

بررسی تشکیل پیریت‌های فرامبوئید در شیل‌های سیاه دریایی دونین بالایی در جنوب شرق ایران مرکزی: کاربرد در جهت ارزیابی میزان اکسیژن آب در محیط‌های رسوبی دیرینه

امیرحسین رحیمی‌نژاد^{۱*} و حامد زندمقدم^۲

۱- استادیار گروه اکولوژی، پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته،

کرمان، ایران

۲- دانشیار گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

نویسنده مسئول: ah.rahiminejad@kgut.ac.ir

دریافت: ۱۴۰۲/۱/۲۲ پذیرش: ۱۴۰۲/۴/۱۲

نوع مقاله: پژوهشی

چکیده

در این پژوهش، تشکیل پیریت‌های فرامبوئید در دو افق شیلی سیاه دریایی دونین بالایی در جنوب شرق ایران مرکزی واقع در جنوب بلوک طبس مورد بررسی قرار گرفته است. جهت شناسایی و بررسی مورفولوژی و اشکال پیریت‌های فرامبوئیدی، در ابتدا تعدادی مقاطع پالیش از نمونه‌های شیلی پیریت‌دار تهیه شدند. سپس مقاطع پالیش توسط میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی و بلورهای پیریتی موجود در آن‌ها بوسیله آن مشاهده و عکس‌برداری شدند. پیریت‌ها به صورت کروی تا نیمه‌کروی شناسایی شدند و هرکدام از آن‌ها از میکروکریستال‌های پیریتی هم اندازه و مترکم که به اشکال یوهدرال و یوهدرال اکتاهدرال دیده می‌شوند تشکیل شده‌اند. به طور کلی اندازه قطر پیریت‌های فرامبوئید در مجموع دو افق شیلی سیاه مطالعه شده بین ۵ تا ۱۸ میکرون متغیر می‌باشد. بر اساس پراکندگی، فراوانی نسبی و اندازه پیریت‌های فرامبوئید، آن‌ها عمدتاً به صورت دیاژنزی اولیه در زیر مرز اکسیداسیون- احیا، داخل نهشته‌های درون بستر محیط دریایی نزدیک ساحل در زیر ستونی از آب‌هایی با شرایط اکسیک تا کمی دیسوکسیک تشکیل شدند. در شرایطی که آب‌های تحتانی در محیط رسوب‌گذاری دو افق شیلی سیاه پیریت‌دار اکسیک تا کمی دیسوکسیک بوده‌اند، میکروکریستال‌های موجود در پیریت‌ها فرامبوئیدی دیاژنزی به صورت یوهدرال تشکیل می‌شدند. عدم مشاهده پیریت‌ها فرامبوئید در سایر افق‌های شیلی شناسایی شده در برش چینه‌شناسی دونین فوقانی در ناحیه مطالعه شده می‌تواند نشان‌دهنده شرایط کاملاً اکسیک آب باشد.

واژگان کلیدی: رسوب‌شناسی، کرمان، پیریت فرامبوئید، شیل، مرز اکسیداسیون- احیا

۱- پیشگفتار

(۱۹۹۶). پیریت‌های فرامبوئید، بلورهای میکروسکپی کروی تا نیمه‌کروی شکلی می‌باشند با قطر چند میکرون تا ده‌ها میکرون و هرکدامشان مجموعه‌ای از میکروکریستال‌های پیریتی یک اندازه و هم شکل را دربر می‌گیرند (ویلکین و همکاران، ۱۹۹۶؛ اوهفوجی و ریکارد، ۲۰۰۵؛ موزر، ۲۰۱۰؛ آگی و همکاران، ۲۰۱۵؛ دووگر و همکاران، ۲۰۲۱). مورفولوژی پیریت‌ها در سنگ‌های رسوبی به خوبی حفظ شده‌اند (وایس و فایفه، ۱۹۸۶؛ ساسانو و شریجور، ۱۹۸۹؛ ویلکین و بارنز، ۱۹۹۷). پیریت‌های فرامبوئید می‌توانند هم در ستون آب و هم در درون رسوبات بستر محیط آبی تشکیل گردند (ویلکین و همکاران، ۱۹۹۶؛ ساوولوویچ، ۲۰۰۰؛ لیو و همکاران، ۲۰۱۹). برای تشکیل پیریت‌های فرامبوئید، وجود آهن و سولفور (با منشاء آلی و یا غیر آلی)

پیریت‌های یوهدرال و پیریت‌های فرامبوئیدی فراوان‌ترین رایج‌ترین اشکال کانی پیریت (FeS_2) موجود در رسوبات عهد حاضر و سنگ‌های رسوبی قدیمی (شامل شیل‌ها، کربنات‌ها و ذغال‌سنگ‌ها) متعلق به فانروزوییک، پروتوزوییک و آرکئن محسوب می‌شوند (لاو و آمستوتز، ۱۹۶۶؛ هالبوئر، ۱۹۸۶؛ ویلکین و همکاران، ۱۹۹۶؛ ویگنال و نیوتن، ۱۹۹۸؛ موزر، ۲۰۱۰؛ لین و همکاران، ۲۰۱۶؛ دووگر و همکاران، ۲۰۲۱). بنابراین، هم خصوصیات فیزیکی و هم ویژگی‌های شیمیایی (مانند ترکیب ایزوتوپی سولفور) این نوع از پیریت‌ها به عنوان شاخص‌های معتبری در تفسیر شرایط محیطی دیرینه و دیاژنزی به شمار می‌آیند (اوهومتو و همکاران، ۱۹۹۳؛ ویلکین و همکاران،

عکسبرداری صورت گرفت. لازم به ذکر است که تهیه تصاویر میکروسکپ الکترونی روبشی در مرکز تحقیقاتی متالورژی رازی در تهران انجام گرفته است. در این تحقیق، رنج‌بندی پیریت‌های فرامبوئید بر اساس اندازه قطرشان و ارتباط آن با شرایط اکسیداسیون-احیا یا شرایط اکسیژنه بر اساس منابع مختلفی از جمله ویلکین و همکاران (۱۹۹۶)، ویلکین و همکاران (۱۹۹۷)، مارینوفسکی و همکاران (۲۰۰۷)، وانگ و همکاران (۲۰۱۳)، کارمیکل و همکاران (۲۰۱۴)، پیسارزوسکا و همکاران (۲۰۱۴)، گالگو توریس و همکاران (۲۰۱۵)، شی و همکاران (۲۰۱۶)، هی و همکاران (۲۰۱۷) و لیو و همکاران (۲۰۱۹) می باشد.

۲-۲-۲- آنالیز و مطالعات ژئوشیمیایی

به منظور محاسبه شاخص‌های ژئوشیمیایی اکسیداسیون-احیا در یک افق شیلی سیاه (افق شیلی شماره ۱ در شکل ۲)، داده‌های عنصری (برحسب ppm) مربوط به عناصر Co،Cr،Mo،Ni و V موجود در آن توسط طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت‌شده القایی^۳ مدل HP 4500 در شرکت نوین شیمیار تهران اندازه‌گیری و ثبت گردید. شاخص‌های ژئوشیمیایی اکسیداسیون-احیا به کار رفته در این مقاله بر اساس منابعی شامل جونز و مانینگ (۱۹۹۴)، لی و همکاران (۲۰۱۵)، چن و همکاران (۲۰۱۶)، هو و همکاران (۲۰۱۹) و ژانگ و همکاران (۲۰۱۹) می‌باشند.

