

doi:10.3799/dqkx.2011.066

莓状黄铁矿：环境与生命的示踪计

杨雪英, 龚一鸣*

中国地质大学生物地质与环境地质国家重点实验室, 湖北武汉 430074

摘要: 莓状黄铁矿这一奇妙的微晶(0.1~1 μm)矿物集合体(5~50 μm)自科学家首次发现(1923年)和冠名(1935年)至今一直是不同学科竞相研究的热点. 主要从莓状黄铁矿的形成机制、莓状黄铁矿与环境的关系等方面回顾了莓状黄铁矿的生物成因说(1923—1969年)、非生物成因说(1969—2000年)和多元成因说(2000—现今)各研究阶段取得的进展和存在的问题, 指出莓状黄铁矿作为表层生物圈、深部生物圈和地外环境与生命示踪计具有巨大潜力, 提出从地球科学、生命科学、材料科学、化学和纳米科技以及凝聚态物理学融合的角度加强对莓状黄铁矿研究的建议.

关键词: 莓状黄铁矿; 生物成因; 非生物成因; 硫同位素; 氧化还原环境.

中图分类号: P578.2

文章编号: 1000-2383(2011)04-0643-16

收稿日期: 2010-09-11

Pyrite Framboid: Indicator of Environments and Life

YANG Xue-ying, GONG Yi-ming*

State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract: Pyrite framboid, the wonderful microcrystalline (0.1–1 μm) mineral aggregate (5–50 μm), has been a study focus in different disciplines since scientists first discovered (1923) and named it (1935). This paper reviews the progresses and existing problems of pyrite framboid's studies during different study stages including the biogenesis' theory stage (1923–1969), abiogenesis' theory stage (1969–2000) and multiple genesis's theory stage (2000–present) in terms of formation mechanism and the relationship with the environments. It also explores the prospects of pyrite framboid' study, pointing out that pyrite framboid has a great potential as the indicator of the surface and deep biospheres, the extraterrestrial environments and life; and finally puts forward the proposal that we should further the study of pyrite framboid by integrating its studies in that of earth science, life science, materials science, chemistry, nanotechnology and condensed matter physics.

Key words: pyrite framboid; biogenesis; abiogenesis; sulfur isotope; redox environment.

莓状黄铁矿这一结构自从1923年被德国科学家施奈德洪(Schneiderhöhn, 1923)首次发现至今已经有近百年的历史, 这一发现引起了不同学科(包括地球科学、生命科学、材料科学和化学)科学家的广泛兴趣(Sweeney and Kaplan, 1973; Taylor, 1982; del Giorgio *et al.*, 1997; Garcia-Guinea *et al.*, 1997; Ohfuji *et al.*, 2005), 莓状黄铁矿也日益成为人们研究的热点. 自然界中莓状黄铁矿的踪影几乎无处不在, 从太古宙沉积岩(Hallbauer, 1986)到现代海洋沉积物(Perry and Pederseb, 1993), 从表层生物圈(Sapota, 2005)到深部生物圈

(Ostwald and England, 1979)、从陆地(Lewicka-Szczebak *et al.*, 2008)到海洋(Chang *et al.*, 2009)、从碳酸盐岩(Marynowski *et al.*, 2008)到硅质岩(常华进等, 2009)、从碎屑岩(Haynes, 1986)到火成岩(Love and Amstutz, 1969)、从无机体(Steinike, 1963)到有机体(Rachel and Bruce, 2009)中都有发现. 然而, 莓状黄铁矿是怎样形成的? 是生物成因还是非生物成因? 它又承载着怎样的生命与环境信息? 这些问题一直是人们关注的焦点. 随着科学技术研究水平的提高, 科学家们正在逐步揭开其神秘的面纱. 这些问题的探索 and 解决, 将创新

基金项目: 国家自然科学基金项目(Nos. 41072252, 40872001, 40921062); 国家重点基础研究计划“973”项目(No. 2011CB808800).

作者简介: 杨雪英(1978—), 女, 博士研究生, 主要从事莓状黄铁矿的相关研究. E-mail: skysnow520@126.com

* **通讯作者:** 龚一鸣, E-mail: ymgong@cug.edu.cn

莓状黄铁矿的研究思路和研究方法,拓展和深化莓状黄铁矿的研究内容,为莓状黄铁矿对古氧相与硫循环的精细示踪提供系统、详实的新资料,也为鉴别古老生命和地外生命(天体生物学/astrobiology)现象的存在与否提供更系统、更详实的判据。

Rust(1935)最早用法语“framboise(莓球)”一词描述了由草莓似的微细黄铁矿颗粒组成的球状集合体。莓状黄铁矿是由大量($10^1 \sim 10^9$)粒径相同、形态一致的黄铁矿微晶聚集而成的球体或亚球体;其平均直径通常为 $5 \mu\text{m}$,很少有大于 $50 \mu\text{m}$;组成莓状黄铁矿的黄铁矿微晶的直径一般在 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 之间(Wilkin and Barnes, 1996; Butler and Rickard, 2000)。莓状黄铁矿在各种不同沉积环境和载体中的出现表明,其不仅形成于非常有限的物理化学条件下,而且有着比较宽广的形成条件,其形成条件目前是许多实验室研究的热点(Wilkin and Barnes, 1997a; Grimes *et al.*, 2001)。关于草莓状黄铁矿的形成机制,有许多人做过研究,但认识均不一致。对这种结构及其与其他矿物的关系的识别,将对确定许多矿床的成矿时间、矿化的生物成因或无机成因以及沉积环境具有重要意义,此外,作为一种可能的生命起源的培养基也已引起人们的关注(Russell *et al.*, 1989, 1990)。黄铁矿的结构特征提供了黄铁矿形成机制的信息,并可能被用来还原沉积物和水柱中黄铁矿形成的相对时间和位置;而其物理及化学特征提供了地质历史时期海洋对环境变化响应的重要记录以及与全球铁、硫、碳和氧循环的联系(Raiswell, 1982; Wilkin *et al.*, 1996; Passier *et al.*, 1997)。没有哪一种元素比硫元素在记录生物圈早期氧化和生命演化方面所起的作用更大(Lyons and Gill, 2010)。自然界中硫同位素组成变化范围较大,许多环境过程可以引起硫同位素分馏,硫同位素分馏过程记录了各种环境信息,通过研究黄铁矿的硫同位素比值,可以揭示系统中硫的来源、迁移和转化,有助于认识自然界中各种含硫物质的演化历史及识别表层生物圈和深部生物圈中不同的生命活动过程(Mayer *et al.*, 2001; Novák *et al.*, 2003; Johnston *et al.*, 2008; Williford *et al.*, 2009)。本文将主要从莓状黄铁矿的形成演化及其对环境和生命的示踪作用 2 个方面来展开讨论。

1 莓状黄铁矿的形成机制

长期以来,关于莓状黄铁矿成因有所谓“生物成

因”(Love, 1962; Love and Murray, 1963; Kalliokoski, 1966; Raiswell, 1982; Suits and Wilkin, 1998)与“非生物成因”(Vallentyne, 1963; Berner, 1969; Sweeney and Kaplan, 1973; Graham and Ohmoto, 1994)之争。其实是,莓球的特殊外形和内部结构是继承了生物组织的形态(Schneiderhöhn, 1923; Love, 1957; Kalliokoski and Cathles, 1969)或因为生物间接活动形成的(Papunen, 1966; Kribek, 1975),即生物成因,还是纯粹的无机作用形成,即非生物成因。生物成因说认为,莓球是细胞集合体或球状生物被黄铁矿交代而成的假象。这种观点早在 1923 年(Schneiderhöhn, 1923)就已提出,一直持续到 20 世纪 60 年代仍未遭到特别异议。无机成因说,则以在与生物作用无关的矿石中发现黄铁矿莓体和真空无水及水溶液中合成了黄铁矿莓体为依据,来否认生物成因观点。

然而,在许多环境中人们发现莓状黄铁矿具有复杂多变性,这应该是不同的生物和非生物过程(Popa *et al.*, 2004),或者生物过程与非生物过程共同作用的结果,包括单个细菌或细菌群的黄铁矿化(Schneiderhöhn, 1923; Love, 1957)、细胞外有机胶体的黄铁矿化(Papunen, 1966; Kribek, 1975; Raiswell *et al.*, 1993)以及铁-硫体系中的非生物转化(Rust, 1935; Berner, 1969; Sweeney and Kaplan, 1973; Wilkin and Barnes, 1997a)。

1.1 莓状黄铁矿的无机形成模式和条件

自 1969 年以来,相继有 10 多篇文献报道了莓状黄铁矿(Berner, 1969; Farrand, 1970; Sweeney and Kaplan, 1973; Kribek, 1975; Luther, 1991; Graham and Ohmoto, 1994; Wang and Morse, 1996; Wilkin and Barnes, 1996; Morse and Wang, 1997; Butler and Rickard, 2000),证明莓状黄铁矿的聚集体可以通过无机过程形成。在合成莓状黄铁矿的过程中,非晶质的硫化亚铁(FeS)通常是最初形成的产物。Goldhaber and Kaplan(1974)认为,非晶质的硫化亚铁往往是在对铁的单硫化物过饱和的溶液中形成的,而黄铁矿则是在对铁的单硫化物不饱和的溶液中形成的。Sweeney and Kaplan(1973)通过实验发现非晶质硫化亚铁逐渐结晶形成胶黄铁矿(Fe_3S_4)。后者又与反应中所产生的元素硫反应而形成黄铁矿($\text{Fe}_3\text{S}_4 + \text{S}^0 \rightarrow \text{FeS}_2$)。这一过程非常缓慢,因而 FeS 和 S^0 能够以可观的浓度在沉积物中共存。在上述反应中,球形胶黄铁矿必须为中间产物,也是通过 FeS 和 S^0 间的反应生成的。继而,球形的胶黄铁矿裂解成很多个胶黄铁矿晶核,胶黄铁矿

晶核进一步和 S^0 反应,形成 FeS_2 晶核,很多个黄铁矿晶体的晶核逐渐长大形成莓状黄铁矿,球形结构被保留(图 1)。

然而, Kalogeropoulos (1983) 认为莓状黄铁矿是莓球状氧化铁被硫化物交代形成的。Bennett and Graham (1980) 认为在莓状黄铁矿形成之前有铁氧化物磁性矿物的出现至关重要。

Wilkin and Barnes (1997a) 认为莓状黄铁矿的形成可能是 4 个连续过程的结果(图 2):

(1) 首先,形成硫化亚铁微晶晶核;(2) 这些晶核继续反应形成胶黄铁矿 (Fe_3S_4); (3) 由于胶黄铁矿的磁力作用,胶黄铁矿微晶聚集形成球形莓体;(4) 胶黄铁矿莓状体转变成莓状黄铁矿。

