

豫北卫辉地区寒武系馒头组含铁鲕粒的特征及形成机制*

许旰潇¹ 齐永安^{1,2} 何雯逸¹ 杜耀刚¹ 刘小梅¹

1 河南理工大学资源环境学院, 河南焦作 454003

2 河南省生物遗迹与成矿过程国际联合实验室, 河南焦作 454003

摘要 鲕粒灰岩是寒武纪重要的碳酸盐岩沉积类型之一, 其以方解石质和白云石质鲕粒最为常见, 成因已有诸多研究。然而, 含铁鲕粒灰岩或铁鲕岩在寒武纪却很少见有报道, 该类鲕粒的形成机理仍不清楚。基于此, 文中综合运用沉积学与沉积古地理、矿物学和地球化学方法, 对豫北卫辉地区馒头组的含铁鲕粒进行了详细的分析。研究区含铁鲕粒包括微亮晶含铁鲕粒和亮晶铁质鲕粒 2 类, 形成于晋豫局限海鲕粒浅滩与淮后微生物丘礁的过渡地带。地球化学测试和显微观察表明含铁鲕粒中的铁矿物为形态不规则且发育锯齿状边缘的赤铁矿自形晶体, 未见其他含铁矿物; 样品的主量元素 Ca、Fe、Al 和 Si 含量较高, 且 Fe 与 Al 元素之间有显著的正相关; 微量元素呈现与地壳类似的丰度和变化规律; 稀土元素总量较高, 总体偏向于轻稀土相对亏损、重稀土相对富集且无明显 Eu 异常; 这些特征说明含铁鲕粒的含铁矿物来自陆源。矿物学和沉积古地理分析表明, 含铁矿物很可能以 Fe(OH)₃ 胶体溶液的形式自鄂尔多斯陆随径流南下进入研究区。研究区馒头组含铁鲕粒的形成需要具备 3 个条件: 陆源不断供给的 Fe(OH)₃ 胶体、近岸半封闭海湾环境对铁的富集及规律性搅动的水动力条件对铁矿物的持续氧化。在鲕粒形成过程中, 来自陆地风化的铁源的周期性供给会形成含有赤铁矿(包括少量伊利石)的方解石纹层, 并与不发育赤铁矿的方解石纹层交替发育组成微亮晶含铁鲕粒; 如果铁源供给充分, 则形成以赤铁矿纹层为主、偶夹方解石纹层的亮晶铁质鲕粒。上述结果有助于揭示其形成时期的古海洋环境与大气环境, 对铁矿床的开发和利用具有重要的理论意义与实际价值。

关键词 成因机制 含铁鲕粒 铁矿物来源 寒武系 馒头组

第一作者简介 许旰潇, 男, 1996 年生, 硕士研究生, 主要从事鲕粒灰岩研究。E-mail: 694908709@qq.com。

通讯作者简介 齐永安, 男, 1963 年生, 教授, 主要从事遗迹化石与地球生物学研究。E-mail: qiya@hpu.edu.cn。

中图分类号: P588.24⁺5 文献标志码: A

Characteristics and formation mechanism of iron-bearing ooids of the Cambrian Mantou Formation in Weihui area, northern Henan Province

XU Ganxiao¹ QI Yong'an^{1,2} HE Wenyi¹ DU Yaogang¹ LIU Xiaomei¹

1 School of Resources and Environment, Henan Polytechnic University, Henan Jiaozuo 454003, China

2 International Joint Laboratory for Biogenic Traces and Sedimentary Minerals of Henan Province, Henan Jiaozuo 454003, China

* 国家自然科学基金项目(编号: 42372128)资助。[Financially supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 42372128)]