۳- زمین‌شناسی منطقه

به طور کلی توالی چینه‌شناسی دونین بالایی (فراسنین-فامنین) در برش هوتک واقع در شمال شهر کرمان شامل تناوبی از آهک، آهک‌ماسه‌ای، ماسه‌سنگ و شیل می‌باشد (شکل ۲). توالی مزبور در برش هوتک با مرزی فرسایشی بر روی آهک‌ها و سنگ‌های آواری قرمز رنگ (شیل و ماسه سنگ) دونین میانی-فراسنین (معادل سازند پادها) قرار گرفته و با مرزی تدریجی در زیر آهک‌های کربنیفر نهشته شده است. آهک‌های موجود در توالی دونین بالایی به طور بخشی و در قسمت‌هایی دولومیتی شده‌اند. در افق‌های ماسه‌سنگی در توالی دونین بالایی در برش هوتک، ساختارهای رسوبی شامل طبقه‌بندی‌های مورب، طبقه‌بندی‌های موازی و فسیل‌های اثری مانند جنس

در یک محیط آبی ضروری می‌باشد که در محیط‌های آبی مختلف به خصوص در محیط‌های رسوب‌گذاری شیل‌های دریایی و رسوبات کربناته تیره دریایی فراهم می‌باشد (ساولوویچ، ۱۹۹۳). در محیط‌های رسوبی، منبع اصلی گوگرد شرکت کننده در ترکیب پیریت (سولفید آهن)، H_2S یا HS^- حاصل از احیا شدن سولفات توسط باکتری‌ها^۱ می‌باشد (ساولوویچ، ۱۹۹۳). باکتری‌های احیا کننده سولفات مستقیماً سولفیدهای آهن را ته‌نشین نمی‌کنند و نقش آن‌ها محدود به تولید یون‌های بی‌سولفید می‌باشد (بنینگ و همکاران، ۱۹۹۹). اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن تامین کننده بخش عمده آهن‌های واکنش‌پذیر شرکت کننده در تشکیل سولفید آهن یا پیریت محسوب می‌شوند (بوئنسن و پوستما، ۱۹۸۸؛ کانفیلد، ۱۹۸۹). در این مقاله به بررسی شرایط شکل‌گیری پیریت‌های فرامبوئید در محیط‌های رسوبی دیرینه با ذکر مثالی از شیل‌های سیاه دریایی دونین بالایی در شمال کرمان پرداخته شده است.

۲- مواد و روش‌ها

مطالعات انجام شده به ترتیب شامل مراحل زیر می‌باشند:

۱-۲- مطالعات صحرایی

در این مرحله، رخنمون‌هایی از شیل‌های سیاه پیریت‌دار دونین بالایی در برش هوتک واقع در شمال شهر کرمان (شکل‌های ۱ و ۲) در جنوب شرق ایران مرکزی (جنوب بلوک طبس) انتخاب گردیدند. در طی مطالعات صحرایی، افق‌های چینه‌شناسی شیلی سیاه پیریت‌دار شناسایی شده و ضخامت آن‌ها اندازه‌گیری گردید که در بخش نتایج به آن‌ها اشاره شده است. از هر کدام از افق‌ها، ده نمونه شیلی هوازده نشده از عمق ۳۵ سانتی‌متری برای مطالعات آزمایشگاهی برداشت شدند.

۲-۲- مطالعات آزمایشگاهی

۱-۲-۲- آنالیزهای پتروگرافی

به منظور بررسی و مطالعه پیریت‌های فرامبوئید، در ابتدا ۲۰ مقطع صیقلی از نمونه‌های شیلی سیاه تهیه گردید. سپس مقاطع صیقلی توسط میکروسکپ الکترونی روبشی^۲ بررسی و ریز ساختارهای بلورهای پیریتی شناسایی و

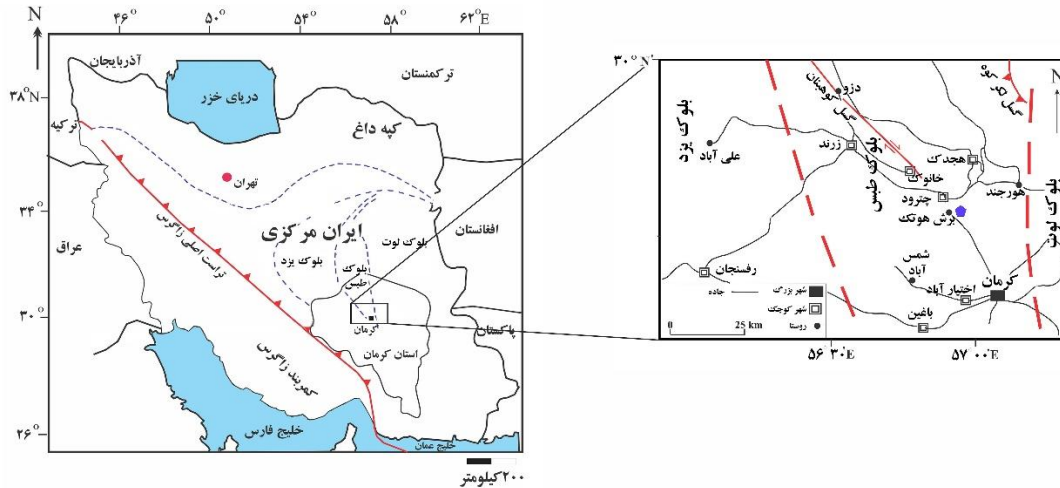
³ Inducted Coupled Plasma Mass Spectrometer

¹ bacterial sulfate reduction

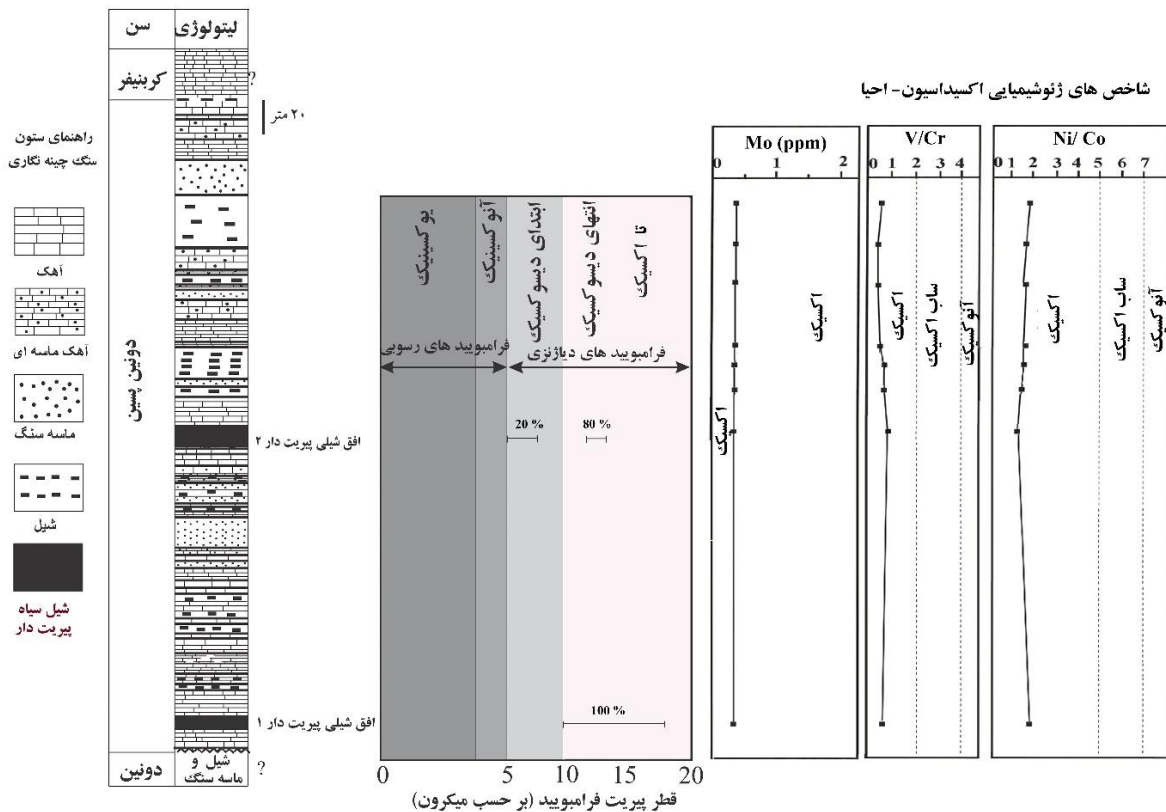
² Scanning Electron Microscope

براکیوید، خارپوست و مرجان‌ها می‌باشند. شیل‌های دونین بالایی مشاهده شده در توالی مورد مطالعه به رنگ‌های عمدتاً سیاه تا خاکستری روشن مشاهده شده‌اند و دارای لامیناسیون مورب و افقی می‌باشند.

Skolithos مشاهده شده‌اند و در آهک‌ها و آهک‌های ماسه‌ای آثار ریپل وجود دارد. آهک‌های موجود در بخش‌های زیرین تا میانی توالی دونین بالایی در برش هوتک حاوی خرده‌های بیوکلاستی فسیل‌های دریایی



شکل ۱. موقعیت جغرافیایی منطقه مورد مطالعه (ترسیم شده بر اساس ویلمسن و همکاران، ۲۰۰۹ و هاشمی و همکاران، ۲۰۱۶).

