中国科学: 地球科学 2024 年 第 54 卷 第 2 期: 327 ~ 359
SCIENTIA SINICA Terrae earthcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

评 述

深水页岩黄铁矿特征、形成及意义

梁超[1,2,3*], 籍士超[1], 操应长[1,2,3], 刘可禹[1,2,3], 吴靖[4], 郝芳[1,2,3]

1. 中国石油大学(华东)深层油气全国重点实验室, 青岛 266580;
2. 中国石油大学(华东)地球科学与技术学院, 青岛 266580;
3. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室, 青岛 266580;
4. 山东科技大学地球科学与工程学院, 青岛 266590
* 通讯作者, E-mail: liangchao0318@163.com

收稿日期: 2022-10-11; 收修改稿日期: 2023-09-30; 接受日期: 2023-10-08; 网络版发表日期: 2024-01-22
国家自然科学基金项目(批准号: 42072164、42272119、41821002)、山东省重点研发计划项目(编号: 2020ZLYS08)、泰山学者计划项目(编号: TSQN201812030)和中央高校基本科研业务费项目(编号: 2022CX06001A)资助

摘要 作为地球化学硫循环重要的金属载体, 深水页岩黄铁矿的形态及地球化学特征记录了沉积环境的变迁. 本文将深水页岩黄铁矿分为三大类(自形黄铁矿、草莓状黄铁矿和交代型黄铁矿)和六个亚类. 一方面, 在微观尺度上, 不同类型的黄铁矿指示不同的形成过程及环境: 在成矿物质分布均匀的环境中, 草莓状黄铁矿通过爆发式成核形成; 而自形黄铁矿通常在非均质系统中依附预先存在的"支点"形成; 交代型黄铁矿则源于成矿物质对环境中先存矿物的交代. 另一方面, 深水页岩黄铁矿的同位素特征为追踪其成矿物质的来源、反演地球硫和铁汇的变动提供了依据. 深水页岩黄铁矿微量元素含量可以作为沉积水体(以古海洋为主)微量元素丰度的指标, 反演大气含氧量的变化. 此外, 在烃类生成、储集及对页岩储层的预测方面黄铁矿也发挥着重要的作用.

关键词 页岩, 黄铁矿, 硫酸盐还原, 同位素分馏, 黄铁矿微量元素

1 引言

黄铁矿是海洋环境中金属硫化物的主要载体. 得益于其形态(草莓状黄铁矿)与沉积水体的紧密联系, 常利用粒度分析及形态分布指示沉积过程中古氧化还原环境的变化(Wilkin等, 1996; Wignall等, 2010; Rickard, 2019a). 作为一种自生矿物, 黄铁矿在硫的生物地球化学循环中发挥着重要作用, 其与碳酸盐伴生硫酸盐(Carbonate associated sulfate, CAS)的同位素差值可用来指示古海洋的黄铁矿埋藏量及硫酸盐浓度(Present等, 2015; Liu等, 2019).

页岩中常依照形态差异将其分为自形黄铁矿与草莓状黄铁矿(Rust, 1935), 在黄铁矿沉淀过程中形成前者还是后者则常取决于环境中原始物质浓度分布及"成核支点"(Raiswell, 1982). 草莓状黄铁矿的形成需要体系中具有极高的Fe(Ⅱ)和S(Ⅱ)浓度, 自形黄铁矿则通常形成于预先存在"成核支点"的环境中. 在晚成岩阶段, 外来的成矿物质可以对环境中存在的矿物进行交代, 形成交代型黄铁矿.

矿物形态特征可以为沉积、成岩过程提供信息:

中文引用格式: 梁超, 籍士超, 操应长, 刘可禹, 吴靖, 郝芳. 2024. 深水页岩黄铁矿特征、形成及意义. 中国科学: 地球科学, 54(2): 327–359, doi: 10.1360/N072022-0291
英文引用格式: Liang C, Ji S, Cao Y, Liu K, Wu J, Hao F. 2024. Characteristics, origins, and significance of pyrites in deep-water shales. Science China Earth Sciences, 67(2): 313–342, https://doi.org/10.1007/s11430-022-1200-0

© 2024 《中国科学》杂志社

黄铁矿晶体形态可以反应晶体形成时环境中的成矿物质浓度; 草莓状黄铁矿的晶体粒度可以将其反应时间精确到以天为单位(Rickard, 2019b); 黄铁矿晶体表面可以降低成核浓度的限制, 黄铁矿的过度生长现象往往标志着成岩后期成矿物质的产生及输入(Berner, 1984; Wilkin等, 1996; Wignall等, 2010; Wei等, 2016; Lin等, 2016b).

黄铁矿中硫元素主要来自硫化氢(Fike等, 2015). 理论上, 不同的硫酸盐还原路径会生成具有明显硫同位素值差异的硫化氢, 黄铁矿则会继承这一特征. 在浅埋藏带中, 细菌硫酸盐还原作用(MSR)主导了硫化物的生成. 由于生物特异性, 相对浅层的硫酸盐还原带中富^{32}S硫酸盐被优先还原, 形成具有^{34}S亏损特征的硫化氢(Mckibben和Riciputi, 1998; Canfield, 2001; Machel, 2001; Canfield等, 2010; Cui等, 2018); 在相对较深的硫酸盐-甲烷转换区域(Sulfate-Methane transformation zone, SMTZ), 甲烷的参与及富^{34}S硫酸盐的不断残余导致硫化氢的δ^{34}S增大(Boetius等, 2000; Treude等, 2005; Lim等, 2011; Jørgensen等, 2019; Liu等, 2022). 成岩后期, 热化学硫酸盐还原作用(Thermochemical sulfate reduction, TSR)被触发并成为硫化物的主要来源, 产生富^{34}S的硫化氢(Yan等, 2020). 此外, 硫的分馏程度$\varepsilon\left(\varepsilon=\delta^{34}S_{sulfate}-\delta^{34}S_{sulfide}\right)$还会受控于局部环境(体系封闭程度、上升流、局部温度、硫酸盐浓度等因素)(Bond和Wignall, 2010; Leavitt等, 2013; Gallego-Torres等, 2015; Pasquier等, 2021a, 2021b). 对黄铁矿铁同位素特征的分析可能更为复杂, 在黄铁矿形成的每个阶段, 铁同位素都可能发生显著的分馏. 理论情况下, 三价铁的还原($Fe^{3+}\rightarrow Fe^{2+}$)会导致约–3‰的铁同位素分馏(Welch等, 2003). 而在黄铁矿的沉淀过程中, 不同的分馏方式(动力学分馏或平衡分馏)会生成具有不同铁同位素的黄铁矿(Mansor和Fantle, 2019).

此外, 页岩黄铁矿为复原古海水化学性质提供了依据. 由于黄铁矿广泛存在于海洋沉积物中, 且与沉积水体密切接触, 其内部微量元素含量与海水相近(Large等, 2014). 在大量的微量元素中, 氧化还原敏感元素(RSTE)自大陆到海洋的迁移量会受到大气含氧量变动的影响(Taylor和McLennan, 1995; Scott等, 2008). 这意味着, 深水页岩黄铁矿可以作为RSE丰度的载体, 与其沉积时期大气氧含量建立关联, 为重建大气氧化的历史提供一种新的可能(Lyons等, 2014; Large等, 2019).

黄铁矿与富有机质页岩密切相关. 大量有机质的氧化促使沉积水体转向还原状态, 为硫酸盐还原提供了初始环境. 同时, 有机质的不断积累为硫酸盐还原细菌通过新陈代谢产生硫化氢的过程提供了充足的反应物及能量. 活性铁能够以不同形态与海洋沉积有机碳结合, 为黄铁矿的形成提供大量铁源. 在黄铁矿形成过程中, 生物体(有机质)携带的酶可显著降低黄铁矿的成核浓度阈值(Rickard, 2021).

本文回顾了黄铁矿的粒度、形态、地球化学特征及成因机制的研究, 并探讨了深水页岩中黄铁矿的分类标准、物质来源、形成过程、同位素地球化学特征、微量元素特征以及其对重建沉积环境的指示意义.

2 页岩中黄铁矿的形态特征及分类

2.1 黄铁矿晶体形态特征

黄铁矿是由S_2^{2-}和Fe^{2+}组成的氯化钠型结构的二硫化物. S_2^{2-}位于立方体晶体中心和边缘中点, 而Fe^{2+}则位于晶体结构角点和面中心(图1a). 虽然晶体结构是立方体, 但受限于S_2^{2-}的排列方式, 晶体对称性相对较低, 在<111>方向上具有三个轴, 在<100>方向上具有两个轴. 自然界中, 黄铁矿单形主要为立方体、五角十二面体和正八面体(图1b), 三者出现的频率依次降低. 以三种单形为基础, 目前已经发现了超过一百种聚形黄铁矿(Tokody, 1931; Birkholz, 2014).

2.2 页岩中黄铁矿的分类

自1935年Rust(1935)在镜下发现形似树莓的黄铁矿聚集体并将其命名为Framboids(framboise in French), 即草莓状黄铁矿后, 学界普遍以矿物颗粒的形态为依据将黄铁矿划分为自形黄铁矿(euhedral pyrite)和草莓状黄铁矿(framboids)两大类. 但由于黄铁矿形态复杂、种类繁多、成因多样. 在前人研究的基础上, 本文按照赋存形态将页岩中黄铁矿划分为自形黄铁矿、草莓状黄铁矿及交代型黄铁矿三大类.

(ⅰ) 自形黄铁矿. 自形黄铁矿边缘较平直, 晶体形态多样, 单体通常以立方体形式出现, 但也发现了呈八

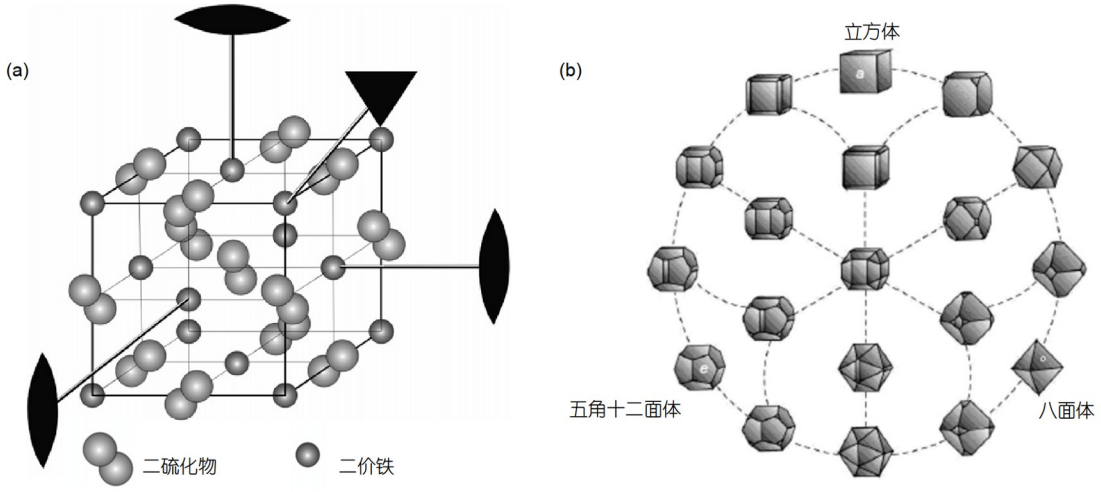


图 1　黄铁矿晶体形态特征

(a) 黄铁矿晶体形态; (b) 黄铁矿生长习性及自然界中主要的形态

面体(Rickard, 2021)、球体甚至是偏方二十四面体的自形黄铁矿. 在页岩中其粒度变化多样, 从微米级到厘米级不等, 按照单体形态将其分为普通自形黄铁矿及块状黄铁矿, 其中普通自形黄铁矿具有明确且平直的晶体边界, 晶型较为完整(图2a); 块状黄铁矿晶体形状较模糊, 呈似球状(图2b、2c), 部分自形黄铁矿相互聚集, 常按其聚集体形态命名(图2d、2e).

(ii) 草莓状黄铁矿. 指由均匀等大的黄铁矿微粒组成的球形或椭球型黄铁矿(Ohfuji和Rickard, 2005). 自然形成的草莓状黄铁矿粒度分布较广(<1~250μm), 平均粒度为6μm. 内部微粒粒度呈正常对数分布, 平均粒度为0.5μm, 标准差为2.5, 超过95%的微粒分布在0.1~3.1μm(Rickard, 2021). 根据其单体形态及内部微粒差异进一步划分为普通草莓状、充填型草莓状和过度生长型草莓状黄铁矿(Sweeney和Kaplan, 1973; Wilkin等, 1996; Rickard, 2021). 普通草莓状黄铁矿具标准的草莓状结构, 草莓体框架内微粒间分布均匀, 微粒间空隙大小一致(图2f、2g); 充填型草莓状黄铁矿其整体形态仍呈现球形或椭球型, 但其内部微粒间空隙被充填, 随着充填程度的不断增加, 该类型草莓状黄铁矿逐渐向块状自形黄铁矿转化(图2g); 过度生长型草莓状黄铁矿(图2h)的球体框架外有自形黄铁矿生长, 框架内的微粒间空隙基本被充填. 由于草莓状黄铁矿常以集合体的方式赋存, 根据集合体的宏观形态命名为棒状、管状、不规则状(图2i). 对于由草莓状黄铁矿单体组成的球形、似球形集合体则将其称作polyframboids(图2j).

(iii) 交代型黄铁矿. 指交代其他矿物形成的黄铁矿(图2k、2l), 该类型黄铁矿大小及形态取决于被交代矿物, 在页岩中黄铁矿主要交代碳酸盐矿物及硅质生物外壳, 部分黄铁矿内部还保留着原始有机质.

3　页岩中黄铁矿的成矿物质

3.1　铁元素的来源

海洋中的铁元素来源多样(Raiswell和Canfield, 2012), 包括河流输入、风尘输入、冰川溶解、沉积物的再循环及热液输入(表1). 常以颗粒粒度0.45μm作为界定铁颗粒在海洋中赋存形态的标准(图3a), 将大于0.45μm的颗粒定义为颗粒铁, 小于0.45μm的部分则定义为溶解铁, 其中溶解铁可以进一步按照粒度大小(d=0.1nm)划分为可溶铁与胶体铁(Norman等, 2014).

铁的赋存形态还会受到环境的氧化还原条件以及多种有机配体络合物的共同影响(Havens等, 2012). 可溶铁主要有Fe^{2+}和Fe^{3+}两种形态, Fe^{2+}在浅水氧化条件下不稳定, 易被氧化成Fe^{3+}. 胶体铁常具有机基质, 在海洋中主要有3种形成机制: 一是铁的无机沉淀物可以在有机基质中凝聚, 形成胶体; 二是Fe^{3+}的水解产物可以吸附在胶体的表面或与胶体络合; 三是有机Fe^{3+}络合物可以与胶体结合形成胶体铁(秦延文等, 1998; Lalonde等, 2012). 颗粒铁在海洋铁池中的地位较为特殊, 它并不能直接参与到海洋中的生物循环中, 但承担了

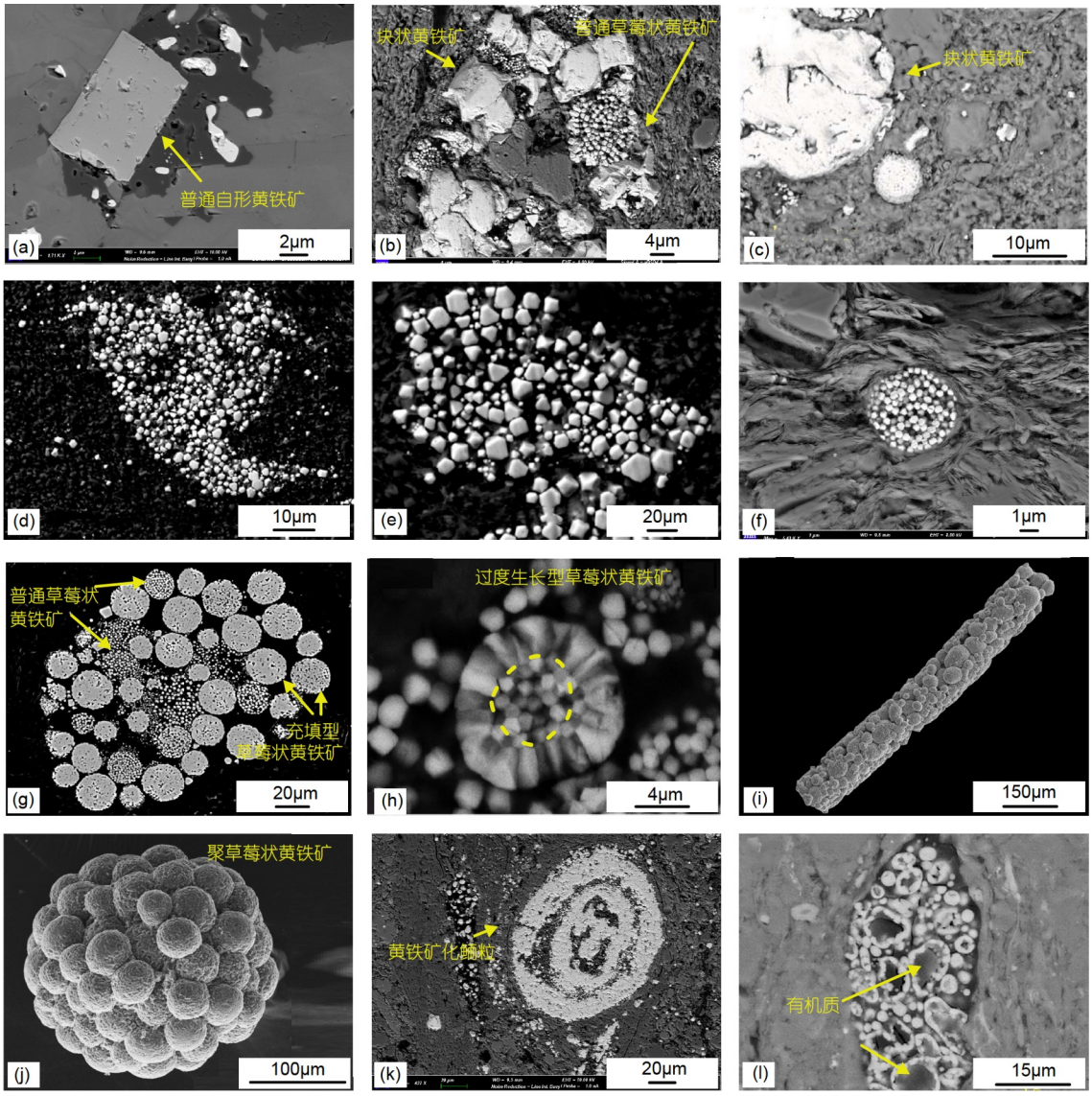


图 2　页岩中不同类型黄铁矿形态特征

(a) 自形黄铁矿, 四川盆地威远地区五峰组页岩; (b) 块状黄铁矿与普通自形黄铁矿集合体, 四川盆地威远地区龙马溪组页岩; (c) 块状黄铁矿, 四川盆地威远地区龙马溪组页岩(Zou等, 2018); (d)、(e) 由自形黄铁矿形成的不规则集合体, 松辽盆地青山口组页岩(Wang等, 2013); (f) 普通草莓状黄铁矿, 四川盆地威远地区五峰组页岩; (g) 充填型草莓状黄铁矿及普通草莓状黄铁矿, 美国Georgian Bay组页岩(Jautzy等, 2020); (h) 过度生长型草莓状黄铁矿(Wang 等, 2021); (i) 棒状草莓状黄铁矿集合体, 采自南海北部(Lin等, 2016a); (j) 聚草莓状黄铁矿, 西班牙Jurassic盆地泥岩(Rickard, 2021); (k) 被黄铁矿交代的鲕粒, 四川盆地威远地区五峰组页岩; (l) 被黄铁矿交代的硅质生物, 硅质外壳内部普遍充填有机质, 鄂尔多斯盆地延长组页岩(Chen等, 2019)

“铁的储备库”的作用. 部分藻类和细菌可以在特定的光化学条件下释放生物酶或提供电子受体, 将颗粒铁转化为溶解铁(Naito等, 2005). 由此铁元素会大量富集于海水中, 为黄铁矿的形成提供充足的铁源(图3b).