收稿日期: 2024-03-06 改回日期: 2024-05-09

Abstract Oolitic limestone is an important type of carbonate rocks in the Cambrian period, with calcite and dolomitic ooids being the most common. While there have been numerous studies on the formation of these ooids, the occurrence of iron-bearing ooids in the Cambrian is rare and the formation mechanism remains unclear. The iron-bearing ooids of the Cambrian Mantou Formation in the Weihui area of Henan Province were systematically analyzed using sedimentology, sedimentary paleogeography, mineralogy and geochemistry. They can be divided into microsparry iron-bearing ooids and sparry iron ooids, which were formed in the transition zone between the oolitic shoal and back-shoal microbial bioherm of a limited sea in Shanxi and Henan Provinces. The geochemical tests and microscopic observations of iron-bearing ooids indicate that the iron minerals are idiomorphic crystals of hematites with irregular morphology and serrated edges, with no other iron minerals present. The contents of major elements such as Ca, Fe, Al and Si in the samples are high, showing a significant positive correlation between Fe and Al. The abundance and variation trend of trace elements resemble those found in the Earth's crust. The total amount of rare earth elements is high, with a deficiency in light rare earth elements, and an enrichment in heavy rare earth elements. There is no obvious Eu anomaly. These characteristics indicate that the iron minerals in iron-bearing ooids originate from terrestrial detrital input. The analysis of mineralogy and sedimentary palaeogeography of iron-bearing ooids reveals that the iron-bearing minerals likely formed in the study area as a result of the precipitation of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ colloidal solution from the Ordos land with runoff. Three conditions are necessary for the formation of iron-bearing ooids in the Mantou Formation of the study area: continuous supply of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ colloidal solution from terrestrial source, iron enrichment in a semi-enclosed coastal bay environment, and continuous oxidation of iron minerals under the hydrodynamic conditions of regular agitation. During oolitic formation, the intermittent input of iron elements from terrestrial weathering leads to the development of alternating laminae of hematite and illite-bearing calcite, which interbed with calcite lamina lacking hematite crystals to form microsparry iron-bearing ooids. If the iron supply is sufficient, sparry iron ooids are formed, characterized by hematite lamina interbedded with calcite lamina. These findings are crucial for understanding the paleo-marine environment and atmospheric environment during the geological period, with significant theoretical and practical implications for the development and utilization of iron deposits.

Key words genetic mechanism, iron-bearing ooids, source of iron minerals, Cambrian, Mantou Formation

About the first author XU Ganxiao, born in 1996, master degree candidate, is mainly engaged in research on oolitic limestones. E-mail: 694908709@qq.com.

About the corresponding author QI Yong'an, born in 1963, professor, is mainly engaged in researches on trace fossil and geobiology. E-mail: qiya@hpu.edu.cn.

含铁鲕粒指含有铁质组分、由核心和围绕核心的包壳组成的球形或椭球形颗粒,常保存为鲕铁岩(Young *et al.*, 1989; 汤冬杰等, 2015)、鲕铁石(廖士范等, 1993)、鲕状铁矿(倪子尧等, 2019)、鲕粒铁质岩(Boucot *et al.*, 2013)等。含铁鲕粒的铁质组分含量并无明确规定,如果铁含量大于15%(重量百分比),即为鲕铁岩或铁岩(Young *et al.*, 1989; Bekker *et al.*, 2014; 汤冬杰等, 2015)。含铁鲕粒在中国分布广泛,类型多样,包括

华北古元古代至中元古代过渡期的“宣龙式”鲕状赤铁矿(赵东旭等, 1994; 杜汝霖等, 1999; 李志红等, 2012; 汤冬杰等, 2015; Lin *et al.*, 2019)和“黛帽寨式”铁矿(Qiu *et al.*, 2020, 2022; Chu *et al.*, 2023; Xie *et al.*, 2024)、西南地区奥陶纪的铁质鲕粒(廖士范等, 1993; 陈思等, 2021; 栾晓聪等, 2022)、华南泥盆纪的“宁乡式”鲕状赤铁矿(赵一鸣等, 2000; 倪子尧等, 2019)和四川石炭纪的铁质鲕粒(武向峰等, 2010)等。

含铁鲕粒的铁源及含铁矿物类型可能与大气—海洋氧化还原状态和深部与表层环境间的变化有关。含铁鲕粒中铁元素的来源分歧很大，代表性的观点包括陆源风化 (Bekker *et al.*, 2014; Salama *et al.*, 2014; Baioumy *et al.*, 2017; 倪子尧等, 2019; 陈思等, 2021; 栾晓聪等, 2022)、火山喷发 (Sturesson *et al.*, 2000; Zhang *et al.*, 2020)、深海热液和上升流等 (Lazar *et al.*, 2014; Bekker *et al.*, 2014; 汤冬杰等, 2015; Luan *et al.*, 2018; Lin *et al.*, 2019)。