不管莓状黄铁矿的形成过程是哪种形式,它们之间有一个共同点,胶黄铁矿是莓状黄铁矿形成的中间阶段,莓状黄铁矿不是黄铁矿直接沉淀形成的。目前这种模式是人们比较认同的一种。其中单硫化铁形成胶黄铁矿需要在弱氧化条件下,然而第 1 步和第 4 步需要在还原条件下完成 (Raiswell, 1982; Canfield and Thamdrup, 1994; Wilkin and Barnes, 1996)。这样,莓状黄铁矿形成的环境就被限制到氧化还原界面附近。

总之,莓状黄铁矿不是黄铁矿直接沉淀而成,而是由中间态的铁硫化物转化而来 (Sweeney and Kaplan, 1973; Schoonen and Barnes, 1991; Wang and Morse, 1996), 这种变化是相当快的 (Rickard, 1989)。沉积物中黄铁矿的直接沉淀形成的是非莓状的自形黄铁矿 (Raiswell, 1982; Canfield and Raiswell, 1991)。

1.2 莓状黄铁矿的生物成因模式和条件

虽然大量的实验研究结果已经证明了莓状黄铁矿可以在无机实验体系中合成,超饱和条件是最重要的因素 (Ohfuji and Rickard, 2005)。然而,几乎所有的被认为是生物成因的化合物都能通过无机实验的方法合成。据报道 (Yushkin, 2000), 蛋白质氨基酸都能由无机成分在烃重结晶和热序列过程中形

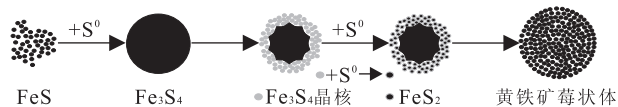


图 1 硫化亚铁转变成莓状黄铁矿示意(据 Sweeney and Kaplan, 1973 资料编制)

Fig. 1 Schematic diagram of iron monosulphide transition into pyrite framboid

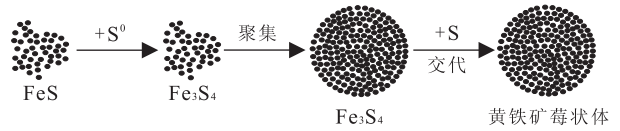


图 2 莓状黄铁矿的形成过程(据 Wilkin and Barnes, 1997a 资料编制)

Fig. 2 Sketch showing the forming process of pyrite framboid

成。实验证明几乎所有的被认为是生物成因的氨基酸都能在实验条件下生成,生物学上重要单体和聚合体的化学合成是可能的 (Gusev and Mineeva, 1992)。所以,并不能单凭在真空无水及水溶液中合成了黄铁矿莓体为依据,来否认生物成因的观点。

相反,无机合成莓状黄铁矿的实验条件和自然界中形成的莓状黄铁矿的环境条件仍然存在很大差异。这些实验都是在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上温度进行的,比大多数沉积环境中的温度都高,并且无机合成的反应物条件也与自然界中的大不一样 (Ohfuji and Rickard, 2005)。在高温条件下, $60\sim 85\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Sweeney and Kaplan, 1973) 到 $150\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Graham and Ohmoto, 1994), 无机合成的莓状黄铁矿和自然界中形成的莓状黄铁矿很相似。这样,在自然界低温水成环境中莓状黄铁矿的形成机制还有待进一步的研究,但是,了解无机合成莓状黄铁矿的形成过程还是有助于理解自然界中生物活动下莓状黄铁矿的形成过程的。同时,理解自然界中莓状黄铁矿的形成机制有助于理解古环境体系 (Wilkin *et al.*, 1996; Ohfuji and Rickard, 2005), 并且为寻找古代地球或地外星球的生命提供有价值的生物标志物。

目前虽然没有关于通过微生物合成莓状黄铁矿的报道,但是 Bontognali *et al.* (2008) 在室温缺氧条件下通过脱硫弧菌 (*Desulfovibrio brasiliensis*) 与矿物相互作用的实验合成了球状碳酸盐,发现细菌群分泌的细胞外聚合物 EPS (extracellular polymeric substances) 在矿化过程中起着重要的作用。象纳米细菌的颗粒代表了 EPS 中碳酸盐晶核形成的早期阶段,最后逐渐演化成粒状结构的更大的球状碳酸盐,排除了这种结构是细菌化石的可能性。那么,就不排除这种可能性——其他的微生物也通过同样的方式生成生物成因的矿物,或者在过去的地质时期内已经生成了生物成因的矿物。例如: Maclean *et al.* (2008) 发现黄铁矿微晶生长在细菌的有机基质中,并在莓状黄铁矿表面发现了矿化的细胞膜 (Maclean *et al.*, 2008)。通过对莓状黄铁矿表面生物膜的扫描透射 X 射线显微镜 (STXM) 测量,发现可能

有 DNA 的存在。

细菌通过 2 种方式产生铁硫化物:生物诱导矿化模式和生物控制矿化模式(Lowenstam, 1981; Heywood *et al.*, 1990; Konhauser, 1997)。在生物诱导矿化模式中,矿物的形成依靠环境条件,是生物新陈代谢的副产品。在这种方式中有机体并不控制生物矿化的过程并且矿物是在细胞外生成的,这样,生物仅改变成矿的局部环境,如介质的化学成分、pH 值和氧化还原条件等,环境中的 *Eh* 和 pH 值极大地影响矿物的形成,形成的矿物粒度分布广,形态不定,晶体内可能含杂质包体,可形成聚晶(Devouard *et al.*, 1998; Zhang *et al.*, 1998)。尽管细胞大大地促进了铁硫化物沉淀,但是这种机制是被动的,所形成矿物的结晶式样与无机沉淀所产生的矿物相似(Lowenstam, 1981)。大多数与微生物有关的莓状黄铁矿中的微晶数比非生物成因的莓状黄铁矿的微晶数要少得多,通常仅有 10~100 个,而非生物成因的莓状黄铁矿中的微晶数可达 10^9 个(Popa *et al.*, 2004);微生物成因的莓状黄铁矿中微晶表面干净,生物成因的莓状黄铁矿中微晶表面有很多微结构(Folk, 2005)。然而单凭莓状黄铁矿的形貌差别来区分是无机成因还是有机成因不太可靠,必须寻找其他的化学特性进行进一步的精确测定,如微量元素的丰度或者同位素特征,从而更好地区分生物成因和非生物成因的微结构。

与黄铁矿生物诱导成矿作用相关的生理活动包括异化硫酸盐还原作用(Berner, 1984)、硫代硫酸盐歧化作用(Habicht *et al.*, 2002)、富硫有机物的厌氧降解和铁呼吸作用(Canfield *et al.*, 1998)。

第二种方式是生物控制矿化模式,在这种情况下,矿物是沉淀在细胞中的有机基质上或有机基质中或液泡中,有机体在某种程度上控制了矿化的过程,因此,有机体本身决定细胞内的 pH 和 *Eh* 值,矿物形成很小程度上依靠环境参数,形成的莓状黄铁矿不受物相转换带或外部条件的影响。在生物控制矿化作用中,生物细胞决定了形成矿物的类型,生成的矿物一般具有专属性,通常形成于细胞内,形态特殊,粒度范围变化较小(Lowenstam, 1981)。然而,涉及生物控制矿化作用的机制常常很模糊。一种假说是生物格架建立后由于适当的离子的加入而诱导矿化(Lowenstam, 1981)。在生物控制矿化作用中,矿物显示出偏离理想晶体结构的特性,表现为较低的溶解度、稳定同位素分馏和微量元素的不平衡(Lowenstam, 1981)。然而生物控制形成的莓状黄

铁矿与生物诱导形成的莓状黄铁矿之间到底存在怎样的差异还有待进一步的研究,有一点值得注意的是,生物控制莓状黄铁矿不能示踪寄主环境的变化。

Kaplan *et al.* (1963)提出化学微环境在金属硫化物沉淀过程中扮演着重要的角色,有机体内的化学微环境更有利于金属硫化物的形成。有研究证明有机物在莓状黄铁矿的空间关系中扮演了重要的角色(Grimes *et al.*, 2001; Large *et al.*, 2001),并且也显示影响了其他金属硫化物的结构和形成(Bianconi *et al.*, 1991)。最终,大分子有机物对晶体的形态和大小有着不可忽视的贡献,同时也影响了颗粒的聚集(Bianconi *et al.*, 1991)。莓状黄铁矿中黄铁矿微晶生长受生长空间的影响,自形黄铁矿微晶的生长通常是和轻微过饱和溶液中比较慢的生长动力学相联系的(Keller, 1964),然而,次自形到非自形黄铁矿微晶是生长受限而非自由的高度过饱环境中晶体快速生长的指示,如莓状黄铁矿微晶在其成核和生长过程中被生物膜影响,而不是在溶液中(Wenk and Bulakh, 2004)。

MacLean *et al.* (2008)推测在低温环境中,首先由有机基质形成有“中空间隔”的莓体构架,然后黄铁矿微晶生长在构架的“中空间隔”中,当黄铁矿微晶生长超过了原始的间隔空间,有机物质就会被拉伸,在成岩期间,有机物质可能被挤出莓状黄铁矿或者被包裹在莓状黄铁矿中,然而所谓的“中空间隔”的莓体构架是先生成的,还是莓状黄铁矿微晶经氧化脱落(Bailey *et al.*, 2009)形成的还有待考证。所以,究竟是先生成“中空间隔”的莓体构架,再生成黄铁矿微晶,还是黄铁矿微晶先分散生长在有机基质中,然后由于某些原因聚集形成莓状黄铁矿,这些问题还需要进一步的研究,不过可以肯定的是,生物成因的莓状黄铁矿可能包裹有机物质,而无机成因的莓状黄铁矿中不可能包裹有机物质。

1.3 莓状黄铁矿与硫循环

黄铁矿是自然界还原条件下铁的硫化物的稳定形式,并且是沉积物中硫化物的主要汇集点。黄铁矿中的硫同位素记录着不同作用过程(包括生物或非生物过程)的信息,是响应环境变化的结果。通过测量黄铁矿中硫同位素的组成,不仅可以帮助我们理解黄铁矿的来源和成因,甚至可为黄铁矿世代关系及形成环境介质条件等问题提供依据,有助于认识黄铁矿中硫的演化历史,示踪自然界中的硫循环过程。

硫同位素分馏包括质量相关分馏和非质量相关分馏。非质量相关分馏是指同位素的分配不遵循经

典的质量分馏理论的现象, 可以简单地用一个非零的 Δ 来表示:

$$\Delta^{33}\text{S} = \delta^{33}\text{S} - 1000 \times [(1 + \delta^{33}\text{S}/1000)^{0.515} - 1],$$

$\Delta^{33}\text{S}$ 的大小表示这种分馏偏离质量分馏的大小. 实验和观测结果表明, 含硫的气态分子受紫外光照射发生光化学反应可以产生非质量相关分馏现象 (Farquhar *et al.*, 2001). Pavlov and Kasting (2002) 认为只有在当时大气氧水平低于现代大气氧水平的情况下, 硫同位素非质量分馏现象才能够产生并得以保存. Farquhar *et al.* (2000a) 发现某些年龄老于 2 450 Ma 的样品具有明显的硫同位素非质量相关分馏效应, $\Delta^{33}\text{S} = -1.29\text{‰} \sim +2.04\text{‰}$; 年龄在 2 090~2 450 Ma 之间的样品, $\Delta^{33}\text{S} = +0.02\text{‰} \sim +0.34\text{‰}$, 同位素非质量相关分馏效应不太明显; 年龄小于 2 090 Ma 的样品, $\Delta^{33}\text{S} = -0.11\text{‰} \sim +0.02\text{‰}$, 属与质量有关的同位素分馏. 所以, 在太古宙 (Farquhar *et al.*, 2000a; Farquhar *et al.*, 2007b) 和火星岩石 (Farquhar *et al.*, 2000b, 2007a) 中, 这种非质量相关的大气同位素分馏影响使生物迹象的识别变得复杂.