Fe^{3+}的还原可分为生物和非生物两种途径. 其中, 异化铁还原(dissimilatory iron reduction, DIR)是Fe^{3+}还原的主要生物途径(Habicht和Canfield, 1997, 2001). 部分细菌将位于细胞之外的铁氧化物作为末端电子受体, 在新陈代谢的过程中产生能量, 并将Fe^{3+}还原(Boyd和Ellwood, 2010; Kappler等, 2021). 而铁穿梭机

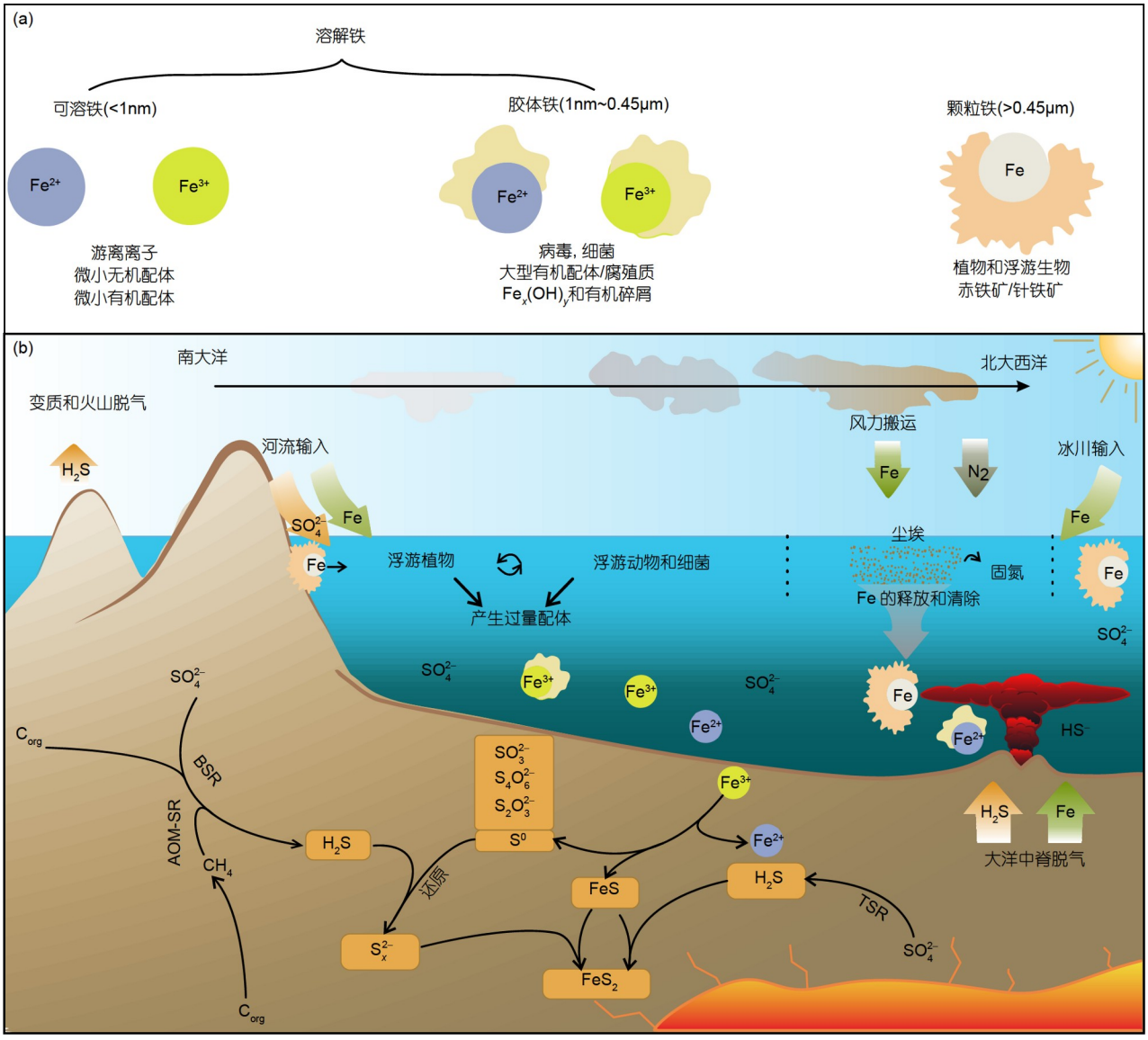


图 3　海洋中的铁及海相页岩黄铁矿物质来源

(a) 海洋中铁的粒径、种类及相关生物示意图(Norman等, 2014); (b) 海相页岩黄铁矿物质来源图(修改自Tagliabue等, 2017; Jørgensen等, 2019). TSR, 热化学硫酸盐还原作用(thermal sulfate reduction); BSR, 细菌硫酸盐还原作用(bacterial sulfate reduction); AOM-SR, 硫酸盐驱动的甲烷厌氧氧化过程中的硫酸盐还原作用

制(iron shuttle)则主导了Fe^{3+}的非生物还原过程, Fe^{3+}自盆地边缘浅层水体被输送到盆地深部, 穿过化学跃层并被还原为Fe^{2+}(Lyons和Severmann, 2006).

3.2　硫元素的来源

由于海洋环境中铁元素的大量富集, 因此在研究黄铁矿的成矿物质来源时, 人们常常更关注硫(Rickard, 2021). 地质硫循环中, 黄铁矿中的硫元素来源多样(图3), 热化学硫酸盐还原作用(TSR)(Present等, 2015; Cui等, 2018; Yan等, 2020; Hu等, 2021)、广泛富集于海底黑烟囱热液喷口周围的Archaea嗜热古菌(Jørgensen等, 1992)对海水中硫酸盐的还原作用, 以及在浅埋藏带发生的细菌硫酸盐还原作用(MSR)均可生成硫化氢(Jørgensen等, 1992; Boetius等, 2000; Haeckel等, 2001; Machel, 2001; Treude等, 2005; MacLean等, 2008; 杨雪英和龚一鸣, 2011; Wang等, 2013). 其中

表 1　全球海洋铁通量估计汇总[a)]

来源	资源量(Gg a^{-1})
河流输入	140
风力搬运	1530~3030
沉积物再循环	50~250
冰川溶解	900~1380
热液输入[b)]	50
总计	2620~4800

a) 数据来源: Raiswell和Canfield(2012). b) 由于热液输入对地表水的贡献量无法确定, 不计入总数

MSR又可以根据反应发生位置及反应物分为细菌硫酸盐还原作用(BSR)及硫酸盐驱动的甲烷厌氧氧化过程中的硫酸盐还原作用(AOM-SR). 在深水页岩发育的地层中, 还原硫(主要为H_2S)的来源以MSR(包括BSR和AOM-SR)及TSR为主, 由于不同的硫酸盐还原作用反应条件及反应原理不同, 导致黄铁矿的形态、粒度及地球化学特征出现差异(图4).

3.2.1　微生物硫酸盐还原作用(MSR)

MSR是海洋中有机质再矿化的主要方式(Jørgensen, 1982), 主要发生在浅埋藏带(Jørgensen等, 1992; Machel等, 1995; Boetius等, 2000; Machel, 2001). 通常在0℃以上就可发生, 最高反应温度接近100℃(图5). 根据反应位置、反应物及产物的不同, 可以进一步划分为BSR和AOM-SR.

MSR通常可以划分为四个阶段(图6): (1) 硫酸盐通过细胞包膜转移到细胞质; (2) 腺苷三磷酸(ATP)-磺酰化酶将硫酸盐活化为腺苷5′-磷酸硫酸盐(APS); (3) APS还原酶(ApsAB)将APS还原为亚硫酸盐; (4) 亚硫酸盐与DsrABC复合物相互作用生成H_2S. 由于生物特异性的作用, 该过程中, 富^{32}S的硫酸盐将优先被细菌还原.

(ⅰ) 细菌硫酸盐作用(BSR). 由细菌介导, 主要发生在细菌硫酸盐还原带的硫酸盐-碳氢化合物氧化还原反应(公式(1))常被定义为细菌硫酸盐还原作用(BSR).

$$2CH_2O + SO_4^{2-} \rightarrow 2HCO_3^- + H_2S. \quad (1)$$

BSR常发生在沉积水体或是水-沉积物界面之下(Jørgensen, 1982; Machel, 2001; Cui等, 2018), 主要受控于氧化还原界面位置. 在开放环境中, 氧化还原界面位于水-沉积物界面以下; 当沉积环境闭塞时, 沉积水体交换作用较弱, 微生物的新陈代谢过程不断消耗氧气, 导致氧化还原界面上移至沉积水体中.

反应在0℃以上发生, 60~80℃达到反应峰值, 超过该温度后仅有极少量嗜热古菌能够继续反应(图5)(Jørgensen等, 1992). 由于BSR发生在沉积水体或浅埋藏带中, 草莓状黄铁矿的粒度较小, 通常小于7.7μm (Wilkin等, 1996; Rickard, 2019a). 同时, 受黄铁矿成矿物质供应量及后期改造影响, 草莓状黄铁矿的晶体形态差异较大, 普通草莓状黄铁矿、充填型草莓状黄铁矿及草莓状黄铁矿集合体均在不同沉积环境中出现, 但以普通草莓状黄铁矿为主(图4a~4c).

(ⅱ) 甲烷厌氧氧化-硫酸盐还原作用(AOM-SR). 与发生在水-沉积物界面附近的BSR不同, AOM-SR主要发生在更深部的硫酸盐还原带与甲烷发酵带间的SMTZ(Boetius等, 2000; Treude等, 2005; Lin等, 2016c; Liu等, 2022). 该过程中, 深部生成的甲烷向上扩散, 与向下扩散的硫酸盐相遇, 在两种还原细菌作用下反应并形成硫化氢(图7).

由于甲烷常通过沉积物间孔隙向上运移, 因此该类型的黄铁矿集合体常呈管状或棒状(图4e、4h), 管状黄铁矿集合体内部常被填充. 其内部黄铁矿以普通自形、普通草莓状及过度生长型草莓状为主, 随着埋藏深度的增加, 集合体中黄铁矿的形态由普通草莓状向过度生长型草莓状转变(图4b、4e), 部分过度生长型草莓状黄铁矿向块状自形黄铁矿转变(Lin等, 2016a, 2016c; Li等, 2019; Liu等, 2020). BSR与AOM-SR的反应位置在空间上具有垂向分带性, 部分通过BSR形成的黄铁矿经过埋藏, 在SMTZ发生过度生长. 因此通常AOM-SR形成的草莓状黄铁矿粒度大于BSR, 平均粒度大于20μm (Lin等, 2016b; Li等, 2019; Miao等, 2021).

3.2.2　硫酸盐热化学还原作用(TSR)

作为一种非生物作用, TSR在达到触发温度后开始进行(Machel等, 1995). 该过程中, 硫酸盐被有机质还原, 产生硫化物及富硫化合物, 并形成固体沥青, 而有机质被氧化产生羧酸, 最终形成二氧化碳(Cai等, 2001; Machel, 2001).

一方面, TSR所需的最低温度由反应的活化能决定, 活化能则会受有机分子功能和结构、烃的类型、环境pH值和硫酸盐种类的影响(Cai等, 2022). 其中, 有机分子的结构和官能团决定了它们的化学活性, Zhang

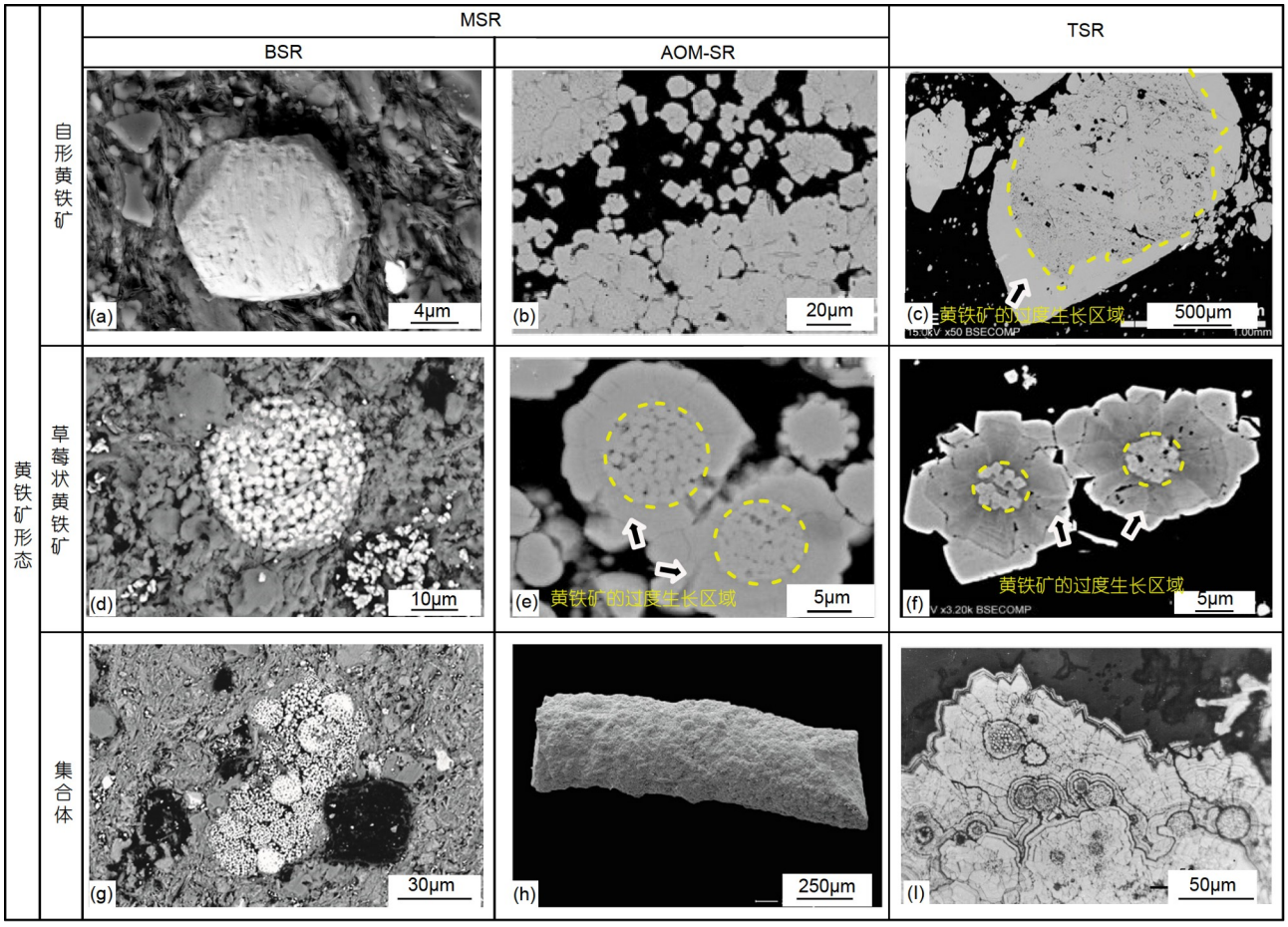


图 4　不同硫酸盐还原作用形成的黄铁矿形态

(a) 普通自形黄铁矿, 五峰组页岩, 奥陶纪, 华南地区; (b) 散乱分布普通自形黄铁矿, 未固结的粉砂, 第四纪, 中国南海(Lin等, 2016c); (c) 出现过度生长的块状黄铁矿, 大塘坡组, 灰色页岩, 埃迪卡拉纪, 华南地区(Cui等, 2018); (d) 普通草莓状黄铁矿, 龙马溪组页岩, 志留纪, 华南地区(Zou等, 2018); (e) 过度生长型草莓状黄铁矿, 未固结的粉砂, 第四纪, 中国南海(Lin等, 2016c); (f) 过度生长型草莓状黄铁矿, 大塘坡组灰色页岩, 埃迪卡拉纪, 华南地区(Cui等, 2018); (g) 不规则草莓状黄铁矿集合体, 龙马溪组页岩, 志留纪, 华南地区(Zou等, 2018); (h) 棒状黄铁矿集合体, 页岩, 第四纪, 西安达曼海(Liu等, 2022); (i) 过度生长型草莓状黄铁矿集合体, 灰岩, 石炭纪, 北爱尔兰(Graham, 1971)

等(2007)在24.1MPa的恒定压力下进行了等温黄金管含水热解实验, 实验结果表明, 在$MgSO_4$溶液中, 以不同类型的有机化合物作为反应物的TSR反应表现出了不同的触发温度: 1-辛烯>1-辛醇>1-辛酮>正辛烷>辛酸>辛苯>二甲苯. 由于TSR的发生需要一定的触发温度, 在没有热液活动的前提下, 这通常对应着埋藏较深的晚成岩阶段. 自然环境下, 部分仅在低热油中存在的官能团无法作为TSR的反应物. 同时, 不同的TSR反应物也显示出不同的氧化敏感性, 以饱和烃为最(Manzano等, 1997; Cai等, 2022). 相对氧化顺序从长链异烷烃开始, 然后是正构烷烃、环烷烃、C_2-C_4烷烃, 最后是甲烷. 但在自然环境中, 不同烷烃的氧化可以同时发生(Hao等, 2008).

另一方面, pH值和硫酸盐种类也会影响TSR反应的发生. 随着原位pH值的降低, TSR的反应速率显著增加. 例如, Zhang等(2012)在pH=3.0和3.5下, 还原$CaSO_4$以产生1181moL g^{-1}的链烃, 反应时间分别为9和70h. 同时, 一些硫酸盐(如$MgSO_4$)形成的接触离子对降低了分子对称性, 导致更多极化结构的发展, 并破坏了硫酸盐结构的稳定性, 从而降低了与碳氢化合物反应所需的吉布斯自由能(Ma等, 2008). 大量模拟实验表明, 在350℃的酸性微环境下, 以$MgSO_4$和硫酸氢离子为硫酸盐源的TSR反应更容易发生(Kiyosu和Krouse, 1990; Goldhaber和Orr, 1995; Rooney等, 1995;

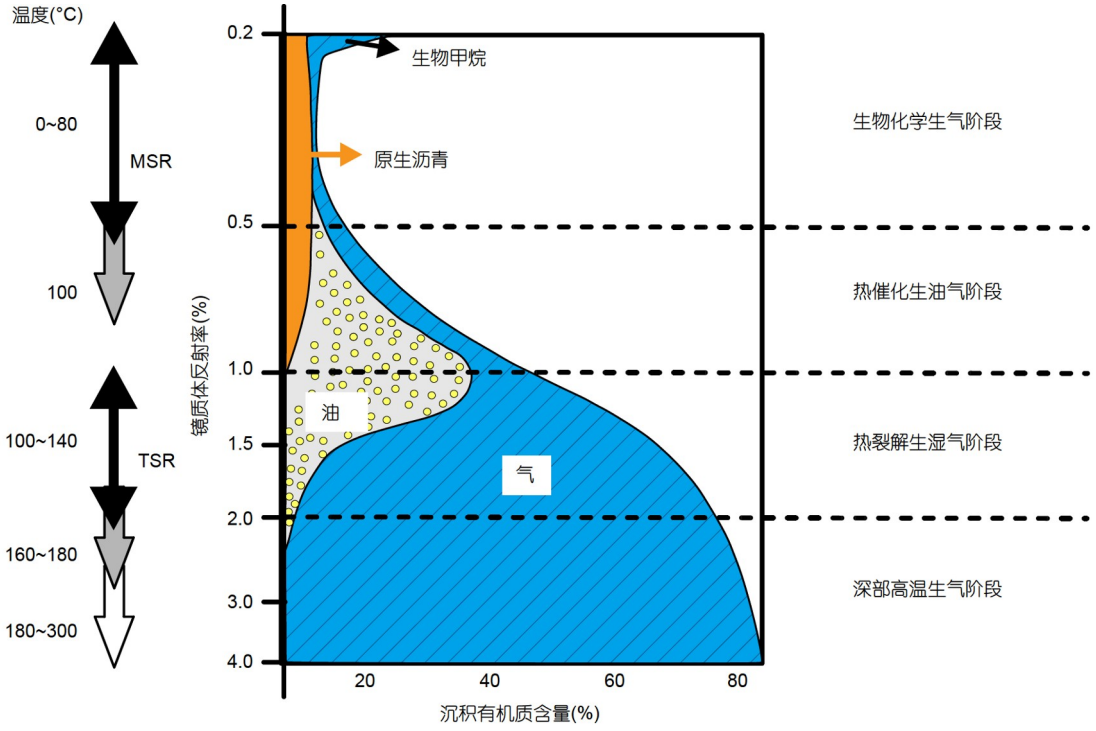


图 5　BSR、TSR与温度、镜质体反射率之间的关系

据Jørgensen等(1992)和Machel等(1995). 黑色箭头代表反应普遍发生的条件, 灰色箭头代表特殊环境, 空心箭头代表实验室合成条件, 地温梯度假设为30℃ km^{-1}

Pan等, 2006). 此外, 由于硫化氢的自催化作用, TSR反应过程中可能会出现不同的中间体.

在页岩中, TSR控制形成的黄铁矿以自形和交代型黄铁矿为主. 其中, 自形黄铁矿通常表现出多个生长期(图4h). 交代黄铁矿则多继承被交代矿物的形态, 并且具有不规则的边缘. 在一些页岩地层中, 也出现了由TSR控制形成的过度生长型草莓状黄铁矿(Cui等, 2018). 由于TSR和MSR的反应物和产物极其相似, 应综合考虑形态和同位素特征以判断页岩黄铁矿硫元素的来源.

4　页岩中黄铁矿的形成过程

黄铁矿的形成是一个受控于原始物质供给、晶体生长时间、体系开放封闭程度等多种因素的复杂过程(Rickard, 2012), 主要包括两部分: 晶体的成核与生长. 黄铁矿的形态则主要由形成环境中TOC、pH值、温度、原始物质浓度等因素决定(Berner, 1984), 也可能受到后期的改造而出现过度生长(Lim等, 2011; Lin等, 2016c).

4.1　草莓状黄铁矿

4.1.1　草莓状黄铁矿形成过程

最初研究认为, 当反应体系中的活性铁浓度高于FeS及黄铁矿(FeS_2)的饱和度时会优先沉淀FeS, 并在S^0的还原下形成一系列中间产物(如四方硫铁矿、硫复铁矿), 在磁力的作用下微粒相互吸引形成草莓状外形(Rickard, 1975, 1997; Wilkin和Barnes, 1997), 最终被还原形成草莓状黄铁矿(公式(2)和(3)):

$$2Fe^{3+}+3HS^{-}\rightarrow 2FeS+S^{0}+3H^{+}, \tag{2}$$

$$FeS\xrightarrow{S^0}FeS^{0}\xrightarrow{S^0}FeS_2. \tag{3}$$

但该模型无法解释FeS为什么会形成等大的微小颗粒. 并且由于模型建立在实验室模拟的基础上, 反应体系温度较高(T>200℃), 与实际沉积埋藏环境存在明显差异.

针对该问题, 前人引入LaMer模型对草莓状黄铁矿内部均匀微粒的形成进行进一步的解释(LaMer和Dinegar, 1950), 并将其形成过程划分为三个阶段: ①

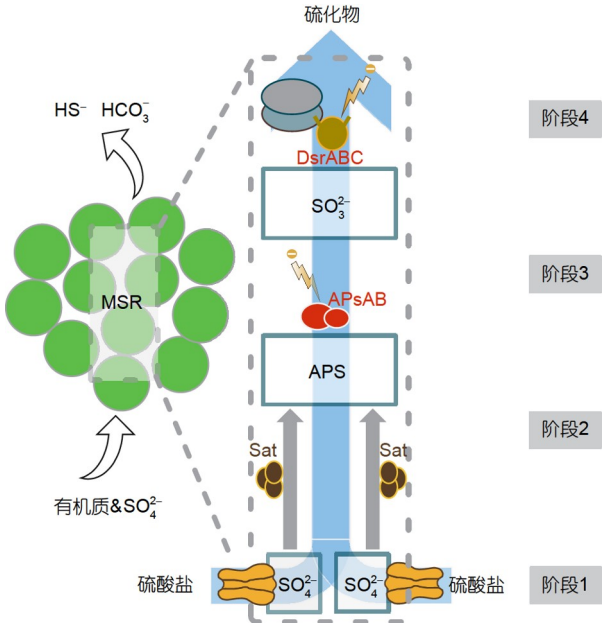


图 6　微生物硫酸盐还原过程(MSR)示意图

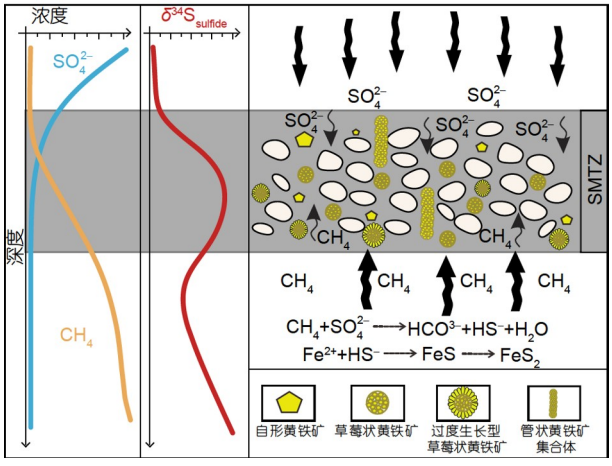


图 7　甲烷厌氧氧化-硫酸盐还原作用(AOM-SR)模式图

草莓状黄铁矿形成前，体系中不断积累Fe^{2+}及HS^-，体系处于亚稳定状态(Kashchiev, 2011)；② 随着体系中Fe^{2+}及还原硫浓度的不断增高，最终突破阈值，黄铁矿微粒极短的时间(数秒)内爆发式成核、生长，形成均匀的微粒(Baronov等, 2015)，微粒形成后，受分子表面能作用相互吸引，形成球形或似球形轮廓(Wang等, 2018)；③ 草莓状黄铁矿形成后会进一步缓慢生长，但该过程受限于环境中Fe和S源的供给，通常对粒度及形态的改变不明显.

