

Framboidy pirytowe jako wskaźniki paleośrodowiska

Michał Zatoń¹, Michał Rakociński¹, Leszek Marynowski¹



M. Zatoń

M. Rakociński

L. Marynowski

Pyrite framboids as paleoenvironmental indicators. *Prz. Geol.*, 56: 158–164.

A b s t r a c t. The problem of application of pyrite framboids in reconstructions of the redox conditions is presented. The characteristics of pyrite framboids, their origin and principles of application in paleoenvironmental interpretations are given. The pyrite framboid diameter distribution as indicators of redox conditions was presented on the examples of the Middle Jurassic (Upper Bajocian-Lower Bathonian) ore-bearing clays of the Polish Jura, and Upper Devonian (Middle and Upper Famennian) dark grey and black shales from Kowala (Holy Cross Mountains). It has been shown, that during the sedimentation of the ore-bearing clays, the pyrite framboids

formed in the sediment, below the oxic water column; however, some episodic oscillation around the dysoxic conditions cannot be entirely excluded. During the sedimentation of the Middle Famennian dark grey shales, the redox conditions at the sea-floor oscillated around dysoxia. In both examples, the framboids are characterized by wide range of their diameters and the presence of large, >10 µm, framboids. On the contrary, the Upper Famennian black shales, representing the Hangenberg event, were deposited below the euxinic conditions in the water column. It is indicated by a high frequency of small-size framboids, far below 6 µm in diameter, and the lack of the large ones. The overlying shales, on the other hand, show the transition to more oxic conditions. The redox conditions interpreted above are in agreement with the independent biomarker analyses and paleontological observations.

Keywords: pyrite framboids, redox, euxinia, anoxia, dysoxia, Jurassic, Devonian, Poland

Interpretacja warunków redukcjno-utleniających (redoks) w zapisie kopalnym jest niewątpliwie jednym z podstawowych, jeżeli nie głównym, elementem analiz paleośrodowiskowych. Stopień natlenienia wód jest bowiem najważniejszym czynnikiem warunkującym rozwój biocenozy — nieodzownego elementu ekosystemu. W analizach warunków redoks są wykorzystywane różnorodne wskaźniki, począwszy od paleontologicznych (skamieniałości właściwe i śladowe), sedimentologicznych (obecność albo brak laminacji lub bioturbacji), geochemicznych (biomarkery, stosunki pewnych pierwiastków, izotopy stabilne) po mineralogiczne (obecność niektórych faz mineralnych, jak na przykład piryty). W ostatnich latach piryty, a zwłaszcza framboidy pirytowe, zaczęto powszechnie stosować w analizach warunków redoks zarówno współczesnych, jak i kopalnych środowisk morskich (patrz 2 następne rozdziały). Niewątpliwą zaletą tej analizy jest jej prostota oraz niski koszt, co bezpośrednio rzutuje na jakość opróbowania badanych osadów, a co za tym idzie interpretację wyników.

Celem niniejszego artykułu jest przedstawienie możliwości wykorzystania piryków framboidalnych jako narzędzia do interpretacji paleośrodowiska. Poprzez przybliżenie charakterystyki piryków framboidalnych oraz metodyki ich wykorzystania pragniemy ukazać ich przydatność na przykładzie konkretnych odsłoneń z obszaru Polski.

Charakterystyka i powstawanie framboidów pirytowych

Framboidy pirytowe (lub też piryty framboidalne) są to sferyczne lub prawie sferyczne agregaty (ryc. 1) składające się z mikrometrowej wielkości, przeważnie jednowymia-

rowych, gęsto upakowanych kryształów piryty (patrz Wilkin i in., 1996; Wignall & Newton, 1998; Butler & Rickard, 2000; Sawłowicz, 2000). Termin framboid wywodzi się z francuskiego słowa *framboise* (malina), odnoszącego się do charakterystycznej tekstury tego kryształu, który przypomina owoc maliny (patrz Wilkin & Barnes, 1997; Butler & Richard, 2000).

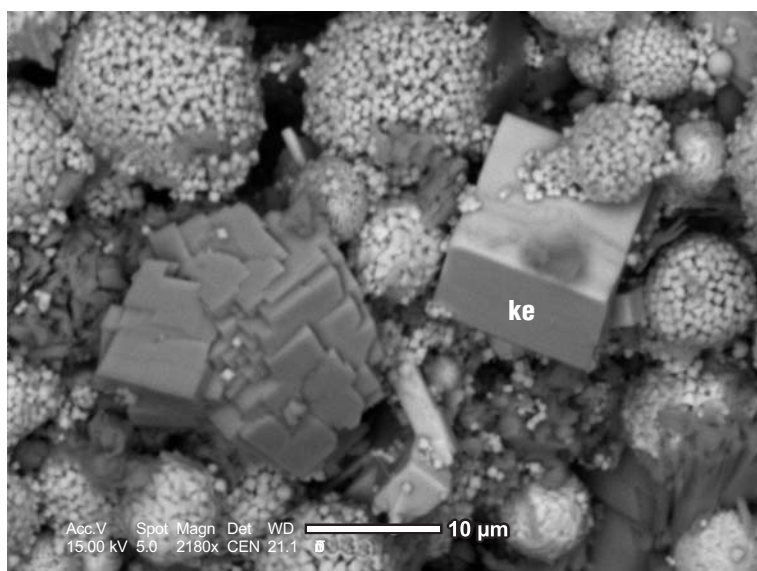
Framboidy są dominującą formą piryty we współczesnych środowiskach anoksycznych (Wilkin & Barnes, 1997); występują zarówno w osadach tworzących się w środowiskach morskich, jak i słodkowodnych (Sweeney & Kaplan, 1973; Perry & Pedersen, 1993; Ohfuji & Rickard, 2005). Zostały również stwierdzone w kolumnie wody współczesnych basenów, jakim jest na przykład Morze Czarne (patrz Wilkin i in., 1996).

Teorii na temat powstawania framboidów pirytowych jest bardzo wiele (patrz Wilkin & Barnes, 1997; Sawłowicz, 2000). Wilkin i Barnes (1997) skłaniają się ku modelowi, w którym stadium pośrednim jest powstanie greigitu o właściwościach ferromagnetycznych. Na podstawie obserwacji terenowych i badań eksperymentalnych proponują oni następujące stadia powstawania framboidów pirytowych:

- 1) początkowa nukleacja i wzrost mikrokryształów monosiarczku żelaza — mackinawitu (FeS),
- 2) reakcja i przejście FeS w greigit (Fe₃S₄),
- 3) agregacja mikrokryształów greigitu,
- 4) zastąpienie greigitu pirytem (FeS₂).

