

Pyrit i Alun Skifer Formationen: et morfologisk og geokemisk studie

JESPER KRESTEN NIELSEN



Jesper Kresten Nielsen: Pyrit i Alun Skifer Formationen: et morfologisk og geokemisk studie. *Geologisk Tidsskrift*, hæfte 4, pp. 11-14, København, 1999-01-20.

The environment of deposition of the Alum Shale Formation (Middle Cambrian to Lower Ordovician) was characterized by lower dysoxic to euxinic conditions in the bottom water and pore water. Under these conditions pyrite was formed as a result of anaerobic bacterial activity, and later postsedimentary burial and thermal events modified the primary pyrite. The primary and secondary formation conditions are shown to have implication on the morphology (framboides, cubes, concretions, strata, halfcircle and diffuse grain relations), frequency of morphotypes (PYI) and geochemistry (Mn, Co, Ni, Cu and Zn concentration) of the pyrite. Combined, these features have been used as palaeoredox and burial temperature indicators.

Jesper Kresten Nielsen, Geologisk Institut, Københavns Universitet, Øster Voldgade 10, 1350 København K.

Nærværende studie omfatter relationen mellem syn- og post-sedimentære processer, der indvirker på pyrits morfologi og geokemi. De involverede processer er enten aflejningsmæssige (resulterende i en primær variation) eller diagenetisk betinget af termal modenhed og i mindre udstrækning af tektonik (sekundær variation). Den her præsenterede model for pyritdannelse forudsætter, at disse processer er reflekteret i morfotyperne (morfologisk type), spormetalindholdet (Mn, Co, Ni, Cu og Zn) og $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -isotopforholdet i pyrit.

Studiet af den primære variation er baseret på termalt umodent, friskt borekernemateriale fra Våstorgotland, Hallekis-I kernen ($R_o \approx 0,49\%$). Borekernen Haggum DBH Krosstation ($R_o \leq 2,30\%$) og lokaliteter i Oslofeltet (Krekling, Søndre Nærnes, Nordre Nærnes og Slemmestad Gamleby; $R_o > 5\%$), blev undersøgt med henblik på den sekundære variation. Graden af termal modenhed er undersøgt ved hjælp af reflektansmålinger (R_o) på organiske, vitrinit-lignende maceraler.

Alun Skifer Formationen (Mellem Kambrium til Nedre Ordovicium) blev aflejret i et epikontinentalt hav på det Balto-Skandiske Skjold (Buchardt *et al.* 1997). Det sedimentære aflejningsmiljø var karakteriseret af en ekstremt lav sedimentationsrate (1-10 mm/1000år) og primær organisk produktion (0,02-0,50 g total organisk karbon/cm² i Ot'000år) i en lav vand-søjle (Thickpenny 1984, 1987).

Senere blev aflejringerne af Alun Skifer influeret af den kaledonske indsinking og lokalt af perme sills og dykes, hvilket forårsagede en termal modning af det organiske materiale i Alun Skiferen fra umodent til overmodent (Buchardt *et al.* 1994).

De pyritiske morfotyper i Alun Skiferen er her klassificeret i henhold til deres form og arrangement (Fig. 1). Morfotyperne omfatter framboider, terninger, dif-

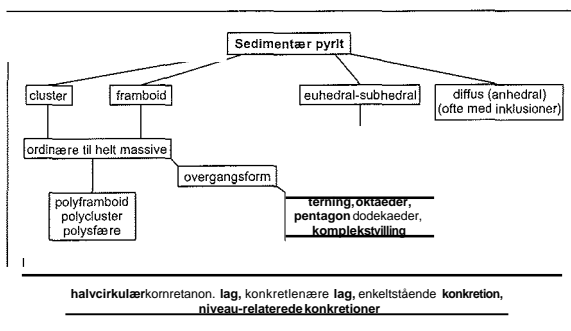


Fig. 1. Morfologisk klassifikation af sedimentær pyrit. Linierne mellem de forskellige morfotyper indikerer både morfotypiske og genetiske sammenhæng.

Fig. 1. Morphological classification of sedimentary pyrite. The lines between the different morphotypes indicate morphotypical and genetic connections.