Rickard(2012)在前人工作的基础上，提出草莓状黄铁矿的生长模型(图8)，并确定了爆发成核浓度阈值：晶体浓度$\Omega \geqslant 10^{11} K_{sp}$. Fe(Ⅱ)和S(Ⅱ)浓度控制了微粒形态，在爆发式成核开始后，体系中Fe(Ⅱ)和S(Ⅱ)浓度迅速降低，但仍远大于黄铁矿的K_{sp}值，此时微粒形态以八面体为主，部分浓度相对较低的体系中会出现截断八面体；随着草莓状黄铁矿的逐渐生长，Fe(Ⅱ)和S(Ⅱ)浓度进一步降低，逐渐接近黄铁矿的K_{sp}值，会形成立方体微粒(图8). 由于草莓状黄铁矿的形成需要体系中的Fe(Ⅱ)和S(Ⅱ)分布均匀，因此其常在水动力条件较弱且无平流和底流干扰的滞塞水体环境中大量出现.

此外，草莓状黄铁矿的生长时间也备受关注. Wilkin等(1996)利用沉积速率对黑海及秘鲁海滩现代沉积物中草莓状黄铁矿生长速率进行计算，指出形成25μm直径的草莓状黄铁矿需要7年；Ohfuji和Rickard (2005)在实验室合成草莓状黄铁矿的过程中发现其形成时间平均为几天到几周.

但在随后的研究发现，黄铁矿爆发式成核后，体系中原始物质浓度迅速下降，在第二时间成核作用已经被抑制，此时控制草莓状黄铁矿成核生长(即粒度大小)的并不是体系中的溶液浓度而是物质持续供应的时间 (Rickard, 2021). 理论上，在黄铁矿形成时体系持续供应Fe及S源，草莓状黄铁矿将会持续缓慢生长. 基于此，Rickard(2019b)将草莓状黄铁矿的生长时间定义为自爆发式成核起至内部微粒停止生长的时间，并使用扩散-成核模型及LaMer模型对其进行计算(公式(4)):

$$\mathrm{d}r/\mathrm{d}t = \left[D(1+r/\delta)v_0(c_b+c_0)/r\right] /\left[1+D(1+r/\delta)/kr\right], \quad (4)$$

其中，D为扩散系数，δ为颗粒周围扩散边界层的宽度，v_0为颗粒单体的摩尔体积，k为反应界面的速率常数.

4.1.2　草莓状黄铁矿的后期生长

Farrand(1970)在合成草莓状黄铁矿实验中发现，已经形成的、仍位于原始反应体系中的草莓状黄铁矿在一周内逐渐转变为立方体. 学者们发现在原始物质供给充足的情况下，草莓状黄铁矿会逐渐生长(Sawlowicz, 1993; Wei等, 2012, 2015). 大体上遵循普通草莓

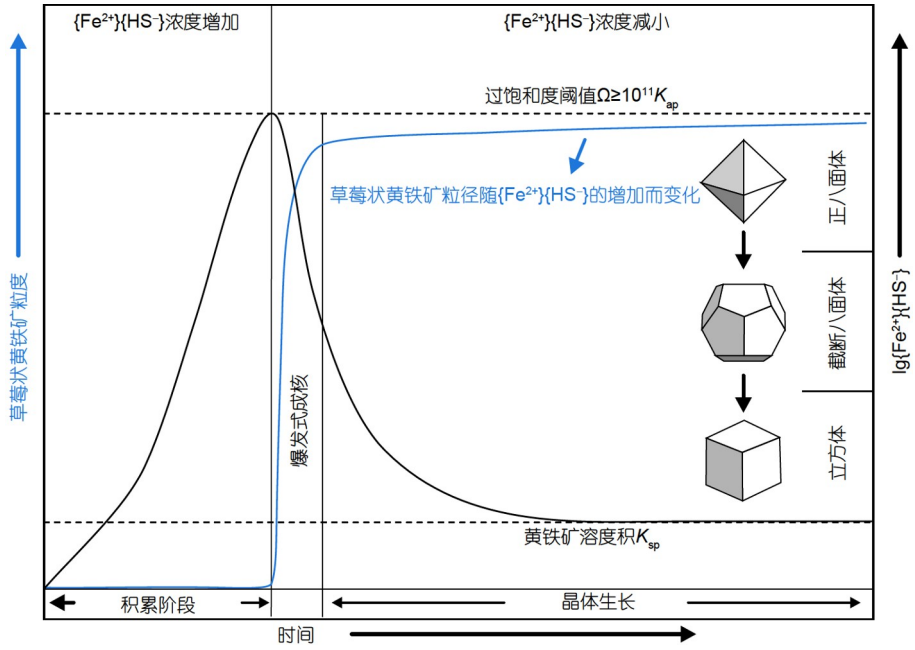


图 8　草莓状黄铁矿形成模式图

修改自Rickard(2021). 黑色曲线代表草莓状黄铁矿形成过程中(Fe^{2+})和(H_2S)浓度的变化, 蓝色曲线代表草莓状黄铁矿粒度的变化, 随草莓状黄铁矿的不断生长, 体系中(Fe^{2+})和(H_2S)浓度逐渐降低, 草莓状黄铁矿微粒形态由正八面体逐渐向立方体转变

状黄铁矿→充填型草莓状黄铁矿→过度生长型草莓状黄铁矿→块状黄铁矿/自形黄铁矿(图9).

草莓状黄铁矿的后期生长主要受控于环境中的成矿物质浓度, 例如Fe元素分布不均匀时, 在相同体系的集合体内部会出现大小不均、生长阶段不同的草莓状黄铁矿(Stene, 1979). 甚至在实验室烧瓶内模拟的相对均匀的环境中, 由于硫酸盐还原细菌的分布仍具有差异, 也可以同时观察到草莓状黄铁矿的不同生长阶段(Sawlowicz, 1993).

Sawlowicz(1993)在对充填型草莓状黄铁矿的观察时, 发现其内部新形成的部分常显示出较低的反射率, 并将该现象解释为草莓状黄铁矿向充填型草莓状黄铁矿转化的过程中微粒间缝隙被后期成矿流体充填所致. 这也说明了充填过程往往发生在草莓状黄铁矿形成后, 与草莓状黄铁矿的最初成因无关.

实验表明, 黄铁矿晶体表面可以降低后期形成的黄铁矿沉淀所需的浓度阈值(Rickard, 2012, 2021). 因此当后期环境中出现Fe(Ⅱ)和S(Ⅱ)供给时, 新生成的黄铁矿往往倾向形成于先期形成的黄铁矿之上, 在草莓状黄铁矿框架周围形成呈放射状的自形黄铁矿, 即过度生长型草莓状黄铁矿(图9d). 随后伴随着体系中成矿物质的进一步供应, 过度生长型草莓状黄铁矿逐渐向块状、普通自形黄铁矿转化(图9e).

4.2　自形黄铁矿

与草莓状黄铁矿的均匀、群体成核过程不同, 自形黄铁矿往往依附于环境中已有的生长基点, 以较低的Fe(Ⅱ)和S(Ⅱ)浓度形成(Rickard, 2012; Wan等, 2014; Avetisyan等, 2018).

沉积岩中自形黄铁矿主要表现为立方体、五角十二面体及八面体3种基本结晶习性相互转化, 影响因素主要为黄铁矿的共生矿物、粒度及成矿物质浓度(饱和度), 其中的决定性因素是饱和度, 而溶液体系中是否过饱和又常与反应体系的温度、pH值及原始物质供应速率有关. 伴随成核过程, 体系中原始物质的浓度逐渐降低, 自形黄铁矿形态由初始的正八面体向立方体转化(图10).

自形黄铁矿常发育在以扩散流和平流为主的环境中, 由于与外界的频繁交换, 生长体系中Fe(Ⅱ)和S(Ⅱ)能够得到持续补充. 对于自形黄铁矿, 体系中的Fe(Ⅱ)和S(Ⅱ)浓度低于成核临界浓度但高于黄铁矿的K_{sp}, 这也进一步解释了页岩中常常见到粒度较大的自形黄铁

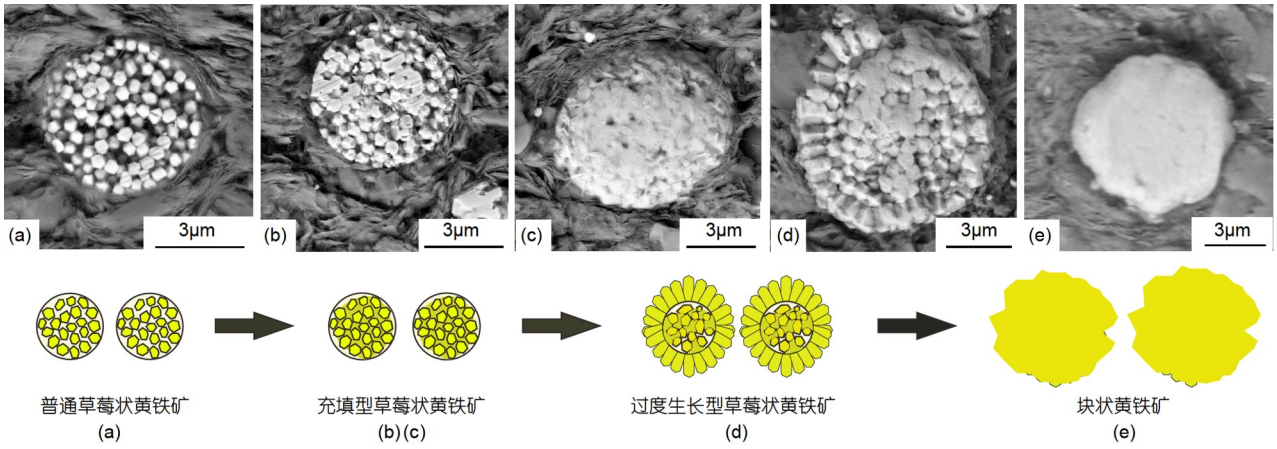


图 9　草莓状黄铁矿生长阶段及形态

BSD图像拍摄自四川盆地龙马溪组页岩

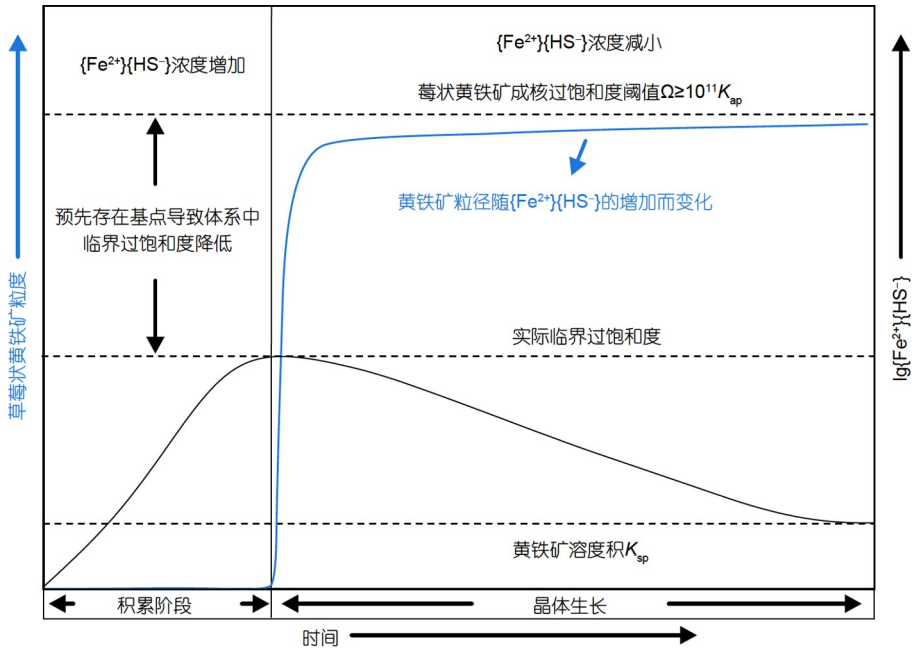


图 10　自形黄铁矿形成模式图

黑色曲线代表自形黄铁矿形成过程中{Fe^{2+}}和{H_2S}浓度的变化, 蓝色曲线代表自形黄铁矿粒度的变化, 由于体系中预先存在能够降低成核浓度的生长基点, 因此自形黄铁矿往往依托于该基点成核生长

矿而非草莓状黄铁矿的现象.

无论是自形黄铁矿还是草莓状黄铁矿, 由于黄铁矿晶体表面能够降低成核所需极限浓度, 后期形成的黄铁矿通常倾向于附着在早期黄铁矿表面成核, 形成过度生长型黄铁矿. 同时, 生物体表面具有类似作用, 能够将黄铁矿的成核浓度降低10^3倍(Rickard等, 2007), 这也从侧面解释了黄铁矿常与有机质伴生的现象.

此外, 埋藏过程中发生热液事件往往会导致自形黄铁矿的蚀变. 在热液运移过程中, 自形黄铁矿晶体边缘被溶解, 表现出明显的溶蚀特征(如溶蚀港湾). 同时, 热液带来的高温和硫酸盐有利于TSR的活化, 产生丰富的硫化氢, 形成新的黄铁矿沉淀, 并依附于原始自形黄铁矿边缘生长(图4c).

4.3 页岩中的黄铁矿形成模式

黄铁矿在富有机质页岩中广泛富集(图11), 可以归结于以下几个方面: (1) 页岩组分中的微小颗粒, 如有机物和黏土矿物, 具有很强的吸附性, 可以吸附大量的Fe, 形成有机质-铁离子络合物, 研究表明, 海洋沉积物中(21.5±8.6)%的有机碳由于与活性铁密切相关而得以保存(Lalonde等, 2012); (2) 有机物的氧化耗尽了水柱中的溶解氧, 为硫酸盐还原反应奠定基础, 并为黄铁矿的形成提供重要的原始物质——硫化氢; (3) 有机质可以显著降低成岩环境中黄铁矿沉淀所需的浓度阈值, 促进黄铁矿的成核和生长.

在有机物含量较高的沉积环境中, 沉积水柱通常是缺氧的, 并存在大量草莓状黄铁矿. 根据含氧界面(在沉积物或水柱中)的位置, 草莓状黄铁矿的粒度存在显著差异. 随着埋深的增加, 形成于硫酸盐还原带的黄铁矿逐渐下降至SMTZ. 甲烷的厌氧氧化-硫酸盐还原(AOM-SR)可在SMTZ中产生大量的H_2S. 部分新生成的黄铁矿会在预先形成的黄铁矿外放射状生长(如过度生长型草莓状黄铁矿), 一些草莓状黄铁矿则会转化为块状黄铁矿. 此外, SMTZ中生成的大量H_2S向上逸散, 与沿途的二价铁结合, 生成棒状和柱状黄铁矿集合体(图2i). 随着埋藏深度的进一步增加, 硫酸盐在高温或水热作用下被有机物还原形成H_2S, 与页岩中的铁结合形成黄铁矿.

5 页岩中黄铁矿对环境的指示意义

5.1 草莓状黄铁矿粒度分析指示沉积水体氧化还原性

由于草莓状黄铁矿独特的形成机制以及埋藏后其粒度基本不再发生变化的特性(无后期改造), 草莓体

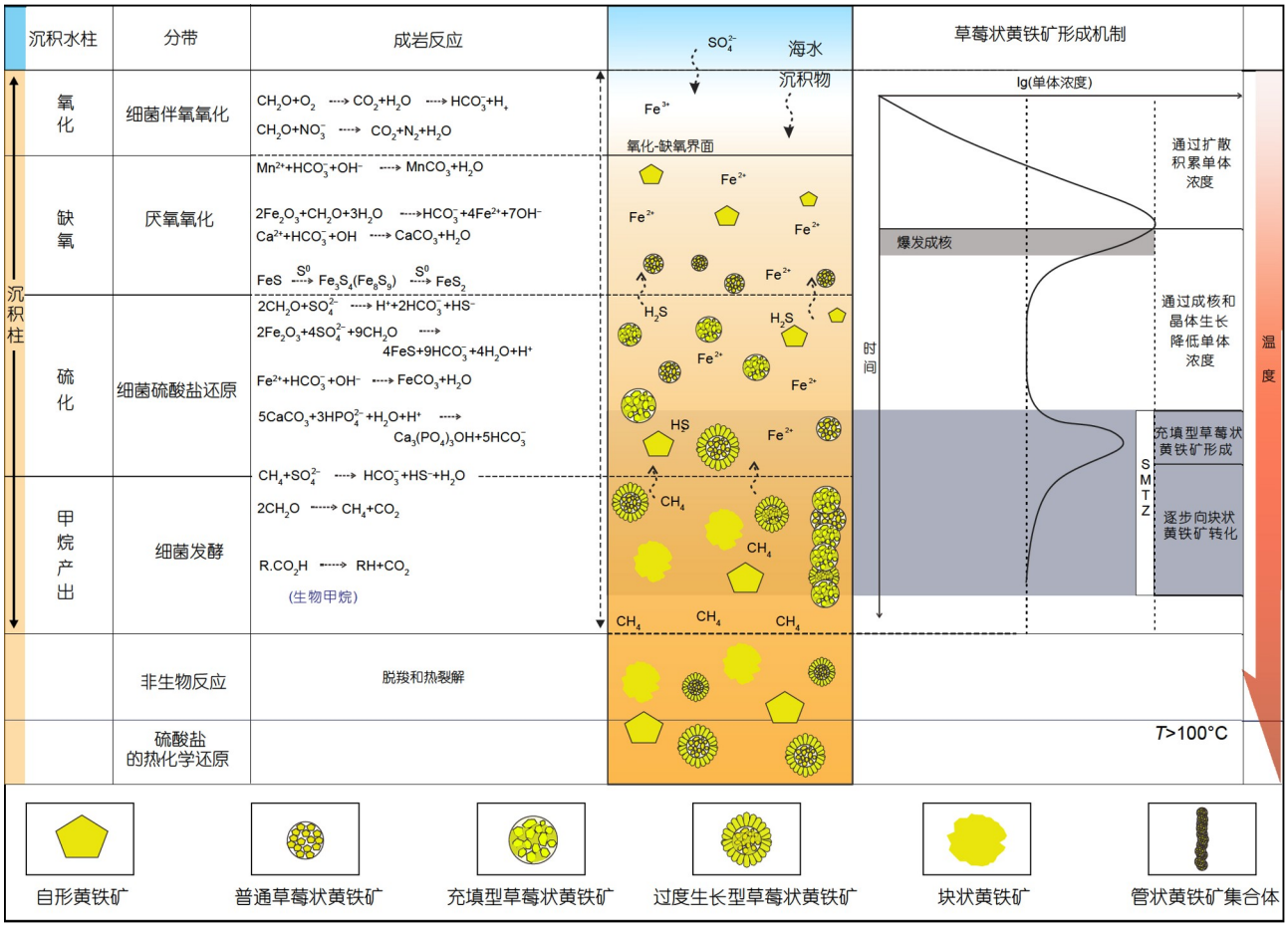


图 11 页岩黄铁矿形成模式

粒度分析常被用来指示沉积水体氧化还原性质(Wilkin等, 1996; Wignall等, 2005; Bond和Wignall, 2010; Wang等, 2013; Zou等, 2018). Raiswell和Berner(1985)按照形成位置及形成时间将草莓状黄铁矿进一步划分为同生型及成岩型, Wilkin等(1996)则基于此提出不同类型草莓状黄铁矿在不同水体的形成模式.

本文将黄铁矿在海洋中的形成分为3种情况(图12): (1) 开放水体, 水体交换频繁, 沉积水柱富氧, 浮游生物和底栖生物大量富集, 氧化还原界面位于沉积物之下, 有机质保存能力较弱. 黄铁矿形成于沉积物孔隙水中, 其形态主要受控于孔隙大小及孔隙水的化学性质, 草莓体粒度差异极大(图12a). (2) 局限水体, 受限于地形或其他因素, 水体交换较弱. 底栖生物新陈代谢导致氧气消耗, 氧化还原界面上升至沉积物表面几厘米处, 有机质保存能力较好. 在该环境中草莓体粒度分布相对均匀(图12b). (3) 咸化水体, 水体循环极弱, 氧化还原界面上升到沉积水柱中, 细菌硫酸盐还原带中生成的硫化氢逐渐上浮到底部水柱, 有机质保存条件极好. 该情况下, 黄铁矿在沉积水柱中形成、生长, 最终受重力作用沉降, 草莓体粒度分布极为集中, 标准差及平均粒度较小. 并且由于该环境以滞留水体为主, 因此体系中Fe(Ⅱ)和S(Ⅱ)分布较均匀, 形成的黄铁矿中草莓状黄铁矿比例较高(图12c).