O ile pierwsze i czwarte stadium zachodzi w warunkach redukcyjnych, to stadium drugie, powstanie greigitu, wymaga warunków słabo redukcyjnych (lub słabo utleniających), w których występują rozpuszczone siarczki, żelazo, utleniacz w postaci tlenu lub siarki elementarnej (patrz Wilkin i in., 1996; Wilkin & Barnes, 1997; Wignall & Newton, 1998). Dlatego też powstanie greigitu a następnie framboidów pirytowych jest związane z granicą redoks, oddzielającą wody natlenione od wód zawierających siar-

¹Wydział Nauk o Ziemi, Uniwersytet Śląski, ul. Będzińska 60, 41-200 Sosnowiec; mzaton@wnoz.us.edu.pl; rakocinskimichal@wp.pl; marynows@wnoz.us.edu.pl



Ryc. 1. Skupisko pirytów framboidalnych i euhedralnych; ke — kryształ euhedralny; baton (jura środkowa), Gnaszyn k. Częstochowy
Fig. 1. Assemblage of framboid and euhedral pyrites; ke — euhedral crystal; Bathonian (Middle Jurassic), Gnaszyn near Częstochowa

kowodór (patrz Wilkin i in., 1996; Wilkin & Barnes, 1997). Zwykle granica redoks występuje wewnątrz osadu, tuż pod granicą woda–osad (Wilkin i in., 1996). Jednakże w basenach, w których mieszanie się wód jest ograniczone, tempo dostawy tlenu w strefach dennych może być mniejsze aniżeli tempo utleniania materii organicznej. W takich warunkach granica redoks może się podnieść powyżej granicy woda–osad do samej kolumny wody, jak to ma miejsce w Morzu Czarnym (Wilkin i in., 1996, 1997).

Warto zauważyć jednak, iż Butler i Rickard (2000) wykazali eksperymentalnie, że piryty framboidalne w pewnych warunkach fizykochemicznych mogą powstawać bez udziału tlenu i greigitu jako stadium przejściowego. Jednakże najwięcej framboidów stwierdzonych w naturze tworzy się blisko granicy redoks, powyżej strefy bakteryjnej redukcji siarczanów (patrz np. Wignall, 1994; Wignall & Newton, 1998), a greigit, jako stadium pośrednie, odgrywa rolę dominującą (Wilkin & Barnes, 1997).

Framboidy pirytowe jako wskaźniki warunków redoks

Powszechność występowania autigenicznego pirytu w kopalnych morskich osadach facji ciemnej (bogate w materię organiczną różnego rodzaju mułowce, iłowce, łupki) stworzyła możliwość zastosowania dwóch wskaźników geochemicznych, za pomocą których można mierzyć stopień natlenienia. Są to: stopień pirytyzacji, powszechnie oznaczany jako DOP (ang. *degree of pyritization*), oraz stosunek siarki pirytowej do węgla organicznego (patrz Raiswell & Berner, 1985; Raiswell i in., 1988, 2001). Choć te wskaźniki te mają dużą wartość w interpretacjach paleośrodowiskowych, to jednak nie pozwalają na bardziej szczegółowy wgląd w warunki redoks, gdyż trudne jest na ich podstawie rozróżnienie warunków euksynicznych (w których dolna partia kolumny wody jest pozbawiona tlenu, lecz zawiera siarkowodór) od warunków dysoksydacyjnych (ubogich w tlen) lub anoksydacyjnych (brak tlenu i siarkowodoru) (patrz Wignall & Newton, 1998). Analiza

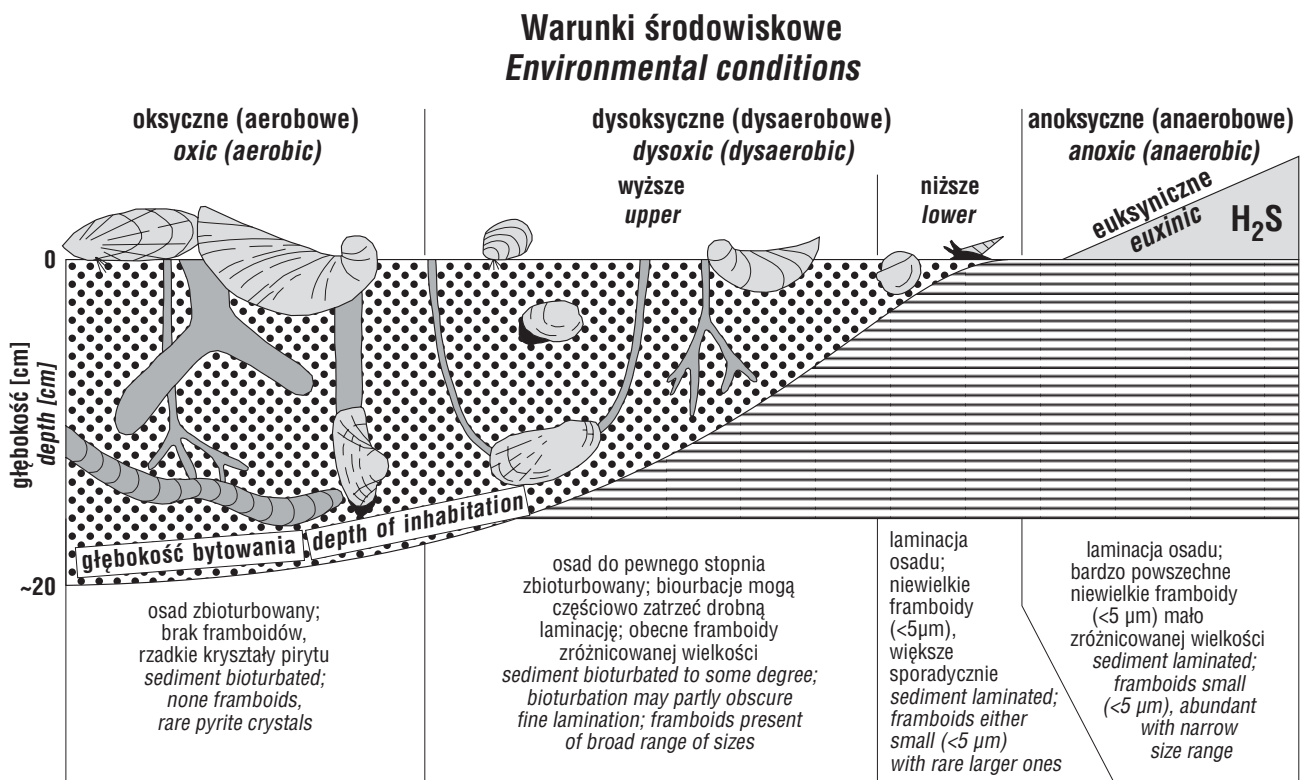
rozkładu średnic framboidów pirytowych może pomóc rozwiązać ten problem.