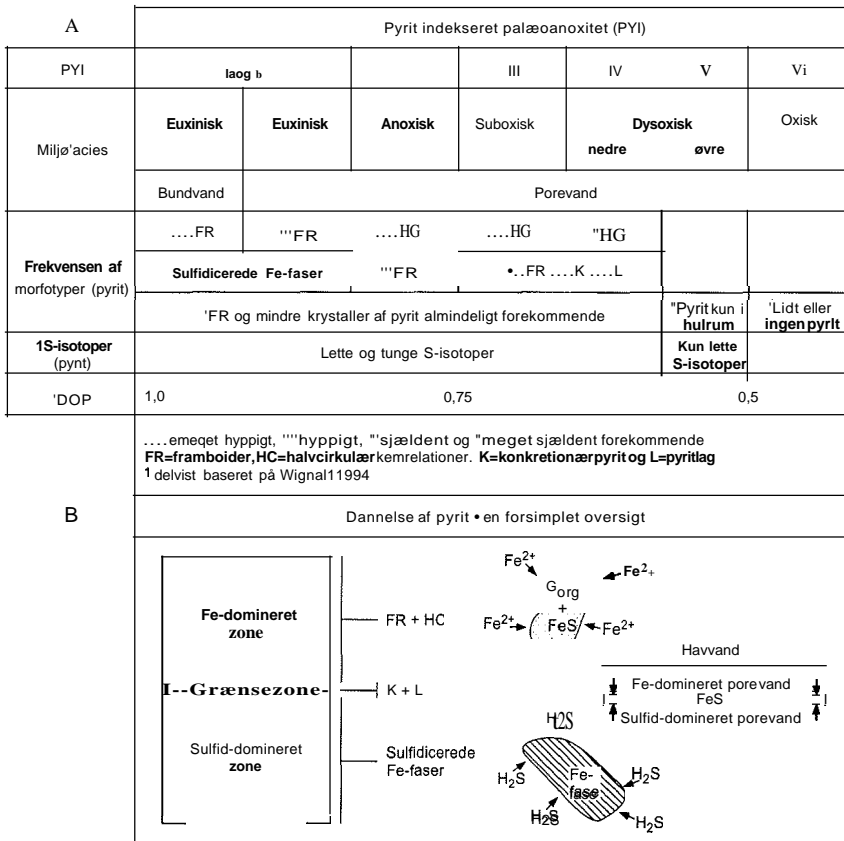


Fig. 2. A) Relationen mellem de observerede frekvenser af morfotyper (udtrykt som PYI) og miljøfacies i bund- og porevand (modifieret efter Wignall 1994; Nielsen 1996). Ud fra DOP (graden af pyritisering, $(Fe_{pyrit}/Fe_{pyrit}+Fe_r)$) kan man skønne mængden af reaktivt jern (Fe_r), der kunne have deltaget i de pyritdannende processer, overordnet reaktion $ISCHP+9SO_4^{2-}+6FeOOH \rightarrow ISHCO_{-3}+3FeS+3FeS_{-2}+12H_2O$ (Canfield & Raiswell 1991). B) Dannelsen af de pyritiske morfotyper følger dannelsesniveaet i vand- og sedimentsøjlen. Framboider (FR) og halvcirkulær kernrelationer (HC) kan relateres til en Øvre Fe-domineret zone, medens sulfidicerede Fe-faser dannes i den nedre sulfid-dominerede zone. I grænsezoneen dannes konkretioner (K) og lag (L) ved diffusion fra de Fe- og sulfid-dominerede zoner (Canfield & Raiswell 1991; Raiswell *et al.* 1993). C_{org} står for organisk karbon.

Fig. 2. A) The relation between the observed frequencies of morphotypes (expressed as PYI) and environmental facies in bottom and pore water (modified after Wignall 1994; Nielsen 1996). DOP (degree of pyritization, $(Fe_{pyrit}/Fe_{pyrit}+Fe_r)$) expresses the amount of remaining reactive iron (Fe_r) that could have precipitated as pyrite by the reaction $18CH_2O+9SO_4^{2-}+6FeOOH \rightarrow ISHCO_{-3}+3FeS+3FeS_{-2}+12H_2O$ (Canfield & Raiswell 1991). B) The formation of the pyritic morphotypes is linked to the vertical formation zones in the water and sediment column. Fromboides (FR) and the half-circle grain relation (HC) can be related to an upper Fe-dominated zone, while sulphidated Fe-phases are formed in the Iowa sulphide-dominated zone. In the boundary zone, pyritic concretions (K) and strata (L) are formed by diffusion from the Fe- and sulphide-dominated zones (Canfield & Raiswell 1991; Raiswell *et al.* 1993). C_{org} is for organic carbon.