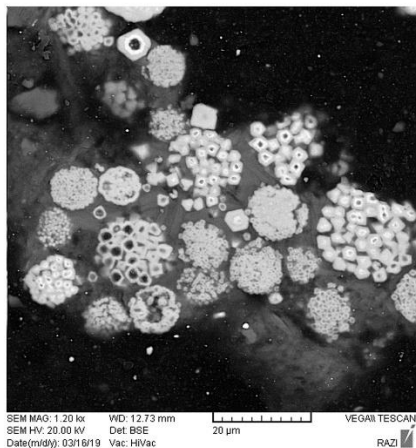


شکل ۲. برش چینه‌شناسی مورد مطالعه از توالی دونین بالایی در شمال شهر کرمان. دو افق شیله سیاه پیریت‌دار شماره ۱ و ۲ در برش مزبور مطالعه شدند. بر اساس پراکندگی و فراوانی نسبی پیریت‌های فرامبوئید بر اساس اندازه قطرشان، پیریت‌های مزبور به صورت دایزنی در داخل رسوبات درون بستر محیط دریایی در زیر ستونی از آب‌هایی با شرایط کمی دیسوکسیک تا اکسیک تشکیل شدند. بازسازی شرایط اکسیژنه در توده آب در محیط رسوب‌گذاری شیل‌ها بر اساس پیریت‌های فرامبوئید، تا حد زیادی منطبق‌اند بر تفسیرهای بدست آمده از شاخص‌های ژئوشیمیایی اکسیداسیون-احیا (شامل نسبت‌های عنصری V/Cr و Ni/Co و میزان مولیبدن (Mo)) در شیل سیاه پیریت‌دار شماره ۱ (این تحقیق) و شیل سیاه پیریت‌دار شماره ۲ و سایر افق‌های شیله (توسط رحیمی‌نژاد و همکاران، ۲۰۲۲).

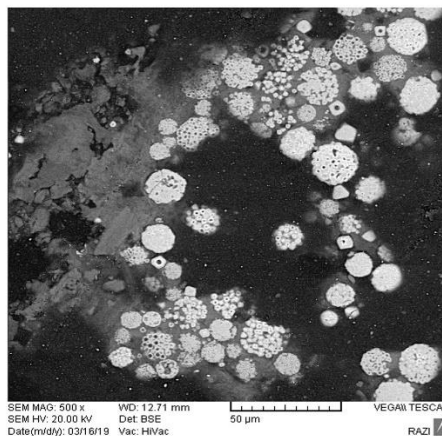
۴- نتایج

در این پژوهش، پیریت‌های فرامبویید تنها در دو افق چینه‌ای متشکل از شیل‌های سیاه (افق‌های شماره ۱ و ۲ در شکل ۲) قابل ردیابی بوده‌اند. در افق شیلی سیاه پیریت‌دار شماره ۱ با ضخامت ۴/۵ متر (شکل‌های ۲ و ۳)،

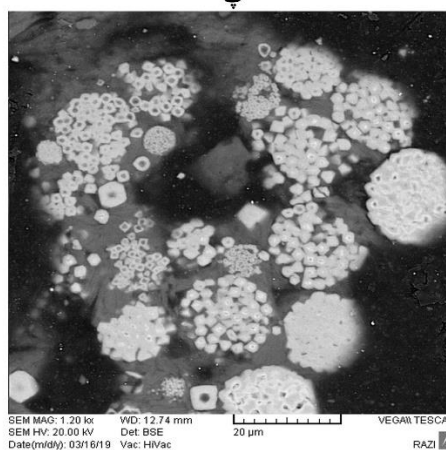
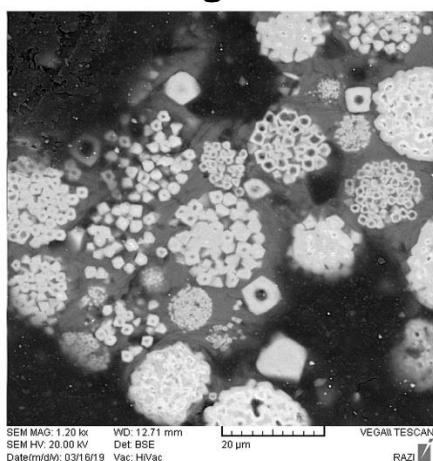
پیریت‌های فرامبویید به صورت کروی تا نیمه‌کروی می‌باشند و هر کدام از آن‌ها از مجموعه‌ای از میکروکریستال‌های پیریتی هم اندازه و متراکم و به هم فشرده شده‌ای تشکیل می‌گردند. میکروکریستال‌های پیریتی سازنده پیریت‌های فرامبویید، عمدتاً به شکل یوهدرال و یوهدرال اکتاهدرال^۱ دیده می‌شوند (شکل ۳).



الف



ب



شکل ۳. تصاویر میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM) از پیریت‌های فرامبوییدی در افق شیلی سیاه پیریت‌دار شماره ۱. پیریت‌های فرامبویید به صورت کروی تا نیمه‌کروی می‌باشند که هر کدام از آن‌ها از مجموعه‌ای از میکروکریستال‌های پیریتی هم اندازه و متراکم و به هم فشرده شده‌ای تشکیل شده‌اند. میکروکریستال‌ها عمدتاً به شکل یوهدرال و یوهدرال اکتاهدرال می‌باشند.

پر کرده‌اند (شکل‌های ۲ و ۴). هر کدام از پیریت‌های فرامبویید شامل مجموعه یا خوشه‌ای از میکروکریستال‌های پیریتی هم اندازه و متراکم و به هم فشرده شده می‌باشند. میکروکریستال‌های تشکیل دهنده پیریت‌های فرامبویید، به شکل یوهدرال و یوهدرال اکتاهدرال می‌باشند. پیریت‌های فرامبویید از نظر قطر و اندازه‌شان متغیر هستند. از نظر فراوانی نسبی، پیریت‌های فرامبویید با قطر ۵ تا ۸ میکرون ۲۰ درصد و پیریت‌های

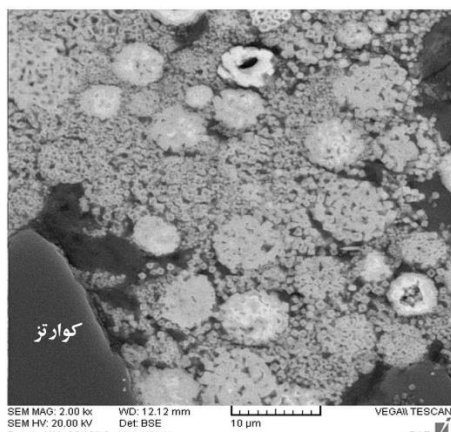
در افق شماره ۱، پیریت‌های فرامبویید به لحاظ قطر و ابعادشان متغیر هستند و قطرشان بین ۱۰ تا ۱۸ میکرون می‌باشد (۱۰۰ درصد پیریت‌ها). قطر میکروکریستال‌ها در پیریت‌های فرامبویید بین هفت دهم تا سه میکرون می‌باشد. در افق شیلی سیاه پیریت‌دار شماره ۲ با ضخامت ۸ متر، پیریت‌های فرامبویید به صورت کروی تا نیمه‌کروی هستند و عموماً در دسته آگرگات‌های پلی‌فرامبوییدی^۱ فضای بین دانه‌های کوارتزهای تخریبی موجود در شیل را

^۱ polyframboid aggregates

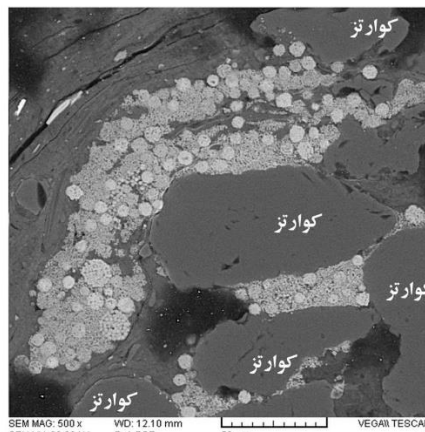
^۱ octahedral euhedral

میکروکریستالی در ۱۰ درصد از پیریت‌های فرامبویید تحت تبلور مجدد^۲ قرار گرفته و به صورت یکدست و توده‌ای مشاهده ولی شکل کلی خود پیریت‌های فرامبویید به صورت یوهدرال در نیامده و همچنان کروی شکل هستند (شکل ۴پ). لازم به ذکر است که در افق شیلی مزبور، پیریت‌های یوهدرال نیز به صورت پراکنده مشاهده شده‌اند (شکل ۴ت).