Wilkin等(1996)分析现代海洋中不同水体条件下形成的草莓状黄铁矿后提出, 在水体中形成的草莓体平均粒度小于形成于沉积物中的, 并以草莓状黄铁矿

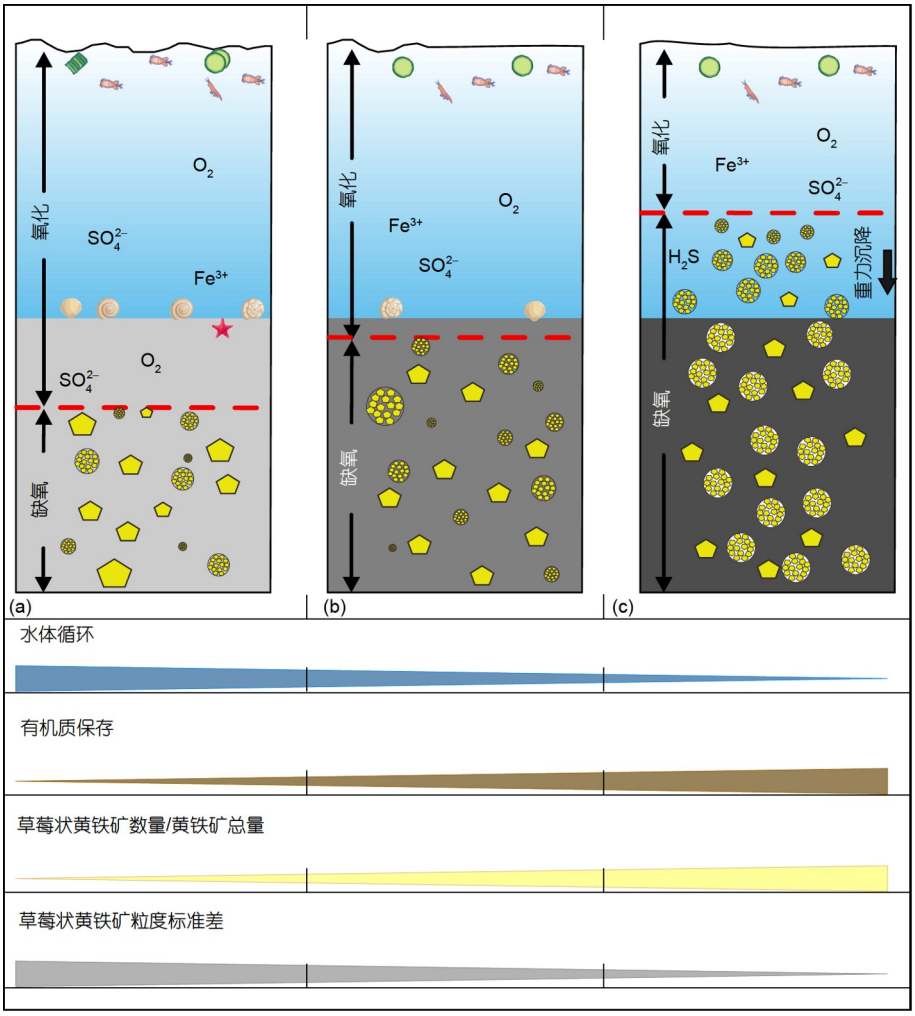


图 12　草莓状黄铁矿在不同水体中的形成过程

(a) 开放水体; (b) 局限水体; (c) 咸化水体

的平均粒度-标准差、平均粒度-偏度作为判断依据对氧化水体(oxic-anoxic)及硫化水体(euxinic)进行划分(图13). Wei等(2016)则进一步将沉积水体划分为氧化-贫氧水体(oxic-dysoxic)、缺氧水体(anoxic)以及硫化水体(euxinic)(图13a).

前人常利用草莓状黄铁矿的粒度并结合地球化学证据对环境的氧化还原条件进行分析(图13), Bond和Wignall(2010)通过对草莓状黄铁矿粒度的分析以及岩性证据对二叠-三叠纪生物灭绝事件进行研究; Wei等(2016)以草莓状黄铁矿粒度分布结合硫同位素重建华南地区二叠纪中期的大灭绝事件中海水氧化还原状态的变化; Liao等(2017)通过对华南地区潘达拉山边缘的草莓状黄铁矿粒度分析结合同时期浅海碳酸盐中碳同位素变化, 证明了缺氧水体入侵浅海碳酸盐台地在二叠-三叠纪生物大灭绝事件中发挥的重要作用; Martínez-Yáñez等(2017)通过对墨西哥中东部Padni断面中的沉积物的Th/U比值结合草莓状黄铁矿粒度分析重建了侏罗纪-白垩纪边界的古氧化还原特征.

Wignall等(2010)描述了不同沉积水体中黄铁矿的特征, 将黄铁矿的粒度与沉积构造及沉积环境相结合(图14). 需要注意的是, 草莓状黄铁矿的粒度大小并非是一成不变的, 例如在SMTZ中大量出现的过度生长型草莓状黄铁矿, 其粒度往往大于10μm, 经历过后期生长的单体粒度往往不具有对沉积环境的指示意义(Wignall等, 2010; Lin等, 2016b, 2016c; Cui等, 2018; Wang等, 2021).

此外, 通过草莓状黄铁矿粒度分布推断沉积环境也存在一定局限(常晓琳等, 2020). Algeo等(2011)发现, 氧化还原敏感元素结果与早三叠纪乌巴拉剖面的草莓状黄铁矿粒度分布相矛盾, 当最低含氧带(OMZ)在古海洋中发育时, 草莓状黄铁矿形成的位置将从氧化还原界面附近变为最低氧带(OMZ)附近. 在这种情况下, 其粒度仅能指示OMZ中的氧化还原条件, 而不是沉积水柱本身的氧化还原状态. Kershaw等(2018)在华南二叠-三叠纪边界发现了附着在笔石化石上的草莓状黄铁矿, 与前人观点相悖. 作者认为, 草莓状黄铁矿并非原位沉积, 而是附着在有机物上, 并通过上升流被携带至浅海. 综上, 在利用草莓状黄铁矿粒度判断沉积环境时, 结合岩相特征、地球化学指标等因素综合判断十分必要.

5.2 黄铁矿硫同位素分馏特征及指示意义

5.2.1 黄铁矿硫同位素分馏特征

(ⅰ) MSR分馏特征

微生物的新陈代谢主导了MSR反应, 该过程中, $\delta^{34}S_{Pyr}$值主要受到3个因素的制约: (1) 硫酸盐还原菌

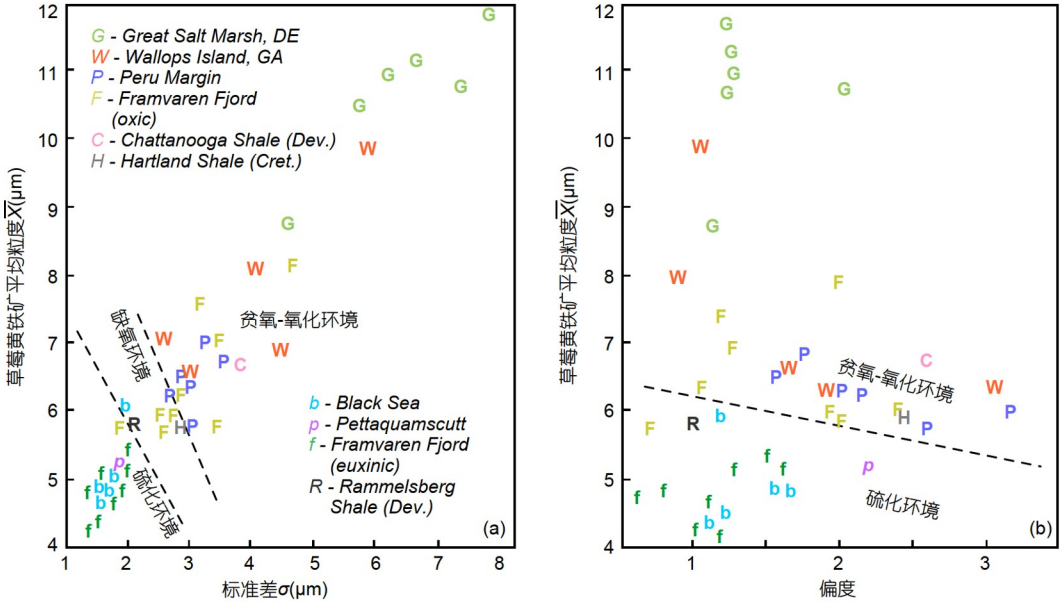


图 13 草莓状黄铁矿的粒度平均值-标准差散点图(a)和粒度平均值-偏度散点图(b)

草莓状黄铁矿粒度数据来自Wilkin等(1996), 对不同水体环境的划分图版(虚线)来自Wilkin等(1996)和Wei等(2016)

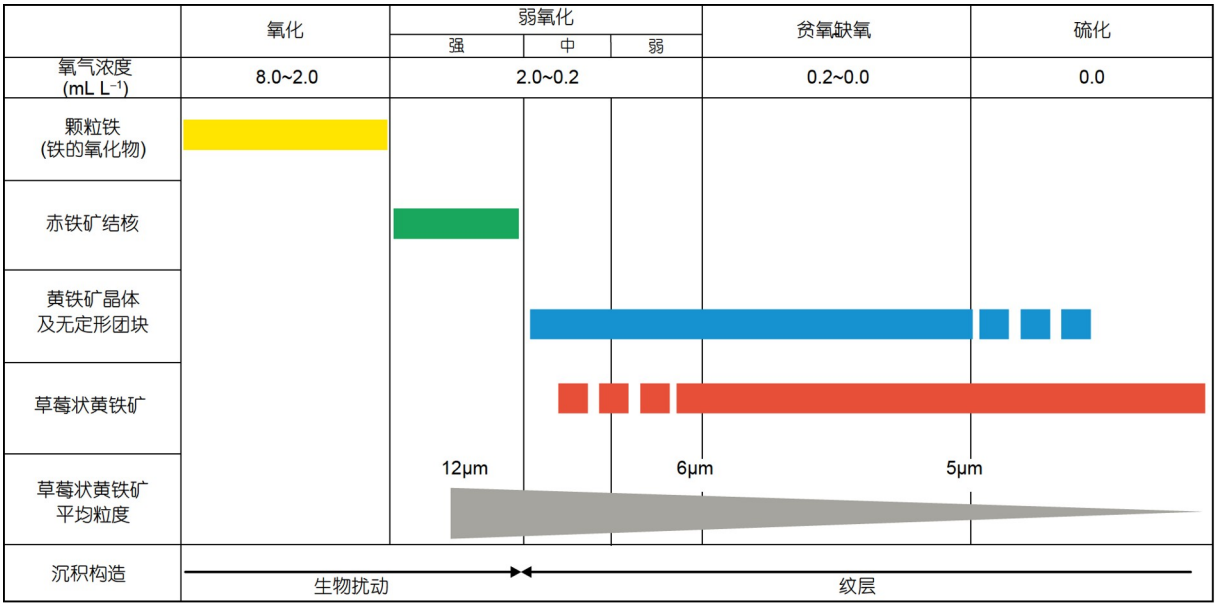


图 14　页岩沉积构造-黄铁矿形态及粒度-沉积水体氧化还原条件关系图

修改自Wignall等(2010)

类型. 硫酸盐还原菌类型决定了其转运蛋白转运效率, 从而影响$\delta^{34}S_{Pyr}$值. Bradley等(2016)通过在实验室中培养两种硫酸盐还原菌发现: 在同一硫酸盐浓度下, *D. vulgaris*细菌组硫同位素分馏程度较大, 而*D. alaskensis*细菌分馏程度较小, 且后者对应的分馏值与硫酸盐浓度相关性较强(图15a). (2) 硫酸盐浓度. 环境中的硫酸盐浓度越低, 形成的黄铁矿分馏程度越低, 硫同位素特征值($\delta^{34}S_{pyrite}$)越高(Habicht等, 2002; Algeo等, 2015; Li等, 2016). Habicht等 (2002)通过实验模拟发现, 当反应体系中的硫酸盐浓度低于200μM(1μM=1μmol L^{-1})时, 黄铁矿硫同位素值与体系中硫酸盐硫同位素值近似一致($\delta^{34}S_{pyrite}\approx\delta^{34}S_{sulfate}$). (3) 细菌硫酸盐还原速率(Cell special sulfate reduction rate, csSRR). 前人常认为反应速度较慢时更接近于热力学平衡, 相反, 较快的反应速度会使反应更接近动力学平衡, 因此随着csSRR的增大, 反应过程中的ε($\varepsilon=\delta^{34}S_{sulfate}-\delta^{34}S_{pyrite}$)减小(图15b). 该值常受控于电子供体(有机物)的数量和可用性, 电子供体数量降低, csSRR减小, ε增大(Sim等, 2011; Leavitt等, 2013; Fike等, 2015).

通过MSR形成的黄铁矿硫同位素分馏程度较大, 在硫酸盐还原带中, MSR以BSR为主, Canfield等(1992)通对水-沉积物界面以下4.5cm处黄铁矿进行测试, 测得黄铁矿的平均$\delta^{34}S_{Pyr}$值为−30‰; 随后Canfield(2001)在实验室模拟中发现BSR过程中硫同位素分馏程度通常小于46‰. 此外, 单质硫的歧化作用也可以显著提升硫同位素的分馏程度, 对第四纪样品研究中Canfield等(2010)发现在缺氧环境下, 歧化作用与BSR相结合产生的黄铁矿其分馏值最高可达72‰.

伴随着埋深的增加, 甲烷厌氧氧化过程(AOM-SR)逐渐成为主要反应, 并在SMTZ处基本完全取代BSR. 由于生物特异性导致沉积水体中^{34}S的不断浓缩, AOM-SR的反应物(即硫酸盐)天然具有较重的^{34}S. 同时由于下部甲烷的不断上涌, 过量的反应物浓度导致反应速率增加, 最终形成^{34}S富集型黄铁矿(图16a). 中国南海北部陆坡神狐海域中, BSR区域, $\delta^{34}S_{Pyr}$最小值为−37.6‰, 平均值为~24.1‰, 而富集在SMTZ中的黄铁矿其$\delta^{34}S_{Pyr}$最大值为52.7‰, 平均值为37.8‰(Lin等, 2016c); Liu等(2020)对中国东海内陆架沉积物的分析结果表明, 在以AOM-SR为主的低沉积速率阶段, $\delta^{34}S_{Pyr}$呈高正值, 可高达75.7‰, 而在以MSR为主的低沉积速率阶段, $\delta^{34}S_{Pyr}$呈负值, 最低可达~32.4‰, 这一现象也侧面印证了csSRR对MSR的影响.

由于瑞利分馏作用在沉积成岩过程中的普遍发生, MSR成因的黄铁矿在宏观和微观上均具有强烈的非均质性(图16), 宏观上随着埋深增加, 黄铁矿的$\delta^{34}S_{Pyr}$值不断增加(Pasquier等, 2021a); 微观上由于孔

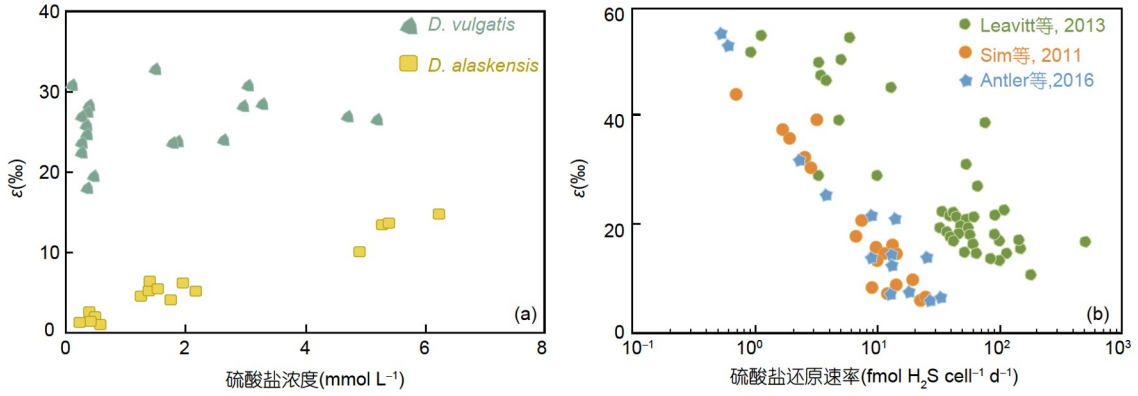


图 15　硫同位素分馏散点图(a)及硫同位素分馏程度与细菌硫酸盐还原速率的关系(b)

(a) 稳态条件下不同类型细菌在MSR过程中产生的硫同位素分馏散点图, $\varepsilon\left({}^{34}\varepsilon_{SO_4-H_2S}\right)$. (b) *Desulfovibrio vulgaris* str细菌主导的MSR过程中硫同位素分馏程度与细菌硫酸盐还原速率(csSRR)的关系(修改自Sim等, 2011; Leavitt等, 2013; Fike等, 2015; Antler等, 2017)

隙相对封闭, 黄铁矿生长过程中后期形成所需的硫化氢只能通过还原残存的较重的SO_4^{2-}获取, 因此黄铁矿颗粒常出现从中心到边缘$\delta^{34}S_{Pyr}$增大的现象(图16b).

(ii) TSR分馏特征

TSR过程对S的分馏程度较小, $\delta^{34}S_{Pyr}$常呈正值. 实验表明, TSR成因的黄铁矿$\delta^{34}S_{Pyr}$受到温度的强烈控制(Kiyosu和Krouse, 1990), 大于200℃时, $\Delta^{34}S_{sulfide\text{-}sulfate}$约为25‰(Ohmoto, 1972;Ohmoto和Lasaga, 1982), 小于200℃时, $\Delta^{34}S_{sulfide\text{-}sulfate}$约为30‰~40‰(Oduro等, 2011).

作为主要受控于温度的非生物反应, TSR成因的黄铁矿的硫同位素特征与MSR成因黄铁矿截然不同. 与MSR-黄铁矿表现出的强烈$\delta^{34}S_{Pyr}$非均质性不同(图16b、16c), TSR成因的黄铁矿则相对均质, 同时由于黄铁矿形成过程中热液的温度逐渐降低, 因此$\delta^{34}S_{Pyr}$值从颗粒中心到边缘会出现逐渐减小的现象(图16d).

5.2.2　黄铁矿硫同位素对环境的指示作用

黄铁矿的形成与埋藏影响着海洋硫酸盐中硫的同位素组成, 前人常利用沉积硫酸盐和黄铁矿的硫同位素比率的变化(Leventhal, 1983; Jones和Fike, 2013; Present等, 2015; Fike等, 2015), 及黄铁矿的$\delta^{34}S$值和海水硫酸盐之间的偏移(Canfield等, 2010; Jones和Fike, 2013; Leavitt等, 2013; Bowles等, 2014; Fike等, 2015)重建古代硫、碳和氧的生物地球化学循环.

MSR成因黄铁矿$\delta^{34}S_{Pyr}$值主要受控于csSRR及环境中硫酸盐浓度, 在海洋环境中, 深海上升洋流会带来大量有机质, 导致硫酸盐还原菌活性增加, 导致csSRR增加, 最终形成^{34}S富集型黄铁矿(Pasquier等, 2021a, 2021b).

同时, 模拟实验表明, 黄铁矿形成体系开放性对$\delta^{34}S_{Pyr}$值同样具有强烈的控制作用(Li等, 2016)(图17). 在开放体系中, 同位素分馏遵循瑞利分馏定律, 黄铁矿$\delta^{34}S_{Pyr}$高负; 在封闭体系中, 由于缺少外部交换, 反应后期硫酸盐还原细菌只能对体系中残存富^{34}S硫酸盐还原, 黄铁矿$\delta^{34}S_{Pyr}$较正(Rickard, 1975; Fike等, 2015; Pasquier等, 2021a). 在埋藏过程中, 浅水环境沉积速率快, 有机物和活性铁的输送率高, 因此埋藏速度大于扩散速度, 黄铁矿形成环境相对封闭, 形成黄铁矿$\delta^{34}S_{Pyr}$值较高.

陆红锋等(2015)对中国南海神狐海域天然气水合物岩芯中自生黄铁矿的分析发现, 由于天然气水合物的盖层效应导致位置相近的两口井取得的黄铁矿样品硫同位素特征出现较大差异: 无天然气水合物盖层井中黄铁矿硫同位素呈现稳定负值, 而在天然气盖层之下则出现了硫同位素的异常高值(图18), 这也进一步印证了黄铁矿形成体系开放性对硫同位素的影响.