Analizy rozkładu średnic framboidów zostały przeprowadzone najpierw w osadach współczesnych, pochodzących z różnych (od euksynicznych po oksycydnę) środowisk depozycyjnych (Wilkin i in., 1996, 1997). Wilkin i in. (1996) wykazali, że framboidy tworzące się w wodach współczesnych basenów euksynicznych (jak Morze Czarne), tzw. framboidy syngenetyczne, są mniejsze i mniej zróżnicowane pod względem wielkości (zwykle < 6 μm średnicy) aniżeli framboidy diagenetyczne (ok. $7 \pm 4 \mu\text{m}$ średnicy), tworzące się w osadzie pod natlenioną lub dysoksydacyjną (ubogą w tlen) kolumną wody. W Morzu Czarnym framboidy syngenetyczne przez kilka miesięcy tworzą się w kolumnie wody, a po osiągnięciu krytycznej średnicy ok. 5 μm (a tym samym i ciężaru krytycznego) zaczynają opadać na dno zbiornika (Wilkin i in., 1996). Co istotne, framboidy syngenetyczne nie rosną po ich akumulacji na dnie zbiornika i sukcesywnym pogrzebaniu, ale mogą zostać później powiększone poprzez wtórne narastanie pirytów euhedralnych. Dlatego też framboidy syngenetyczne i diagenetyczne mogą być łatwo odróżnione na podstawie niskiej wartości średniej średnicy i wartości odchylenia standardowego, co zostało również wykazane w osadach starszego wieku.

Wilkin i in. (1996) wykazali również, że w euksynicznym środowisku Morza Czarnego ponad 95% pirytu występuje w postaci framboidów. Natomiast osady depozowane w środowisku oksycydnym i dysoksydacyjnym zawierają większą liczbę innych form pirytu, jak np. piryty euhedralne (ryc. 1). Dlatego też proporcja framboidów i innych form pirytu w próbce może również dostarczać dodatkowych informacji pozwalających rozróżnić środowiska euksyniczne czy anoksydacyjne od pozostałych.

Warto wspomnieć, iż Brett i in. (1991) wyróżnili trzy tafofacje pirytowe pomocne w określeniu warunków redoks panujących w trakcie sedymentacji. W warunkach euksynicznych oraz niższej dysoksji (ang. *lower dysoxia*) stwierdzono brak spirytyzowanych skamieniałości oraz obecność drobno rozsiianych framboidów. W warunkach wyższej dysoksji (ang. *upper dysoxia*) pojawiają się spirytyzowane skamieniałości, konkrekcje, druzo czy inkrustacje pirytowe. W warunkach tlenowych zaś framboidy pirytowe nie występują; tylko rzadko występują inne formy pirytu.

Wignall i Newton (1998) jako pierwsi zastosowali metodę Wilkina i in. (1996) w badaniach osadów kopalnych. Analizę rozkładu średnic pirytów framboidalnych przedstawili na przykładzie utworów kimerydu w Kimmeridge Bay (Dorset, płd. Anglia). W interpretacji środowiska depozycji autorzy ci podkreślają dwa istotne parametry: wartości średnie średnic oraz średnice maksymalne framboidów w próbce. Wykazali oni, iż w osadach powstałych poniżej anoksydacyjnej kolumny wody nie występują framboidy o średnicach większych aniżeli 10 μm , a wartości średnie ich średnic są małe i wynoszą ok. 2,7–3,2 μm . Poczynając od niższej dysoksji (najbardziej zubożone w tlen stadium dysoksji) stopniowo wzrasta ich wartość



Ryc. 2. Schemat zależności pomiędzy zróżnicowaniem fauny, stopniem zbioturbowania osadu i występowaniem framboidów pirytowych a warunkami środowiskowymi panującymi na dnie zbiornika morskiego (wg Wignalla, 1993; Allisona i in., 1995; Rackiego i in., 2004)

Fig. 2. Schematic drawing showing the relationship between faunal diversity, bioturbation degree, pyrite framboid occurrence and the environmental conditions at the sea-floor (after Wignall, 1993; Allison et al., 1995; Racki et al., 2004)

średnia oraz zaczynają się pojawiać pojedyncze większe framboidy ($>10\mu\text{m}$), których liczba i średnica gwałtownie wzrastają w warunkach wyższej dysoksji (patrz fig. 4 [w:] Wignall & Newton, 1998). Wnioski na temat rozkładu średnic framboidów Wignall i Newton (1998) podpierają również analizami paleoekologicznymi. Istnieje bowiem korelacja pomiędzy zróżnicowaniem fauny (zarówno epi-, jak i endofauny), stopniem zbioturbowania osadu a dystrybucją średnic framboidów, co zostało schematycznie pokazane na rycinie 2.

Od czasów publikacji Wignalla i Newtona (1998) powstało wiele prac, w których zastosowano analizę rozkładu pirytołów framboidalnych, żeby uzyskać informacje na temat warunków redoks. Analiza ta była szczególnie często wykorzystywana w interpretacji warunków paleośrodowiskowych podczas burzliwych zmian w środowisku i głównych zdarzeń biotycznych. Bond i Zatoń (2003), Bond i in. (2004) oraz Bond i Wignall (2005) wykorzystali piryty framboidalne do interpretacji warunków na granicy franu i famenu w Europie i Stanach Zjednoczonych. Graniczne utwory permu i triasu były zaś analizowane pod kątem framboidów przez Wignalla i Twitchetta (2002) na Grenlandii, przez Wignalla i in. (2005) w Kaszmirze oraz ostatnio przez Shena i in. (2007) w chińskim obszarze stratotypowym w Meishan. Analiza framboidów bywała również przeprowadzana jako dodatkowy element badań warunków sedymentacji w zbiornikach morskich różnego wieku (patrz Wignall & Newton, 2001; Racki i in., 2004; Marynowski i in., 2007a).

Rozkład wielkości pirytołów framboidalnych w wybranych profilach Polski

Materiał i metodyka. Żeby przybliżyć problem zastosowania pirytołów framboidalnych, wybraliśmy dwie lokalizacje: Kawodrę Górną koło Częstochowy oraz Kowalę koło Kielc (ryc. 3).