质量相关分馏包括大多数生物和地球表生过程. 自然条件下 2 个过程可引起明显的硫同位素质量相关分馏: 一是硫酸盐无机还原为硫化物的过程; 二是生物作用所引起的硫酸盐还原过程. 硫酸盐无机还原为硫化物的同位素动力学分馏效应比较明显, 但这一过程需要较高的活化能, 在自然界, 只有在 250 °C 以上才能由还原剂还原硫酸盐, 因此有实际意义的反应多发生在约 250 °C 以上的热液体系或地壳深部环境. 一般情况下, 火成岩硫化物之间的硫同位素分馏很小, 引起的变化不超过 $\pm 5\text{‰}$ (Ohmoto and Rye, 1979; Ohmoto, 1986). 吸附、淋溶以及硫化物的氧化反应虽然也有一定的硫同位素分馏产生, 但分馏不明显 (Fry *et al.*, 1986; Habicht *et al.*, 1998; Norman *et al.*, 2002). 生物作用引起的硫酸盐还原过程包括生物同化还原和异化硫酸盐还原形成有机硫, 硫化物及挥发性含硫气体的过程, 同时在异化硫酸盐还原过程中还有可能伴随有硫的细菌歧化作用 (Bak and Cypioinka, 1987; Thamdrup *et al.*, 1993) (图 3). 实验证明, 生物同化作用造成的硫同位素分馏很小, 其同位素组成只是略小于溶解硫酸盐源的 $\delta^{34}\text{S}$ 值, 异化硫酸盐还原是引起硫同位素分馏的主要原因 (Rees, 1973; Krouse and Grineneko, 1991; Novák *et al.*, 1994, 2001; Habicht and Canfield, 1997; Habicht *et al.*, 1998;

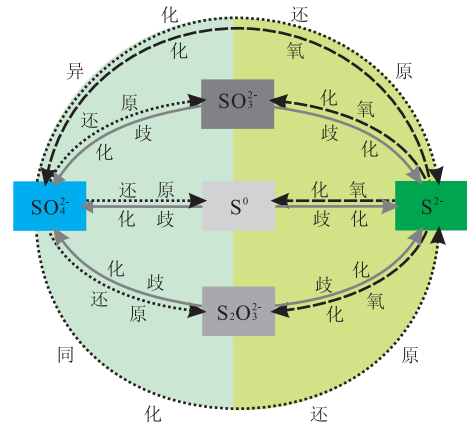


图 3 生物作用下硫循环示意图

Fig. 3 Schematic diagram of sulfur cycling under biological processes

Schroth *et al.*, 2001; Kleikemper *et al.*, 2004; Canfield *et al.*, 2006). 由硫酸盐还原产生的硫化物可能扩散到氧化还原过渡带, 从而被氧化为中间态的硫化物 (Jorgensen, 1990), 中间态的硫化物如 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 或者 S , 通过细菌歧化作用转变成硫酸盐或者硫化氢, 比初始的硫化物可能产生更亏损的同位素分异 (Jorgensen, 1990; Canfield and Thamdrup, 1994; Cypionka *et al.*, 1998). 经过反复的氧化歧化循环, 在海水硫酸盐和硫化物之间的同位素分异可能大幅度增加.

在硫酸盐通过细菌的还原作用形成硫化物时, 硫同位素分馏的大小视参与反应的细菌种属、可利用的碳源类型、反映速率以及体系本身的条件而改变 (张伟等, 2007). 环境中的 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 是制约细菌硫酸盐还原的硫同位素分馏的一个重要因素. 当环境 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 浓度不受限制时, 例如在开放体系中, 细菌硫酸盐还原的硫同位素 ^{34}S 分馏在 16‰ 和 46‰ 之间, 在现代海洋沉积物中甚至可以达到 70‰, 在那里硫经历了集中中间还原的循环过程 (Canfield and Raiswell, 1999). 然而, 当 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 浓度 $< 0.2 \text{ mM}$ 时, 细菌硫酸盐还原的硫同位素 ^{34}S 分馏 $< 10\text{‰}$ (Habicht *et al.*, 2002). 如在封闭的沉积一成岩作用体系中, 此时, 由于海水或孔隙水中硫酸盐的供给受到限制, 硫酸盐还原程度明显增高, 体系中硫同位素分馏减少, 所形成的黄铁矿的值可以成为正值, 但是, 在正常海洋的沉积环境, 按照质量平衡原理, 整个体系中黄铁矿的值不应超过同时期海洋硫酸盐的数值. 细菌不仅可以还原硫酸盐, 有些细菌也可以还原硫的其他化合物, 包括硫代硫酸盐 ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)、亚硫酸盐 (SO_3^{2-}) 和单质硫 (S^0), 同样可以引起硫同位素的分馏. Habicht *et al.* (1998) 研究发

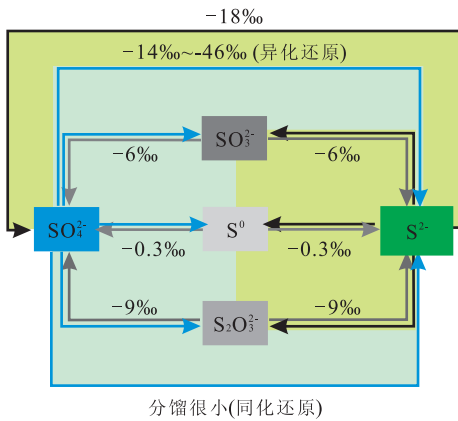


图 4 生物作用下的硫分馏

Fig. 4 Sulfur fractionation under biological processes

现, $S_2O_3^{2-}$ 的还原作用造成的分馏达 9‰, 还原作用造成的硫同位素分馏达到 6‰. 在黑暗条件下 *Chromatium vinosum* 能将单质硫还原为硫化氢, 造成的硫同位素分馏为 0.3‰ (Fry *et al.*, 1984). 总而言之, $S_2O_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 和 S^0 的细菌还原作用造成的硫同位素分馏比硫酸盐低得多. 被还原出来的硫化氢在某些情况下也可能被氧化, 实验研究发现 H_2S 需氧化生成相对亏损 ^{34}S 的 SO_4^{2-} 和硫的其他氧化物. 无机氧化亏损 ^{34}S 达 4‰~5‰ (Fry *et al.*, 1988), 细菌氧化亏损 ^{34}S 甚至高达 18‰ (Kaplan and Rittenberg, 1964) (图 4).

综上所述, 细菌成因的黄铁矿有两个鉴别标志: (1) 相对于母体硫酸盐, 它明显富集轻硫同位素 ($\delta^{32}S$), 其 $\delta^{34}S$ 向负值偏移. 典型例子如现代黑海和加利福尼亚海湾的太平洋盆地, 它们为低氧含量的环境, 沉积物中硫化物的 $\delta^{34}S$ 可低至 $-40\text{‰} \sim -45\text{‰}$. (2) $\delta^{34}S$ 数值范围宽. 在加利福尼亚湾外的太平洋盆地, 硫化物的 $\delta^{34}S$ 从正值 (千分之几) 至 -40‰ ; 在黑海, 硫化物的 $\delta^{34}S$ 值从低的负值 (千分之几) 至 -45‰ .

当然, 除了与氧化还原有关的初始分馏过程, 成岩过程中也可能有可测量的影响并应该尽可能地调查. 这些同位素分析方法应该尽可能地与地质观察和其他传统的沉积环境和化学证据相结合.

2 莓状黄铁矿与环境的关系

2.1 莓状黄铁矿的粒径与环境的关系

莓状黄铁矿的形成和形态对氧化还原条件很敏感, 所以经常被用作沉积过程中沉积环境的指示器,

区分上覆水柱中的静海环境 (厌氧环境) 和有氧环境 (Wilkin *et al.*, 1996; Suits and Wilkin, 1998; Böttcher and Lepland, 2000; Wilkin and Arthur, 2001; Bond *et al.*, 2004). 当然, 这种方法仅用于生物诱导成因或无机成因的莓状黄铁矿, 因为这种莓状黄铁矿受环境影响很大.