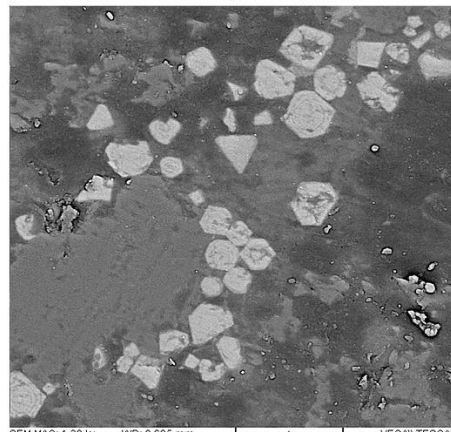
فرامبویید با قطر بین ۱۲ تا ۱۴ میکرون ۸۰ درصد از کل پیریت‌های فرامبویید مشاهده شده در افق شماره ۲ را تشکیل می‌دهند (شکل ۲). در پیریت‌های فرامبویید با قطر ۱۲ تا ۱۴ میکرون، قطر میکروکریستال‌ها دو میکرون می‌باشد در حالی که در پیریت‌های فرامبویید با قطر بین ۵ تا ۸ میکرون، قطر میکروکریستال‌ها هفت دهم میکرون است. در افق شماره ۲ (شکل‌های ۲ و ۴)، بافت



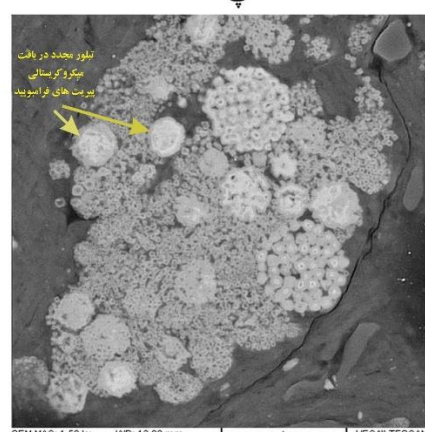
ب



الف



ت



پ

شکل ۴. تصاویر میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM) از پیریت‌ها در افق شیلی سیاه پیریت‌دار شماره ۲. پیریت‌های فرامبویید به صورت کروی تا نیمه کروی هستند و عموماً در دسته آگرگات‌های پلی‌فرامبوییدی فضای بین دانه‌های کوارتزهای تخریبی (شکل‌های الف و ب) موجود در شیل را پر کرده‌اند. میکروکریستال‌های پیریتی در پیریت‌های فرامبویید، عمدتاً به شکل یوهدرال و یوهدرال اکتاهدرال می‌باشند. پ: بافت میکروکریستالی در بعضی از پیریت‌های فرامبویید تحت تبلور مجدد قرار گرفته و به صورت یکدست و توده‌ای هستند ولی شکل کلی خود پیریت‌ها به صورت یوهدرال در نیامده و کروی می‌باشند (با فلش مشخص شده‌اند). ت: تعداد پراکنده‌ای از پیریت یوهدرال در افق شماره ۲ قابل مشاهده می‌باشند.

داده‌های ژئوشیمیایی شیل‌های سیاه دونین بالایی در برش هوتک باید گفت که داده‌های عنصری (شاخص‌های ژئوشیمیایی اکسیداسیون-احیا) مربوط به افق شیلی پیریت‌دار شماره ۲ و سایر شیل‌ها که در شکل شماره ۲ مشخص شده‌اند مربوط به مطالعات انجام شده توسط

به لحاظ مشاهدات ژئوشیمیایی، میزان عناصر Ni، Co، Cr، Mo و V در افق شیلی پیریت‌دار شماره ۱ به ترتیب ۱۱۸/۷، ۶۸۵/۳، ۷۵۳/۶، ۰/۱۵، و ۷۹۵/۲ پی‌پی‌ام (ppm) می‌باشد. میزان نسبت‌های عنصری V/Cr و Ni/Co در افق شیلی مزبور به ترتیب ۳۹/۰ و ۱/۸۳ می‌باشد. در ارتباط با

² recrystallization

اکسیداسیون-احیا (اکسیک-انوکسیک) در درون و در زیر بستر محیط آبی واقع می‌شود و پیریت‌های فرامبوییدی دیاژنزی در طول دیاژنز اولیه در زیر مرز اکسیداسیون-احیا و در آب‌های منفذی درون رسوبات و در نهشته‌های داخل بستر شکل می‌گیرند (ویلکین و همکاران، ۱۹۹۶؛ ویلکین و بارنز، ۱۹۹۷؛ ویلکین و آرتور، ۲۰۰۱؛ مارینوفسکی و همکاران، ۲۰۰۷؛ ویگنال و همکاران، ۲۰۱۰؛ باند، ۲۰۱۰؛ وانگ و همکاران، ۲۰۱۳؛ چانگ و همکاران، ۲۰۲۲) (شکل ۵ ب). با تداوم دفن‌شدگی رسوبات در بستر و در طی دیاژنز دفنی، میکروکریستال‌های موجود در پیریت‌های فرامبوییدی دیاژنزی اولیه در اثر واکنش بین آهن (Fe) و گوگرد (S) موجود در آب منفذی، رشد زیادی پیدا می‌کنند (شکل ۵ ب) (لیو و همکاران، ۲۰۱۹؛ خان و همکاران، ۲۰۲۱؛ چانگ و همکاران، ۲۰۲۲). اندازه یا قطر خود پیریت فرامبوییدی دیاژنزی اولیه نیز بزرگ‌تر از پیریت فرامبوییدی اولیه می‌باشد (ویلکین و آرتور، ۲۰۰۱؛ مارینوفسکی و همکاران، ۲۰۰۷؛ گالگو تورس و همکاران، ۲۰۱۵؛ لیو و همکاران، ۲۰۱۹). همچنین در شرایطی که آب‌های تحتانی در محیط آبی، دیسوکسیک-اکسیک باشند، میکروکریستال‌های موجود در پیریت‌های فرامبوییدی که دیاژنزی هستند، به صورت یوهدرال تشکیل می‌شوند (ویلکین و همکاران، ۱۹۹۶؛ پیسارزوسکا و همکاران، ۲۰۱۴). لازم است اشاره شود به اینکه طبق تعاریف ارائه شده، شرایط اکسیژنه یوکسینیک، آنوکسیک، دیسوکسیک و اکسیک به شرایطی گفته می‌شود که در آب میزان اکسیژن محلول در آن^۹ به ترتیب ۰، ۲/۰، ۲/۰ تا ۲ و ۲ تا ۸ میلی‌لیتر بر لیتر (mL/L) باشد (چانگ و همکاران، ۲۰۲۲). به طور کلی، رشد اندازه پیریت‌های فرامبوییدی و تشکیل پیریت‌های فرامبوییدی پر شده^{۱۰}، اگرگات‌های پلی‌فرامبوییدی، پیریت‌های چینه‌ای، توده‌های پیریتی و پیریت‌های یوهدرال در طی فاز دیاژنز رخ می‌دهند (لیو و همکاران، ۲۰۱۹). تبلور مجدد^{۱۱} در پیریت‌ها که در اواخر دیاژنز رخ می‌دهد و همچنین رشد زیاد پیریت‌های فرامبوییدی که در اوایل دیاژنز اتفاق می‌افتد، مربوط به احیای سولفات شیمیایی حرارتی^{۱۲} می‌باشند که در طی

رحیمی‌نژاد و همکاران (۲۰۲۲) می‌باشند. لازم به ذکر می‌باشد که افق شماره ۱ (شکل ۲) به لحاظ مطالعات ژئوشیمیایی و همچنین پتروگرافی توسط رحیمی‌نژاد و همکاران (۲۰۲۲) مورد بررسی قرار نگرفته و مطالعه نشده‌اند.