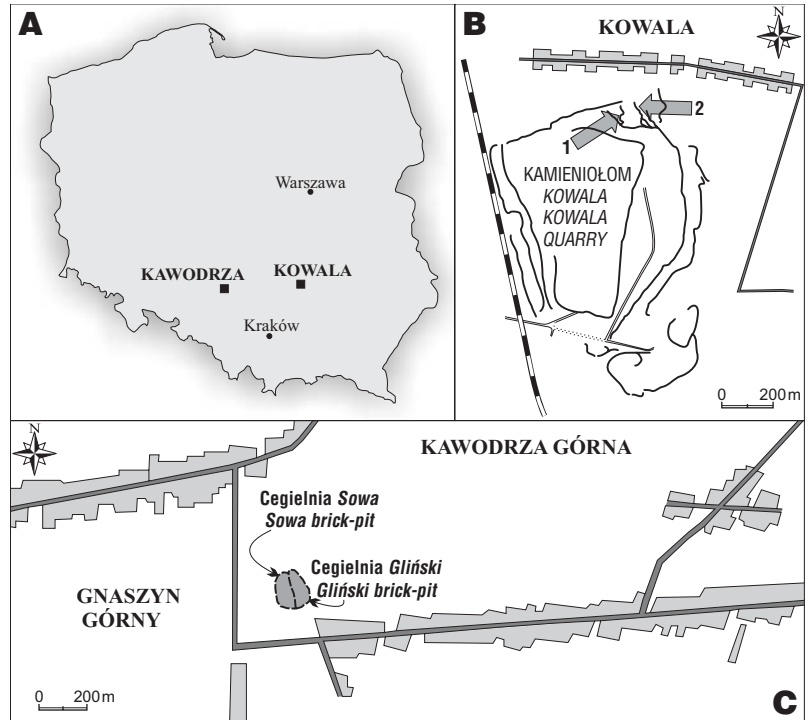
W Kawodrzy Górnej zostały pobrane próbki z monotonnej sekwencji ilastej środkowojurajskiej formacji częstochowskich iłów rudonośnych z górnego bajosu (poziom Parkinsoni, podpoziom Bomfordi) i dolnego batonu (poziom Zigzag, podpoziom Macrescens). Pięć pobranych próbek pochodzi z przeławicających osady ilaste konkrecji węglanowych, występujących w cegielnach *Sowa* i *Gliniski* (szczegóły patrz np. Matyja & Wierzbowski, 2000; Zatoń & Marynowski, 2004). Wybór był podyktowany tym, że zlitfikowane ciała, jakimi są wczesnodiagenetyczne konkrecje, lepiej nadają się do przygotowania preparatów badawczych.

W kamieniołomie *Kowala* pobrano próbki ze środkowofameńskiego (poziom najwyższa *marginifera*) interwału złożonego z ciemnoszarych łupków, przeławiconych wapieniami oraz konkrecjami węglanowymi, zawierającego poziom ze spirytyzowaną fauną muszlową. Interwał ten został ostatnio szczegółowo opisany przez Marynowskiego i in. (2007a). Z profilu pobrano pięć próbek, z których dwie pochodzą z samego poziomu ze spirytyzowaną fauną. Zbadano również trzy próbki z czarnych łupków bitumicznych najwyższego famenu odpowiadających epizodowi anoksydycznemu Hangenberg,

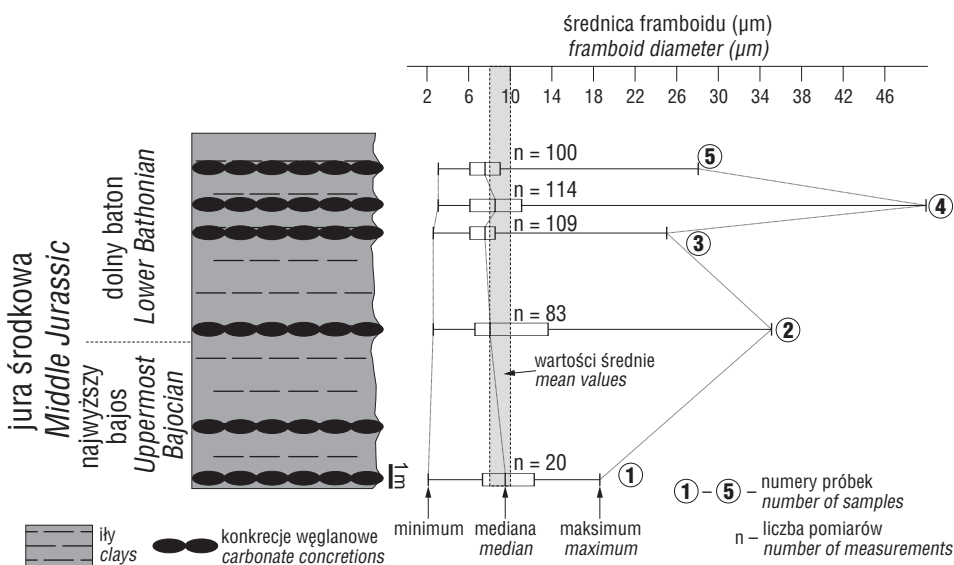
(patrz np. Filipiak & Racki, 2005; Trela & Malec, 2007; Marynowski & Filipiak, 2007).

Metodyka zastosowana w niniejszej pracy jest podobna do tej, którą zastosowali Wignall i Newton (1998). Z próbek pochodzących z ilów rudonośnych Kawodrzy sporządzono płytki cienkie, a z próbek dewońskich Kowala — zgłądy. Przed analizami preparaty zostały napyłone węglem. Do obserwacji i pomiarów średnic pirytywów framboidalnych posłużył skaningowy mikroskop elektronowy (SEM), w trybie elektronów wstecznie rozproszonych — BSE (*backscattered electrons*). W każdym preparacie starano się pomierzyć przynajmniej 100 framboidów. Mierzono tylko te framboidy, które były rozproszone w tle skalnym. Te, które skupiały się wewnątrz skamieniałości, pominięto ze względu na specyficzne mikrośrodowisko ich powstawania.

Środkowojurajskie ilły rudonośne Kawodrzy. Jak pokazano na wykresie (ryc. 4), średnice pirytywów framboidalnych w badanych pięciu próbkach zawierają się w szerokim przedziale 2–47 μm . Wartości średnie natomiast wynoszą 7,9–10 μm . W próbce nr 1 liczba framboidów była bardzo niewielka, co odzwierciedla liczba pomierzonych framboidów (tylko 20 okazów). Ogólnie pomimo obecności w badanych próbkach framboidów o średnicy mniejszej niż 6 μm , wyraźnie dominują większe framboidy — nieraz osiągające znaczne rozmiary (ryc. 4, 5A). Poza tym odchylenia standardowe od średniej (tutaj od mediany, lecz różnica pomiędzy medianą i wartością średnią w tym wypadku jest bardzo niewielka) są duże. Zaobserwowano, iż najliczniej framboidy występują wewnątrz skamieniałości (np. w skorupkach otwornic lub w strukturze steoremu elementów szkieletowych szkarłupni — framboidy występujące w skamieniałościach nie były jednak mierzone). W preparatach napotkano również liczne formy euhedralne. Tak więc duże średnice pirytywów framboidalnych oraz obecność licznych innych form pirytytu w ilach rudonośnych wyraźnie wskazują na diagenetyczne pochodzenie