根据海底生物相, 可将沉积环境分为常氧相、贫氧相和厌氧相 (Tyson and Pearson, 1991). 莓状黄铁矿粒径大小与由古生态标准决定的水体氧水平之间有很好的相关性, 所以莓状黄铁矿的粒径分析可以为环境条件及其稳定性提供微妙的指示作用 (Wilkin *et al.*, 1996). Wilkin *et al.* (1996) 发现在静海水体中形成的莓状黄铁矿的平均直径、标准偏差和最大莓体直径比在贫氧水体中的小. 在静海条件下, 同生莓状黄铁矿直接在水柱中形成, 在从水柱中下落之前最大直径约 $5 \mu m$, 重要的是, 这些莓状黄铁矿在沉到盆地底部后便不再生长并且随后被埋藏, 因为它们不再靠近氧化还原界面 (Wilkin *et al.*, 1996), 据观察, 在缺氧条件下形成的沉积岩中莓状黄铁矿的平均粒径很小 (Wilkin *et al.*, 1996), 从 $2.7 \sim 3.2 \mu m$, 缺乏粒径大的莓状黄铁矿, 此时的莓状黄铁矿为同沉积期在水柱中生长的; 然而, 更大的莓状黄铁矿是在氧化或贫氧水柱之下的沉积物中形成的 (Wilkin *et al.*, 1996; Wignall and Newton, 1998). 在氧较低的贫氧条件下, 莓状黄铁矿在成岩期将会继续生长, 平均粒径开始变大, 更大粒径 ($> 10 \mu m$) 的莓状黄铁矿开始出现; 在氧较高的贫氧条件下, 发现莓状黄铁矿粒径快速增加, 有些莓状黄铁矿的粒径甚至大于 $50 \mu m$; 在上部富氧条件下没有莓状黄铁矿形成 (Wignall and Newton, 1998; Wignall *et al.*, 2005) (图 5). Wilkin *et al.* (1996) 指出莓状黄铁矿一经埋藏, 便不受成岩期及岩化期的影响, 其粒径便不会发生变化, 因此, 测量古代沉积物中莓状黄铁矿的粒径, 不管是水柱中还是沉积物中, 都可能提供可靠的沉积环境氧化还原条件的指示, 可使我们识别缺氧条件下的静海环境. 然而这个理论局限于莓状黄铁矿仅仅在缺氧成岩作用的早期阶段生长, 之后沉积环境不再发生变化, 莓状黄铁矿便不再生长, 因此, 莓状黄铁矿的粒径在进一步的成岩和岩化作用期才能被保存下来. 这样, 莓状黄铁矿的粒径分布就是缺氧沉积的一个典型特征, 并能在整个地史时期被保存下来. 但是, 在氧化环境中, 沉积物中的莓状黄铁矿会继续长大, 只要有足够的活性铁供应, 莓体呆在氧化还原界面的时间越长, 生长得

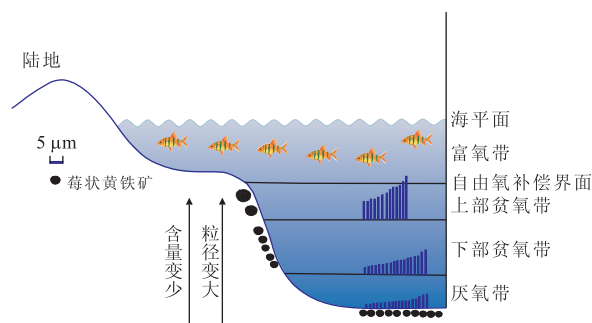


图5 海水中溶氧量与莓状黄铁矿粒径的关系(据 Wignall and Newton, 1998)资料编制)

Fig. 5 Relations between dissolved oxygen content and size of pyrite framboid

就越大(Wilkin *et al.*, 1996).

在沉积物中氧化还原条件的变化可能与其中有有机物的含量变化和周期性的氧入侵有关(Davison *et al.*, 1985). 很多更下部的贫氧生物相记录了变化的氧化还原状态, 在这里, 长期的静海条件被由底栖动物群引起的短暂的海底氧化事件不时地中断(Hallam, 1980; Wignall and Myers, 1988). 在这种相中有着特别的莓状黄铁矿粒径分布, 沉积物中主要为粒径小的、同生的莓状黄铁矿, 但因为海底短暂的海底氧化事件, 也有少数粒径大的莓状黄铁矿(Wignall and Newton, 1998). 因此, 测量最大的莓状黄铁矿粒径是非常有用的, 假设我们发现了足够大的莓状黄铁矿, 它可能提供了短暂氧化事件的微妙的指示器. 此外, 黄铁矿的粒径分布特征可能被沉积事件所改变, 例如风暴事件可能带走最小粒径的莓状黄铁矿, 在氧化还原界面下的沉积物中, 粒径较大的莓状黄铁矿可能因为风暴事件临时氧化海底而继续生长. 即便是在静海环境中, 莓状黄铁矿的平均粒径也不尽相同, 例如现代黑海莓状黄铁矿的平均粒径为 $5.0 \pm 1.7 \mu\text{m}$, 而挪威的 Framvaren Fiord, 其莓状黄铁矿的平均粒径却相对较小, 静海相的 Kimmeridge Clay 中莓状黄铁矿的平均粒径为 $3 \mu\text{m}$, 很少有超过 $5.5 \mu\text{m}$ 的. 造成这种差异可能有多种原因, 如测量的误差, 水动力条件, 沉积速率等. 溶液的密度差异、热动力条件、扰动程度、颗粒间的相互作用力等都会影响沉积速率(Wilkin *et al.*, 1996).

莓状黄铁矿可能重结晶形成单颗粒自形黄铁矿(Love and Amstutz, 1966; Merinero *et al.*, 2008), 莓状黄铁矿中微晶的形成和聚集代表着演化的初始阶段, 随后形成不规则的形态, 然后是球形,

进一步演化成立方体、八面体、五角十二面体的非自形形态和多面体莓状黄铁矿, 莓状黄铁矿内部微晶包裹的有机物也随之消失或分化, 最终莓状黄铁矿结构完全消失, 占据内部空间的有机物也完全排出(Merinero *et al.*, 2008)(图6). 所以, 在成岩过程中, 随着莓状黄铁矿的进一步生长和重新组合可能会演化成自形晶. 大多数莓状黄铁矿是在同沉积期和早期成岩阶段形成的(Wilkin *et al.*, 1996), 然而在成岩期甚至是弱变质期及热液改造阶段(Scott *et al.*, 2009; Qian *et al.*, 2011)也可以形成莓状黄铁矿, 同时还可能伴随有莓状黄铁矿的二次生长和重结晶(Wilkin *et al.*, 1997b).

因此, 在选择样品和观察黄铁矿的特征时必须十分仔细. 如果大部分包含黄铁矿的样品就算只经历较轻的重结晶作用, 那么找到适当的样品也将是很难的, 这种用莓状黄铁矿的粒径来判断氧化还原条件的方法就会受到限制. 因为每个个体可能是在沉积环境中不同位置形成的(Wignall and Newton, 1998). 只有黄铁矿不存在广泛的重结晶现象, 这种方法才不会被成岩期和成岩后的沉积作用所影响.

2.2 莓状黄铁矿中微量元素与环境的关系

莓状黄铁矿中微量元素包括2部分: 一是呈类质同象替代形式进入黄铁矿晶格的元素, 如替代 Fe 的 Co、Ni 元素和替代 S 的 As、Se、Te 等元素; 二是呈机械混入物形式存在于黄铁矿中的元素, 如 Au、Ag、Cu、Pb、Zn、Sb、Bi、W、Sn 等元素. 莓状黄铁矿中的微量元素主要是在形成过程中所捕获的, 其含量的多少直接与形成时介质成分和物理化学条件相关. 若溶液的介质成分复杂, 黄铁矿中的微量元素成分便复杂; 反之, 则简单. 不同期次或不同矿化类型形成的黄铁矿, 由于形成的物理化学条件不同, 使微量元素的成分存在明显的差异, 因此对微量元素的标型特征进行对比分析很有必要, 而对莓状黄铁矿中的微量元素进行空间分布特征分析, 将更能显示出成岩成矿的地球化学空间演化规律. 同时, 有些微量元素对氧化还原水平也非常敏感, 那么, 测量莓状

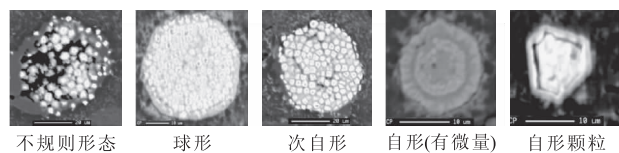


图6 莓状黄铁矿结构演化(引自 Merinero *et al.*, 2008)

Fig. 6 Textural evolution of pyrite framboid

黄铁矿中的微量元素将是一种很有潜力的决定古代氧化还原水平的方法。

不同成因不同环境中的黄铁矿可能富集不同的微量元素(Craig *et al.*, 1998). 在黄铁矿中的微量元素, 如 Ag、Pb、Cu、Mn、Ti 和 Ni 可能有助于阐明岩石和矿石成因. 黄铁矿中的 Co 和 Ni, 尤其是 Co/Ni 比值, 主要被用来指示岩石和矿石成因(Loftus-Hills and Solomon, 1967; Govett and Pantazis, 1971; Ryall, 1977; Bralialia *et al.*, 1979; Güleç and Erler, 1983). 热液成因的黄铁矿 Co 和 Ni 含量变化很大, 尤其是 Co/Ni. 在块状硫化物矿床中的黄铁矿 Co/Ni 比值在 5~50 之间(平均为 8.7), Co 含量很高(平均 480×10^{-6}) 并且 Ni 含量低于 100×10^{-6} (平均为 56×10^{-6})(Bralialia *et al.*, 1979). 页岩中沉积的黄铁矿有高的 Ni 含量(Loftus-Hills and Solomon, 1967)和低的 Co/Ni 比值(平均为 0.63)(Bralialia *et al.*, 1979). Ni 和 Co 与硫化物关系密切, 然而 Zn 和 Mo 与有机物的关系更密切, 尤其与莓状黄铁矿和非自形黄铁矿联系密切(Graham and Robertson, 1995; Mukhopadhyay *et al.*, 1998). 而莓状黄铁矿中高精度的微量元素定量分析可能为其形成过程提供重要的证据. Sugawara *et al.* (2008) 用 Micro-PIXE 方法对莓状黄铁矿进行定量分析, 测量重金属的分布情况, 发现在聚莓状黄铁矿中重金属丰度分布不均一, 在单个聚莓黄铁矿中形态相似的莓状黄铁矿中有不同的重金属丰度分布模式, 表明莓状黄铁矿在不同的环境条件下经历了多个阶段.

钼 Mo、银 Ag、锌 Zn、镍 Ni、铜 Cu、铬 Cr、钒 V、铀 U 和铂族元素被注意到在缺氧盆地沉积的现代泥岩和古代页岩中相对富集(Vine and Tourtelot, 1970; Calvert and Pederson, 1993). 已有研究证明, 在海洋沉积物中氧化还原敏感金属如 Mo、V、U、Mn 的浓度能灵敏地指示古海洋条件(Wignall and Twitchett, 1996; Morford and Emerson, 1999; Kimura and Watanabe, 2001; Yang *et al.*, 2004; Guo *et al.*, 2007). 这些元素在缺氧沉积物中通常是高度富集并对水柱中氧化还原变化很敏感. 氧化还原敏感金属的浓度朝环境中还原程度增加的方向增加(Morford and Emerson, 1999; Yarincik *et al.*, 2000). 如 Mo 被认为是能指示古氧化还原条件的一种示踪元素, 在含氧的海水中, Mo 以惰性分子 MoO_4^{2-} 形式出现, 然而, 在缺氧底层水中, 有可溶的硫化物出现的地方, Mo 可能以 +4 价形式出现在不可溶相中(Calvert and Pederson, 1993). 然

而, 简单地拿页岩的示踪元素含量与平均页岩成份相比来决定古氧化还原条件是有问题的. 因为异常的金属元素丰度可能来自于沉积环境中矿物的沉积, 也可能是由于富某些特殊元素的碎屑颗粒的出现. 因此, 科学家们使用了一系列金属元素的比值作为古氧化还原条件的指示剂, 在这个比值中一个元素的行为依赖氧化还原条件, 而另一个共变化的元素一般是不依赖于这种变化. 这样, 当依赖氧化还原条件的元素在沉积物中沉积时这个比值就会增加, 但是并不是所有的金属元素的比值都是一样可靠的. Jones and Manning(1994)评估了一套代表古氧化还原条件的指示剂的可靠性, 包括 5 个常用的示踪元素比值: U/Th、V/Cr、Ni/Co、Ni/V 和 $(\text{Cu} + \text{Mo})/\text{Zn}$, 并认为最可靠的方法是 U/Th、V/Cr、Ni/Co. 有些文献还推荐了另外 2 种元素指数 $\text{V}/(\text{V} + \text{Ni})$ (Lewan, 1984; Hatch and Leventhal, 1992)和 V/Sc (Kimura and Watanabe, 2001). 如 U/Th 被用来识别海洋沉积物中的氧化还原环境, 当 U/Th 比值 < 2 时反映缺氧环境(Wignall and Twitchett, 1996; Kimura and Watanabe, 2001). 在缺氧条件下, V 被优先富集(Calvert and Pederson, 1993), 高的 $\text{V}/(\text{V} + \text{Ni}) (> 6)$ 和 $\text{V}/\text{Cr} (> 2)$ 比值被用来指示缺氧条件(Jones and Manning, 1994; Wignall, 1994; Rimmer, 2004).

