416.
- [32] Nielsen J K, Shen Y. Evidence for sulfidic deep water during the Late Permian in the East Greenland Basin[J]. *Geology*, 2004, 32(12): 1 037-1 040.
- [33] Chen X, Li D, Ling H F, *et al.* Carbon and sulfur isotopic compositions of basal Datangpo Formation, northeastern Guizhou, South China: Implications for depositional environment[J]. *Progress in Natural Science*, 2008, 18(4): 421-429.
- [34] Algeo T J, Shen Y A, Zhang T G, *et al.* Association of ^{34}S -depleted pyrite layers with negative carbonate $\delta^{13}\text{C}$ excursions at the Permian-Triassic boundary: Evidence for upwelling of sulfidic deep-ocean water masses [J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2008, 9: doi: 10.1029/2007GC001823.
- [35] de Koff J P, Anderson M A, Amrhein C. Geochemistry of iron in the Salton Sea, California[J]. *Hydrobiologia*, 2008, 604: 111-121.
- [36] Loucks R G, Ruppel S C. Mississippian Barnett Shale: Lithofacies and depositional setting of a deep-water shale-gas succession in the Fort Worth Basin, Texas [J]. *AAPG Bulletin*, 2007, 91(4): 579-601.
- [37] Payne J L, Lehmann D J, Follett D, *et al.* Erosional truncation of uppermost Permian shallow-marine carbonates and implications for Permian-Triassic boundary events[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 2007, 119(7/8): 771-784.
- [38] Chang Huajin, Chu Xuelei, Feng Lianjun, *et al.* Framboidal pyrites in cherts of the Laobao Formation, South China: Evidence for anoxic deep ocean in the terminal Ediacaran[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2010, 25(4): 1 001-1 007. [常华进, 储雪蕾, 冯连君, 等. 华南老堡组硅质岩中草莓状黄铁矿——埃迪卡拉纪末期深海缺氧的证据[J]. 岩石学报, 2009, 25(4): 1 001-1 007.]
- [39] Chang Huajin, Chu Xuelei, Feng Lianjun, *et al.* The major and REE geochemistry of the Silikou chert in northern Guangxi province [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2010, 28(6): 1 098-1 107. [常华进, 储雪蕾, 冯连君, 等. 桂北泗里口老堡组硅质岩的常量、稀土元素特征及成因指示 [J]. 沉积学报, 2010, 28(6): 1 098-1 107.]
- [40] Chang Huajin, Chu Xuelei, Feng Lianjun, *et al.* Iron speciation in cherts from the Laobao Formation, South China: Implications for anoxic and ferruginous deep-water conditions [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2010, 55(27/28): 3 189-3 196. [常华进, 储雪蕾, 冯连君, 等. 桂北老堡组硅质岩中的铁组分——指示缺氧含铁的盆地深水古环境[J]. 科学通报, 2010, 55(20): 2 010-2 017.]
- [41] Canfield D E, Poulton S W, Knoll A H, *et al.* Ferruginous conditions dominated later Neoproterozoic deep-water chemistry[J]. *Science*, 2008, 321(5 891): 949-952.
- [42] Chang H J, Chu X L, Feng L J, *et al.* Terminal Ediacaran anoxia in deep-ocean: Trace element evidence from cherts in the Liuchapo Formation, south China [J]. *Science in China (Series D)*, 2009, 52(6): 807-822.
- [43] Li C, Love G D, Lyons T W, *et al.* A stratified redox model for the Ediacaran ocean[J]. *Science*, 2010, 328(5 974): 80-83.
- [44] Shen Y, Zhang T G, Chu X L. C-isotopic stratification in a Neo-

proterozoic postglacial ocean[J]. *Precambrian Research*, 2005, 137(3/4): 243-251.

[45] Jiang G Q, Kaufman A J, Christie-Blick N, *et al.* Carbon isotope variability across the Ediacaran Yangtze platform in South China: Implications for a large surface-to-deep ocean $\delta^{13}\text{C}$ gradient[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 261(1/2): 303-320.

[46] McFadden K A, Huang J, Chu X L, *et al.* Pulsed oxidation and biological evolution in the Ediacaran Doushantuo Formation[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2008, 105(9): 3 197-3 202.

[47] Tyson R V, Pearson T H. Modern and ancient continental shelf anoxia: An overview[J]. *Geological Society London Special Publications*, 1991, 58(1): 1-26.

Pyrite Framboids and Palaeo-ocean Redox Condition Reconstruction

Chang Huajin^{1,2}, Chu Xuelei³

- (1. School of Life and Geography Sciences, Qinghai Normal University, Xining 810008, China;
2. Key Laboratory of Tibetan Plateau Environment and Resources (Ministry of Education), Xining 810008, China;
3. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Abstract: Framboidal pyrites are densely-packed, raspberry-like, spherical aggregates of equigranular, micron-sized crystals or microcrysts. Because of the difference principle in framboidal pyrites formation between oxic and euxinic depositional conditions, size distribution of framboids is indicative of oxygen levels for palaeo-ocean water column. However, only oxic and euxinic conditions can be definitely distinguished but suboxic or ferruginous conditions (anoxic and containing dissolved Fe^{2+}) using the framboidal pyrites, and framboids formed in ferruginous condition may indicate euxinic environment. Therefore, incompatible results for deep-water redox conditions of the terminal Ediacaran Nanhua Basin have been achieved using framboidal pyrites size statistics and other available methods, respectively. We consider that the euxinic deep-water condition implied by framboids was incorrect, and the small pyrites may be formed due to limited sulfate concentrations in the basin and accordingly little H_2S supply. In order to get credible results, other proxies, such as iron species, redox sensitive trace elements and stable isotope methods should be applied simultaneously when using framboidal pyrites to reconstruct palaeo-ocean environments.

Key words: Framboidal pyrite; Redox conditions; Palaeo-ocean.