黄铁矿硫同位素$\delta^{34}S_{Pyr}$值对冰期-间冰期的划分具有良好的指示意义. 在冰期, 由于海平面下降, 沉积物位于浅水环境, 沉积速率加快, 形成的黄铁矿形成体系相对封闭. 因此常形成^{34}S富集型黄铁矿. 反之, 间冰期形成的黄铁矿通常表现出^{34}S亏损的特征. 此外, 页岩中的黄铁矿$\delta^{34}S_{Pyr}$值通常与海水中硫酸盐浓度及黄铁矿埋藏量相关. Jones和Fike(2013)建立了黄铁矿埋藏

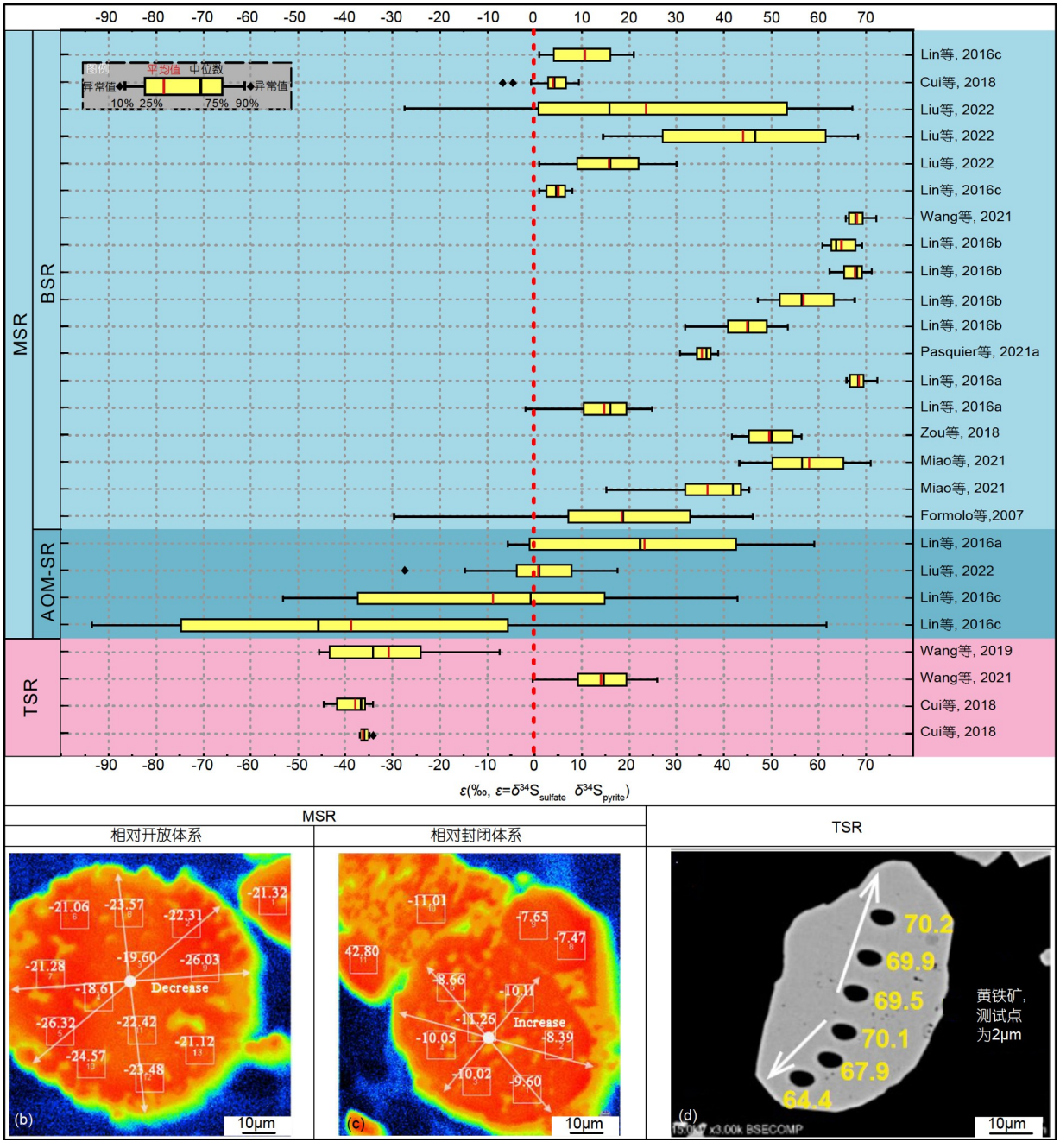


图 16　黄铁矿硫同位素分馏特征

(a) 利用前人对黄铁矿生成后的硫同位素分馏值测量数据汇编得到的箱线图, X轴代表$\varepsilon(\varepsilon=\delta^{34}S_{sulfate}-\delta^{34}S_{pyrite})$, Y轴代表不同的已发布数据集. 红色虚线指示黄铁矿沉积时期海水, 浅蓝色区域代表形成黄铁矿的硫化氢来自BSR, 深蓝色代表来自AOM-SR, 红色代表来自TSR. 数据来源: 南海神狐海域未固结黏土质粉砂(Lin等, 2016c); 华南地区大塘坡组灰色页岩(Cui等, 2018); 西安达曼海第四纪泥页岩(Liu等, 2022); 华南地区蓝田组页岩(Wang等, 2021); 南海北部大陆边缘珠江口盆地973-4号粉砂质黏土样品(Lin等, 2016a); 秘鲁大陆架附近粉砂、硅质及钙质渗出物(Pasquier等, 2021b); 四川盆地五峰组页岩(Zou等, 2018); 南海琼东南盆地钙质渗出物(Miao等, 2021); Appalachian Basin Geneseo shale Member (Formolo和Lyons, 2007); 南海琼东南盆地未固结粉砂(Lin等, 2016b). (b) 四川盆地龙马溪组逐渐开放环境中形成的MSR成因草莓状黄铁矿的Nano SIMS图像, 表现为从中心到边缘$\delta^{34}S_{pyrite}$逐渐减小(Zuo等, 2021). (c) 四川盆地牛蹄塘组逐渐封闭环境中形成的MSR成因草莓状黄铁矿的Nano SIMS图像, 表现为从中心到边缘$\delta^{34}S_{pyrite}$逐渐增大(Zuo等, 2021). (d) 华南地区大塘坡组TSR成因的自形黄铁矿BSR图像, 黄色数值代表该点$\delta^{34}S_{pyrite}$(Cui等, 2018)

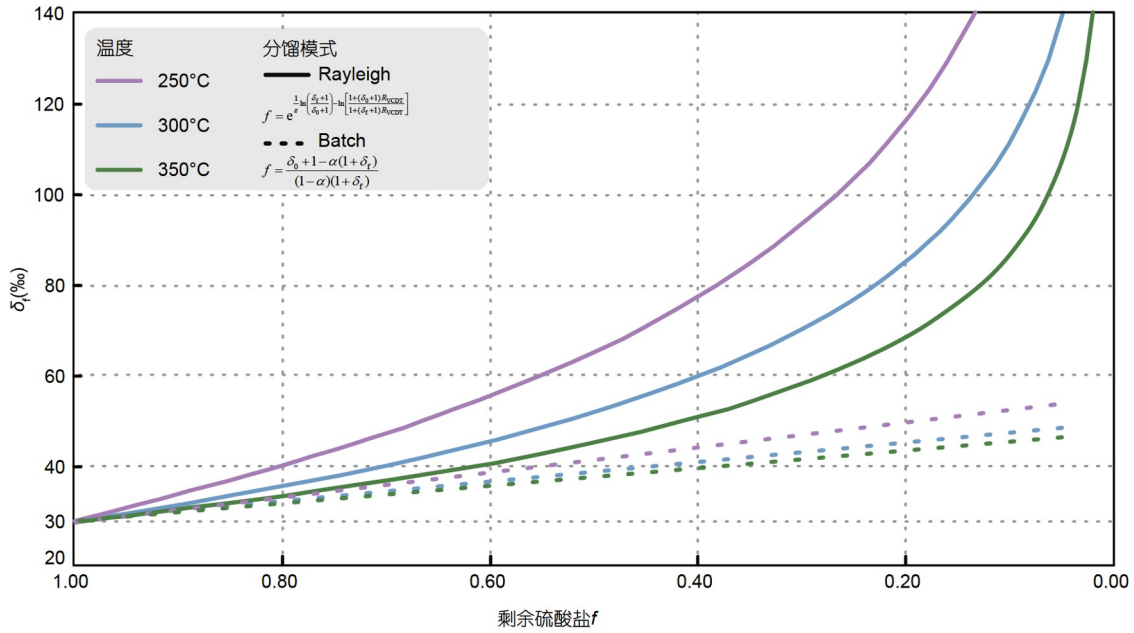


图 17　在开放(实线)和封闭体系(虚线)的不同温度下黄铁矿沉淀过程中$\delta^{34}S_{sulfate}$的演化模型

将初始硫酸盐$\delta^{34}S$设为30‰，δ_0和δ_f代指初始$\delta^{34}S$以及残余硫酸盐$\delta^{34}S$，R_{VCDT}=0.04416(Ding等, 2001)，ε=4.19−3.32×10^6/T^2(Kiyosu和Krouse, 1990). α在250℃为0.9751(Shanks等, 1981), 300℃为0.9802, 350℃为0.9819(Sakai和Dickson, 1978)

量与$\delta^{34}S_{Pyr}$值的关系模型，表明黄铁矿埋藏量的增加会导致海水中富含^{34}S的硫酸盐增多，从而生成具有高$\delta^{34}S_{Pyr}$值的黄铁矿.

与海洋环境相比, 湖泊规模较小, 这意味着湖相黄铁矿的硫同位素特征对局部环境变动得更为敏感. 例如，鄂尔多斯盆地上三叠统延长组的湖相页岩中，由于硫酸盐的数量相对有限，在上覆细粒沉积物的封盖下形成了一个相对封闭的BSR系统，形成富含^{34}S的黄铁矿(Chen等, 2020).

5.3　黄铁矿铁同位素特征对环境的响应

5.3.1　黄铁矿铁同位素特征

(ⅰ) 铁的还原($Fe^{3+}\rightarrow Fe^{2+}$)

铁离子的价态变动通常会产生较大的平衡同位素分馏，Fe^{3+}还原为Fe^{2+}会产生约3.0‰的贫化$\left(\delta^{56}Fe_{Fe^{2+}}-\delta^{56}Fe_{Fe^{3+}}\approx-3‰\right)$ (Welch等, 2003; Ostrander等, 2022). 然而, 并非所有铁还原过程都能充分进行以达到平衡分馏. 事实上, $\delta^{56}Fe^{2+}_{aq}$会受到反应物能否在氧化物/氢氧化物表面达到同位素交换平衡的能力$\left(Fe^{3+}_{reac}\right)$控制(Crosby等, 2005; Johnson等, 2008; Martin-Carbonne等, 2020; Kappler等, 2021). Crosby等(2007)通过实验提出$\delta^{56}Fe^{2+}_{aq}$的计算方程(公式(5)):

$$\delta^{56}Fe_{Fe^{2+}_{aq}}=\Delta^{56}Fe_{Fe^{2+}_{aq}-Fe^{3+}_{reac}}\times X_{Fe^{3+}_{reac}}, \quad (5)$$

式中，$\Delta^{56}Fe_{Fe^{2+}_{aq}-Fe^{3+}_{reac}}$是$Fe^{2+}_{aq}$-三价铁氧化物/氢氧化物表面的分馏系数(−3.0‰)，$X_{Fe^{3+}_{reac}}$是在开放体系下铁池中可交换的Fe^{3+}_{reac}摩尔量，近似为Fe^{2+}_{aq}和Fe^{3+}_{reac}之和(Welch等, 2003).

如3.1节中所述，DIR是深水环境中铁还原的重要途径(Boyd和Ellwood, 2010). 微生物在新陈代谢过程中将电子受体传输到氧化物表面, 对该反应起到了强烈、正向的催化作用，导致同位素频繁交换，并最终产生了贫$\delta^{56}Fe$的Fe^{2+}. Lower等(2001, 2007)利用原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)对Shewanella oneidensis进行观察后发现，其外膜细胞在针铁矿的表面产生了显著的结合能. 此外，Geobacter和Shewanella细菌均能够合成特定的细菌鞭毛，促进电子在难溶性氧化铁矿物表面的转移，从而促进铁同位

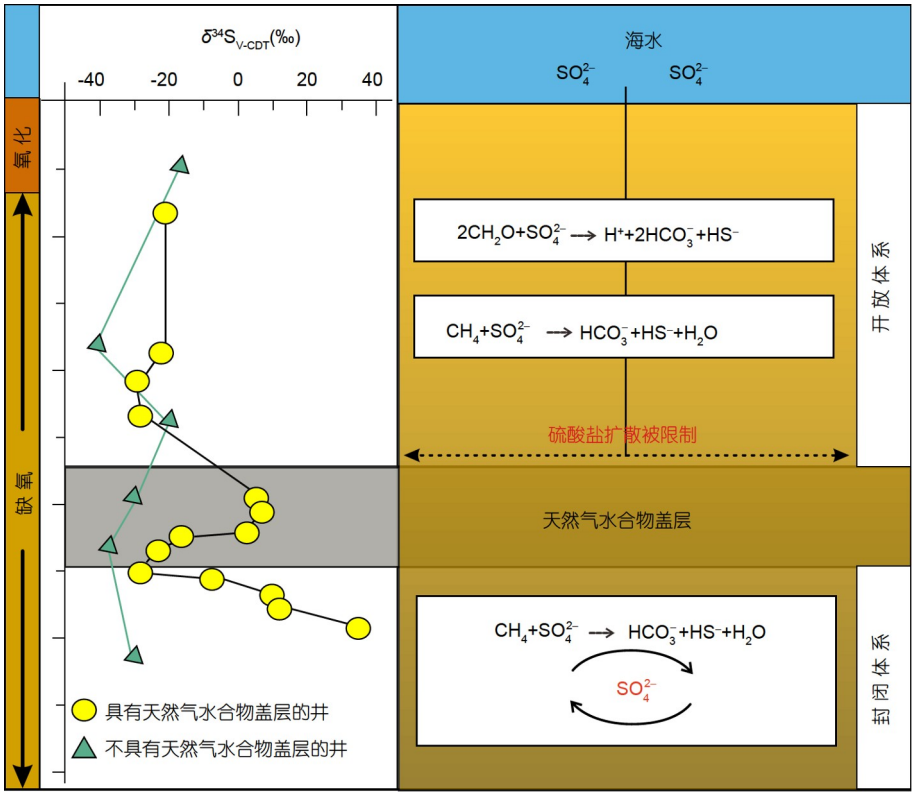


图 18　形成环境的开放性对黄铁矿硫同位素特征的影响

以南海神狐海域天然气水合物盖层模式为例，其中黄色圆点为具有天然气水合物盖层的样品；绿色三角为不具有天然气水合物盖层的样品(修改自陆红锋等, 2015)

素的交换(Reguera等, 2005; Gorby等, 2006). 这意味着在DIR反应进行时，反应体系通常具有极高的$X_{Fe^{3+}_{reac}}$，即该过程通常会产生接近−3‰的铁同位素分馏$\left(\delta^{56}Fe_{Fe^{2+}}-\delta^{56}Fe_{Fe^{3+}}\approx -3\text{‰}\right)$.

相反，只有在成分单一且水体交换频繁(如湍流)的条件下，通过非生物还原途径产生的Fe^{2+}才能达到约−3‰的分馏(Johnson等, 2008). Kennedy等(2006)在实验室中通过溶解二氧化硅模拟太古代海洋环境以观察非生物还原过程中铁同位素的变化，结果表明Fe^{2+}_{aq}与赤铁矿之间的铁同位素交换极弱. 在没有微生物的情况下，其他非铁吸附剂(如二氧化硅)的存在可能会抑制铁同位素的交换. 在实验过程中对一些样品进行了充分搅拌，结果表明，与对照组(未搅拌部分)相比，搅拌样品显示出明显的铁同位素分馏. 因此，在静水条件下，非生物反应的铁同位素交换会在一定程度上受到抑制.

(ii) 黄铁矿的沉淀$\left(Fe^{2+}\rightarrow FeS^{0}_{aq}/FeS_m\rightarrow FeS_2\right)$

即使没有价态的变动，黄铁矿沉淀/溶解的过程中也会导致铁同位素的分馏(Butler等, 2005; Syverson等, 2013). Rickard(2006)提出，pH值控制着黄铁矿前驱体(FeS_m)形成的反应途径(公式(6)和(7)):

$$pH<5.2: Fe^{2+}+H_2S\rightarrow FeS_m, \quad (6)$$

$$pH>5.2: Fe^{2+}+H_2S\rightarrow FeS^{0}_{aq}\rightarrow FeS_m. \quad (7)$$

在酸性条件下(pH<5.2)，Fe^{2+}和H_2S直接形成FeS_m. Guilbaud等(2010)提出，FeS_m具有核壳结构，在其沉淀过程中铁原子的交换通常只发生在表壳和溶液之间. 由于FeS_m的结晶沉淀遵循聚集-生长机制而非Ostward熟化机制，因此随着FeS_m的不断结晶，相较于频繁进行同位素交换的“壳”，没有进行同位素交换的“核”所占的比例不断增加，同位素交换速率不断减慢. 理想条件下，FeS_m的沉淀和溶解过程中可产生最大约1.4‰的铁同位素分馏(Butler等, 2005). 但在自然

环境中, 由于FeS_m难溶$\left(p_{K_{sp}}=3.5\pm0.25\right)$, 其沉淀过程中铁同位素分馏还会受到沉淀速率和反应平衡的限制. Guilbaud等(2011b)指出, pH=4的平衡分馏体系中, 在2℃时, $\Delta^{56}Fe_{Fe^{2+}-FeS}=-(0.52\pm0.16)$‰, 在25℃时,
$\Delta^{56}Fe_{Fe^{2+}-FeS}=-(0.33\pm0.12)$‰.

在中、碱性条件下(pH>5.2), Fe^{2+}在转化为FeS_m之前会先形成FeS^0_{aq}中间体. Rickard和Morse(2005)提出, FeS^0_{aq}是一种Fe-S多核复合体, 其原子排列可以出现自Fe_2S_2至$Fe_{150}S_{150}$的任何一种. 经过比较, Fe_2S_2和$Fe_{150}S_{150}$的结构极为相似, 这意味着在FeS^0_{aq}转变为FeS_m的过程中, 铁同位素的分馏基本不变, 即pH对黄铁矿前驱体的铁同位素特征造成的影响可以忽略不计.

在FeS_m沉淀为黄铁矿的过程中, Fe^{2+}由位于FeS_m中的四面体配合物高自旋d^6构型转变为位于黄铁矿中八面体配合物的低自旋d^6构型Fe^{2+}. Guilbaud等(2011a)的实验模拟结果表明, 该结构的变动也会引起铁同位素的分馏, 然而该实验中的极端条件与自然环境差异过大(Czaja等, 2012), 不适用于对深水页岩黄铁矿铁同位素特征的分析.

黄铁矿的沉淀速率同样会影响铁同位素的分馏特征(Mansor和Fantle, 2019). Fe^{2+}转化为黄铁矿沉淀的过程中, $\delta^{56}Fe_{pyr}$波动范围的理论值为−3.5‰至+4‰. 但$\delta^{56}Fe_{pyr}$会受控于黄铁矿的矿化程度以及沉淀过程中同位素动力学分馏(kinetic isotope fractionation, KIE)、同位素平衡分馏(equilibrium isotope exchange, EIE)相对贡献比例的影响(图19).

5.3.2 黄铁矿铁同位素对环境的指示意义

在地壳中, 铁同位素分布均匀, 非零$\delta^{56}Fe$通常是对全球或局部环境变动的响应(Craddock和Dauphas, 2011; Wang等, 2020; Qiu等, 2021). 而黄铁矿铁同位素可以在一定程度上继承其“铁源”的同位素特征, 这意味着, 通过黄铁矿的铁同位素溯源及反演沉积环境是可行的(Zhang等, 2015; Lin等, 2017; Rolison等, 2018). $\delta^{56}Fe_{pyr}$出现正值通常是以DIR反应的残余三价铁为铁源, 或二价铁被氧化为三价铁后再次沉淀为黄铁矿的结果. 负$\delta^{56}Fe_{pyr}$的铁源则被解释为是DIR的产物或二价铁池中残余的未被氧化的部分. 其中, 极负的$\delta^{56}Fe_{pyr}$(<−3‰)通常是DIR来源的二价铁在快速沉淀的过程中发生动力学平衡分馏的产物, 该过程中^{54}Fe被进一步富集. 而相对较负的$\delta^{56}Fe_{pyr}$(−3‰~0‰)则是单因素作用的体现.

晚太古代(2.7~2.5Ga)的沉积黄铁矿和条带状铁建造中出现了显著且分布广泛的铁同位素负偏移($\delta^{56}Fe$<−2.0‰)(图20). 在整个地质历史时期中, 如此显著的铁同位素偏移量极为罕见(Planavsky等, 2012; Heard等, 2020). 例如, 在现代沉积矿床中, 观测到的最大铁同位素分馏值仅为−1.5‰, 并且仅限于Lac Pavin地区最深部的缺氧区域(Busigny等, 2014). 而SIMS数据表明

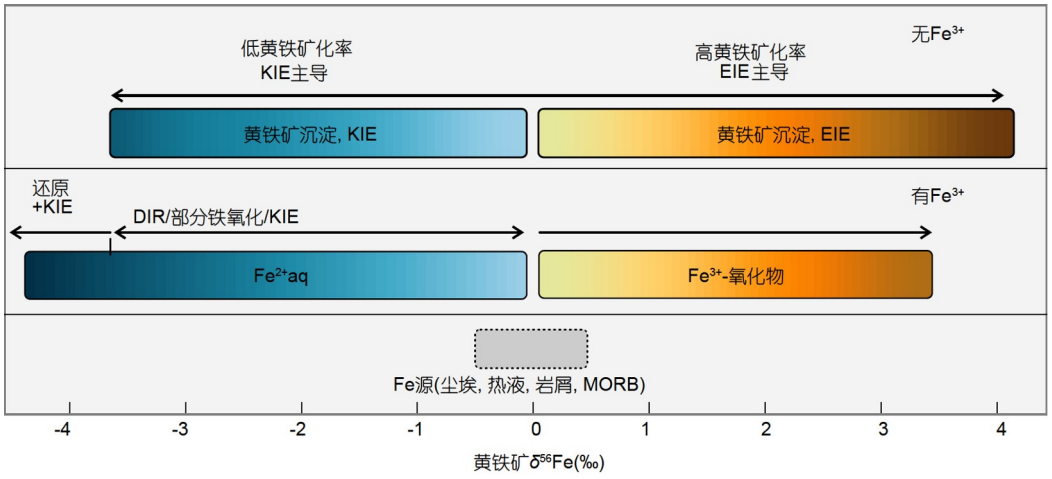


图 19 自然界黄铁矿$\delta^{56}Fe$分布图

修改自Mansor和Fantle(2019)

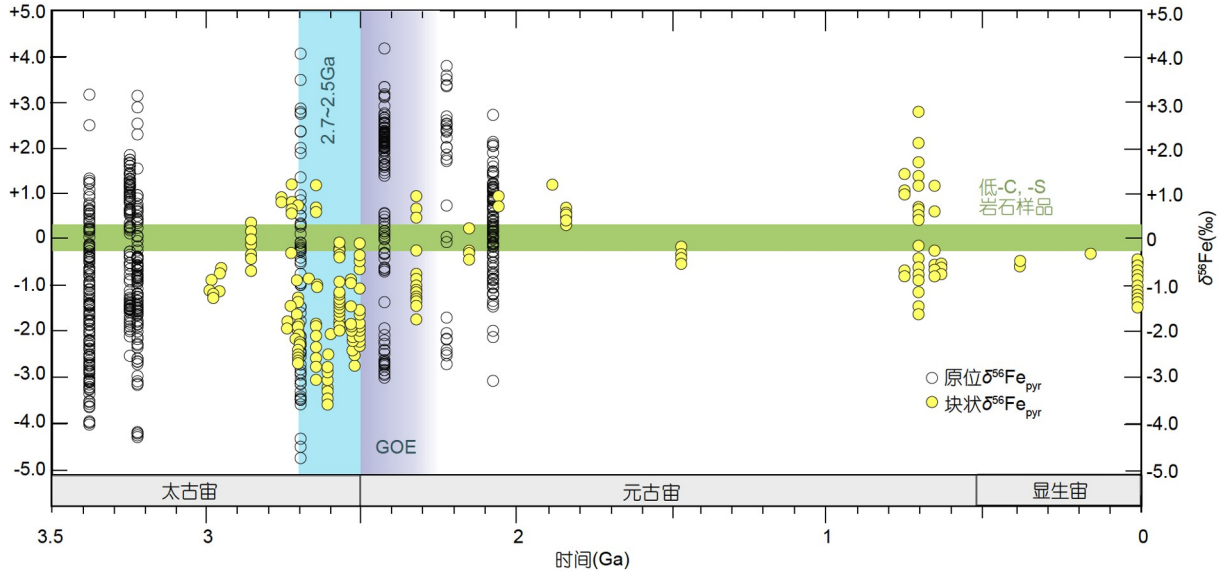


图 20　地质历史时期沉积黄铁矿$\delta^{56}Fe_{pyr}$汇总

GOE: 大氧化事件. 铁同位素数据来源: Dauphas等(2004)、Severmann等(2008)、Hofmann等(2009)、Duan等(2010)、Asael等(2013)、Zhang等(2015)、Kurzweil等(2015)、Kunzmann等(2017)、Czaja等(2018)、Eickmann等(2018)、Ostrander等(2022)、Dupeyron等(2023)

单个黄铁矿中铁同位素分布也表现出一定的非均质性(Dupeyron等, 2023).