所以, 不同时期不同环境中的微量元素可能会在黄铁矿上烙下不同的印迹, 通过对不同形态和结构的黄铁矿进行高精度的微量元素分析, 可能对我们理清古环境的氧化还原状态、黄铁矿的生长期次或演化过程有帮助.

3 存在的问题

莓状黄铁矿作为一种微米甚至是纳米矿物, 目前采用最为广泛的研究手段是光学或者高分辨率显微镜, 如扫描电镜和透射电镜, 主要是与其形态有关的研究. 然而对莓状黄铁矿中黄铁矿微晶的元素或同位素微区定量分析却很少有报道, 一般是对全岩中的硫化物进行地球化学分析, 这样就有可能混淆不同时期、不同环境和不同成因的黄铁矿的元素及同位素地球化学特征, 得不到更细微、更准确的结果. 同时, 莓状黄铁矿中黄铁矿微晶的形态(立方体、八面体、五角十二面体等)、排列方式(规则的及不规则的, 甚至杂乱无章的)跟什么因素有关, 也不清楚. 在对莓状黄铁矿进行无机合成时, 缺乏更适合自然

条件的调查,只注重结果,而对其具体的形成过程关注甚少,只是一些推理性的猜测.关于通过培养细菌有机合成莓状黄铁矿的实验至今未见报道.生物和非生物成因的莓状黄铁矿之间到底存在怎样的区别还不是非常清楚,在实际观察中,很容易将两者混淆.我们知道在极端环境中也生存和繁衍着微生物,如嗜碱微生物、嗜酸微生物、嗜高温微生物、嗜冷微生物、嗜盐微生物、嗜高压微生物,甚至还有抗辐射微生物,所以在之前被认为不可能存在微生物的极端环境中发现的莓状黄铁矿可能是无机成因的,也有可能是有微生物的作用,即生物成因的,这对研究地球早期生命的起源非常有意义.莓状黄铁矿的形成与演化与微生物和环境的确切关系还不是非常明朗.目前常规的分析手段如扫描电镜下的EDS(X射线能谱仪)、电子探针、LA-ICP-MS(激光剥蚀与电感耦合等离子体质谱)等还达不到对莓状黄铁矿中黄铁矿微晶进行精确分析的要求.以上种种问题究其原因主要是纳米科技(纳米材料的制备与仿真仿生)的应用不够;跨学科(地球科学、生命科学、材料科学、化学和纳米科技以及凝聚态物理学)、跨领域(表层生物圈、深部生物圈、地外生命、极端环境与生命)的综合研究不够.

4 探讨与展望

莓状黄铁矿作为一种奇妙的结构形态,数十年来一直备受关注,尽管对莓状黄铁矿的成因还存在分歧,但生物对黄铁矿形成提供 H_2S 来源以及对黄铁矿形成的有利的还原环境所起的作用应该是肯定的,莓状黄铁矿甚至一度被认为是生物标志物,在很大程度上与硫酸盐还原细菌和极端嗜热硫细菌的硫代谢有关.据推测(Skyring and Donnelly, 1982),这些古细菌在冥生宙(4 600~3 800 Ma),地壳尚未稳定和冷却时就已存在,至今仍保存于火山口、热泉和矿坑水中(Allen and Hahn, 1994; Cook and Stakes, 1995; Baker and Banfield, 2003).微生物作为生物中最古老、结构相对最简单、生长周期相对最短的一类“小”生物,它们具有特异应变功能,甚至能在缺氧、高温、强酸、强碱或贫营养等极端环境下生存,在地球的演化、矿产资源的形成、生命起源和现今人类生存环境净化等方面起着非常重要、甚至是不可替代的作用.莓状黄铁矿有可能为我们提供一个了解极端环境下微生物活动的窗口,有助于我们寻找地球早期生命甚至是地外生命.作为典型极

端环境的深海底热液喷口附近发育有大量的莓状黄铁矿(Meriner *et al.*, 2008),深海底热液喷口为地球上最奇特的成矿与生态环境,具有密集的生物数量及高生产率(Lonsdale, 1977; Prieur *et al.*, 1995),是揭示存在于地下深部生物圈的直接证据,同时也是联系表层生物圈与深部生物圈的直接通道.然而,目前人们对于诸如海底热液系统等极端高温高压且氧气含量非常有限的极端环境中的微生物作用过程及硫循环的了解还非常有限,需要更进一步的研究工作.现代海底黄铁矿样品常保留着丰富的生物化石记录,由于它们尚未经历成岩埋藏作用,并保持固结状态,成为研究以微生物为媒介、矿物形成随环境变化过程、极端环境化石记录及其形成过程的典型样品.开展现代和地史上海底黄铁矿及其生物化石对比研究,将拓展对早期生命环境及其演化的认识.

当然对莓状黄铁矿的微观观察和微区分析是问题的关键.随着科学技术的发展,探索微观世界的奥秘已不再是梦想.目前最为热点的技术是利用X射线的透射性,结合扫描技术,将过去一维X射线分析方法变为可获取成分图像信息的三维立体分析技术.将X射线检测技术与分析对象的性质和变化密切联系,以试图解释其客观性质,发现相关影响因素,揭示内在变化规律,这也是目前交叉学科发展的一个必然趋势.如通过配备有X射线能谱仪(EDS)的扫描电镜(SEM)分析莓状黄铁矿的微观组织与微区成分(Popa *et al.*, 2004).透射电子显微镜(TEM)和X射线微区分析技术相结合,可以在纳米尺度上进行微观形貌观察、晶体结构分析和成分分析,能同时提供样品的有关附加信息,即在同一样品上把物相的形貌观察与结构分析甚至是成分分析结合起来.因为无机成因矿物和生物成因矿物的晶体结构不同,通过透射电镜电子衍射分析有助于区分不同成因的莓状黄铁矿,而对莓状黄铁矿中微晶成分分析有助于解读其环境信息和形成期次.还可将扫描电镜(SEM)配备聚焦离子束(FIB)光刻配件对纳米颗粒进行切割,然后用X射线微区分析技术对切割的剖面进行分析,如通过聚焦离子束对莓状黄铁矿进行切割后,可对剖面上不同部位的微晶进行微区分析(MacLean *et al.*, 2008).最近报道了通过二次离子质谱如NanoSIMS进行微区硫同位素分析(Wacey *et al.*, 2010),可以考虑把这种技术用到莓状黄铁矿中黄铁矿微晶的硫同位素微区分析上.总之,通过扫描成像与微区分析相结合,是微米

甚至是纳米矿物研究的新起点。由于真正在分子水平上对生物矿化过程进行合理的解释和调控的工作才刚刚起步,这些工作的进一步深入,需要地球科学、生命科学、材料科学、化学和纳米科技以及凝聚态物理学等多学科的参与和融合以及新思路、新理论和新方法的运用。可以预料,随着多学科的关注、交叉、融合和应用,莓状黄铁矿作为生命与环境信息载体的真正内涵必将更加清楚地展现。