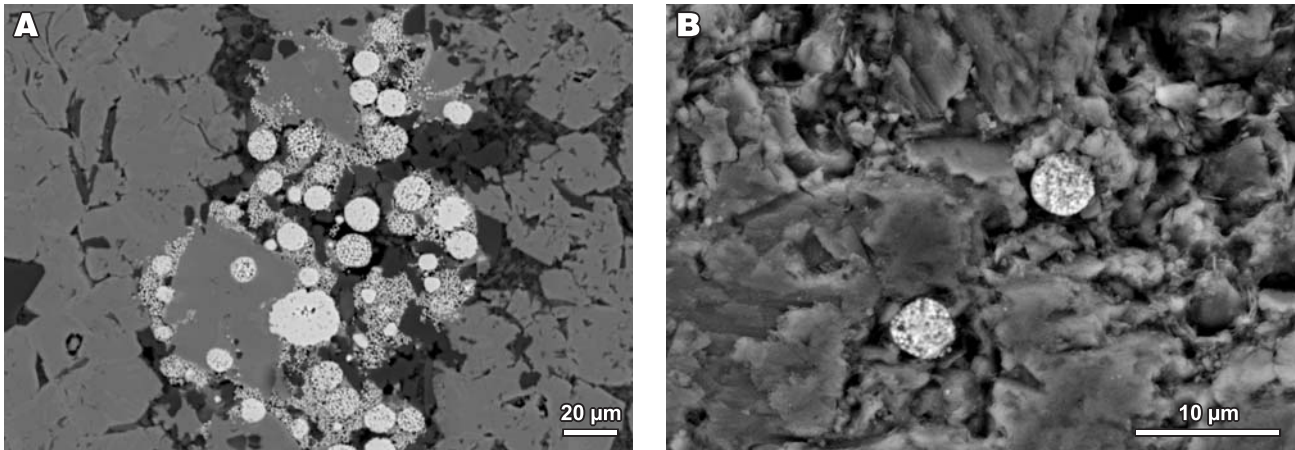


Ryc. 3. A — położenie badanych odsłoneń; B — szkic kamieniołomu Kowala wraz z usytuowaniem profilu fałonu środkowego (1) i górnego (2); C — szkic lokalizacyjny badanych odsłoneń górnego bajosu i dolnego batonu w Kawodrzy Górnej
Fig. 3. A — locality of the investigated outcrops; B — sketch of the Kowala Quarry with the locality of the Middle (1) and Upper (2) Famennian sections; C — locality sketch of the investigated outcrops of the Upper Bajocian and Lower Bathonian at Kawodrza Górna



Ryc. 4. Syntetyczny profil najwyższego bajosu i dolnego batonu Kawodrzy Górnej wraz z wykresami pudełkowymi przedstawiającymi cechy pomierzonych pirytywów framboidalnych
Fig. 4. Synthetic section of the uppermost Bajocian-Lower Bathonian at Kawodrza Górna, together with the box-and-whisker plots showing the characteristics of the measured pyrite framboids

tego minerału oraz formowanie się w osadzie poniżej oksycyjnej, lub co najwyżej dysoksydacyjnej, kolumny wody (Wilkin i in., 1996; Wignall & Newton, 1998). Szczepanik i in. (2007), badając geochemię ilów rudonośnych w cegielni Gnaszyn, również zaobserwowali framboidy charakteryzujące się dużymi średnicami. Abstrahując od framboidów, środowisko depozycji ilów ogólnie nie było anoksydacyjne. Wskazuje na to zupełny brak charakterystycznych biomarkerów, jak izorenieratan czy gammaceran (Zatoń & Marynowski, 2004; Marynowski i in., 2007b) oraz obecność różnorodnej fauny bentosowej i bioturbacji. Wiele wskaźników geochemicznych również świadczy o oksycyjnym warunkach sedymentacji



Ryc. 5. Framboidy pirytowe z: A — dolnego batonu Kawodrzy Górnej (próbka nr 3), B — górnego famenu Kowali (próbka K1a)
 Fig. 5. Pyrite framboids from: A — the Lower Bathonian of Kawodrza Górna (sample 3), B — Upper Famennian of Kowala (sample K1a)

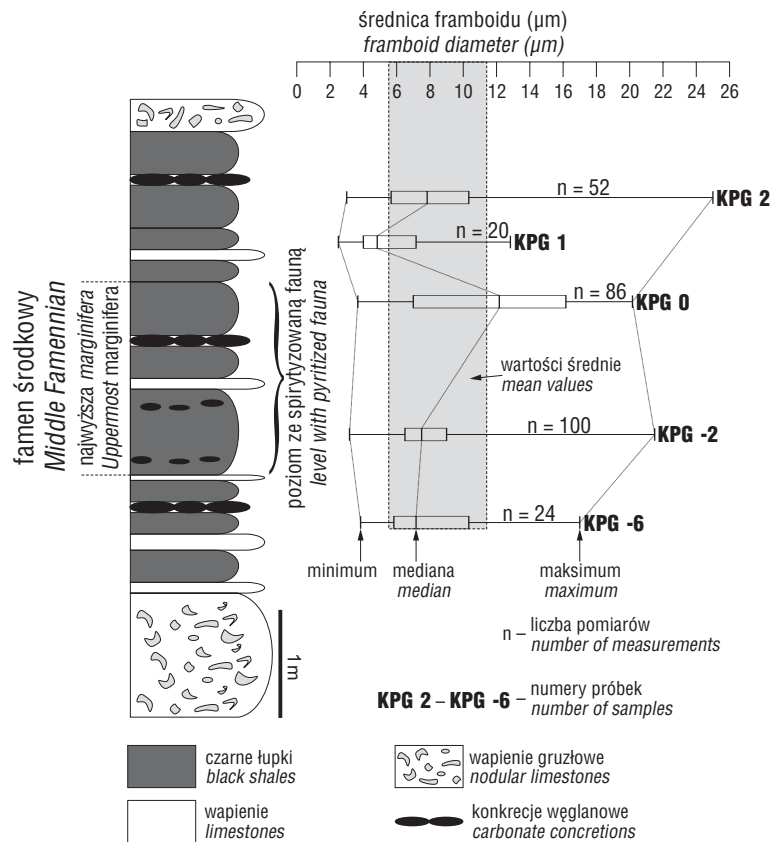
(Szczepanik i in., 2007). Należy jednak zaznaczyć, iż fluktuacje pomiędzy warunkami oksydcyjnymi a dysoksydcyjnymi mogły się pojawiać okresowo. Na podstawie badań otwornic bentosowych Smoleń (2006) ustaliła, że podczas sedymentacji dolnobatońskich ilów (reprezentujących wyżej legły poziom *Yeovilensis*) warunki na dnie basenu były sprzyjające (oksydcyjne), a niekiedy bardziej stresowe. Zaobserwowano również (MZ), iż na wielu powierzchniach ilastych fauna bentosowa (głównie małże i ślimaki) jest niewielkich rozmiarów a bioturbacje są drobne i mają horyzontalne położenie. Chociaż dokładne analizy paleoekologiczne pod tym kątem nie były jeszcze przeprowadzane, powyższe obserwacje mogą świadczyć (patrz np. Allison i in., 1995; Boyer & Droser, 2007), iż okresowe niedotlenienie wód dennych (dysaerobia) rzeczywiście mogło mieć miejsce.