部分学者认为, 晚太古代的极端铁同位素分馏可以归因于DIR的主导地位(Johnson等, 2008; Yoshiya等, 2012). 但无法解释现代沉积黄铁矿($-1.2‰<\delta^{56}Fe_{pyrite}<-0.4‰$; Severmann等, 2006)没有继承来自太古代异常铁同位素特征的现象. Guilbaud等(2011a)认为太古代黑色页岩的铁同位素负偏移是黄铁矿沉淀的结果. 然而, 部分实例证明块状页岩中的铁同位素值与沉积黄铁矿的铁同位素值之间不存在较好地相关性, 且大多数新太古代和古元古代富铁黑色页岩均表现为低$\delta^{56}Fe$(Czaja等, 2010), 这表明黄铁矿沉淀并非导致晚太古代黑色页岩负飘的唯一机制.

近期的研究表明, 晚太古代形成的沉积黄铁矿的铁同位素负偏移存在三种可能的解释(Heard等, 2020; Ostrander等, 2022; Dupeyron等, 2023): (1) 在晚太古代, 地球海水存在持续至少两亿年的铁同位素亏损; (2) 局部高负的铁同位素通过铁穿梭机制迁移到整个晚太古代的海洋中; (3) 黄铁矿在富Fe^{2+}的海洋中大量形成. 虽然这些假设都不能完美地解释太古代页岩中沉积黄铁矿铁同位素负偏移的原因, 但他们共同表明了黄铁矿铁同位素与沉积环境之间的密切关系.

5.4　页岩黄铁矿对沉积环境的指示意义

5.4.1　海相页岩沉积黄铁矿是古海洋微量元素丰度的记录者

微量元素自陆向海的迁移以及在页岩沉积黄铁矿中的固存受多因素综合控制. 微量元素, 尤其是氧化还原敏感微量元素(RSTE)伴随着大陆岩石的剥蚀和风化, 通过多种途径注入海洋. 其输入通量常受最上层大陆地壳(Uppermost Continental Crust, UMCC)的成分和大气含氧量控制(Sahoo等, 2012; Large等, 2022). 在进入海洋后, RSTE的迁移也会受到相关矿物的溶解度、微生物对微量元素的吸收、沉积物颗粒的吸附能力, 以及海洋的氧化还原状态等因素的制约. 最终, 除了少部分能够自由移动的离子, 大多数RSTE都会吸附在有机物表面或是固结在铁/锰氧化物中(Wille等, 2007; Frei等, 2009; Reinhard等, 2013; Planavsky等, 2014), 这导致不同微量元素在海洋中具有不同的留存时间.

留存时间(a)=海洋中该微量元素的总量(kg)/输入速率(kg a^{-1}), 其中输入速率=河流中的平均微量元素浓度(kg km^{-3})×河流的卸载量(km^3 a^{-1}).

Large等(2014, 2019)在对Cariaco盆地中硫化水体

中的黄铁矿研究发现，现代海水中的微量元素与黄铁矿中微量元素存在较强相关性(图21a). 利用纳米离子探针测试分析，Gregory等(2022)发现沉积黄铁矿内部的Cu和Ni丰度呈现带状分布(图21b~21e)，且伴随着埋深的增加而增大. 这意味着, 微量元素对黄铁矿的渗透速度并非一成不变, 在早成岩阶段, 微量元素会优先通过孔隙水渗入黄铁矿

海洋沉积物通常具有丰富的孔隙流体(Berner等, 2006). Large等(2007)指出，虽然在不同阶段形成的黄铁矿存在微量元素丰度上的变化(约1个数量级)，但相较于海洋中微量元素的变动(约3~4个数量级)可以忽略.

5.4.2 沉积黄铁矿对地质历史的重建

(ⅰ) 海相黄铁矿的微量元素丰度与生物进化的协同

细胞的生长需要经历一系列复杂的化学反应，常需要借助酶的催化作用来提高反应速率. 前人研究表明，微量元素是某些关键酶的重要组成部分(Zhang和Gladyshev, 2011; Wells等, 2021). 这意味着, 对海洋沉积黄铁矿中微量元素丰度的分析可以为生物的进化进程提供指示(Mukherjee和Large, 2020).

Zhang和Gladyshev(2010)提出，在太古代早期，海洋中部分微量元素(镍、钴、铜、铬、铁)丰度较高. 2000Ma之前，这些微量元素一直被原核生物或更简单的生命形式利用(Fontecilla-Camps, 2022). 2000Ma后(2000~1600Ma)，微量元素供应量减少，迫使生物调整习性，甚至进化出相应的器官以应对有限的微量元素浓度(图22). 最终促进生物进化，包括原核生物真核化、多细胞体的出现以及性起源(Javaux等, 2004; Erwin等, 2011; Mukherjee等, 2018).

寒武纪与埃迪卡拉纪交界处微量元素的变化尤为特殊, 微量元素的丰度均出现明显增加, 但并非同时发生(Mukherjee和Large, 2020). 其中，钴、铜和铁在1200~1000Ma增高, 在800~600Ma, 锌、铜和镍元素的丰度增加，钼、硒、镉、磷和钒的峰值出现在555~510Ma(图22). 钼、硒和磷达到峰值的时间与寒武纪生物大爆发相吻合(Wang, 2012). 可能的解释是, 埃迪卡拉纪晚期微量元素丰度的交替增加为寒武纪生物大爆发铺平了道路，为生物提供了充足的时间制定应对策略并完成相应的进化. 当微量元素在寒武纪集体增加时，生物可以充分利用并加速生命的繁殖及进化，从而导致生物大爆发的出现(Mukherjee和Large, 2020).

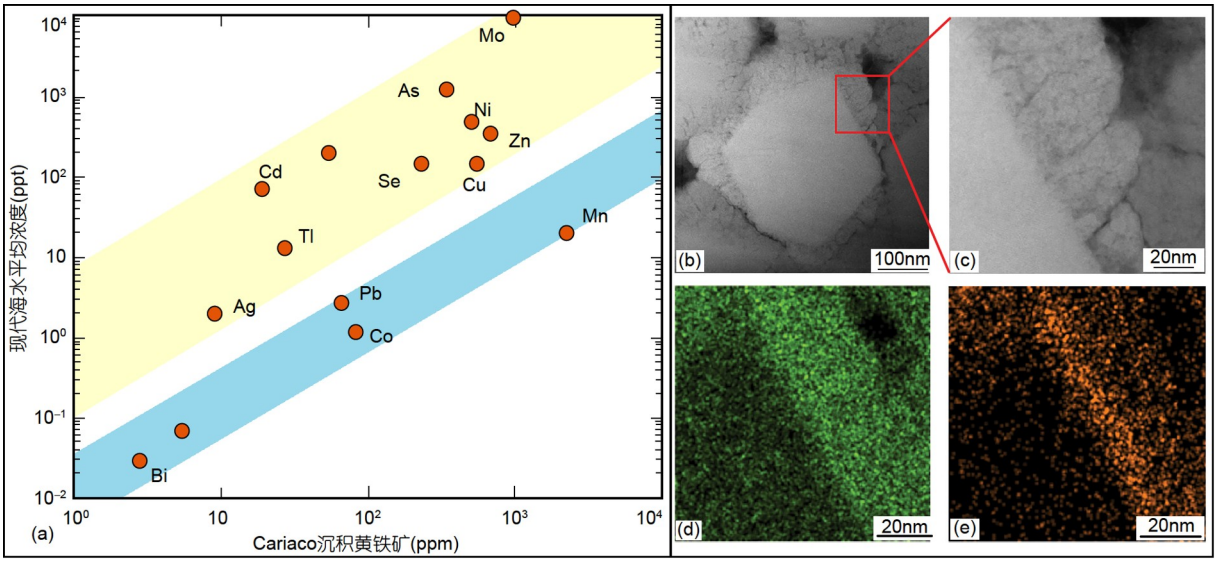


图 21　海水微量元素丰度与沉积黄铁矿之间的关系及黄铁矿的透射电镜图

(a) Cariaco盆地现代海洋海水微量元素丰度与沉积黄铁矿之间的关系，上部黄色区域为具有长留存时间的微量元素，下部蓝色区域为短留存时间微量元素. 数据来源: Large等(2014), 修改自Large等(2019, 2022); (b), (c) 黄铁矿的透射电镜(TEM)图像, 白垩纪, 据Gregory等(2022); (d), (e) 图(c)对应的Cu(d)及Ni(e)元素丰度分布图, 具明显带状分布, 在黄铁矿后期生长区域观察到明显富集, 据Gregory等(2022)

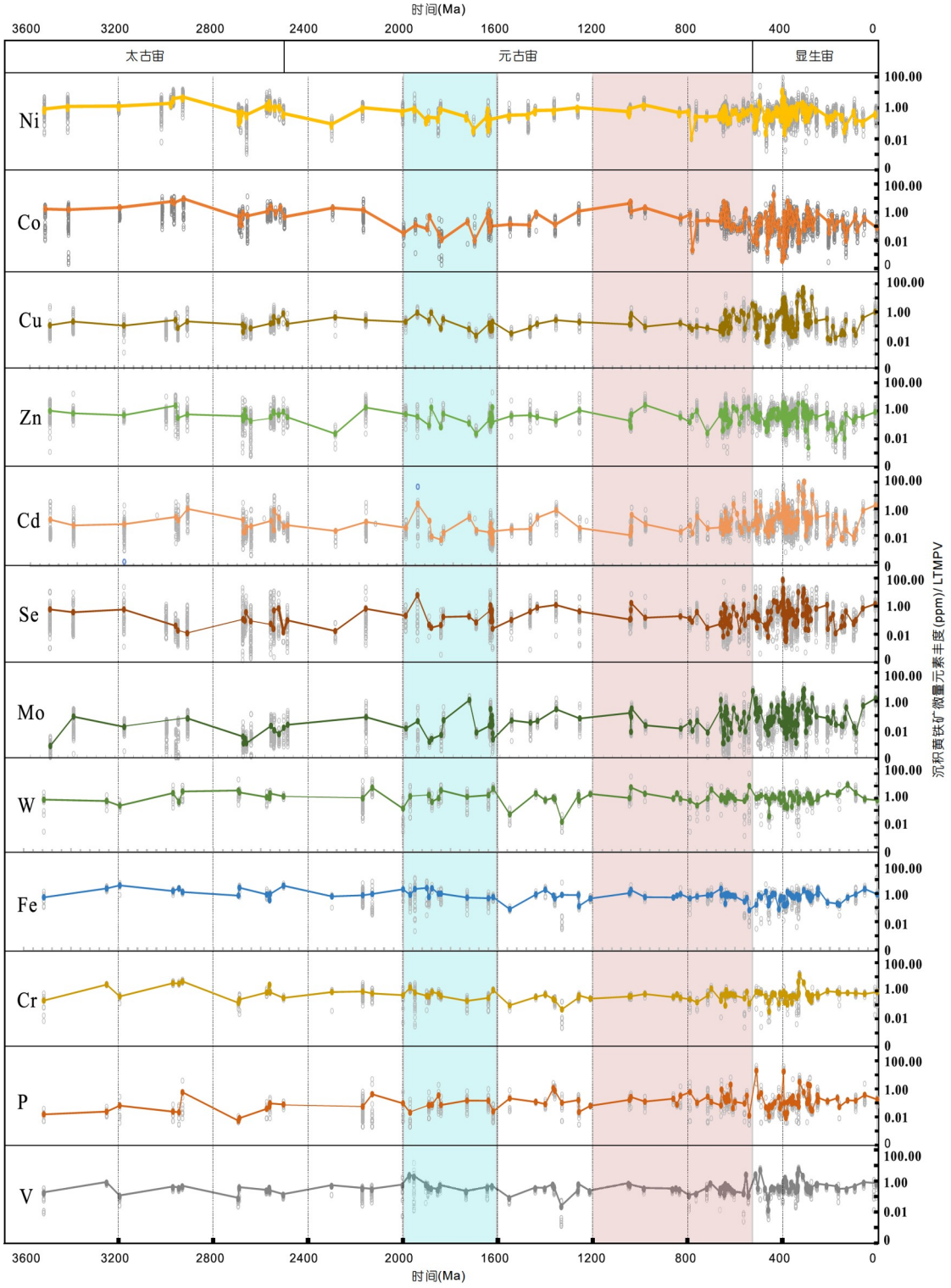


图 22　地质历史时期海相页岩黄铁矿微量元素丰度(3600~0Ma)

灰色圆圈代表单个海相页岩黄铁矿相应微量元素丰度, 彩色圆圈代表该时期所有黄铁矿微量元素平均值. 蓝色长方形代表原核生物进化时期, 红色长方形则代表寒武纪生物大爆发之前微量元素波动阶段. LTMPV: 黄铁矿长期平均值(Long-term mean pyrite value). 数据来源: Large等(2014, 2019); Mukherjee和Large(2020)

(ii) 利用黄铁矿微量元素重建大气氧含量变动历史

大气含氧量是生命进化和沉积物形成的关键因素. Holland(2006)开创性地利用BIF和其他沉积物中的C、S同位素记录确认了大气氧含量变动的两个重要事件(图23a): ① 大氧化事件(the Great Oxidation Event, GOE), 约发生于2500~1800Ma, 大气PO_2从约0.02wt% (10^{-2}PAL; PAL: 现今大气氧含量, 即21wt%)的极低水平上升至高于3.2wt%(15%PAL); ② 新元古代氧化事件(the Neoproterozoic Oxygenation Event, NOE), 大气PO_2上升至约21wt%, 与现今大气氧含量相近. 通过对FAE-DEEP(Fennoscandia Arctic Russia-Drilling Early Earth Project)3500m的岩芯分析后, Kump(2008)提出GOE并非连续事件, 大气氧含量首先在2500Ma时开始上升, 在~2400Ma时再次上升, 并持续缓慢增加, 直至2000Ma(图23b). Lyons等(2014)利用黑色页岩中的微量元素对此前的大气氧含量变动模型进行补充: GOE之后, 大气氧含量在2200Ma左右达到约20wt%的峰值(图23c). 然而, 在2100Ma时, 大气氧含量迅速下降到0.2wt%, 并一直维持到800Ma, 直到NOE, 氧含量才上升到与当前大气相同的水平.

固存于黄铁矿的众多RSE中, Ni、Co和Se元素相对稳定, 其丰度不受变质作用和黄铁矿重结晶的影响(Large等, 2014). 其中, Se的流动性最强, 在氧化条件下其在海洋中的留存时间约为36000年, 主要以SeO_4^{2-}的形态存在, 而在弱氧化环境中则以SeO_4^{3-}的形态存在, 在还原环境中, 则以H_2Se、SeO或硒的有机配合物形态赋存(Morse和Luther III, 1999; Kulp和Pratt, 2004). 相反, Co在氧化条件下的流通性较弱, 在海洋中的留存时间仅为340年, 在中至强氧化环境下, Co通常吸附在三价铁或锰的氢氧化物表面, 而在还原环境中, Co则通常以游离形态存在, 如Co^+或CoO(Zhang等, 2002; Tankere-Muller等, 2007). Se/Co对大气含氧量的变动极为敏感, 增氧时, Se对海洋的输入通量增加, 而Co的输入通量减少. Large等(2014, 2019)建立了通过海相页岩黄铁矿中Se/Co反演大气氧含量的模型(公式(8)):

$$\mathrm{wt\%O_2} = \frac{30p}{1+p},\ p = 10^{\left\{0.89*\log\left[\frac{\mathrm{Se}}{\mathrm{Co}}\right]+0.07\right\}},\quad R^2 = 0.857. \tag{8}$$

Large等(2014, 2019, 2022)通过汇编地质历史时期海相页岩黄铁矿微量元素丰度并计算对应时代大气氧含量, 进一步补充了自3300Ma至今大气含氧量变动的历史(图23e). 研究表明, 太古宙之后, 大气氧含量可能达到18wt%, 并在1500Ma时逐渐下降到约5wt%, 随后在1350Ma处达到约11wt%的峰值, 并在1000Ma逐渐下降至2wt%以下(图23f). 最终, 大气氧含量急剧上升, 标志着NOE的发生和寒武纪生物大爆发的开始(图23g). 此外, 基于对华北克拉通燕山地块和辽河地块的研究, 张水昌等(2022)也提出"the boring billion period"(即1800~800Ma)实际上并不单调(图23d), 这与基于黄铁矿微量元素分析的氧化模型相吻合.

5.5 黄铁矿是优质页岩储层的指示剂

深水页岩黄铁矿在油气产生、储集和预测等方面发挥着重要作用. 其形态和含量与氧化还原状态密切相关, 同生型草莓状黄铁矿的大量富集通常标志缺氧水体, 是有机质保存的有利条件(Wilkin等, 1996; Loucks和Ruppel, 2007; Wignall等, 2010; Zou等, 2018). 此外, 铁与有机质的螯合可以有效促进其沉积, 其含量常与有机质含量成正比(聂海宽和张金川, 2012). 黄铁矿与总有机碳(TOC)之间存在的相关性也间接证明了黄铁矿对有机质保存的重要意义(Berner, 1985; 吴陈君等, 2014).

黄铁矿的大量埋藏通常意味着有机质和硫酸盐的广泛积累, 这也是合成有机硫化物的必要条件(Wang等, 2014). Mango(1992)认为, Fe^{2+}通过影响有机物裂解过程中电子云的分布促进烃类的生成. 此外早期研究认为铁离子的浓度分布可以预测页岩气藏的聚集位置(Shiley等, 1981). Ma等(2016)对准噶尔盆地低阶煤层中分离出的III-型干酪根进行热解实验, 结果表明, 黄铁矿的加入使沥青质的形成峰向前移动了50℃, 这意味着黄铁矿对自由基的形成和烃类的产生具有正向催化作用.

此外, 黄铁矿还为烃类提供了有效的储集空间. Loucks等(2012)分析了Fort Worth盆地Barnett页岩孔隙类型, 并将其分为矿物基质孔隙(mineral matrix pores)、有机质孔隙(organic-matter pores)以及裂缝孔隙(fracture pores). 黄铁矿则通常以3种形式为烃类提供储集空间(Curtis等, 2012; Wu等, 2019): ① 草莓状黄铁矿微粒间的孔隙; ② 黄铁矿化的笔石碎片及海绵针状物的生物腔体; ③ 在黏土矿物夹层中与有机质共

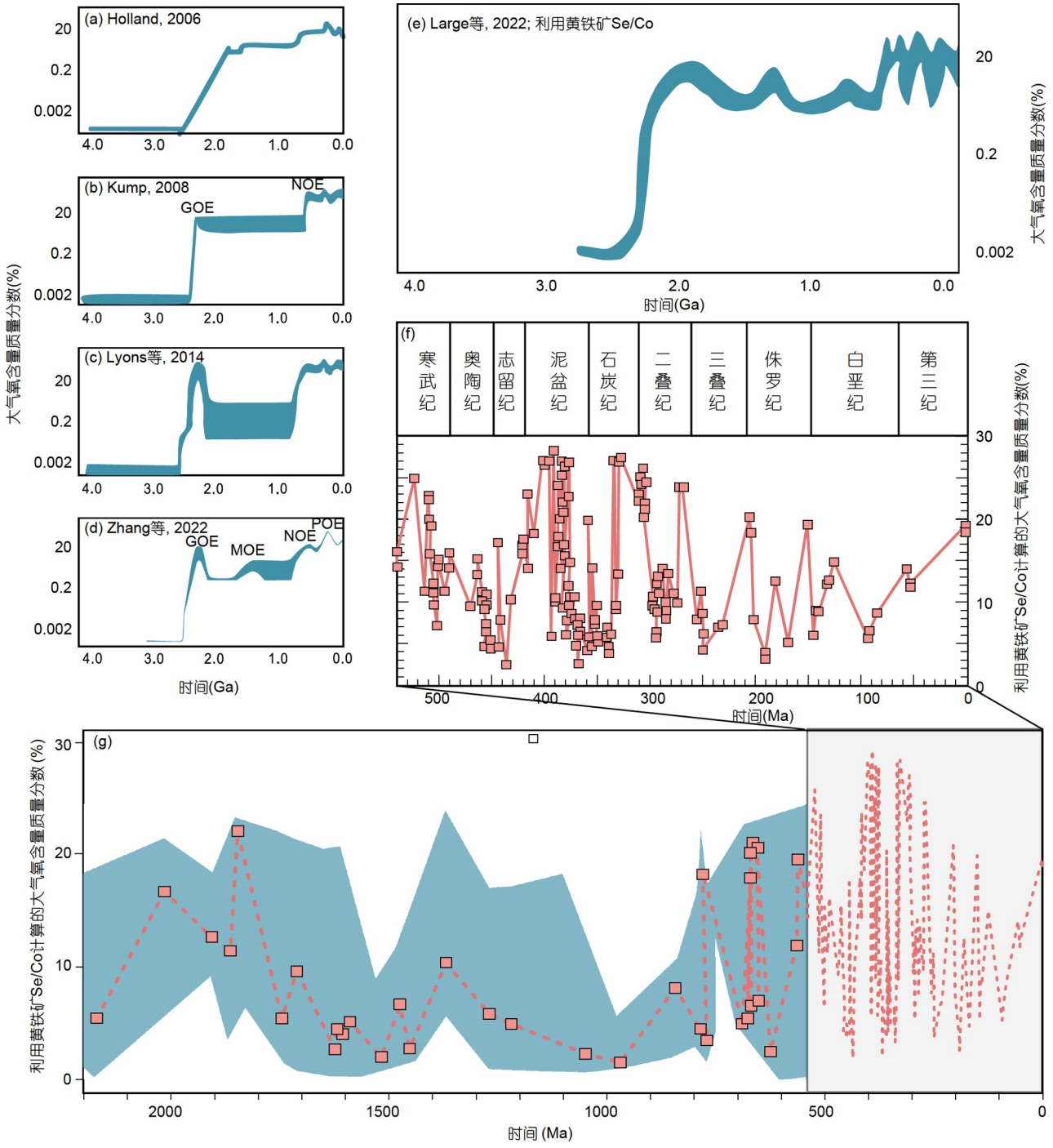


图 23　大气氧化模型

(a) Holland(2006); (b) Kump(2008); (c) Lyons等(2014); (d) 张水昌等(2022); (e)~(g) Large等(2014, 2019, 2022)

生. 虽然单个草莓状黄铁矿微晶内部孔隙极小, 仅为纳米级, 但草莓状黄铁矿在优质页岩储层中广泛的分布区域及数量仍为页岩油气提供了可观的储集空间(Love, 1966; Loucks等, 2012). 由于草莓状黄铁矿具有较大的比表面积和孔隙体积, 可以进一步地提高页岩对碳氢化合物的吸附和储集能力. 在对页岩油气的实

际开发过程中, 黄铁矿的高脆性特征也为水力压裂过程提高可行性(Harrison等, 2017).