۵- بحث

به طور کلی، پیریت‌های فرامبوییدی نزدیک به بستر محیط‌های آبی در مجاورت با مرز اکسیداسیون-احیا^۱ کمی بالاتر از زونی که در آنجا احیای سولفات توسط باکتری‌ها انجام می‌شود تشکیل می‌شوند (ویلکین و همکاران، ۱۹۹۷؛ ویگنال و نیوتن، ۱۹۹۸؛ ویگنال و همکاران، ۲۰۰۵؛ مارینوفسکی و همکاران، ۲۰۰۷). به طور کلی پیریت‌های فرامبوییدی در سنگ‌های رسوبی به خصوص شیل‌های دریایی به پیریت‌های اولیه^۲، پیریت‌های تشکیل شده در مراحل اولیه دیاژنز^۳ و پیریت‌های تشکیل شده در اواخر دیاژنز^۴ تقسیم می‌گردند (لیو و همکاران، ۲۰۱۹). دو گروه اولی از پیریت‌های فرامبوییدی بسیار رایج‌تر از گروه سومی می‌باشند (سالووویچ، ۱۹۹۳). شایان ذکر است که پیریت‌های فرامبوییدی در بسیاری از شیل‌های سیاه دونین به صورت دیاژنزی تشکیل شده‌اند (شیر و بایرد، ۲۰۰۱؛ ویگنال و همکاران، ۲۰۰۵). پیریت‌های اولیه در مجاورت مرز اکسیک-انوکسیک (مرز اکسیداسیون-احیا) در داخل توده یا ستون آب‌های تحتانی^۵ با شرایط اکسیژنه یوکسینیک-آنوکسیک^۶ تشکیل می‌شوند و سپس زمانی که نتوانند در توده یا ستون آب معلق بمانند، در اثر نیروی جاذبه بر روی سطح رسوبات بستر^۷ محیط آبی ته‌نشست می‌گردند (شکل ۵ الف) (برنر، ۱۹۸۴؛ ویلکین و همکاران، ۱۹۹۶؛ وانگ و همکاران، ۲۰۱۳؛ لیو و همکاران، ۲۰۱۹؛ خان و همکاران، ۲۰۲۱؛ چانگ و همکاران، ۲۰۲۲). بعد از دفن پیریت‌های اولیه در رسوبات، رشد آن‌ها متوقف می‌گردد و فرامبویدها به همان شکل ابتدایی حفظ می‌شوند (ویلکین و همکاران، ۱۹۹۶؛ باند، ۲۰۱۰؛ ویگنال و همکاران، ۲۰۱۰؛ لیو و همکاران، ۲۰۱۹). در آب‌های تحتانی با شرایط اکسیژنه دیسوکسیک-اکسیک^۸، مرز

⁷ sedimentary interface /sediment surface

⁸ dysoxic-oxic

⁹ dissolved oxygen

¹⁰ infilled framboids

¹¹ recrystallization

¹² thermochemical sulfate reduction

¹ redox boundary

² syngenetic

³ early diagenetic pyrites

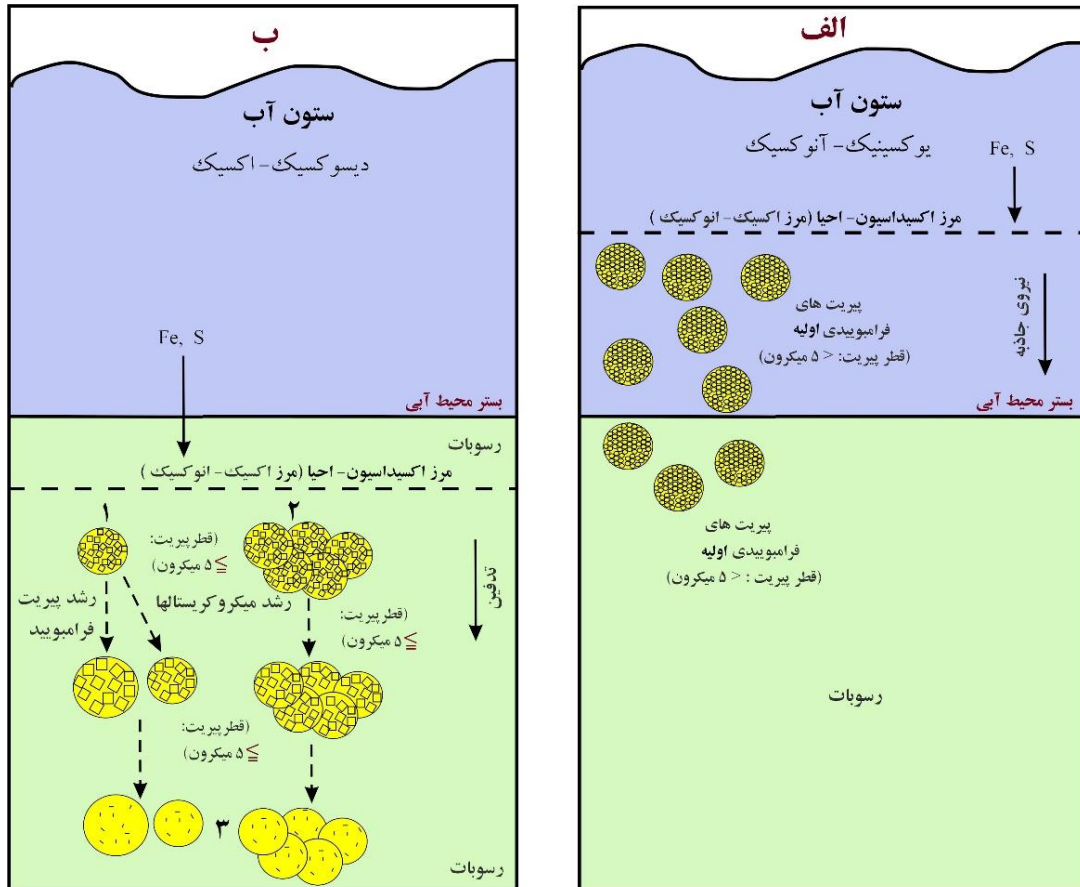
⁴ late diagenetic pyrites

⁵ bottom water

⁶ Euxinic-oxic

پیریت‌ها در اواخر دیاژنز عمدتاً به صورت یوهدرال هستند که این مطلب بیانگر کاهش در اشباع FeS_2 و یا عملکرد فعالیت‌های دیاژنزی می‌باشد (زاتون و همکاران، ۲۰۰۸؛ چانگ و همکاران، ۲۰۲۲). در محیط‌های آبی اکسیدی (اکسیک)، پیریت‌های فرامبوییدی اندکی گزارش شده است (ویلکین و بارنز، ۱۹۹۷؛ کارمیکل و همکاران، ۲۰۱۴؛ چانگ و همکاران، ۲۰۲۲).

این فرآیند، اندازه پیریت‌های دیاژنزی به تامین واکنش دهنده‌ها، آب منفذی و مدت زمان رشد بلور پیریت بستگی دارد (ماکل، ۲۰۰۱؛ اردکانی و همکاران، ۲۰۱۶). در پیریت‌های فرامبوییدی مربوط به اواخر دیاژنز، بافت میکروکریستالی موجود در آن‌ها در اثر تبلور مجدد به صورت یکدست و توده‌ای دیده شود و یا در آن‌ها پر شدگی^{۱۳} وجود دارد. اگرچه مورفولوژی کلی بسیاری از



شکل ۵. مدل‌های تشکیل پیریت‌های فرامبوییدی در محیط‌های رسوبی (بر اساس لیو و همکاران (۲۰۱۹)، خان و همکاران (۲۰۲۱) و چانگ و همکاران (۲۰۲۲) ترسیم شده‌اند). الف: مکانیسم تشکیل پیریت‌های فرامبوییدی اولیه و ب: مکانیسم تشکیل پیریت‌های فرامبوییدی دیاژنزی (قطرشان ۵ میکرون یا بیشتر از ۵ میکرون می‌باشد) و آگرگات‌های پلی فرامبوییدی (دیاژنزی). ۱) پیریت فرامبوییدی دیاژنزی متشکل از میکروکریستال‌های یوهدرال، ۲) آگرگات پلی فرامبوییدی (دیاژنزی) متشکل از پیریت‌های فرامبوییدی حاوی میکروکریستال‌های یوهدرال، ۳) پرشدگی فرامبوییدی و تبلور مجدد در پیریت‌های فرامبوییدی.