Utwory środkowego famenu Kowali. We wszystkich analizowanych próbkach średnice frambooidów zawierają się w szerokim przedziale 2,5–25 µm. Wartości średnie wynoszą 5,7–11,6 µm, a odchylenia standardowe wahają się w szerokim zakresie (ryc. 6). Framboidy są rozproszone w tle skalnym, ale występują również w skamieniałościach. Oprócz pirytów frambooidalnych są też spotykane inne formy, jak euhedra odpowiedzialne za pirytyzację skamieniałości, a także kongrecje i druzy pirytowe. Najwięcej notuje się ich w próbkach KPG -2 i KPG 0 (poziom goniatytowy, patrz Marynowski i in., 2007a). Próbki KPG -6, KPG 1 i KPG 2 są ubogie w piryty.

Pomimo obecności frambooidów o średnicach poniżej 5 µm, które mogą się tworzyć w kolumnie wody (patrz np. Wilkin i in., 1996; Wignall & Newton, 1998; Wignall i in., 2005), większość pirytów frambooidalnych ma duże średnice, wskazujące na powstanie kryształów wewnątrz osadu, poniżej oksydcyjnej lub dysoksydcyjnej kolumny wody (np. Wilkin i in., 1996). Poza tym obecność pirytów euhedralnych odpowiedzialnych za pirytyzację fauny i tworzenie kongrecji i druz pirytowych, szczególnie w poziomie goniatytowym (próbki KPG 0 i KPG -2,

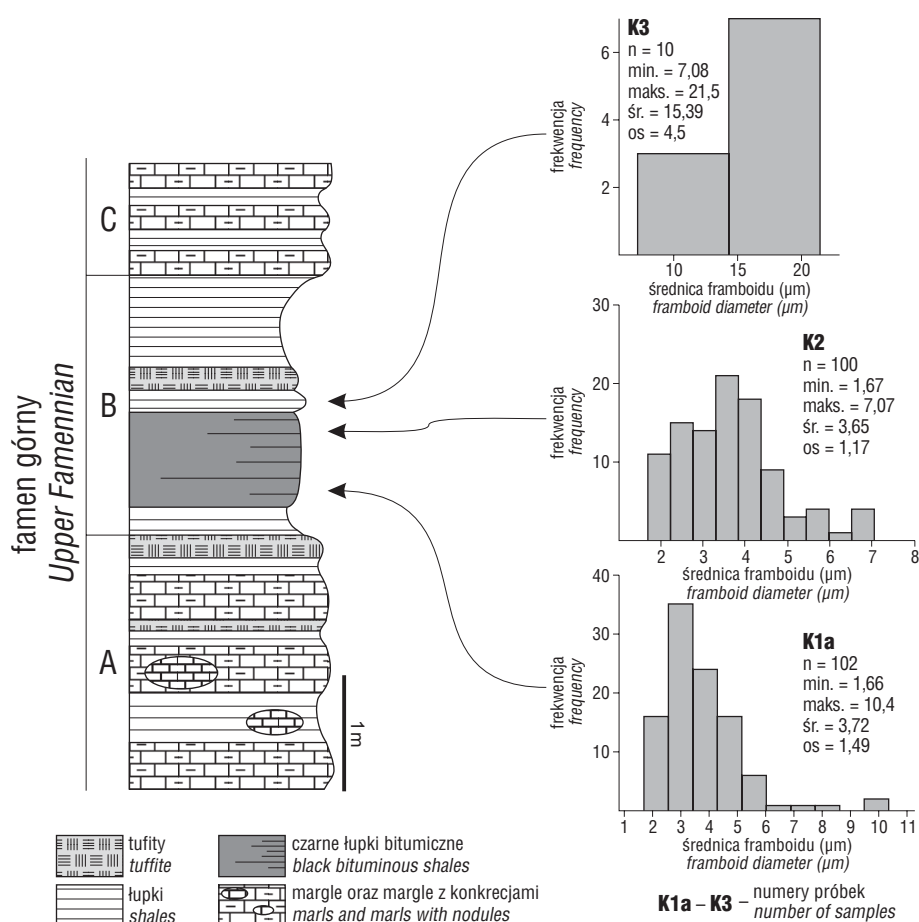
patrz ryc. 6), wskazuje, że mamy tutaj do czynienia z klasyczną tafofacją pirytową, charakterystyczną dla środowisk o wyższej dysoksyacji (Brett i in., 1991; patrz też Racki i in., 2004). Zróżnicowanie fauny bentosowej występującej w tym interwale również jest niewielkie, co świadczy o środowisku dysaerobowym (patrz Wignall, 1993, 1994; Allison i in., 1995; Boyer & Droser, 2007).

Marynowski i in. (2007a), posługując się również danymi z geochemii organicznej (biomarkerami), doszli do wniosku, iż deficyt tlenowy podczas sedymentacji środko-



Ryc. 6. Profil środkowego famenu w kamieniołomie Kowala (za Marynowskim i in., 2007a) wraz z wykresami pudełkowymi przedstawiającymi cechy pomierzonych pirytów frambooidalnych

Fig. 6. The Middle Famennian section at the Kowala Quarry (after Marynowski et al., 2007a), with the box-and-whisker plots showing the characteristics of the measured pyrite framboids



Ryc. 7. Profil górnego famenu w kamieniołomie Kowala (za Marynowskim i Filipiakiem, 2007) wraz z histogramami przedstawiającymi rozkład frekwencji średnic frambojdu; n — liczba pomiarów, min. — wartość minimalna, maks. — wartość maksymalna, śr. — wartość średnia, os — odchylenie standardowe; A, B, C — nieformalne kompleksy litologiczne (wg Malca, 1995)

Fig. 7. The Upper Famennian section at the Kowala Quarry (after Marynowski & Filipiak, 2007), with the histograms showing the pyrite framboid size distribution; n — number of measurements, min. — minimum value, maks. — maximum value, śr. — mean value, os — standard deviation; A, B, C — informal lithological units (after Malec, 1995)

wofameńskich ciemnoszarych łupków był epizodyczny. W badanych próbkach niskie koncentracje takich związków organicznych jak izorienieratan czy aryłowe izoprenoidy sugerują, iż anoksja w kolumnie wody pojawiała się, lecz krótkotrwale. Zachowana miejscami laminacja osadów także może świadczyć o okresowych warunkach anoksycznych na granicy woda-osad (Marynowski i in., 2007a).