References

- Allen, K. D., Hahn, G. A., 1994. Geology of the Sunbeam and Grouse Creek gold-silver deposits, Yankee Fork mining district, Eocene Challis volcanic field, Idaho; a volcanic dome- and volcanoclastic-hosted epithermal system. *Economic Geology*, 89(8): 1964—1982. doi: 10.2113/gsecongeo. 89. 8. 1964
- Bailey, J. V., Raub, T. D., Meckler, A. N., et al., 2009. Pseudofossils in relict methane seep carbonates resemble endemic microbial consortia. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 285(1—2): 131—142. doi: 10.1016/j.palaeo. 2009. 11. 002
- Bak, F., Cypionka, H., 1987. A novel type of energy metabolism involving fermentation of inorganic sulphur compounds. *Nature*, 326: 891—892. doi:10.1038/326891a0
- Baker, B. J., Banfield, J. F., 2003. Microbial communities in acid mine drainage. *FEMS Microbiology Ecology*, 44(2): 139—152. doi: 10.1016/S0168—6496(03)00028—X
- Bennett, C. E. G., Graham, J., 1980. New observations on natural pyrrhotites, Part III. Thermomagnetic experiments. *American Mineralogist*, 65(7—8): 800—807. doi: 10.2113/gsecongeo. 69. 5. 697
- Berner, R. A., 1969. The synthesis of framboidal pyrite. *Economic Geology*, 64(4): 383—384. doi:10.2113/gsecongeo. 64. 4. 383
- Berner, R. A., 1984. Sedimentary pyrite formation; an update. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(4): 605—615. doi:10.1016/0016—7037(84)90089—9
- Bianconi, P. A., Lin, J., Strzelecki, A. R., 1991. Crystallization of an inorganic phase controlled by a polymer matrix. *Nature*, 349(6307): 315—317. doi: 10.1038/349315a0
- Bond, D., Wignall, P. B., Racki, G., 2004. Extent and duration of marine anoxia during the Frasnian-Famennian (Late Devonian) mass extinction in Poland, Germany, Austria and France. *Geological Magazine*, 141(2): 173—193. doi:10.1017/s0016756804008866
- Bontognali, T. R. R., Vasconcelos, C., Warthmann, R. J., et al., 2008. Microbes produce nanobacteria-like structures, avoiding cell entombment. *Geology*, 36(8): 663—666. doi:10.1130/g24755a. 1
- Böttcher, M. E., Lepland, A., 2000. Biogeochemistry of sulfur in a sediment core from the West-Central Baltic Sea; evidence from stable isotopes and pyrite textures. *Journal of Marine Systems*, 25(3—4): 299—312. doi: 10.1016/S0924—7963(00)00023—3
- Bralia, A., Sabatini, G., Troja, F., 1979. A revaluation of the Co/Ni ratio in pyrite as geochemical tool in ore genesis problems. *Mineralium Deposita*, 14(3): 353—374. doi: 10.1007/BF00206365
- Butler, I. B., Rickard, D., 2000. Framboidal pyrite formation via the oxidation of iron (II) monosulfide by hydrogen sulphide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(15): 2665—2672. doi:10.1016/S0016—7037(00)00387—2
- Calvert, S. E., Pederson, T. F., 1993. Geochemistry of recent oxic and anoxic marine sediments; implications for the geological record. *Marine Geology*, 113(1—2): 67—88. doi:10.1016/0025—3227(93)90150—T
- Canfield, D. E., Olesen, C. A., Cox, R. P., 2006. Temperature and its control of isotope fractionation by a sulfate-reducing bacterium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(3): 548—561. doi:10.1016/j.gca. 2005. 10. 028
- Canfield, D. E., Raiswell, R., 1991. Pyrite formation and fossil preservation. In: Allison, P. A., Briggs, D. E. G., eds., *Taphonomy: releasing the data locked in the fossil record*. Plenum Press, New York, 337—387.
- Canfield, D. E., Raiswell, R., 1999. The evolution of the sulfur cycle. *American Journal of Science*, 299(7—9): 697—723. doi:10.2475/ajs. 299. 7—9. 697
- Canfield, D. E., Thamdrup, B., 1994. The production of ³⁴S-depleted sulfide during bacterial disproportionation of elemental sulfur. *Science*, 266(5193): 1973—1975. doi:10.1126/science. 11540246
- Canfield, D. E., Thamdrup, B., Fleischer, S., 1998. Isotope fractionation and sulfur metabolism by pure and enrichment cultures of elemental sulfur-disproportionating bacteria. *Limnol. Oceanogr.*, 43(2): 253—264. doi:10.4319/lo. 1998. 43. 2. 0253
- Chang, H. J., Chu, X. L., Feng, L. J., et al., 2009. Framboidal pyrites in cherts of the Laobao Formation, South China: evidence for anoxic deep ocean in the terminal Ediacaran. *Acta Petrologica Sinica*, 25(4): 1001—1007 (in Chinese with English abstract).
- Chang, H. J., Chu, X. L., Huang, J., et al., 2009. Terminal Ediacaran oceanic anoxia: evidence from framboidal pyrites in the cherts of Laobao Formation (South China).

- Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73 (13S): A208—A208.
- Cook, T. L., Stakes, D. S., 1995. Biogeological mineralization in deep-sea hydrothermal deposits. *Science*, 267(5206): 1975—1979. doi:10.1126/science.267.5206.1975
- Craig, J. R., Vokes, F. M., Solberg, T. N., 1998. Pyrite: physical and chemical textures, Mineral. *Deposita*, 34 (1): 82—101. doi:10.1007/s001260050187
- Cypionka, H., Smock, A. M., Böttcher, M. E., 1998. A combined pathway of sulfur compound disproportionation in *Desulfovibrio desulfuricans*. *FEMS Microbiology Letters*, 166(2): 181—186. doi:10.1111/j.1574-6968.1998.tb13888.x
- Davison, W., Lishman, J. P., Hilton, J., 1985. Formation of pyrite in freshwater sediments: implications for C/S ratios. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(7): 1615—1620. doi:10.1016/0016-7037(85)90266-2
- del Giorgio, P. A., Cole, J. J., Cimleris, A., 1997. Respiration rates in bacteria exceed phytoplankton production in unproductive aquatic systems. *Nature*, 385 (6612): 148—151. doi:10.1038/385148a0
- Devouard, B., Posfai, M., Hua, X., et al., 1998. Magnetite from magnetotactic bacteria; size distributions and twinning. *American Mineralogist*, 83(11—12): 1387—1398.
- Farquhar, J., Bao, H., Thiemens, M., 2000a. Atmospheric influence of Earth's earliest sulfur cycle. *Science*, 289 (5480): 756—758. doi:10.1126/science.289.5480.756
- Farquhar, J., Kim, S. T., Masterson, A., 2007a. Implications from sulfur isotopes of the Nakhla meteorite for the origin of sulfate on Mars. *Earth and Planetary Science Letters*, 264(1—2): 1—8. doi:10.1016/j.epsl.2007.08.006
- Farquhar, J., Peters, M., Johnston, D. T., et al., 2007b. Isotopic evidence for Mesoarchaeon anoxia and changing atmospheric sulphur chemistry. *Nature*, 449 (7163): 706—709. doi:10.1038/nature06202
- Farquhar, J., Savarino, J., Airieau, S., et al., 2001. Observation of wavelength-sensitive mass-independent sulfur isotope effects during SO₂ photolysis: implications for the early atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 106 (E12): 32829—32839. doi:10.1029/2000JE001437
- Farquhar, J., Savarino, J., Jackson, T. L., et al., 2000b. Evidence of atmospheric sulphur in the martian regolith from sulphur isotopes in meteorites. *Nature*, 404 (6773): 50—52. doi:10.1038/35003517
- Farrand, M., 1970. Framboidal sulphides precipitated synthetically. *Mineralium Deposita*, 5(3): 237—247. doi:10.1007/BF00201990
- Folk, R. L., 2005. Nannobacteria and the formation of framboidal pyrite: textural evidence. *Journal of Earth System Science*, 114 (3): 369—374. doi:10.1007/BF02702955
- Fry, B., Cox, J., Gest, H., et al., 1986. Discrimination between ³⁴S and ³²S during bacterial metabolism of inorganic sulfur compounds. *Journal of Bacteriology*, 165 (1): 328—330.
- Fry, B., Gest, H., Hayes, J. M., 1984. Isotope effects associated with the anaerobic oxidation of sulfide by the purple photosynthetic bacterium, *Chromatium vinosum*. *FEMS Microbiology Letters*, 22(3): 283—287. doi:10.1111/j.1574-6968.1984.tb00742.x
- Fry, B., Ruf, W., Gest, H., et al., 1988. Sulfur isotope effects associated with oxidation of sulfide by O₂ in aqueous solution. *Chemical Geology*, 73(3): 205—210. doi:10.1016/0168-9622(88)90001-2
- Garcia-Guinea, J., Martinez-Frias, J., Gonzalez-Martin, R., et al., 1997. Framboidal pyrites in antique books. *Nature*, 388(6643): 631—631.
- Goldhaber, M. B., Kaplan, I. R., 1974. The sulfur cycle, In: Goldberg, E. D., ed., *The sea*, vol. 5. Wiley, New York 569—655.
- Govett, G. J. S., Pantazis, T. M., 1971. Distribution of Cu, Zn, Ni and Co in the Troodos pillow lava series, Cyprus. *Institution of Mining and Metallurgy Transactions, Section B: Applied Earth Science*, 80: 27—46.
- Graham, U. M., Ohmoto, H., 1994. Experimental study of formation mechanisms of hydrothermal pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58 (10): 2187—2202. doi:10.1016/0016-7037(94)90004-3
- Graham, U. M., Robertson, J. D., 1995. Micro-pixe analysis of framboidal pyrite and associated macerals types in oil shale. *Fuel*, 74 (4): 530—535. doi:10.1016/0016-2361(95)98355-1
- Grimes, S. T., Brock, F., Rickard, D., et al., 2001. Understanding fossilization: experimental pyritization of plants. *Geology*, 29(2): 123—126. doi:10.1130/0091-7613(2001)029<0123:UFEPPOP>2.0.CO;2
- Güleç, N., Erler, A., 1983. Masif sülfid yataklarındaki piritleerin karakteristik iz element içerikleri. *Bulletin of the Geological Society of Turkey*, 26: 145—152.
- Guo, Q., Shields, G. A., Liu, C. Q., et al., 2007. Trace element chemostratigraphy of two Ediacaran-Cambrian successions in South China: implications for organosedimentary metal enrichment and silicification in the Early