یوکسینیک و آنوکسیک تا اکسیک) در حین رسوب‌گذاری و همچنین بازسازی دیاژنز در محیط‌های رسوبی عهد حاضر و دیرینه به کار می‌روند (ویلکین و همکاران، ۱۹۹۶؛ ویگنال و همکاران، ۲۰۰۵؛ پیسارزوسکا و همکاران، ۲۰۱۴؛ گالگو توریس و همکاران، ۲۰۱۵؛ لیو و همکاران، ۲۰۱۹). همانطور که پیشتر اشاره شد، پیریت‌های اولیه

مورفولوژی، قطر و اندازه و شکل پیریت‌های فرامبوییدی موجود در رسوبات جدید و همچنین سنگ‌های رسوبی قدیمی به خصوص شیل‌های سیاه دریایی، داده‌ها و اطلاعات مفیدی را در ارتباط با شرایط محیط‌های رسوبی آبی ارائه می‌دهند. آن‌ها به عنوان شاخصی جهت بازسازی میزان اکسیژن در محیط و شرایط اکسید و احیاء (شرایط

¹³ infilled framboids

شکل گرفته‌اند (شکل ۵ ب) یعنی زمانی که مرز اکسیداسیون- احیا در درون نهشته‌های بستر دریا قرار داشته است. در افق پیریت‌دار شماره ۲ (شکل‌های ۲ و ۴)، پیریت‌های فرامبویدی مشاهده شده نیز مشابه با پیریت‌های موجود در افق شماره ۱، به صورت دیاژنزی (عمدتاً دیاژنزی اولیه) در داخل رسوبات و نهشته‌های داخل بستر محیط دریایی نزدیک ساحل در زیر ستونی از آب‌هایی با شرایط اکسیک تا کمی دیسوکسیک تشکیل شده‌اند (شکل ۵ ب). اگر چه حضور کم پیریت‌هایی با قطرشان ۵ تا ۸ میکرون در شیل‌های افق شماره ۲ (شکل ۲) معرف شرایط دیسوکسیک می‌باشد، ولی در مجموع شرایط حاکم در ستون آب اکسیک تا کمی دیسوکسیک بوده است. تحت تبلور مجدد قرار گرفتن بافت میکروکریستالی در تعداد کمی از پیریت‌های فرامبویدی و حضور پیریت‌های یوهدرال در افق شیلی سیاه پیریت‌دار شماره ۲ (شکل ۴-پ) حاکی از رخداد‌های اواخر دیاژنزی می‌باشد (ماکل، ۲۰۰۱؛ زاتون و همکاران، ۲۰۰۸؛ اردکانی و همکاران، ۲۰۱۶؛ چانگ و همکاران، ۲۰۲۲). همچنین، آگرگات‌های پلی‌فرامبویدی در شیل‌های افق شماره ۲ (شکل ۴) نشان دهنده عملکرد دیاژنزی هستند (لیو و همکاران، ۲۰۱۹). لازم به ذکر است که در شرایطی که آب‌های تحتانی در محیط رسوب‌گذاری دو افق شیلی پیریت‌دار مطالعه شده اکسیک تا کمی دیسوکسیک بوده اند، میکروکریستال‌های موجود در پیریت‌های فرامبویدی دیاژنزی در دو افق شیلی سیاه پیریت‌دار به صورت یوهدرال تشکیل شدند (ویلکین و همکاران، ۱۹۹۶؛ پیسارزوسکا و همکاران، ۲۰۱۴). عدم وجود پیریت‌ها فرامبوید در سایر افق‌های شیلی مشاهده شده در برش دونین فوقانی در ناحیه مطالعه شده می‌تواند نشان‌دهنده شرایط کاملاً اکسیک^۴ در ستون آب باشد (کیمبرلی، ۱۹۹۴؛ کارمیکل و همکاران، ۲۰۱۴؛ رادمین و همکاران، ۲۰۲۰).

در مجموع، تفسیرهای انجام شده در این پژوهش در ارتباط با شرایط اکسیژنه یا اکسیداسیون- احیا در توده آب در محیط رسوب‌گذاری شیل‌های سیاه دونین پسین (در برش هوتک) بر اساس پیریت‌های فرامبوید، تا حد زیادی منطبق بر تفسیرهای بدست آمده از شاخص‌های ژئوشیمیایی اکسیداسیون- احیا شامل نسبت‌های عنصری

اغلب به صورت فرامبویدهای کوچک متشکل از میکروکریستال‌های کوچک قابل مشاهده می‌باشند در صورتی که پیریت‌های فرامبویدی دیاژنزی اولیه به صورت فرامبویدهای بزرگ‌تر بوده و میکروکریستال‌های موجود در آن‌ها نیز بزرگ‌تر می‌باشند (لیو و همکاران، ۲۰۱۹). پیریت‌های فرامبویدی اولیه که در ستون آب شکل می‌گیرند قطرشان کمتر از ۵ میکرون است و معرف شرایط یوکسینیک و آنوکسیک در ستون آب‌های تحتانی می‌باشند در حالی که پیریت‌های فرامبویدی دیاژنزی قطرشان مساوی یا بیشتر از ۵ میکرون می‌باشد و معرف شرایط دیسوکسیک- اکسیک در ستون آب‌های تحتانی هستند (ویلکین و همکاران، ۱۹۹۶؛ ویگنال و نیوتن، ۱۹۹۸؛ مارینوفسکی و همکاران، ۲۰۰۷؛ وانگ و همکاران، ۲۰۱۳؛ کارمیکل و همکاران، ۲۰۱۴؛ پیسارزوسکا و همکاران، ۲۰۱۴؛ گالگو توریس و همکاران، ۲۰۱۵؛ شی و همکاران، ۲۰۱۶؛ هی و همکاران، ۲۰۱۷؛ لیو و همکاران، ۲۰۱۹). پیریت‌های فرامبوید با قطر بین ۵ تا ۱۰ میکرون نشان دهنده شرایط ابتدایی دیسوکسیک^۱ و پیریت‌های فرامبوید با قطر بین ۱۰ تا ۲۰ میکرون معرف شرایط انتهایی دیسوکسیک^۲ تا اکسیک هستند (مارینوفسکی و همکاران، ۲۰۰۷؛ کارمیکل و همکاران، ۲۰۱۴).

براساس مطالعات غلامعلیان (۱۳۸۵)، ونت و همکاران (۲۰۰۲)، هاشمی و همکاران (۲۰۱۶) و رحیمی‌نژاد و همکاران (۲۰۲۲) سن توالی حاوی افق‌های شیلی سیاه (شیل‌های اینترتینیت‌دار: رحیمی‌نژاد و همکاران، ۲۰۲۲) مورد نظر در برش هوتک در شمال کرمان فراسنین- فامنین است و همچنین محیط رسوب‌گذاری آن‌ها (شیل‌های اینترتینیت‌دار) در این پژوهش و همچنین توالی حاوی آن‌ها در برش هوتک، بخش‌های میانی یک شلف کربناته- سیلیسی آواری دریایی و یا محیط دریایی نزدیک ساحل^۳ می‌باشد. در افق پیریت‌دار شماره ۱ (شکل‌های ۲ و ۳) در توالی رسوبی مطالعه شده دونین فوقانی در جنوب شرق ایران مرکزی، مجموع پیریت‌های فرامبویدی شناسایی شده به صورت دیاژنزی اولیه (در زیر مرز اکسیداسیون- احیا) در درون نهشته‌های داخل بستر محیط دریایی نزدیک ساحل در زیر ستونی از آب‌هایی با شرایط انتهایی دیسوکسیک (کمی دیسوکسیک)- اکسیک

³ nearshore⁴ oxic¹ lower dysoxic² upper dysoxic

تا ۸ میکرون اقلیت پیریت‌های فرامبوییدی را شامل می‌شوند. در زمان قرارگیری مرز اکسیداسیون- احیا (اکسیک- انوکسیک) در داخل بستر محیط دریایی نزدیک ساحل، پیریت‌های فرامبویید به صورت دیاژنزی اولیه در زیر مرز اکسیداسیون- احیا در درون نهشته‌های داخل بستر در زیر ستونی از آب‌هایی با شرایط اکسیک تا کمی دیسوکسیک شکل گرفته‌اند. اگرچه وجود پیریت‌های یوهدرال و حضور تعدادی کمی پیریت‌های فرامبوییدی با بافت میکروکریستالی مجدداً متبلور شده در افق شماره ۲ نشان دهنده اواخر دیاژنزی می‌باشد. در شرایطی که آب‌های تحتانی در محیط‌های رسوب‌گذاری دو افق شیلی پیریت‌دار اکسیک تا کمی دیسوکسیک بوده‌اند، میکروکریستال‌های موجود در پیریت‌ها فرامبوییدی دیاژنزی در هر دو افق به صورت یوهدرال تشکیل می‌شدند. عدم حضور پیریت‌ها فرامبویید در سایر افق‌های شیلی مشاهده شده در برش چینه‌شناسی دونین فوقانی در ناحیه مطالعه شده می‌تواند بیان‌گر این مطلب باشد که آب در زمان رسوب‌گذاری آن‌ها کاملاً اکسیک بوده است.