Utwory górnego famenu Kowali. Próbkę K1a, K2 i K3 (ryc. 7) odpowiadają próbkom pobranym przez Marynowskiego i Filipiaka (2007), którzy prowadzili badania geochemiczne i palinologiczne. W próbkach K1a i K2, pochodzących z czarnych łupków bitumicznych, średnice frambojdu wynoszą 1,66–10,4 µm. Ich wartości średnie są niewielkie (3,65–3,72 µm), podobnie jak odchylenia standardowe (1,17–1,49). W próbce K1a wyraźnie dominują niewielkie frambojdy, znacznie poniżej 6 µm średnicy (ryc. 5B), a najwięcej jest frambojdu o średnicy ok. 3 µm. Większe frambojdy, o średnicy 10 µm, występują sporadycznie — znaleziono tylko dwa okazy (ryc. 7). W próbce K2 średnice frambojdu w dalszym ciągu są zbliżone. Tutaj również dominują frambojdy niewielkie, poniżej 5 µm średnicy, większych frambojdu (powyżej 10 µm) nie ma wcale (ryc. 7). Próbkę K3 natomiast, pochodząca

z wyżej ległych łupków, zawiera bardzo mało frambojdu (udało się pomierzyć zaledwie 10 okazy), do tego charakteryzujących się dużymi średnicami — 7–21,5 µm (ryc. 7).

Przytoczone wyniki wyraźnie wskazują na dominację warunków anoksycznych podczas sedymentacji czarnych łupków bitumicznych (por. fig. 4 w Wignall & Newton, 1998). Nad wyraz duża liczba niewielkich frambojdu w próbce K1a pozwala nam przypuszczać, że w kolumnie wody panowały warunki euksyniczne. Potwierdzają to również analizy geochemiczne. Marynowski i Filipiak (2007) opisali występowanie w tym interwale dużych ilości związków charakterystycznych właśnie dla warunków euksynicznych, takich jak izorienieratan, gammaceran czy aryłowe izoprenoidy. Co ciekawe, w próbce K2 ilość tych związków spada, co autorzy ci wiążą z pojawieniem się warunków nieco bardziej utleniających, ale wciąż wskazujących na środowisko silnie redukcyjne (Marynowski & Filipiak, 2007). Taki wniosek potwierdzają frambojdy. W próbce K2 liczba niewielkich frambojdu jest w dalszym ciągu duża; nieco tylko wzrasta liczba frambojdu większych niż 6 µm (ryc. 7). Taka frekwencja wciąż odpowiada warunkom anoksycznym. Warunki środowiskowe natomiast diametralnie się zmieniły podczas sedymentacji wyżej ległych łupków. Bardzo skąpa liczba frambojdu, charakteryzujących się dużymi średnicami, wskazuje na diagenetyczne pochodzenie — poniżej oksydznej kolumny wody. Potwierdzają to wyniki badań Marynowskiego i Filipiaka (2007), którzy stwierdzili gwałtowny spadek ilości biomarkerów wskazujących na występowanie warunków euksynicznych, a także spadek produkcji pierwotnej stwierdzony na podstawie fitoplanktonu.

Uwagi końcowe

Jak pokazano na przykładach, analiza frekwencji średnic pirytyw frambojdalnych jest użyteczną miarą warunków redoks. Jeśli jednak mamy okazję przeprowadzić analizę paleośrodowiskową innymi metodami, to analiza średnic pirytyw nie powinna stanowić jedynej metody ewaluacji warunków redoks. Wiadomo, że nie wszystkie geochemiczne wskaźniki redoks są użyteczne (patrz Jones & Manning, 1994; Bond i in., 2004; Szczepanik i in., 2007). Jednakże zastosowanie biomarkerów równoległe z analizami rozkładu średnic frambojdu, czego przykłady przedstawiono w tym artykule, jest doskonałą metodą sprawdzania poprawności interpretacji wyników. Takie połączenie obu metod zasugerowali już Wilkin i in. (1997,

s. 524). Nie możemy również zapomnieć o paleontologicznej i sedymentologicznej stronie tego problemu. Jednakże, dysponując odpowiednio dużą liczbą pomiarów średnic framboidów (> 100) w próbce, jesteśmy w stanie ocenić warunki redoks panujące w basenie. Jak już zauważyli Wignall i Newton (1998), framboidy pirytowe są użytecznym narzędziem, szczególnie wtedy, kiedy skały osadowe są na tyle zwietrzałe, że nie nadają się do badań innymi analizami geochemicznymi. Wówczas framboidy, a raczej pseudomorfozy po nich (np. w postaci wodorotlenków żelaza), mogą być jedynym narzędziem pozwalającym na interpretację warunków redoks.

Autorzy serdecznie dziękują recenzentom niniejszego artykułu — prof. Grzegorzowi Rackiemu (Warszawa, Sosnowiec) i dr. hab. Zbigniewowi Sawłowiczowi (Kraków) za cenne uwagi i komentarze. Pani mgr Ewie Teper (Sosnowiec) dziękujemy za pomoc w obsłudze SEM.