fuse korn (dvs. anhedrale), konkretioner og lag. Klasfikationen introducerer endvidere en ny morfotype, kaldet halvcirkulær kernrelation, der sandsynligvis er relateret til kryptobioturbation. Den halvcirkulære kernrelation er i lodret snit karakteriseret ved et ca. 100 my stort halvcirkulært aggregat af framboider. Frekvensmålinger og dannelsesmodeller for morfotyperne er brugt i én kombineret model for den primære variation (Fig. 2). Kombinationen af frekvensmålinger afforskellige morfotyper er her udtrykt som

PYrit-Indeks (PYI). Modellen relaterer PYI med miljøfacies støttet af graden af pyritisering (DOP), stabil isotoper ($\delta^{13}C$, $\delta^{34}S$) og total svovl, karbon og organisk karbon (TS, TC og TOC). Generelt indikerer modellen en nedre dysoxisk til euxinisk miljøfacies for Alun Skiferen. Trilobitzoneerne *Paradoxides paradoxissimus* og den nedre del af *P. forchhammeri* (Mellem Kambrium) er kendetegnet ved nedre dysoxiske forhold, medens nedre dysoxiske til anoxiske forhold karakteriserer den Øvredel af *P. forchhammeri*,

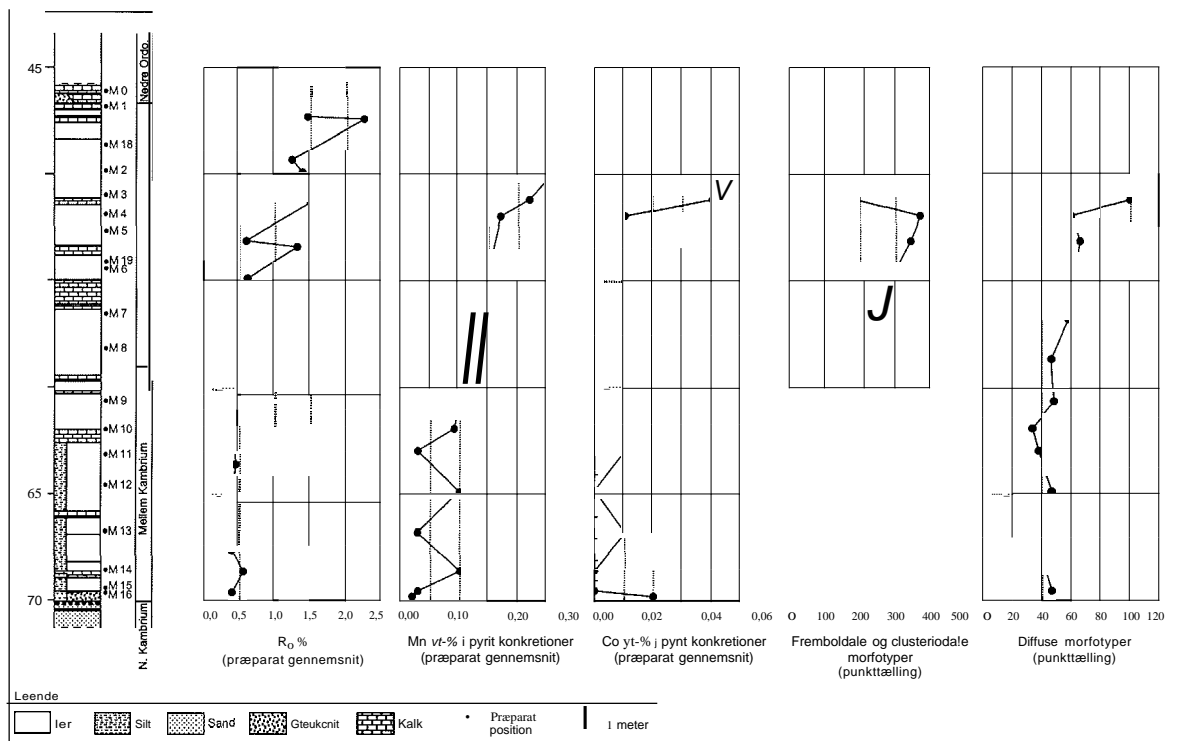


Fig. 3. Graferne viser, hvordan frekvensen af den diffuse morfotype og koncentrationen af Mn og Co i konkretionær pyrit følger den termale modenhed af organisk materiale i Alun Skiferen, borekernen Haggum DBH Krosstation. Det inverse modenhedsprofil er tidligere blevet forklaret ved en ovenliggende permisk sill (Olsen & Dons 1989).