太古宙和古元古代的富铁沉积物通常表现为条带状铁建造 (Banded Iron Formation, 简称 BIF) (Bekker *et al.*, 2014)。具有鲕状结构的颗粒状铁建造 (Granular Iron Formation, GIF) 在古元古代广泛发育 (Bekker *et al.*, 2014)。进入显生宙后, 虽然有少量古生代铁建造的报道 (Yang *et al.*, 2021), 但铁质鲕粒却成为显生宙铁质沉积的主要形式 (栾晓聪等, 2022)。显生宙含铁鲕粒沉积分布的时代与“方解石海”时期大体相当 (李飞等, 2015), 其不仅记录了地球大气与海洋氧化还原状态和化学条件演变, 而且也反映了构造运动、岩浆活动和生物的相互作用过程 (汤冬杰等, 2015)。

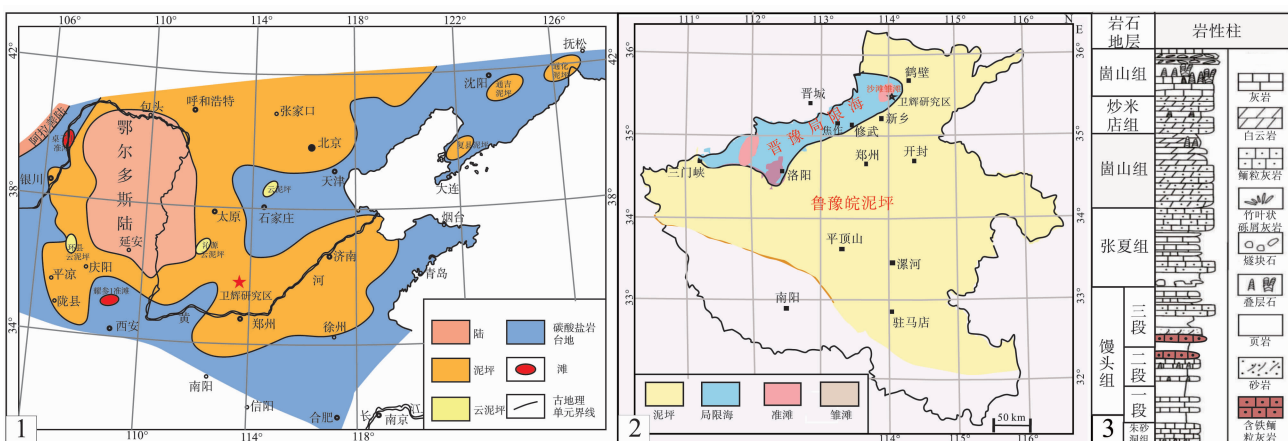
寒武纪的含铁鲕粒鲜有详细报道, 仅 Zhang 等 (2020) 报道了河南卫辉地区寒武系苗岭统馒头组三段铁质鲕粒到铁质核形石、叠层石和凝块石的变化序列。近年来, 作者在对河南寒武系鲕粒灰岩进行

研究时, 在不同地区馒头组的多个层段均发现了红色的含铁鲕粒, 尤以卫辉地区最为普遍。这些含铁鲕粒厚度一般小于 1 m, 常与各类铁质微生物岩互层, 也可由钙质鲕粒过渡为含铁鲕粒, 且二者没有明显的分界。有关这类含铁鲕粒的铁源、沉积环境及其成因机制, 目前尚不可知。因此, 笔者拟在野外地质调查的基础上, 对河南卫辉地区寒武系馒头组含铁鲕粒进行详细的微观分析, 探讨其含铁物质来源和矿物学特征, 以期揭示其沉积环境和形成机制。对含铁鲕粒中铁的来源及赋存状态及含铁矿物的组成进行深入研究, 对于阐明地球早期大气—海洋氧化还原状态、深部与表层环境间的变化以及铁矿床的勘探与开发等具有重要的理论意义和实际应用价值。

1 地质背景及地层特征

1.1 古地理背景

豫北卫辉地区位于华北陆块南部, 自中元古代蓟县运动抬升为陆之后, 长期遭受风化剥蚀。自寒武纪第二世开始, 随着洋壳的消减、海平面上升, 海水由秦岭洋向华北陆块逐渐侵入, 在其南部沉积一套滨浅海相碎屑岩 (裴放等, 2008)。到第二世晚期, 除了西北部仍保留了鄂尔多斯陆之外, 华北陆块其他地区均被海水淹没, 留下环华北陆的砂泥坪、西南缘的云坪、东部的鲁苏皖云坪及广阔的碳