Literatura

- ALLISON P.A., WIGNALL P.B. & BRETT C.E. 1995 — Palaeo-oxygenation: effects and recognition, [In:] Bosence D.W.J. & Allison P.A. (ed.) Marine palaeoenvironmental analysis from fossils. *Geol. Soc. Spec. Publ.*, 83: 97–112.
- BOND D. & WIGNALL P.B. 2005 — Evidence for Late Devonian (Kellwasser) anoxic events in the Great Basin, western United States, [In:] Morrow J., Over J. & Wignall P.B. (ed.) *Understanding Late Devonian and Permian-Triassic biotic and climatic events: towards an integrated approach. Developments in Palaeontology and Stratigraphy*, 20. Elsevier: 225–262.
- 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. *Geol. Mag.*, 141: 173–193.
- BOND D. & ZATOŃ M. 2003 — Gamma-ray spectrometry across the Upper Devonian basin succession at Kowala in the Holy Cross Mountains (Poland). *Acta Geol. Pol.*, 53: 93–99.
- BOYER D.L. & DROSER M.L. 2007 — Devonian monospecific assemblages: new insights into the ecology of reduced-oxygen depositional settings. *Lethaia*, 40: 321–333.
- BRETT C.E., DICK V.B. & BAIRD G.C. 1991 — Comparative taphonomy and paleoecology of Middle Devonian dark gray and black shale facies from western New York, [In:] Landing E. & Brett C.E. (ed.) *Dynamic stratigraphy and depositional environments of the Hamilton Group (Middle Devonian) in New York State, Part II. New York State Museum Bulletin*, 469: 5–36.
- BUTLER I.B. & RICKARD D. 2000 — Framboidal pyrite formation via the oxidation of iron (II) monosulfide by hydrogen sulphide. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64: 2665–2672.
- FILIPIAK P. & RACKI G. 2005 — Unikatowy zapis dewońskich zdarzeń beztlenowych w profilu kamieniołomu Kowala k. Kielc. *Prz. Geol.*, 53: 846–847.
- JONES B. & MANNING D.A.C. 1994 — Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. *Chem. Geol.*, 111: 111–129.
- MALEC J. 1995 — Devonian/Carboniferous boundary. [In:] Lipiec M., Malec J., Matyja H., Migaszewski Z., Paszkowski M., Protas A., Skompski S., Szulczewski M., Zbroja S., Żakowa H. & Żelichowski A.M. (ed.) *Guide to Excursion A2, Development of the Variscan Basin and epi-variscan cover at the margin of the East European Platform (Pomerania, Holy Cross Mts., Kraków Upland). XIII International Congress on Carboniferous-Permian (XII ICC-P), August 28–September 2, 1995, Kraków, Poland: 20–21.*
- MARYNOWSKI L. & FILIPIAK P. 2007 — Water column euxinia and wildfire evidence during deposition of the Upper Famennian Hangenberg event horizon from the Holy Cross Mountains (central Poland). *Geol. Mag.*, 144: 569–595.
- MARYNOWSKI L., RAKOCIŃSKI M. & ZATOŃ M. 2007a — Middle Famennian (Late Devonian) interval with pyritized fauna from the Holy Cross Mountains (Poland): Organic geochemistry and pyrite framboid diameter study. *Geochem. J.*, 41: 187–200.
- MARYNOWSKI L., ZATOŃ M., SIMONEIT B.R.T., OTTO A., JĘDRYSEK M.O., GRELOWSKI C. & KURKIEWICZ S. 2007b — Compositions, sources and depositional environments of organic matter from the Middle Jurassic clays of Poland. *Appl. Geochem.*, 22: 2456–2485.
- MATYJA B.A. & WIERZBOWSKI A. 2000 — Ammonites and stratigraphy of the uppermost Bajocian and Lower Bathonian between Częstochowa and Wieluń, Central Poland. *Acta Geol. Pol.*, 50: 191–209.
- OHFUJI H. & RICKARD D. 2005 — Experimental syntheses of framboids — a review. *Earth-Sci. Rev.*, 71: 147–170.
- PERRY K.A. & PEDERSEN T.F. 1993 — Sulphur speciation and pyrite formation in meromictic ex-fjords. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57: 4405–4418.
- RACKI G., PIECHOTA A., BOND D. & WIGNALL P.B. 2004 — Geochemical and ecological aspects of lower Frasnian pyrite-ammonoid level at Kostomłoty (Holy Cross Mountains, Poland). *Geol. Quart.*, 48: 267–282.
- RAISWELL R. & BERNER R.A. 1985 — Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments. *Amer. J. Sci.*, 285: 710–724.
- RAISWELL R., BUCKLEY F., BERNER R. & ANDERSON T. 1988 — Degree of pyritization of iron as a paleoenvironmental indicator of bottom-water oxygenation. *J. Sediment. Petrol.*, 58: 812–819.
- RAISWELL R., NEWTON R. & WIGNALL P.B. 2001 — An indicator of water-column anoxia: resolution of biofacies variations in the Kimmeridge Clay (Upper Jurassic, UK). *J. Sediment. Res.*, 71: 286–294.
- SAWŁOWICZ Z. 2000 — Framboids: from their origin to application. *Framboidy: od ich genezy do zastosowania. Pr. Miner. Komis. Nauk Miner. PAN*, 88: 1–80.
- SHEN W., LINC Y., HUD L., LIE J., WUF Y. & SUNG Y. 2007 — Pyrite framboids in the Permian-Triassic boundary section at Meishan, China: Evidence for dysoxic deposition. *Palaeogeogr., Palaeoclimat., Palaeoecol.*, 253: 323–331.
- SMOLEŃ J. 2006 — Pvironmental significance of the foraminiferal assemblages from the Middle Jurassic deposits of the Częstochowa area. *Vol. Jurassica*, 4: 136–137.
- SWEENEY R.E. & KAPLAN I.R. 1973 — Pyrite framboid formation: laboratory synthesis and marine sediments. *Econ. Geol.*, 68: 618–634.
- SZCZEPANIK P., WITKOWSKA M. & SAWŁOWICZ Z. 2007 — Geochemistry of Middle Jurassic mudstones (Kraków-Częstochowa area, southern Poland): interpretation of the depositional redox conditions. *Geol. Quart.*, 51: 57–66.
- TRELA W. & MALEC J. 2007 — Zapis $\delta^{13}\text{C}$ w osadach pogranicza dewonu i karbonu w południowej części Gór Świętokrzyskich. *Prz. Geol.*, 55: 411–415.
- WIGNALL P.B. 1993 — Distinguishing between oxygen and substrate control in fossil benthic assemblages. *J. Geol. Soc.*, 150: 193–196.
- WIGNALL P.B. 1994 — *Black Shales. Geology and Geophysics Monographs*, 30. Oxford University Press.
- WIGNALL P.B. & NEWTON R. 1998 — Pyrite framboid diameter as a measure of oxygen deficiency in ancient mudrocks. *Amer. J. Sci.*, 298: 537–552.
- WIGNALL P.B. & NEWTON R.J. 2001 — Black shales on the basin margin: a model based on examples from the Upper Jurassic of the Boulonnais, northern France. *Sediment. Geol.*, 144: 335–356.
- WIGNALL P.B., NEWTON R.J. & BROOKFIELD M.E. 2005 — Pyrite framboid evidence for oxygen-poor deposition during the Permian/Triassic crisis in Kashmir. *Palaeogeogr., Palaeoclimat., Palaeoecol.*, 216: 183–188.
- WIGNALL P.B. & TWITCHETT R.J. 2002 — Permian-Triassic sedimentology of Jameson Land, East Greenland: incised submarine channels in an anoxic basin. *J. Geol. Soc.*, 159: 691–703.
- 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. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61: 323–339.
- WILKIN R.T., BARNES H.L. & BRANTLEY S.L. 1996 — The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: an indicator of redox conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60: 3897–3912.
- ZATOŃ M. & MARYNOWSKI L. 2004 — Konzentrat-Lagerstätte-type carbonate concretions from the uppermost Bajocian (Middle Jurassic) of the Częstochowa area, south-central Poland. *Geol. Quart.*, 48: 339–350.

Praca wpłynęła do redakcji 30.08.2007 r.
Po recenzji akceptowano do druku 2.01.2008 r.