- Cambrian. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 254(1-2): 194-216. doi:10.1016/j.palaeo.2007.03.016
- Gusev, M. V., Mineeva, L. A., 1992. Microbiology. Moscow State University Pubic House, 448: 37.
- Habicht, K. S., Canfield, D. E., 1997. Sulfur isotope fractionation during bacterial sulfate reduction in organic-rich sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(24): 5351-5361. doi:10.1016/S0016-7037(97)00311-6
- Habicht, K. S., Canfield, D. E., Rethmeier, J., 1998. Sulfur isotope fractionation during bacterial reduction and disproportionation of thiosulfate and sulfite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(15): 2585-2595. doi:10.1016/S0016-7037(98)00167-7
- Habicht, K. S., Gade, M., Thamdrup, B., et al., 2002. Calibration of sulfate levels in the Archean Ocean. *Science*, 298(5602): 2372-2374. doi:10.1126/science.1078265
- Hallam, A., 1980. Black shales. *J. Geol. Soc. London*, 137: 123-124.
- Hallbauer, D. K., 1986. The mineralogy and geochemistry of Witwatersrand pyrite, gold, uranium and carbonaceous matter. In: Anhaeusser, C. R., Maske, S., eds., Mineral deposits of southern Africa. Geological Society of South Africa, Johannesburg, 731-752.
- Hatch, J. R., Leventhal, J. S., 1992. Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) stark shale member of the Dennis limestone, Wabaunsee County, Kansas, USA. *Chemical Geology*, 99(1-3): 65-82. doi:10.1016/0009-2541(92)90031-Y
- Haynes, D. W., 1986. Stratiform copper deposits hosted by low-energy sediments; I, timing of sulfide precipitation, an hypothesis. *Economic Geology*, 81(2): 250-265. doi:10.2113/gsecongeo.81.2.250
- Heywood, B. R., Bazylinski, D. A., Garratt-Reed, A., et al., 1990. Controlled biosynthesis of greigite (Fe₃S₄) in magnetotactic bacteria. *Naturwissenschaften*, 77(11): 536-538. doi:10.1007/BF01139266
- Johnston, D. T., Farquhar, J., Habicht, K. S., et al., 2008. Sulphur isotopes and the search for life: strategies for identifying sulphur metabolisms in the rock record and beyond. *Geobiology*, 6(5): 425-435. doi:10.1111/j.1472-4669.2008.00171.x
- Jones, B., Manning, D. A. C., 1994. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. *Chemical Geology*, 111(4-5): 111-129. doi:10.1016/0009-2541(94)90085-X
- Jorgensen, B. B., 1990. A thiosulfate shunt in the sulfur cycle of marine sediments. *Science*, 249(4965): 152-154. doi:10.1126/science.249.4965.152
- Kalliokoski, J., 1966. Diagenetic pyritization in three sedimentary rocks. *Economic Geology*, 61(5): 872-885. doi:10.2113/gsecongeo.61.5.872
- Kalliokoski, J., Cathles, L., 1969. Morphology, mode of formation and diagenetic changes in framboids. *Bull. Geol. Soc. Finland*, 41: 125-133.
- Kalogeropoulos, S. I., 1983. A discussion of the paper by G. R. Taylor "a mechanism for framboid formation as illustrated by a volcanic exhalative sediment". *Mineral. Deposita*, 17:23-36 (1982), 18(1): 127-128. doi:10.1007/BF00206700
- Kaplan, I. R., Emery, K. O., Rittenberg, S. C., 1963. The distribution and isotopic abundance of sulphur in recent marine sediments off southern California. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 27(4): 297-312. doi:10.1016/0016-7037(63)90074-7
- Kaplan, I. R., Rittenberg, S. C., 1964. Microbiological fractionation of sulphur isotopes. *J. Gen. Microbiol.*, 34(2): 195-212. doi:10.1099/00221287-34-2-195
- Keller, R. N., 1964. Geochemistry of Solids: an introduction. *Inorganic Chemistry*, 3(10): 1473-1473. doi:10.1021/ic50020a034
- Kimura, H., Watanabe, Y., 2001. Oceanic anoxia at the Precambrian-Cambrian boundary. *Geology*, 29(11): 995-998. doi:10.1130/0091-7613(2001)029<0995:OAATPC>2.0.CO;2
- Kleikemper, J., Schroth, M. H., Bernasconi, S. M., et al., 2004. Sulfur isotope fractionation during growth of sulfate-reducing bacteria on various carbon sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(23): 4891-4904. doi:10.1016/j.gca.2004.05.034
- Konhauser, K. O., 1997. Bacterial iron biomineralisation in nature. *FEMS Microbiol. Rev.*, 20(3-4): 315-326. doi:10.1111/j.1574-6976.1997.tb00317x
- Kribek, B., 1975. The origin of framboidal pyrite as a surface effect of sulphur grains. *Mineralium Deposita*, 10(4): 389-396. doi:10.1007/BF00207896
- Krouse, H. R., Grineneko, V. A., 1991. Stable isotopes in the assessment of natural and anthropogenic sulphur in the environment. John Wiley and Sons Ltd, New York, 5-10.
- Large, D. J., Fortey, N. J., Milodowski, A. E., et al., 2001. Petrographic observations of iron, copper, and zinc sulfides in freshwater canal sediment. *Journal of Sedimentary Research*, 71(1): 61-69. doi:10.1306/052600710061

- Lewan, M. D. , 1984. Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48 (11): 2231—2238. doi: 10. 1016/0016-7037(84)90219-9
- Lewicka-Szczebak, D. , Trojanowska, A. , Górká, M. , et al. , 2008. Sulphur isotope mass balance of dissolved sulphate ion in a freshwater dam reservoir. *Environmental Chemistry Letters*, 6 (3): 169—173. doi: 10. 1007/s10311-007-0120-3
- Loftus-Hills, G. , Solomon, M. , 1967. Cobalt, nickel and selenium in sulphides as indicators of ore genesis. *Mineralium Deposita*, 2 (3): 228—242. doi: 10. 1007/BF00201918
- Lonsdale, P. , 1977. Clustering of suspension-feeding macrobenthos near abyssal hydrothermal vents at oceanic spreading centers. *Deep Sea Research*, 24 (9): 857—858. doi: 10. 1016/0146-6291(77)90478-7
- Love, L. G. , 1957. Micro-organisms and the presence of syngenetic pyrite. *Geol. Soc. Lond. Q. J.*, 113: 429—440. doi: 10. 1144/GSL. JGS. 1957. 113. 01-04. 18
- Love, L. G. , 1962. Biogenic primary sulfide of the Permian Kupferschiefer and Marl Slate. *Economic Geology*, 57 (3): 350—366. doi: 10. 2113/gsecongeo. 57. 3. 350
- Love, L. G. , Amstutz, G. C. , 1966. Review of microscopic pyrite from the Devonian Chattanooga shale and Rammsberg Banderz. *Fortschritte der Mineralogie*, 43: 273—309.
- Love, L. G. , Amstutz, G. C. , 1969. Framboidal pyrite in two andesites. *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen*, 3: 97—108.
- Love, L. G. , Murray, J. W. , 1963. Biogenic pyrite in recent sediments of Christchurch harbour, England. *Am. J. Sci.*, 261(5): 433—448. doi: 10. 2475/ajs. 261. 5. 433
- Lowenstam, H. , 1981. Minerals formed by organisms. *Science*, 211 (4487): 1126—1131. doi: 10. 1126/science. 7008198
- Luther III, G. W. , 1991. Pyrite synthesis via polysulfide compounds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55 (10): 2839—2849. doi: 10. 1016/0016-7037(91)90449-F
- Lyons, T. W. , Gill, B. C. , 2010. Ancient sulfur cycling and oxygenation of the early biosphere. *Elements*, 6 (2): 93—99. doi: 10. 2113/gselements. 6. 2. 93
- MacLean, L. C. , Tylliszczak, T. , Gilbert, P. U. , et al. , 2008. A high-resolution chemical and structural study of framboidal pyrite formed within a low-temperature bacterial biofilm. *Geobiology*, 6 (5): 471—480. doi: 10. 1111/j. 1472-4669. 2008. 00174. x
- Marynowski, L. , Zaton, M. , Karwowski, L. , 2008. Early diagenetic conditions during formation of the Callovian (Middle Jurassic) carbonate concretions from Lukow (eastern Poland): evidence from organic geochemistry, pyrite framboid diameters and petrographic study. *Neues Jahrbuch Für Geologie Und Palaontologie-Abhandlungen*, 247 (2): 191—208. doi: 10. 1127/0077-7749/2008/0247-0191
- Mayer, B. , Prietzel, J. , Krouse, H. R. , 2001. The influence of sulfur deposition rates on sulfate retention patterns and mechanisms in aerated forest soils. *Applied Geochemistry*, 16 (9—10): 1003—1019. doi: 10. 1016/S0883-2927(01)00010-5
- Merinero, R. , Lunar, R. , Martinez-Frías, J. , et al. , 2008. Iron oxyhydroxide and sulphide mineralization in hydrocarbon seep-related carbonate submarine chimneys, Gulf of Cadiz (SW Iberian Peninsula). *Marine and Petroleum Geology*, 25(8): 706—713. doi: 10. 1016/j. marpetgeo. 2008. 03. 005
- Morford, J. L. , Emerson, S. , 1999. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(11—12): 1735—1750. doi: 10. 1016/S0016-7037(99)00126-X
- Morse, J. W. , Wang, Q. , 1997. Pyrite formation under conditions approximating those in anoxic sediments. II. Influence of precursor iron minerals and organic matter. *Marine Chemistry*, 57 (3—4): 187—193. doi: 10. 1016/S0304-4203(97)00050-9
- Mukhopadhyay, P. K. , Goodarzi, F. , Crandlemire, A. L. , et al. , 1998. Comparison of coal composition and elemental distribution in selected seams of the Sydney and Stellarton basins, Nova Scotia, eastern Canada. *International Journal of Coal Geology*, 37(1—2): 113—141. doi: 10. 1016/S0166-5162(98)00020-2
- Norman, A. L. , Giesemann, A. , Krouse, H. R. , et al. , 2002. Sulphur isotope fractionation during sulphur mineralization; results of an incubation-extraction experiment with a Black Forest soil. *Soil Biology & Biochemistry*, 34(10): 1425—1438.
- Novák, M. , Adamová, M. , Miličič, J. , 2003. Sulfur metabolism in polluted sphagnum peat Bogs; a combined ³⁴S-³⁵S-²¹⁰Pb study. *Water, Air, and Soil Pollution*, 3 (1): 181—200. doi: 10. 1023/A:1022132226288
- Novák, M. , Bottrell, S. H. , Prechova, E. , 2001. Sulfur isotope inventories of atmospheric deposition, spruce forest floor and living Sphagnum along a NW-SE transect across Europe. *Biogeochemistry*, 53(1): 23—50. doi: 10. 1023/A:1010772205756
- Novák, M. , Wieder, R. K. , Schell, W. R. , 1994. Sulfur dur-