۷- تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از سردبیر محترم و هیئت تحریریه نشریه رسوب‌شناسی کاربردی و همچنین داوران محترم نهایت تشکر و سپاسگزاری را دارند.

منابع

- Agbi, I., Ozibo, B., Newton, R (2015) Pyrite framboid size distribution of the Grey Shales (Yorkshire UK) as an indication of redox conditions. *IOSR Journal of Applied Geology and Geophysics*, 3: 36–42.
- Ardakani, O. H., Chappaz, A., Sanei, H., Mayer, B. (2016) Effect of thermal maturity on remobilization of molybdenum in black shales. *Earth and Planetary Science Letters*, 449: 311–320.
- Benning, L. G., Wilkin, R. T., Kornhauser, K. O (1999) Sulfate-reducing bacteria and mackinawite stability. In: *Ninth Ann. V.M. Goldschmidt Conf.*, p.26. LPI Contr. No. 971, Houston.
- Berner, R. A (1984) Sedimentary pyrite formation. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 48: 605–615.
- Boesen, R. A., Postma, D. (1988) Pyrite formation in anoxic sediments of the Baltic. *American Journal of Science*, 288: 575–603.
- Bond, D. P. G (2010) Pyrite framboid study of marine Permian-Triassic boundary sections: A

Ni/Co و V/Cr و میزان مولیبدن (Mo) در این مقاله (شیل سیاه پیریت‌دار شماره ۱ در شکل ۲) و همچنین توسط رحیمی‌نژاد و همکاران (۲۰۲۲) (شیل سیاه پیریت‌دار شماره ۲ و سایر افق‌های شیلی مشخص شده در شکل ۲) می‌باشند. به طور کلی شاخص‌های ژئوشیمیایی مانند نسبت وانادیوم به کروم (V/Cr) و نیکل به کوبالت (Ni/Co) و میزان مولیبدن (Mo) در شیل‌ها به عنوان شاخص‌های خوبی برای بازسازی شرایط اکسیداسیون- احیا در محیط رسوبی محسوب می‌شوند (به عنوان مثال: ریمر و همکاران، ۲۰۰۴؛ چن و همکاران، ۲۰۱۶؛ وانگ و همکاران، ۲۰۱۷؛ هو و همکاران، ۲۰۱۹؛ دنگ و همکاران، ۲۰۱۹؛ ژانگ و همکاران، ۲۰۱۹). میزان نسبت‌های عنصری V/Cr و Ni/Co و همچنین مقدار بسیار کم مولیبدن (Mo) در شیل‌های سیاه پیریت‌دار شماره ۱ (شکل ۲) حاکی از اکسیک بودن آب در محیط دریایی نزدیک ساحل می‌باشد (جونز و مانینگ، ۱۹۹۴؛ لی و همکاران، ۲۰۱۵؛ چن و همکاران، ۲۰۱۶؛ ژانگ و همکاران، ۲۰۱۹). مشابه بودن مقدار نسبت‌های عنصری V/Cr و Ni/Co و همچنین مقدار بسیار کم مولیبدن (Mo) در شیل سیاه شماره ۲ و سایر شیل‌ها در برش هوتک (شکل ۲) نیز نشان دهنده شرایط اکسیکی بودن آب در محیط رسوب‌گذاری شیل‌های مربوطه می‌باشد.

۶- نتیجه‌گیری

شرایط شکل‌گیری پیریت‌های فرامبویید در شیل‌های سیاه دریایی دونین بالایی در جنوب شرق ایران مرکزی در جنوب بلوک طیس بر اساس آنالیزهای پتروگرافی و رسوب‌شناسی مطالعه و بررسی شدند. بر اساس مطالعات چینه‌نگاری و رسوب‌شناسی، به ترتیب چینه‌شناسی دو افق شیلی سیاه پیریت‌دار شماره ۱ و ۲ با ضخامت‌های ۴/۵ و ۸ متر در توالی رسوبی مورد مطالعه شناسایی شدند. در هر دو افق شیلی پیریت‌دار، پیریت‌های فرامبویید به صورت کروی تا نیمه‌کروی مشاهده شدند که هرکدام از آن‌ها از مجموعه‌ای از میکروکریستال‌های پیریتی هم اندازه و مترکم که به اشکال یوهدرال و یوهدرال اکتاهدراال دیده می‌شوند تشکیل شده‌اند. در افق شماره ۱ پیریت‌های فرامبویید قطرشان بین ۱۰ تا ۱۸ میکرون می‌باشد. در افق شماره ۲ پیریت‌های فرامبویید با قطر بین ۱۲ تا ۱۴ میکرون اکثریت و پیریت‌های فرامبویید با قطر بین ۵

- stratigraphy of the Bahram Formation (middle-late Devonian) in north of Kerman, south-central Iran. *Geoscience Frontiers*, 7(5): 821–834.
- He, J., Ding, W., Jiang, Z., Jiu, K., Li, A., Sun, Y (2017) Mineralogical and chemical distribution of the Es3L oil shale in the Jiyang Depression, Bohai Bay Basin (E China): Implications for paleoenvironmental reconstruction and organic matter accumulation. *Marine and Petroleum Geology*, 81: 196–219.
- Hu, G., Yang, R., Wang, L., Hu, W., Cao, J (2019) Hydrocarbon potential and depositional environment of the Lower Cretaceous black mudstones and shales in the coastal Guangdong Province, China. *Marine and Petroleum Geology*, 99: 92–106.
- Jones, B., Manning, D. A (1994) Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. *Chemical Geology*, 111 (1–4): 111–129.
- Khan, D., Qiu, L., Liang, C., Mirza, K., Rehman, S. U., Han, Y., Hannan, A., Kashif, M., Louis Kra, K (2021) Genesis and distribution of pyrite in the Lacustrine Shale: evidence from the Es3x shale of the Eocene shahejie formation, Zhanhua Sag, East China. *ACS omega*, 7 (1): 1244–1258.
- Kimberley, M. M (1994) Debate about ironstone: Has solute supply been surficial weathering, hydrothermal convection, or exhalation of deep fluids? *Terra Nova*, 6: 116–132.
- Li, Y., Fan, T., Zhang, J., Wei, X., Zhang, J (2015) Impact of paleoenvironment, organic paleoproductivity, and clastic dilution on the formation of organic-rich shales: a case study about the Ordovician-Silurian black shales, southeastern Chongqing, South China. *Arabian Journal of Geosciences*, 8(12): 10225–10239.
- Lin, Q., Wang, J., Algeo, T. J., Sun, F., Lin, R (2016) Enhanced framboidal pyrite formation related to anaerobic oxidation of methane in the sulfate-methane transition zone of the northern South China Sea. *Marine Geology*, 379: 100–108.
- Love, L. G., Amstutz, G. C (1966) Review of microscopic pyrite from the Devonian Chattanooga Shale and Rammelsberg Banderz. *Fortschr. Mineral*, 43: 273–309.
- Machel, H. G (2001) Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings—Old and new insights. *Sedimentary Geology*, 140: 143–175.
- Marynowski, L., Rakocinski, M., Zaton, M (2007) Middle Famennian (Late Devonian) interval with pyritized fauna from the Holy Cross Mountains (Poland): organic geochemistry and pyrite framboid diameter study. *Geochemical Journal*, 41(3): 187–200.
- complex anoxic event and its relationship to contemporaneous mass extinction. *Geological Society of American Bulletin*, 122: 1265–1279.
- Canfield, D. E (1989) Reactive iron in marine sediments. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 51: 645–659.
- Carmichael, S. K., Waters, J. A., Suttner, T. J., Kido, E., DeReuil, A. A (2014) A new model for the Kellwasser Anoxia Events (Late Devonian): Shallow water anoxia in an open oceanic setting in the Central Asian Orogenic Belt. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 399: 394–403.
- Chang, J., Li, Y., Lu, H (2022) The Morphological Characteristics of Authigenic Pyrite Formed in Marine Sediments. *Journal of Marine Science and Engineering*, 10: 1533.
- Chen, C., Mu, CL., Zhou, K. K., Liang, W., Ge, XY., Wang, X. P., Wang, Q. Y., Zheng, B. S (2016) The geochemical characteristics and factors controlling the organic matter accumulation of the Late Ordovician-Early Silurian black shale in the Upper Yangtze Basin, South China. *Marine Petroleum Geology*, 76: 159–175.
- Deng, T., Li, Y., Wang, Z., Yu, Q., Dong, S., Yan, L., Hu, W., Chen, B (2019) Geochemical characteristics and organic matter enrichment mechanism of black shale in the Upper Triassic Xujiahe Formation in the Sichuan basin: implications for paleoweathering, provenance and tectonic setting. *Marine and Petroleum Geology*, 109: 698–716.
- Duverger, A., Bernard, S., Viennet, J. C., Miot, J., Busigny, V (2021) Formation of pyrite spherules from mixtures of biogenic FeS and organic compounds during experimental diagenesis. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 22: e2021GC010056.
- 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 South Iberian Palaeomargin. *Sedimentary Geology*, 330: 59–73.
- Gholamalian, H (2006) Biostratigraphy of Late Devonian Sequence in Hutk section (North of Kerman) Based on Conodonts. *Geosciences Scientific Quarterly Journal (Ulum-I Zamin)*, 15 (59): 94–101 (in Persian).
- Hallbauer, D. K (1986) The mineralogy and geochemistry of Witwatersrand pyrite, gold, uranium, and carbonaceous matter. In *Mineral Deposits of Southern Africa* (ed. C. R. Anhaeusser and S. Maske), 731–752. Geological Society of South Africa.
- Hashmie, A., Rostamnejad, A., Nikbakht, F., Ghorbanie, M., Rezaie, P., Gholamalian, H (2016) Depositional environments and sequence