6 总结

(1) 深水页岩黄铁矿可分为自形黄铁矿、草莓状黄铁矿及交代型黄铁矿3个大类. 其中, 自形黄铁矿包括普通自形黄铁矿及块状黄铁矿; 草莓状黄铁矿则可以进一步划分为普通草莓状黄铁矿、充填型草莓状黄铁矿及过度生长型草莓状黄铁矿3类.

(2) 深水页岩黄铁矿的成矿物质来源众多. 铁源主要来自陆源输入、海底沉积物的回收以及海底热液; 硫则源自浅层沉积物的MSR及由深部热液流体或地温梯度驱动的TSR.

(3) 黄铁矿的形成过程可分为成核和生长两部分. 草莓状黄铁矿通常形成于成矿物质分布均匀且超出浓度阈值的体系中; 而自形黄铁矿则倾向于在非均质的体系中依附在预先存在的成核点位上成核、生长.

(4) 深水页岩黄铁矿记录了沉积环境的变动. 其形态可以反映沉积水体的含氧量, 硫和铁同位素特征记录了黄铁矿的成矿物质来源及环境变化. 海相页岩黄铁矿的微量元素与古海水的化学成分存在较强的相关性, 为还原海洋环境、大气含氧量及生物的进化历史提供了重要依据.

(5) 深水页岩黄铁矿在预测页岩储层“甜点”、催化烃类形成、储集空间发育、储层压裂等方面发挥着重要作用.

7 研究展望

对于Fe^{2+}形成黄铁矿过程中铁同位素的变动, 此前的研究多集中于非生物过程, 并取得了大量进展. 在未来的研究中, 可以增加对生物因素(如硫酸盐还原菌)的关注; 应当增加对新技术的应用, 通过更微观的视角、减少分辨率对认知带来的干扰; 抓住人工智能和大数据带来的机遇, 利用卷积神经网络及地质大数据库对黄铁矿进行分析, 以全新的视角审视过去的难题.

参考文献

常晓琳, 黄元耕, 陈中强, 侯明才. 2020. 沉积地层中草莓状黄铁矿分析方法及其在古海洋学上的应用. 沉积学报, 38: 150–165

陆红锋, 刘坚, 吴庐山, 陈芳, 廖志良. 2015. 南海天然气水合物钻孔自生黄铁矿硫同位素特征. 地学前缘, 22: 200–206

聂海宽, 张金川. 2012. 页岩气聚集条件及含气量计算以四川盆地及其周缘下古生界为例. 地质学报, 86: 349–361

秦延文, 张曼平, 周革非. 1998. 海洋中铁的来源、形态和对初级生产力的限制作用. 黄渤海海洋, 16: 68–76

吴陈君, 张明峰, 马万云, 刘艳, 熊德明, 孙丽娜, 妥进才. 2014. 渝东南牛蹄塘组页岩有机质特征及沉积环境研究. 天然气地球科学, 25: 1267–1274

杨雪英, 龚一鸣. 2011. 莓状黄铁矿: 环境与生命的示踪计. 地球科学——中国地质大学学报, 36: 643–658

张水昌, 王华建, 王晓梅, 叶云涛. 2022. 中元古代增氧事件. 中国科学: 地球科学, 52: 26–52

Algeo T J, Kuwahara K, Sano H, Bates S, Lyons T, Elswick E, Hinnov L, Ellwood B, Moser J, Maynard J B. 2011. Spatial variation in sediment fluxes, redox conditions, and productivity in the Permian-Triassic Panthalassic Ocean. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol, 308: 65–83

Algeo T J, Luo G M, Song H Y, Lyons T W, Canfield D E. 2015. Reconstruction of secular variation in seawater sulfate concentrations. Biogeosciences, 12: 2131–2151

Antler G, Turchyn A V, Ono S, Sivan O, Bosak T. 2017. Combined ^{34}S, ^{33}S and ^{18}O isotope fractionations record different intracellular steps of microbial sulfate reduction. Geochim Cosmochim Acta, 203: 364–380

Asael D, Tissot F L H, Reinhard C T, Rouxel O, Dauphas N, Lyons T W, Ponzevera E, Liorzou C, Chéron S. 2013. Coupled molybdenum, iron and uranium stable isotopes as oceanic paleoredox proxies during the Paleoproterozoic Shunga Event. Chem Geol, 362: 193–210

Avetisyan K, Buchshtav T, Kamyshny Jr. A. 2018. Kinetics and mechanism of polysulfides formation by a reaction between hydrogen sulfide and orthorhombic cyclooctasulfur. Geochim Cosmochim Acta, 247: 96–105

Baronov A, Bufkin K, Shaw D W, Johnson B L, Patrick D L. 2015. A simple model of burst nucleation. Phys Chem Chem Phys, 17: 20846–20852

Berner R A. 1984. Sedimentary pyrite formation: An update. Geochim Cosmochim Acta, 48: 605–615

Berner R A. 1985. Sulphate reduction, organic matter decomposition and pyrite formation. Phil Trans R Soc Lond A, 315: 25–38

Berner Z, Pujol F, Neumann T, Kramar U, Stüben D, Racki G, Simon R. 2006. Contrasting trace element composition of diagenetic and syngenetic pyrites: Implications for the depositional environment. Geophys Res Abstract, 8: 08281

Birkholz M. 2014. Modeling the shape of ions in pyrite-type crystals. Crystals, 4: 390–403

Boetius A, Ravenschlag K, Schubert C J, Rickert D, Widdel F, Gieseke A, Amann R, Jørgensen B B, Witte U, Pfannkuche O. 2000. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane. Nature, 407: 623–626

Bond D P G, Wignall P B. 2010. Pyrite framboid study of marine Permian-Triassic boundary sections: A complex anoxic event and its relationship to contemporaneous mass extinction. GSA Bull, 122: 1265–1279

Bowles M W, Mogollón J M, Kasten S, Zabel M, Hinrichs K U. 2014. Global rates of marine sulfate reduction and implications for sub-sea-floor metabolic activities. Science, 344: 889–891

Boyd P W, Ellwood M J. 2010. The biogeochemical cycle of iron in the ocean. Nat Geosci, 3: 675–682

Bradley A S, Leavitt W D, Schmidt M, Knoll A H, Girguis P R, Johnston D T. 2016. Patterns of sulfur isotope fractionation during microbial sulfate reduction. Geobiology, 14: 91–101

Busigny V, Planavsky N J, Jézéquel D, Crowe S, Louvat P, Moureau J, Viollier E, Lyons T W. 2014. Iron isotopes in an Archean ocean analogue. Geochim Cosmochim Acta, 133: 443–462

Butler I B, Archer C, Vance D, Oldroyd A, Rickard D. 2005. Fe isotope fractionation on FeS formation in ambient aqueous solution. Earth Planet Sci Lett, 236: 430–442

Cai C, Hu W, Worden R H. 2001. Thermochemical sulphate reduction in Cambro-Ordovician carbonates in Central Tarim. Mar Pet Geol, 18: 729–741

Cai C, Li H, Li K, Wang D. 2022. Thermochemical sulfate reduction in sedimentary basins and beyond: A review. Chem Geol, 607: 121018

Canfield D E, Raiswell R, Bottrell S H. 1992. The reactivity of sedimentary iron minerals toward sulfide. Am J Sci, 292: 659–683

Canfield D E. 2001. Biogeochemistry of sulfur isotopes. Rev Mineral Geochem, 43: 607–636

Canfield D E, Farquhar J, Zerkle A L. 2010. High isotope fractionations during sulfate reduction in a low-sulfate euxinic ocean analog. Geology, 38: 415–418

Chen G, Gang W, Liu Y, Wang N, Jiang C, Sun J. 2019. Organic matter enrichment of the Late Triassic Yanchang Formation (Ordos Basin, China) under dysoxic to oxic conditions: Insights from pyrite framboid size distributions. J Asian Earth Sci, 170: 106–117

Chen G, Chang X, Gang W, Wang N, Zhang P, Cao Q, Xu J. 2020. Anomalous positive pyrite sulfur isotope in lacustrine black shale of the Yanchang Formation, Ordos Basin: Triggered by paleoredox chemistry changes. Mar Pet Geol, 121: 104587

Craddock P R, Dauphas N. 2011. Iron and carbon isotope evidence for microbial iron respiration throughout the Archean. Earth Planet Sci Lett, 303: 121–132

Crosby H A, Johnson C M, Roden E E, Beard B L. 2005. Coupled Fe (II)-Fe(III) electron and atom exchange as a mechanism for Fe isotope fractionation during dissimilatory iron oxide reduction. Environ Sci Technol, 39: 6698–6704

Crosby H A, Roden E E, Johnson C M, Beard B L. 2007. The mechanisms of iron isotope fractionation produced during dissimilatory Fe(III) reduction by *Shewanella putrefaciens* and *Geobacter sulfurreducens*. Geobiology, 5: 169–189

Cui H, Kitajima K, Spicuzza M J, Fournelle J H, Denny A, Ishida A, Zhang F, Valley J W. 2018. Questioning the biogenicity of Neoproterozoic superheavy pyrite by SIMS. Am Mineral, 103: 1362–1400

Curtis M E, Sondergeld C H, Ambrose R J, Rai C S. 2012. Microstructural investigation of gas shales in two and three dimensions using nanometer-scale resolution imaging. AAPG Bull, 96: 665–677

Czaja A D, Johnson C M, Beard B L, Eigenbrode J L, Freeman K H, Yamaguchi K E. 2010. Iron and carbon isotope evidence for ecosystem and environmental diversity in the similar to 2.7 to 2.5 Ga Hamersley Province, Western Australia. Earth Planet Sci Lett, 292: 170–180

Czaja A D, Johnson C M, Yamaguchi K E, Beard B L. 2012. Comment on “abiotic pyrite formation produces a large Fe isotope fractionation”. Science, 335: 538

Czaja A D, Van Kranendonk M J, Beard B L, Johnson C M. 2018. A multistage origin for Neoarchean layered hematite-magnetite iron formation from the Weld Range, Yilgarn Craton, Western Australia. Chem Geol, 488: 125–137

Dauphas N, van Zuilen M, Wadhwa M, Davis A M, Marty B, Janney P E. 2004. Clues from Fe isotope variations on the origin of Early Archean BIFs from greenland. Science, 306: 2077–2080

Ding T, Valkiers S, Kipphardt H, De Bièvre P, Taylor P D P, Gonfiantini R, Krouse R. 2001. Calibrated sulfur isotope abundance ratios of three IAEA sulfur isotope reference materials and V-CDT with a reassessment of the atomic weight of sulfur. Geochim Cosmochim Acta, 65: 2433–2437

Duan Y, Severmann S, Anbar A D, Lyons T W, Gordon G W, Sageman B B. 2010. Isotopic evidence for Fe cycling and repartitioning in ancient oxygen-deficient settings: Examples from black shales of the mid-to-late Devonian Appalachian basin. Earth Planet Sci Lett, 290: 244–253

Dupeyron J, Decraene M N, Marin-Carbonne J, Busigny V. 2023. Formation pathways of precambrian sedimentary pyrite: Insights from in situ Fe isotopes. Earth Planet Sci Lett, 609: 118070

Eickmann B, Hofmann A, Wille M, Bui T H, Wing B A, Schoenberg R.

2018. Isotopic evidence for oxygenated Mesoarchaean shallow oceans. Nat Geosci, 11: 133–138

Erwin D H, Laflamme M, Tweedt S M, Sperling E A, Pisani D, Peterson K J. 2011. The cambrian conundrum: Early divergence and later ecological success in the early history of animals. Science, 334: 1091–1097

Farrand M. 1970. Framboidal sulphides precipitated synthetically. Mineral Depos, 5: 237–247

Fike D A, Bradley A S, Rose C V. 2015. Rethinking the ancient sulfur cycle. Annu Rev Earth Planet Sci, 43: 593–622

Fontecilla-Camps J C. 2022. Nickel and the origin and early evolution of life. Metallomics, 14: mfac016

Formolo M J, Lyons T W. 2007. Accumulation and preservation of reworked marine pyrite beneath an oxygen-rich devonian atmosphere: Constraints from sulfur isotopes and framboid textures. J Sediment Res, 77: 623–633

Frei R, Gaucher C, Poulton S W, Canfield D E. 2009. Fluctuations in Precambrian atmospheric oxygenation recorded by chromium isotopes. Nature, 461: 250–253

Gallego-Torres D, Reolid M, Nieto-Moreno V, Martínez-Casado F J. 2015. Pyrite framboid size distribution as a record for relative variations in sedimentation rate: An example on the Toarcian Oceanic Anoxic Event in Southiberian Palaeomargin. Sediment Geol, 330: 59–73

Goldhaber M B, Orr W L. 1995. Kinetic controls on thermochemical sulfate reduction as a source of sedimentary H_2S. Geochem Trans Sediment Sulfur ACS Symp Ser, 612: 412–425

Gorby Y A, Yanina S, McLean J S, Rosso K M, Moyles D, Dohnalkova A, Beveridge T J, Chang I S, Kim B H, Kim K S. 2006. Electrically conductive bacterial nanowires produced by Shewanella oneidensis strain MR-1 and other microorganisms. Proc Natl Acad Sci USA, 103: 11358–11363

Graham R A. 1971. The mogul base metal deposits county Tipperary, Ireland. Dissertation for Doctoral Degree. London: Western University. 457

Gregory D D, Kovarik L, Taylor S D, Perea D E, Owens J D, Atienza N, Lyons T W. 2022. Nanoscale trace-element zoning in pyrite framboids and implications for paleoproxy applications. Geology, 50: 736–740

Guilbaud R, Butler I B, Ellam R M, Rickard D. 2010. Fe isotope exchange between $Fe(II)_{aq}$ and nanoparticulate mackinawite (FeS_m) during nanoparticle growth. Earth Planet Sci Lett, 300: 174–183

Guilbaud R, Butler I B, Ellam R M. 2011a. Abiotic pyrite formation produces a large Fe isotope fractionation. Science, 332: 1548–1551

Guilbaud R, Butler I B, Ellam R M, Rickard D, Oldroyd A. 2011b. Experimental determination of the equilibrium Fe isotope fractionation between Fe^{2+}_{aq} and FeS_m (mackinawite) at 25 and 2°C. Geochim Cosmochim Acta, 75: 2721–2734

Habicht K S, Canfield D E. 1997. Sulfur isotope fractionation during bacterial sulfate reduction in organic-rich sediments. Geochim Cosmochim Acta, 61: 5351–5361

Habicht K S, Canfield D E. 2001. Isotope fractionation by sulfate-reducing natural populations and the isotopic composition of sulfide in marine sediments. Geology, 29: 555–558

Habicht K S, Gade M, Thamdrup B, Berg P, Canfield D E. 2002. Calibration of sulfate levels in the Archean ocean. Science, 298: 2372–2374

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 Planet Sci Lett, 193: 151–166

Hao F, Guo T, Zhu Y, Cai X, Zou H, Li P. 2008. Evidence for multiple stages of oil cracking and thermochemical sulfate reduction in the Puguang gas field, Sichuan Basin, China. AAPG Bull, 92: 611–637

Harrison A L, Jew A D, Dustin M K, Thomas D L, Joe-Wong C M, Bargar J R, Johnson N, Brown Gordon E. J, Maher K. 2017. Element release and reaction-induced porosity alteration during shale-hydraulic fracturing fluid interactions. Appl Geochem, 82: 47–62

Havens S M, Hassler C S, North R L, Guildford S J, Silsbe G, Wilhelm S W, Twiss M R. 2012. Iron plays a role in nitrate drawdown by phytoplankton in Lake Erie surface waters as observed in lake-wide assessments. Can J Fish Aquat Sci, 69: 369–381

Heard A W, Dauphas N, Guilbaud R, Rouxel O J, Butler I B, Nie N X, Bekker A. 2020. Triple iron isotope constraints on the role of ocean iron sinks in early atmospheric oxygenation. Science, 370: 446–449

Hofmann A, Bekker A, Rouxel O, Rumble D, Master S. 2009. Multiple sulphur and iron isotope composition of detrital pyrite in Archaean sedimentary rocks: A new tool for provenance analysis. Earth Planet Sci Lett, 286: 436–445

Holland H D. 2006. The oxygenation of the atmosphere and oceans. Phil Trans R Soc B, 361: 903–915

Hu Y, Cai C, Liu D, Peng Y, Wei T, Jiang Z, Ma R, Jiang L. 2021. Distinguishing microbial from thermochemical sulfate reduction from the upper Ediacaran in South China. Chem Geol, 583: 120482

Jautzy J J, Petts D C, Clark I D, Al T A, Stern R A, Jensen M. 2020. Diagenetic evolution of a sedimentary system (Michigan Basin): Insights from petrography and S-isotope micro-analysis of pyrite. Chem Geol, 541: 119580

Javaux E J, Knoll A H, Walter M R. 2004. TEM evidence for eukaryotic diversity in mid-Proterozoic oceans. Geobiology, 2: 121–132

Johnson C M, Beard B L, Roden E E. 2008. The iron isotope

fingerprints of redox and biogeochemical cycling in modern and ancient Earth. Annu Rev Earth Planet Sci, 36: 457–493

Jones D S, Fike D A. 2013. Dynamic sulfur and carbon cycling through the end-Ordovician extinction revealed by paired sulfate-pyrite δ^{34}S. Earth Planet Sci Lett, 363: 144–155

Jørgensen B B, Isaksen M F, Jannasch H W. 1992. Bacterial sulfate reduction above 100°C in Deep-Sea hydrothermal vent sediments. Science, 258: 1756–1757

Jørgensen B B, Beulig F, Egger M, Petro C, Scholze C, Roy H. 2019. Organoclastic sulfate reduction in the sulfate-methane transition of marine sediments. Geochim Cosmochim Acta, 254: 231–245

Jørgensen B B. 1982. Mineralization of organic matter in the sea bed—the role of sulphate reduction. Nature, 296: 643–645

Kappler A, Bryce C, Mansor M, Lueder U, Byrne J M, Swanner E D. 2021. An evolving view on biogeochemical cycling of iron. Nat Rev Microbiol, 19: 360–374

Kashchiev D. 2011. Note: On the critical supersaturation for nucleation. J Chem Phys, 134: 196102

Kennedy C, Crosby H, Beard B, Roden E, Johnson C. 2006. Iron isotope fractionation during Fe (II)-hematite interactions. San Francisco: AGU Fall Meeting 2006. B13B-1094

Kershaw S, Tang H, Li Y, Guo L. 2018. Oxygenation in carbonate microbialites and associated facies after the end-Permian mass extinction: Problems and potential solutions. J Palaeogeogr, 7: 32–47

Kiyosu Y, Krouse H R. 1990. The role of organic acid in the abiogenic reduction of sulfate and the sulfur isotope effect. Geochem J, 24: 21–27

Kulp T R, Pratt L M. 2004. Speciation and weathering of selenium in upper cretaceous chalk and shale from South Dakota and Wyoming, USA. Geochim Cosmochim Acta, 68: 3687–3701

Kump L R. 2008. The rise of atmospheric oxygen. Nature, 451: 277–278

Kunzmann M, Gibson T M, Halverson G P, Hodgskiss M S W, Bui T H, Carozza D A, Sperling E A, Poirier A, Cox G M, Wing B A. 2017. Iron isotope biogeochemistry of Neoproterozoic marine shales. Geochim Cosmochim Acta, 209: 85–105

Kurzweil F, Drost K, Pašava J, Wille M, Taubald H, Schoeckle D, Schoenberg R. 2015. Coupled sulfur, iron and molybdenum isotope data from black shales of the Teplá-Barrandian unit argue against deep ocean oxygenation during the Ediacaran. Geochim Cosmochim Acta, 171: 121–142

Lalonde K, Mucci A, Ouellet A, Gélinas Y. 2012. Preservation of organic matter in sediments promoted by iron. Nature, 483: 198–200

LaMer V K, Dinegar R H. 1950. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. J Am Chem Soc, 72: 4847–4854

Large R R, Maslennikov V V, Robert F, Danyushevsky L V, Chang Z. 2007. Multistage sedimentary and metamorphic origin of pyrite and gold in the Giant Sukhoi Log Deposit, Lena Gold Province, Russia. Econ Geol, 102: 1233–1267

Large R R, Halpin J A, Danyushevsky L V, Maslennikov V V, Bull S W, Long J A, Gregory D D, Lounejeva E, Lyons T W, Sack P J, McGoldrick P J, Calver C R. 2014. Trace element content of sedimentary pyrite as a new proxy for deep-time ocean-atmosphere evolution. Earth Planet Sci Lett, 389: 209–220

Large R R, Mukherjee I, Gregory D, Steadman J, Corkrey R, Danyushevsky L V. 2019. Atmosphere oxygen cycling through the Proterozoic and Phanerozoic. Miner Depos, 54: 485–506

Large R, Mukherjee I, Danyushevsky L, Gregory D, Steadman J, Corkrey R. 2022. Sedimentary pyrite proxy for atmospheric oxygen: Evaluation of strengths and limitations. Earth-Sci Rev, 227: 103941

Lash G G. 2015. Authigenic barite nodules and carbonate concretions in the upper devonian shale succession of western New York—A record of variable methane flux during burial. Mar Pet Geol, 59: 305–319

Leavitt W D, Halevy I, Bradley A S, Johnston D T. 2013. Influence of sulfate reduction rates on the phanerozoic sulfur isotope record. Proc Natl Acad Sci USA, 110: 11244–11249

Leventhal J S. 1983. An interpretation of carbon and sulfur relationships in Black Sea sediments as indicators of environments of deposition. Geochim Cosmochim Acta, 47: 133–137

Li L, Wing B A, Bui T H, McDermott J M, Slater G F, Wei S, Lacrampe-Couloume G, Lollar B S. 2016. Sulfur mass-independent fractionation in subsurface fracture waters indicates a long-standing sulfur cycle in Precambrian rocks. Nat Commun, 7: 13252

Li N, Li C, Fan J, Algeo T J, Yan D, Zhu G, Wu S, Tang S, Cheng M, Jin C. 2019. Sulfate-controlled marine euxinia in the semi-restricted inner Yangtze Sea (South China) during the Ordovician-Silurian transition. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol, 534: 109281

Liao W, Bond D P G, Wang Y, He L, Yang H, Weng Z, Li G. 2017. An extensive anoxic event in the Triassic of the South China Block: A pyrite framboid study from Dajiang and its implications for the cause(s) of oxygen depletion. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol, 486: 86–95

Lim Y C, Lin S, Yang T F, Chen Y G, Liu C S. 2011. Variations of methane induced pyrite formation in the accretionary wedge sediments offshore southwestern Taiwan. Mar Pet Geol, 28: 1829–1837

Lin Q, Wang J, Algeo T J, Sun F, Lin R. 2016a. Enhanced framboidal pyrite formation related to anaerobic oxidation of methane in the sulfate-methane transition zone of the northern South China Sea.