- ing early diagenesis in Sphagnum peat: insights from $\delta^{34}\text{S}$ ratio profiles in ^{210}Pb -dated peat cores. *Limnology and Oceanography*, 39(5): 1172–1185. doi:10.2307/2838480
- Ohfuji, H., Boyle, A. P., Prior, D. J., et al., 2005. Structure of framboidal pyrite: an electron backscatter diffraction study. *American Mineralogist*, 90(11–12): 1693–1704. doi:10.2138/Am.2005.1829
- Ohfuji, H., Rickard, D., 2005. Experimental syntheses of framboids—a review. *Earth Science Reviews*, 71(3–4): 147–170. doi:10.1016/j.earscirev.2005.02.001
- Ohmoto, H., 1986. Stable isotope geochemistry of ore deposits. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 16. Mineralogical Society of America, Washington D. C., 491–559.
- Ohmoto, H., Rye, R. O., 1979. Isotopes of sulfur and carbon. In: Barnes, H. L., ed., *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, 2nd ed., Wiley, New York, 509–567.
- Ostwald, J., England, B. M., 1979. The relationship between euhedral and framboidal pyrite in base-metal sulfide ores. *Mineralogical Magazine*, 43:297–300.
- Papunen, H., 1966. Framboidal texture of the pyritic layer found in a peat bog in SE Finland. *Bull. Comm. Geol. Finlande*, 222: 117–125.
- Passier, H. F., Middelburg, J. J., Lange, G. J. d., et al., 1997. Pyrite contents, microtextures, and sulfur isotopes in relation to formation of the youngest eastern Mediterranean sapropel. *Geology*, 25(6): 519–522. doi:10.1130/0091-7613(1997)025<0519:PCMASI>2.3.CO;2
- Pavlov, A. A., Kasting, J. F., 2002. Mass-independent fractionation of sulfur isotopes in Archean sediments: strong evidence for an anoxic Archean atmosphere. *Astrobiology*, 2(1): 27–41. doi:10.1089/153110702753621321
- Perry, K. A., Pedersen, T. F., 1993. Sulphur speciation and pyrite formation in meromictic ex-fjords. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(18): 4405–4418. doi:10.1016/0016-7037(93)90491-E
- Popa, R., Kinkle, B. K., Badescu, A., 2004. Pyrite framboids as biomarkers for iron-sulfur systems. *Geomicrobiology Journal*, 21(3): 193–206. doi:10.1080/01490450490275497
- Prieur, D., Erauso, G., Jeanthon, C., 1995. Hyperthermophilic life at deep-sea hydrothermal vents. *Planet. Space. Sci.*, 43(1–2): 115–122. doi:10.1016/0032-0633(94)00143-F
- Qian, G., Brugger, J., Skinner, W. M., et al., 2011. An experimental study of the mechanism of the replacement of magnetite by pyrite up to 300 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(19): 5610–5630. doi:10.1016/j.gca.2010.06.035
- Rachel, A. M., Bruce, S. L., 2009. Preservation of early and Middle Cambrian soft-bodied arthropods from the Pioche shale, Nevada, USA. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 277(1–2): 57–62. doi:10.1016/j.palaeo.2009.02.014
- Raiswell, R., 1982. Pyrite texture, isotopic composition and the availability of iron. *American Journal of Science*, 282: 1244–1263. doi:10.2475/ajs.282.8.1244
- Raiswell, R., Whaler, K., Dean, S., et al., 1993. A simple three-dimensional model of diffusion-with-precipitation applied to localised pyrite formation in framboids, fossils and detrital iron minerals. *Marine Geology*, 113(1–2): 89–100. doi:10.1016/0025-3227(93)90151-K
- Rees, C. E., 1973. A steady-state model for sulphur isotope fractionation in bacterial reduction processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37(5): 1141–1162. doi:10.1016/0016-7037(73)90052-5
- Rickard, D., 1989. Experimental concentration-time curves for the iron (II) sulphide precipitation process in aqueous solutions and their interpretation. *Chemical Geology*, 78(3–4): 315–324. doi:10.1016/0009-2541(89)90066-1
- Rimmer, S. M., 2004. Geochemical paleoredox indicators in Devonian-Mississippian black shales, Central Appalachian basin (USA). *Chemical Geology*, 206(3–4): 373–391. doi:10.1016/j.chemgeo.2003.12.029
- Russell, M. J., Hall, A. J., Gize, A. P., 1990. Pyrite and the origin of life. *Nature*, 344(6265): 387. doi:10.1038/344387b0
- Russell, M. J., Hall, A. J., Turner, D., 1989. In vitro growth of iron sulphide chimneys: possible culture chambers for origin-of-life experiments. *Terra Nova*, 1(3): 238–241. doi:10.1111/j.1365-3121.1989.tb00364.x
- Rust, G. W., 1935. Colloidal primary copper ores at Cornwall mines, southeastern Missouri. *The Journal of Geology*, 43(4): 398–426. doi:10.1086/624318
- Ryall, W. R., 1977. Anomalous trace elements in pyrite in the vicinity of mineralized zones of Woodlawn, N. S. W., Australia. *J. Geochem. Explor.*, 8(1–2): 73–83. doi:10.1016/0375-6742(77)90044-9
- Sapota, T., 2005. Morphology, internal structure and chemical composition of oxidized pyrite framboids from sediments of Lake Baikal, Siberia. *Neues Jahrbuch Für Mineralogie-Abhandlungen*, 181(2): 111–123. doi:

10.1127/0077-7757/2005/0010

- Schneiderhöhn, H., 1923. Chalkographische Untersuchung des Mansfelder Kupferschiefers. *Neues Jahrb. Mineral. Geol. Paläontol.*, 47: 1-38.
- Schoonen, M. A. A., Barnes, H. L., 1991. Reactions forming pyrite and marcasite from solution: II. Via FeS precursors below 100 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(6): 1505-1514. doi:10.1016/0016-7037(91)90123-M
- Schroth, M. H., Kleikemper, J., Bolliger, C., et al., 2001. In situ assessment of microbial sulfate reduction in a petroleum-contaminated aquifer using push-pull tests and stable sulfur isotope analyses. *Journal of Contaminant Hydrology*, 51(3-4): 179-195. doi:10.1016/S0169-7722(01)00128-0
- Scott, R. J., Meffre, S., Woodhead, J., et al., 2009. Development of framboidal pyrite during diagenesis, low-grade regional metamorphism, and hydrothermal alteration. *Economic Geology*, 104(8): 1143-1168. doi:10.2113/gsecongeo.104.8.1143
- Skyring, G. W., Donnelly, T. H., 1982. Precambrian sulfur isotopes and a possible role for sulfite in the evolution of biological sulfate reduction. *Precambrian Research*, 17(1): 41-61. doi:10.1016/0301-9268(82)90153-X
- Steinike, K., 1963. A further remark on biogenic sulfides; inorganic pyrite spheres. *Economic Geology*, 58(6): 998-1000. doi:10.2113/gsecongeo.58.6.998
- Sugawara, H., Sakakibara, M., Belton, D., et al., 2008. Quantitative micro-PIXE analysis of heavy-metal-rich framboidal pyrite. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 103(2): 131-134. doi:10.2465/jmps.071019
- Suits, N. S., Wilkin, R. T., 1998. Pyrite formation in the water column and sediments of a meromictic lake. *Geology*, 26(12): 1099-1102. doi:10.1130/0091-7613(1998)026<1099:PFITWC>2.3.CO;2
- Sweeney, R. E., Kaplan, I. R., 1973. Pyrite framboid formation; laboratory synthesis and marine sediments. *Economic Geology*, 68(5): 618-634. doi:10.2113/gsecongeo.68.5.618
- Taylor, G. R., 1982. A mechanism for framboid formation as illustrated by a volcanic exhalative sediment. *Mineralium Deposita*, 17(1): 23-36. doi:10.1007/BF00206374
- Thamdrup, B., Finster, K., Hansen, J. W., et al., 1993. Bacterial disproportionation of elemental sulfur coupled to chemical reduction of iron or manganese. *Applied and Environmental Microbiology*, 59(1): 101-108.
- Tyson, R. V., Pearson, T. H., 1991. Modern and ancient continental shelf anoxia; an overview. *Geological Society, London Special Publication*, 58: 1-24. doi:10.1144/GSL.SP.1991.058.01.01
- Vallentyne, J. R., 1963. Isolation of pyrite spherules from recent sediments. *Limnol. and Oceanogr.*, 8(1): 16-30.
- Vine, J. D., Tourtelot, E. B., 1970. Geochemistry of black shale deposits; a summary report. *Economic Geology*, 65(3): 253-272. doi:10.2113/gsecongeo.65.3.253
- Wacey, D., McLoughlin, N., Whitehouse, M. J., et al., 2010. Two coexisting sulfur metabolism in a ca. 3 400 Ma sandstone. *Geology*, 38(12): 1115-1118. doi:10.1130/G31329.1
- Wang, Q. W., Morse, J. W., 1996. Pyrite formation under conditions approximating those in anoxic sediments I. Pathway and morphology. *Marine Chemistry*, 52(2): 99-121. doi:10.1016/0304-4203(95)00082-8
- Wenk, H. R., Bulakh, A., 2004. Minerals: their constitution and origin. Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Wignall, P. B., 1994. Black shales. Clarendon Press, Oxford; Oxford University Press, New York.
- Wignall, P. B., Newton, R., Brookfield, M. E., 2005. Pyrite framboid evidence for oxygen-poor deposition during the Permian-Triassic crisis in Kashmir. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 216(3-4): 183-188. doi:10.1016/j.palaeo.2004.10.009
- Wignall, P. B., Myers, K. J., 1988. Interpreting benthic oxygen levels in mudrocks; a new approach. *Geology*, 16(5): 452-455. doi:10.1130/0091-7613(1988)016<0452:IBOLIM>2.3.CO;2
- Wignall, P. B., Newton, R., 1998. Pyrite framboid diameter as a measure of oxygen deficiency in ancient mudrocks. *American Journal of Science*, 298(7): 537-552. doi:10.2475/ajs.298.7.537
- Wignall, P. B., Twitchett, R. J., 1996. Oceanic anoxia and the end Permian mass extinction. *Science*, 272(5265): 1155-1158. doi:10.1126/science.272.5265.1155
- Wilkin, R. T., Arthur, M. A., 2001. Variations in pyrite texture, sulfur isotope composition, and iron systematics in the Black Sea; evidence for Late Pleistocene to Holocene excursions of the O₂-H₂S redox transition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(9): 1399-1416. doi:10.1016/S0016-7037(01)00552-X
- Wilkin, R. T., Barnes, H. L., 1996. Pyrite formation by reactions of iron monosulfides with dissolved inorganic and organic sulfur species. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(21): 4167-4179. doi:10.1016/S0016-7037(97)81466-4

- Wilkin, R. T., Barnes, H. L., 1997a. Formation processes of framboidal pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61 (2): 323–339. doi: 10.1016/S0016-7037(96)00320-1
- Wilkin, R. T., Barnes, H. L., 1997b. Pyrite formation in an anoxic estuarine basin. *American Journal Science*, 297 (6): 620–650. doi: 10.2475/ajs.297.6.620
- Wilkin, R. T., Barnes, H. L., Brantley, S. L., 1996. The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: an indicator of redox conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(20): 3897–3912. doi: 10.1016/0016-7037(96)00209-8
- Williford, K. H., Foriel, J., Ward, P. D., et al., 2009. Major perturbation in sulfur cycling at the Triassic-Jurassic boundary. *Geology*, 37 (9): 835–838. doi: 10.1130/g30054A.1
- Yang, J. H., Jiang, S. Y., Ling, H. F., et al., 2004. Paleoceneographic significance of redox-sensitive metals of black shales in the basal Lower Cambrian Niutitang Formation in Guizhou Province, South China. *Progress in Natural Science*, 14 (2): 152–157. doi: 10.1080/10020070412331343291
- Yarincik, K. M., Murray, R. W., Lyons, T. W., et al., 2000. Oxygenation history of bottomwaters in the Cariaco basin, Venezuela, over the past 578,000 years: results from redox-sensitive metals (Mo, V, Mn, and Fe). *Paleoceanography*, 15 (6): 593–604. doi: 10.1029/1999PA000401
- Yushkin, N. P., 2000. Biomineral homologies and organismobiosis. In: *Mineralogy and life: biomineral homologies*. Geoprint, Syktyvkar, 9–12.
- Zhang, C. L., Vali, H., Romanek, C. S., et al., 1998. Formation of single-domain magnetite by a thermophilic bacterium. *American Mineralogist*, 83 (11–12_Part_2): 1409–1418.
- Zhang, W., Liu, C. Q., Liang, X. B., 2007. Biological function in sulfur isotope fractionation and environmental effect. *Earth And Environment*, 35(3): 223–227 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 常华进, 储雪蕾, 冯连君, 等, 2009. 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. *岩石学报*, 25(4): 1001–1007.
- 张伟, 刘丛强, 梁小兵, 2007. 硫同位素分馏中的生物作用及其环境效应. *地球与环境*, 35(3): 223–227.