- Wang, P. K., Huang, Y. J., Wang, C. S., Feng, Z. H., Huang, Q. H (2013) Pyrite morphology in the first member of the Late Cretaceous Qingshankou Formation, Songliao Basin, Northeast China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 385: 125–136.
- Wang, C., Wang, Q., Chen, G., He, L., Xu, Y., Chen, L., Chen, D (2017) Petrographic and geochemical characteristics of the lacustrine black shales from the Upper Triassic Yanchang formation of the Ordos Basin, China: implications for the organic matter accumulation. *Marine and Petroleum Geology*, 86: 52–65.
- Weise, R. G., Fyfe, W. S (1986) Occurrences of iron sulfides in Ohio coals. *International Journal of Coal Geology*, 6: 251–276.
- Wendt, J., Kaufmann, B., Belka, Z., Farsan, N., Karimi Bavandpur, A (2002) Devonian/ lower carboniferous stratigraphy, facies patterns and paleogeography of Iran, Part I. Southeastern Iran. *Acta Geologica Polonica*, 52 (2): 129–168.
- Wignall, P. B., Newton, R (1998) Pyrite framboid diameter as a measure of oxygen deficiency in ancient mudrocks. *American Journal of Science*, 298: 537–552.
- Wignall, P. B., Bond, D. P. G., Kuwahara, K., Kakuwa, Y., Newton, R., 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. *Global and Planetary Change*, 71: 109–123.
- 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.
- 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: 1399–1416.
- Wilkin, R. T., Arthur, M. A., Dean, W. E (1997) History of water-column anoxia in the Black Sea indicated by pyrite framboid size distributions. *Earth and Planetary Science Letters*, 148: 517–525.
- Wilkin, R. T., Barnes, H. L (1997) Formation processes of framboidal pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(2): 323–339.
- Wilkin, R., Barnes, H., Brantley, S (1996) The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: an indicator of redox conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60: 3897–3912.
- Wilmsen, M., Fursich, F. T., Seyed-Emami, K., Majidifard, M. R (2009) An overview of the Mozer, A (2010) Authigenic pyrite framboids in sedimentary facies of the Mount Wawel formation (eocene), King George Island, west Antarctica. *Polish Polar Research*: (3).
- Ohfujii, H., Rickard, D (2005) Experimental syntheses of framboids—A review. *Earth-Science Reviews*, 71(3-4): 147–170.
- Obmoto, H., Kakegawa, T., Kowe, D. R (1993) 3.4-billion-year-old biogenic pyrites from Barberton, South Africa: sulfur isotope evidence. *Science*, 262: 555–557.
- Pisarzowska, A., Berner, Z. A., Racki, G (2014) Geochemistry of Early Frasnian (Late Devonian) pyrite-ammonoid level in the Kostomłoty Basin, Poland, and a new proxy parameter for assessing the relative amount of syngenetic and diagenetic pyrite. *Sedimentary Geology*, 308: 18–31.
- Rahiminejad, A. H., Zand-Moghadam, H., Mirshahani, M., Khajehzadeh, A (2022) Famennian inertinite-bearing marine shale facies as indicator of wildfire event in north of Gondwana. *Historical Biology*, 34(9): 1752–1768.
- Rimmer, S. M., Thompson, J. A., Goodnight, S. A., Robl, T. L (2004) Multiple controls on the preservation of organic matter in Devonian–Mississippian marine black shales: geochemical and petrographic evidence. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 215: 125–154.
- Rudmin, M., Banerjee, S., Abdullayev, E., Ruban, A., Filimonenko, E., Lyapina, E., Kashapov, R., Mazurov, A (2020) Ooidal ironstones in the Meso-Cenozoic sequences in western Siberia: assessment of formation processes and relationship with regional and global earth processes. *Journal of Palaeogeography*, 9: 1–21.
- Sassano, G. P., Schrijver K (1989) Framboidal pyrite: Earlydiagenetic, late-diagenetic, and hydrothermal occurrences from Acton Vale quarry, Cambro-Ordovician, Quebec. *American Journal of Science*, 289: 167–179.
- Sawlowicz, Z (1993) Pyrite framboids and their development: a new conceptual mechanism. *Geologische Rundschau*, 82: 148–156.
- Sawlowicz, Z (2000) Framboids: From Their Origin to Application. *Prace Mineralogiczne*, 88: 1–80.
- Schieber, J., Baird, G (2001) On the origin and significance of pyrite spheres in Devonian black shales of North America. *Journal of Sedimentary Research*, 71(1): 155–166.
- She, Z. B., Zhang, Y. T., Liu, W., Song, J., Zhang, Y., Li, C., Strother, P., Papineau, D (2016) New observations of ambient inclusion trails (AITs) and pyrite framboids in the Ediacaran Doushantuo Formation, South China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 461: 374–388.

stratigraphy and facies development of the Jurassic System on the Tabas Block, east-central Iran. In: Brunet MF, Wilmsen M, Granath JW, editors. South Caspian to central Iran basins. Geological Society of London Special Publication, 312: 323–344.

Zatón, M., Marynowski, L., Szczepanik, P., Bond, D.P.G., Wignall, P.B (2008) Redox conditions during sedimentation of the Middle Jurassic (Upper Bajocian–Bathonian) clays of the Polish Jura (south-central Poland). *Facies*, 55: 103–114.

Zhang, L., Xiao, D., Lu, S., Jiang, S., Lu, S (2019) Effect of sedimentary environment on the formation of organic-rich marine shale: insights from major/trace elements and shale composition. *International Journal of Coal Geology*, 204: 34–50.

Investigating the formation of pyrite framboids in the upper Devonian marine black shales of southeast of Central Iran: an approach to evaluation of water oxygen level in paleoenvironments

A. H. Rahiminejad^{*1} and H. Zand-Moghadam²

1- Assist. Prof., Dept., of Ecology, Institute of Science and High Technology and Environmental Sciences, Graduate University of Advanced Technology, Kerman, Iran

2- Assoc. Prof., Dept., of Geology, Faculty of Sciences, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran

* ah.rahiminejad@kgut.ac.ir

Received: 2023/4/11 Accepted: 2023/7/3

Abstract

In this study, formation of pyrite framboids was investigated in two upper Devonian marine black shale intervals in south of the Tabas Block in southeast of central Iran. In order to identify and study the morphology of the pyrite framboids, polished section slides were prepared from pyrite-bearing black shale samples. The section slides from the shale samples were examined and photographed with a scanning electron microscope (SEM). The identified pyrite framboids are spheroid to sub-spheroid in shape and consist of several euhedral and octahedral-euhedral compact microcrystals. Generally, the diameter of the pyrite framboids range from 5 μm to 18 μm . The relative abundance and size distribution of the pyrite framboids in the studied shale intervals show that the identified pyrite framboids were mainly formed during the early diagenesis below the redox boundary, within the sediments of a nearshore marine substrate, under a slightly dysoxic–oxic water column. The absence of pyrite framboids in the other shale intervals in the studied Devonian succession may indicate fully oxic conditions in the water column.

Keywords: Sedimentology, Kerman, Pyrite framboid, Shale, Redox boundary