1—含铁鲕粒沉积期华北地区岩相古地理图; 2—含铁鲕粒沉积期河南省岩相古地理图,

研究区位于晋豫局限海北缘; 3—研究区寒武系岩性柱状图

图 1 豫北卫辉地区含铁鲕粒沉积期岩相古地理与寒武系岩性柱状图 (图 1-1 底图参照冯增昭等, 2004;

图 1-2 底图参照裴放等, 2012)

Fig. 1 Lithofacies palaeogeography of iron-bearing ooid depositional period and the Cambrian lithologic column in Weihui area, northern Henan Province (base map of Fig. 1-1 after Feng *et al.*, 2004; Fig. 1-2 after Pei *et al.*, 2012)

酸盐岩台地(图 1-1; 冯增昭等, 2004)。第二世晚期, 河南省除了西北地区发育晋豫局限海外, 其他地区发育广阔的豫鲁皖泥坪(图 1-2; 裴放等, 2012)。研究区位于晋豫局限海的北缘, 第二世晚期发育沙滩、雏滩及滩间局限海碳酸盐沉积(图 1-2; 裴放等, 2012)。

1.2 地层特征

豫北卫辉地区池山河剖面寒武系分为 3 个统, 自下而上为: 第二统朱砂洞组、馒头组一段, 第二统与苗岭统之交的馒头组二段, 苗岭统馒头组三段、张夏组、崮山组, 芙蓉统炒米店组和三山子组, 各统、组之间均为整合接触(图 1-3)。含铁鲕粒位于馒头组中上部, 该组自下而上划分为 3 个岩性段: 馒头组一段厚 59.8 m, 由紫红色泥岩、粉砂质泥岩、土黄色白云岩、叠层石白云岩组成, 发育三叶虫 *Redlichia chinensis* 化石带。馒头组二段厚 94.9 m, 下部为紫红色泥岩、粉砂质泥岩、土黄色白云岩夹竹叶状砾屑灰岩, 中部为紫红色泥质粉砂岩、灰色微晶灰岩、核形石灰岩、鲕粒灰岩, 上部为灰色鲕粒灰岩、紫红色微生物岩夹生物扰动灰岩, 发育三叶虫 *Yaojiayuella*、*Shantungaspis*、*Hsuehchuangia-Ruichnegella* 化石带。馒头组三段厚 69.6 m, 下部为紫红色粉砂质泥岩夹砂岩及灰岩透镜体, 上部为灰色鲕粒灰岩、紫红色微生物岩夹灰绿色粉砂岩、粉砂质泥岩, 发育三叶虫 *Pagetia-Ruichengaspis*、*Sunaspis*、*Poriogranulos-Inouyops-Metagraulos* 化石带(裴放等, 2008)。

2 含铁鲕粒产出层位与沉积特征

豫北卫辉地区馒头组的含铁鲕粒分为 2 期, 分别位于馒头组二段的的上部和馒头组三段的下部。

池山河剖面馒头组二段上部的含铁鲕粒灰岩层厚 0.98 m, 向南到沙滩剖面以及向北到罗圈村剖面厚度逐渐减小, 富铁程度也相应减弱。垂向上, 含铁鲕粒与上覆铁质微生物岩呈连续沉积, 局部呈凹凸接触(图 2-1)。靠近铁质微生物岩处富铁程度最高、颜色最红, 向下富铁程度逐渐减弱(图 2-1, 2-2), 靠近下伏钙质鲕粒层富铁程度最低(图 2-3)。含铁鲕粒与下伏大套的钙质鲕粒亦呈连续沉积(图 2-4)。下伏地层为厚 25~30 m 的大套鲕粒灰岩, 发育平行层理、板状交错层理及低角度双