Mar Geol, 379: 100–108

Lin Q, Wang J, Taladay K, Lu H, Hu G, Sun F, Lin R. 2016b. Coupled pyrite concentration and sulfur isotopic insight into the paleo sulfate-methane transition zone (SMTZ) in the northern South China Sea. J Asian Earth Sci, 115: 547–556

Lin Z, Sun X, Peckmann J, Lu Y, Xu L, Strauss H, Zhou H, Gong J, Lu H, Teichert B M A. 2016c. How sulfate-driven anaerobic oxidation of methane affects the sulfur isotopic composition of pyrite: A SIMS study from the South China Sea. Chem Geol, 440: 26–41

Lin Z Y, Sun X M, Lu Y, Strauss H, Xu L, Gong J L, Teichert B M A, Lu R F, Lu H F, Sun W D, Peckmann J. 2017. The enrichment of heavy iron isotopes in authigenic pyrite as a possible indicator of sulfate-driven anaerobic oxidation of methane: Insights from the South China Sea. Chem Geol, 449: 15–29

Liu J, Pellerin A, Wang J, Rickard D, Antler G, Zhao J, Wang Z, Jørgensen B B, Ono S. 2022. Multiple sulfur isotopes discriminate organoclastic and methane-based sulfate reduction by sub-seafloor pyrite formation. Geochim Cosmochim Acta, 316: 309–330

Liu X, Fike D, Li A, Dong J, Xu F, Zhuang G, Rendle-Bühring R, Wan S. 2019. Pyrite sulfur isotopes constrained by sedimentation rates: Evidence from sediments on the East China Sea inner shelf since the late Pleistocene. Chem Geol, 505: 66–75

Liu X, Li A, Fike D A, Dong J, Xu F, Zhuang G, Fan D, Yang Z, Wang H. 2020. Environmental evolution of the East China Sea inner shelf and its constraints on pyrite sulfur contents and isotopes since the last deglaciation. Mar Geol, 429: 106307

Loucks R G, Ruppel S C. 2007. Mississippian Barnett Shale: Lithofacies and depositional setting of a deep-water shale-gas succession in the Fort Worth Basin, Texas. AAPG Bull, 91: 579–601

Loucks R G, Reed R M, Ruppel S C, Hammes U. 2012. Spectrum of pore types and networks in mudrocks and a descriptive classification for matrix-related mudrock pores. AAPG Bull, 96: 1071–1098

Love L. 1966. Review of microscopic pyrite from the devonian chattanooga shale and rammelserg banderz. Fortschr Mineral, 43: 277–309

Lower S K, Hochella M F Jr, Beveridge T J. 2001. Bacterial recognition of mineral surfaces: Nanoscale interactions between Shewanella and α-FeOOH. Science, 292: 1360–1363

Lower B H, Shi L, Yongsunthon R, Droubay T C, McCready D E, Lower S K. 2007. Specific bonds between an iron oxide surface and outer membrane cytochromes MtrC and OmcA from Shewanella oneidensis MR-1. J Bacteriol, 189: 4944–4952

Lyons T W, Severmann S. 2006. A critical look at iron paleoredox proxies: New insights from modern euxinic marine basins. Geochim Cosmochim Acta, 70: 5698–5722

Lyons T W, Reinhard C T, Planavsky N J. 2014. The rise of oxygen in Earth's early ocean and atmosphere. Nature, 506: 307–315

Ma Q, Ellis G S, Amrani A, Zhang T, Tang Y. 2008. Theoretical study on the reactivity of sulfate species with hydrocarbons. Geochim Cosmochim Acta, 72: 4565–4576

Ma X, Zheng J, Zheng G, Xu W, Qian Y, Xia Y, Wang Z, Wang X, Ye X. 2016. Influence of pyrite on hydrocarbon generation during pyrolysis of type-III kerogen. Fuel, 167: 329–336

Machel H G, Krouse H R, Sassen R. 1995. Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction. Appl Geochem, 10: 373–389

Machel H G. 2001. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings—Old and new insights. Sediment Geol, 140: 143–175

MacLean L C W, Tyliszczak T, Gilbert P U P A, Zhou D, Pray T J, Onstott T C, Southam G. 2008. A high-resolution chemical and structural study of framboidal pyrite formed within a low-temperature bacterial biofilm. Geobiology, 6: 471–480

Mango F D. 1992. Transition metal catalysis in the generation of petroleum and natural gas. Geochim Cosmochim Acta, 56: 553–555

Mansor M, Fantle M S. 2019. A novel framework for interpreting pyrite-based Fe isotope records of the past. Geochim Cosmochim Acta, 253: 39–62

Manzano B K, Fowler M G, Machel H G. 1997. The influence of thermochemical sulphate reduction on hydrocarbon composition in Nisku reservoirs, Brazeau river area, Alberta, Canada. Org Geochem, 27: 507–521

Marin-Carbonne J, Busigny V, Miot J, Rollion-Bard C, Muller E, Drabon N, Jacob D, Pont S, Robyr M, Bontognali T R R, François C, Reynaud S, Van Zuilen M, Philippot P. 2020. In situ Fe and S isotope analyses in pyrite from the 3.2 Ga mendon formation (barberton greenstone belt, south africa): Evidence for early microbial iron reduction. Geobiology, 18: 306–325

Martínez-Yáñez M, Núñez-Useche F, López Martínez R, Gardner R D. 2017. Paleoenvironmental conditions across the Jurassic–Cretaceous boundary in central-eastern Mexico. J South Am Earth Sci, 77: 261–275

Mazumdar A, Peketi A, Joao H, Dewangan P, Borole D V, Kocherla M. 2012. Sulfidization in a shallow coastal depositional setting: Diagenetic and palaeoclimatic implications. Chem Geol, 322–323: 68–78

Mckibben M A, Riciputi L R. 1998. Applications of microanalytical techniques to understanding mineralizing processes. Soc Econ Geol, 7: 121–139

Miao X, Feng X, Liu X, Li J, Wei J. 2021. Effects of methane seepage activity on the morphology and geochemistry of authigenic pyrite. Mar Pet Geol, 133: 105231

Morse J W, Luther III G W. 1999. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. Geochim Cosmochim Acta, 63: 3373–3378

Mukherjee I, Large R R, Corkrey R, Danyushevsky L V. 2018. The boring billion, a slingshot for complex life on Earth. Sci Rep, 8: 4432

Mukherjee I, Large R R. 2020. Co-evolution of trace elements and life in Precambrian oceans: The pyrite edition. Geology, 48: 1018–1022

Naito K, Matsui M, Imai I. 2005. Ability of marine eukaryotic red tide microalgae to utilize insoluble iron. Harmful Algae, 4: 1021–1032

Norman L, Cabanesa D J E, Blanco-Ameijeiras S, Moisset S A M, Hassler C S. 2014. Iron biogeochemistry in aquatic systems: From source to bioavailability. CHIMIA, 68: 764–771

Oduro H, Harms B, Sintim H O, Kaufman A J, Cody G, Farquhar J. 2011. Evidence of magnetic isotope effects during thermochemical sulfate reduction. Proc Natl Acad Sci USA, 108: 17635–17638

Ohfuji H, Rickard D. 2005. Experimental syntheses of framboids—A review. Earth-Sci Rev, 71: 147–170

Ohmoto H. 1972. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. Econ Geol, 67: 551–578

Ohmoto H, Lasaga A C. 1982. Kinetics of reactions between aqueous sulfates and sulfides in hydrothermal systems. Geochim Cosmochim Acta, 46: 1727–1745

Ostrander C M, Severmann S, Gordon G W, Kendall B, Lyons T W, Zheng W, Roy M, Anbar A D. 2022. Significance of ^{56}Fe depletions in late-Archean shales and pyrite. Geochim Cosmochim Acta, 316: 87–104

Pan C, Yu L, Liu J, Fu J. 2006. Chemical and carbon isotopic fractionations of gaseous hydrocarbons during abiogenic oxidation. Earth Planet Sci Lett, 246: 70–89

Pasquier V, Fike D A, Halevy I. 2021a. Sedimentary pyrite sulfur isotopes track the local dynamics of the Peruvian oxygen minimum zone. Nat Commun, 12: 4403

Pasquier V, Bryant R N, Fike D A, Halevy I. 2021b. Strong local, not global, controls on marine pyrite sulfur isotopes. Sci Adv, 7: eabb7403

Planavsky N J, Reinhard C T, Wang X, Thomson D, McGoldrick P, Rainbird R H, Johnson T, Fischer W W, Lyons T W. 2014. Low Mid-Proterozoic atmospheric oxygen levels and the delayed rise of animals. Science, 346: 635–638

Planavsky N, Rouxel O J, Bekker A, Hofmann A, Little C T S, Lyons T W. 2012. Iron isotope composition of some Archean and Proterozoic iron formations. Geochim Cosmochim Acta, 80: 158–169

Present T M, Paris G, Burke A, Fischer W W, Adkins J F. 2015. Large Carbonate Associated Sulfate isotopic variability between brachiopods, micrite, and other sedimentary components in Late Ordovician strata. Earth Planet Sci Lett, 432: 187–198

Qiu W J, Zhou M F, Li X C, Huang F, Malpas J. 2021. Constraints of Fe-S-C stable isotopes on hydrothermal and microbial activities during formation of sediment-hosted stratiform sulfide deposits. Geochim Cosmochim Acta, 313: 195–213

Raiswell R. 1982. Pyrite texture, isotopic composition and the availability of iron. Am J Sci, 282: 1244–1263

Raiswell R, Berner R A. 1985. Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments. Am J Sci, 285: 710–724

Raiswell R, Canfield D E. 2012. The iron biogeochemical cycle past and present. GeochemPersp, 1: 1–220

Reguera G, McCarthy K D, Mehta T, Nicoll J S, Tuominen M T, Lovley D R. 2005. Extracellular electron transfer via microbial nanowires. Nature, 435: 1098–1101

Reinhard C T, Planavsky N J, Robbins L J, Partin C A, Gill B C, Lalonde S V, Bekker A, Konhauser K O, Lyons T W. 2013. Proterozoic ocean redox and biogeochemical stasis. Proc Natl Acad Sci USA, 110: 5357–5362

Rickard D T. 1975. Kinetics and mechanism of pyrite formation at low temperatures. Am J Sci, 275: 636–652

Rickard D. 1997. Kinetics of pyrite formation by the H_2S oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125°C: The rate equation. Geochim Cosmochim Acta, 61: 115–134

Rickard D. 2006. The solubility of FeS. Geochim Cosmochim Acta, 70: 5779–5789

Rickard D, Morse J W. 2005. Acid volatile sulfide (AVS). Mar Chem, 97: 141–197

Rickard D, Grimes S, Butler I, Oldroyd A, Davies K L. 2007. Botanical constraints on pyrite formation. Chem Geol, 236: 228–246

Rickard D. 2012. Developments in Sedimentology. Cambridge: Cambridge University Press. 65

Rickard D. 2019a. Sedimentary pyrite framboid size-frequency distributions: A meta-analysis. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol, 522: 62–75

Rickard D. 2019b. How long does it take a pyrite framboid to form? Earth Planet Sci Lett, 513: 64–68

Rickard D. 2021. Framboids. Cambridge: Cambridge University Press. 72

Rolison J M, Stirling C H, Middag R, Gault-Ringold M, George E, Rijkenberg M J A. 2018. Iron isotope fractionation during pyrite formation in a sulfidic Precambrian ocean analogue. Earth Planet Sci Lett, 488: 1–13

Rooney M A, Claypool G E, Moses Chung H. 1995. Modeling thermogenic gas generation using carbon isotope ratios of natural gas hydrocarbons. Chem Geol, 126: 219–232

Rust G W. 1935. Colloidal primary copper ores at cornwall mines, Southeastern Missouri. J Geol, 43: 398–426

Sahoo S K, Planavsky N J, Kendall B, Wang X, Shi X, Scott C, Anbar A D, Lyons T W, Jiang G. 2012. Ocean oxygenation in the wake of the marinoan glaciation. Nature, 489: 546–549

Sakai H, Dickson F W. 1978. Experimental determination of the rate and equilibrium fractionation factors of sulfur isotope exchange between sulfate and sulfide in slightly acid solutions at 300°C and 1000 bars. Earth Planet Sci Lett, 39: 151–161

Sawlowicz Z. 1993. Pyrite framboids and their development: A new conceptual mechanism. Geol Rundsch, 82: 148–156

Scott C, Lyons T W, Bekker A, Shen Y, Poulton S W, Chu X, Anbar A D. 2008. Tracing the stepwise oxygenation of the Proterozoic ocean. Nature, 452: 456–459

Severmann S, Johnson C M, Beard B L, McManus J. 2006. The effect of early diagenesis on the Fe isotope compositions of porewaters and authigenic minerals in continental margin sediments. Geochim Cosmochim Acta, 70: 2006–2022

Severmann S, Lyons T W, Anbar A, McManus J, Gordon G. 2008. Modern iron isotope perspective on the benthic iron shuttle and the redox evolution of ancient oceans. Geology, 36: 487–490

Shanks W C, Bischoff J L, Rosenbauer R J. 1981. Seawater sulfate reduction and sulfur isotope fractionation in basaltic systems: Interaction of seawater with fayalite and magnetite at 200–350°C. Geochim Cosmochim Acta, 45: 1977–1995

Shiley R H, Cluff R M, Dickerson D R, Hinckley C C, Smith G V, Twardowska H, saporoschenko M. 1981. Correlation of natural gas content to iron species in the New Albany shale group. Fuel, 60: 732–738

Sim M S, Bosak T, Ono S. 2011. Large sulfur isotope fractionation does not require disproportionation. Science, 333: 74–77

Song H Y, Lyons T W, Canfield D E, Algeo T J. 2014. Reconstruction of secular variation in seawater sulfate concentrations. Biogeosciences, 11: 13187–13250

Stene L P. 1979. Polyframboidal pyrite in the tills of southwestern Alberta. Can J Earth Sci, 16: 2053–2057

Sweeney R E, Kaplan I R. 1973. Pyrite Framboid Formation; Laboratory Synthesis and Marine Sediments. Econ Geol, 68: 618–634

Syverson D D, Borrok D M, Seyfried Jr. W E. 2013. Experimental determination of equilibrium Fe isotopic fractionation between pyrite and dissolved Fe under hydrothermal conditions. Geochim Cosmochim Acta, 122: 170–183

Tagliabue A, Bowie A R, Boyd P W, Buck K N, Johnson K S, Saito M A. 2017. The integral role of iron in ocean biogeochemistry. Nature, 543: 51–59

Tankere-Muller S, Zhang H, Davison W, Finke N, Larsen O, Stahl H, Glud R N. 2007. Fine scale remobilisation of Fe, Mn, Co, Ni, Cu and Cd in contaminated marine sediment. Mar Chem, 106: 192–207

Taylor S R, McLennan S M. 1995. The geochemical evolution of the continental crust. Rev Geophys, 33: 241–265

Tokody L. 1931. Pyritformen und -fundorte. Z für Kristallographie-Crystalline Mater, 80: 255–348

Treude T, Niggemann J, Kallmeyer J, Wintersteller P, Schubert C J, Boetius A, Jørgensen B B. 2005. Anaerobic oxidation of methane and sulfate reduction along the Chilean continental margin. Geochim Cosmochim Acta, 69: 2767–2779

Wan M, Shchukarev A, Lohmayer R, Planer-Friedrich B, Peiffer S. 2014. Occurrence of surface polysulfides during the interaction between Ferric (Hydr)oxides and Aqueous sulfide. Environ Sci Technol, 48: 5076–5084

Wang D. 2012. Redox chemistry of molybdenum in natural waters and its involvement in biological evolution. Front Microbiol, 3: 427

Wang J, Mbah C F, Przybilla T, Apeleo Zubiri B, Spiecker E, Engel M, Vogel N. 2018. Magic number colloidal clusters as minimum free energy structures. Nat Commun, 9: 5259

Wang P, Huang Y, Wang C, Feng Z, Huang Q. 2013. Pyrite morphology in the first member of the late Cretaceous Qingshankou formation, Songliao Basin, Northeast China. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol, 385: 125–136

Wang Q, Lu H, Shen C, Liu J, Peng P, Hsu C S. 2014. Impact of inorganically bound sulfur on late shale gas generation. Energy Fuels, 28: 785–793

Wang S J, Sun W D, Huang J, Zhai S K, Li H M. 2020. Coupled Fe-S isotope composition of sulfide chimneys dominated by temperature heterogeneity in seafloor hydrothermal systems. Sci Bull, 65: 1767–1774

Wang W, Hu Y, Muscente A D, Cui H, Guan C, Hao J, Zhou C. 2021. Revisiting Ediacaran sulfur isotope chemostratigraphy with in situ nanoSIMS analysis of sedimentary pyrite. Geology, 49: 611–616

Wei H, Chen D, Wang J, Yu H, Tucker M E. 2012. Organic accumulation in the lower Chihsia Formation (Middle Permian) of South China: Constraints from pyrite morphology and multiple geochemical proxies. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol, 353–355: 73–86

Wei H, Algeo T J, Yu H, Wang J, Guo C, Shi G. 2015. Episodic euxinia in the Changhsingian (late Permian) of South China: Evidence from framboidal pyrite and geochemical data. Sediment Geol, 319: 78–97

Wei H, Wei X, Qiu Z, Song H, Shi G. 2016. Redox conditions across the G-L boundary in South China: Evidence from pyrite morphology and sulfur isotopic compositions. Chem Geol, 440:

1–14

Welch S A, Beard B L, Johnson C M, Braterman P S. 2003. Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(II) and Fe (III). Geochim Cosmochim Acta, 67: 4231–4250

Wells M, Basu P, Stolz J F. 2021. The physiology and evolution of microbial selenium metabolism. Metallomics, 13: mfab024

Wilkin R T, Barnes H L, Brantley S L. 1996. The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: An indicator of redox conditions. Geochim Cosmochim Acta, 60: 3897–3912

Wilkin R T, Barnes H L. 1997. Formation processes of framboidal pyrite. Geochim Cosmochim Acta, 61: 323–339

Wille M, Kramers J D, Nägler T F, Beukes N J, Schröder S, Meisel T, Lacassie J P, Voegelin A R. 2007. Evidence for a gradual rise of oxygen between 2.6 and 2.5 Ga from Mo isotopes and Re-PGE signatures in shales. Geochim Cosmochim Acta, 71: 2417–2435

Wignall P B, Newton R, Brookfield M E. 2005. Pyrite framboid evidence for oxygen-poor deposition during the Permian-Triassic crisis in Kashmir. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol, 216: 183–188

Wignall P B, Bond D P G, Kuwahara K, Kakuwa Y, Newton R J, Poulton S W. 2010. An 80 million year oceanic redox history from Permian to Jurassic pelagic sediments of the Mino-Tamba terrane, SW Japan, and the origin of four mass extinctions. Glob Planet Change, 71: 109–123

Wu J, Liang C, Hu Z, Yang R, Xie J, Wang R, Zhao J. 2019. Sedimentation mechanisms and enrichment of organic matter in the Ordovician Wufeng Formation-Silurian Longmaxi Formation in the Sichuan Basin. Mar Pet Geol, 101: 556–565

Yan H, Pi D, Jiang S Y, Hao W, Cui H, Robbins L J, Mänd K, Li L, Planavsky N J, Konhauser K O. 2020. Hydrothermally induced ^{34}S enrichment in pyrite as an alternative explanation of the Late-Devonian sulfur isotope excursion in South China. Geochim Cosmochim Acta, 283: 1–21

Yoshiya K, Nishizawa M, Sawaki Y, Ueno Y, Komiya T, Yamada K, Yoshida N, Hirata T, Wada H, Maruyama S. 2012. In situ iron isotope analyses of pyrite and organic carbon isotope ratios in the Fortescue group: Metabolic variations of a late Archean ecosystem. Precambrian Res, 212–213: 169–193

Zhang F F, Zhu X K, Yan B, Kendall B, Peng X, Li J, Algeo T J, Romaniello S. 2015. Oxygenation of a cryogenian ocean (Nanhua Basin, South China) revealed by pyrite Fe isotope compositions. Earth Planet Sci Lett, 429: 11–19

Zhang H, Davison W, Mortimer R J G, Krom M D, Hayes P J, Davies I M. 2002. Localised remobilization of metals in a marine sediment. Sci Total Environ, 296: 175–187

Zhang T, Ellis G S, Wang K-S, Walters C C, Kelemen S R, Gillaizeau B, Tang Y. 2007. Effect of hydrocarbon type on thermochemical sulfate reduction. Org Geochem, 38: 897–910

Zhang T, Ellis G S, Ma Q, Amrani A, Tang Y. 2012. Kinetics of uncatalyzed thermochemical sulfate reduction by sulfur-free paraffin. Geochim Cosmochim Acta, 96: 1–17

Zhang Y, Gladyshev V N. 2010. General trends in trace element utilization revealed by comparative genomic analyses of Co, Cu, Mo, Ni, and Se. J Biol Chem, 285: 3393–3405

Zhang Y, Gladyshev V N. 2011. Comparative genomics of trace element dependence in biology. J Biol Chem, 286: 23623–23629

Zou C, Qiu Z, Wei H, Dong D, Lu B. 2018. Euxinia caused the late ordovician extinction: Evidence from pyrite morphology and pyritic sulfur isotopic composition in the Yangtze area, South China. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol, 511: 1–11

Zuo Q, Xu Y, Yu B, Zhang C, Zhang Y, Hou C, Zhang L, Sun M. 2021. NanoSIMS sulfur isotope studies of pyrite from the Early paleozoic marine shale: Implications for the sedimentary environment. Mar Pet Geol, 124: 104802

(责任编委: 王汝成)