Fig. 3. Graflj showing how the frequency of the diffuse morphotype and the Mn- and Co-concentrations in concretionary pyrite follow the change in thermal maturity of organic matter in the Alum Shale, the drill core Haggum DBH Krosstation, Billingen, Sweden. The inverse maturity profile has earlier been explained by the presence of a Permian sill higher in the stratigraphical column (Olsen & Dons 1989).

Agnostus pisiformis, *Homagnostus obesus* og *Peltura minor* trilobit Zonerne (Øvre Kambrium). *Peltura scarabaeoides* trilobit Zonen er karakteriseret ved euxiniske forhold.

Den sekundære variation kommer til udtryk ved modifikation af de primære morfotyper og geokemiske signaler under stigende termal påvirkning (Fig. 3). Frekvensen af de diffuse morfotyper er steget relativt til f.eks. framboider, medens Mn- og Co-koncentrationerne i rekrystalliseret konkretionær pyrit er steget. Højere koncentrationer af Mn, Co, Ni, Cu og Zn i sekundære terninger af pyrit er ligeledes fundet som en konsekvens af den termale påvirkning.

Den overordnede konklusion er, at morfologi og geokemi af pyrit kan anvendes som palæoredoks og indsykningstemperatur indikatorer.

Taksigelse

Nærværende tekst er baseret på kandidatafhandlingen »Pyrit i Alunskiferen: Et studie over relationen mel-

lem morfologi og geokemi« (Geologisk Institut, Københavns Universitet). Tak til Bjørn Buchardt og Henrik Stendal for vejledning og diskussion af afhandlingen og denne tekst.

Referencer

- Buchardt, B., Nielsen, A. T., Schovsbo, N., Wilken, U. G. 1994: Source rock potential and thermal maturity of Lower Palaeozoic black shales in southern Baltoscandia. Final report I, Pre-Westphalian Source Rocks in north-west Europe. Geologisk Institut, Københavns Universitet, I-58.
- Buchardt, B., Nielsen, A. T., Schovsbo, N. H. 1997: Alun Skiferen i Skandinavien. Geologisk Tidsskrift 3, 1-30.
- Canfield, D. E., Raiswell, R. 1991: Pyrite Formation and Fossil Preservation. In Allison, P. A., Briggs, D. E. G. (ed.) Taphonomy: Releasing the Data Locked in the Fossil Record. Plenum Press, New York, 337-387.
- Nielsen, J. K. 1996: Pyrit i Alunskiferen: Et studie over relationen mellem morfologi og geokemi. Geologisk Institut, Københavns Universitet, upubliceret kandidatafhandling, 1-139.

- Olsen, M., Dons, T. 1989: Alun Skifer Formationen. Sedimentologi, stratigrafi og regional geologi. Geologisk Institut, Københavns Universitet, upubliseret kandidatafhandling, volume I, 1-88.
- Raiswell, R., Whaler, K., Dean, S., Coleman, M. L., Briggs, D. E. G. 1993: A simple three-dimensional model of diffusion-with-precipitation applied to localised pyrite formation in framboids, fossils and detrital iron minerals. *Marine Geology* 113,89-100.
- Thickpenny, A. 1984: The sedimentology of the Swedish Alum Shale. In Stow, D. A. V., Piper, D. J. W. (ed.) *Fine-grained sediments: deep-water processes and facies*. Blackwell Scientific Publications, Oxford. *Geological Society Special Publications* 15,516-527.
- Thickpenny, A. 1987: Palaeo-oceanography and Depositional Environment of the Scandinavian Alum Shales: Sedimentological and Geochemical Evidence. In Leggett, J. K., Zuffa, G. G. (ed.) *Marine Clastic Sedimentology*. Graham & Trotman, London, 156-171.
- Wignall, P. B. 1994: *Black Shales*. Clarendon Press, Oxford, *Oxford Monographs on Geology and Geophysics* 30, 1-127.