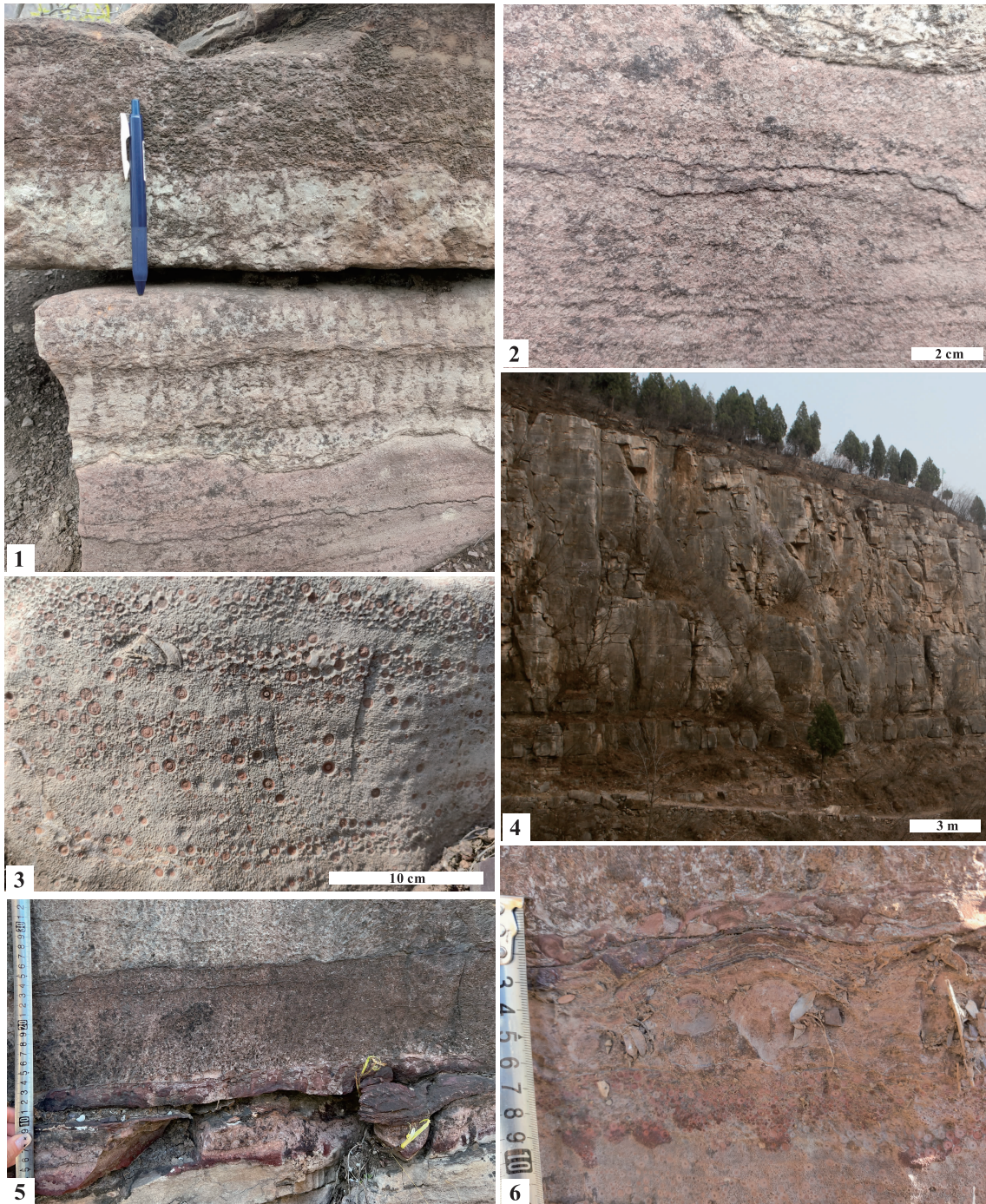
向交错层理, 形成于晋豫局限海北缘的鲕粒浅滩环境(沙滩—雏滩; 图 1-2, 裴放等, 2012)。上覆地层厚 0.6~0.7 m, 由底部的含核形石鲕粒灰岩(局部发育)、下部的叠层石及上部的凝块石构成的铁质微生物岩沉积序列组成(图 2-1), 形成于受鲕粒浅滩阻隔的滩后微生物丘礁环境(李靖博等, 2023)。依据相序变化, 研究区馒头组二段上部含铁鲕粒层应形成于鲕粒浅滩与滩后微生物丘礁的过渡地带(鲕粒边缘)。

研究区馒头组三段下部的含铁鲕粒灰岩层(图 2-5, 2-6)的厚度、上下地层及沉积特征与馒头组二段上部的含铁鲕粒灰岩层非常相似, 只是分布较为局限, 仅发现于池山河剖面, 南部的沙滩剖面和北部的罗圈村剖面均未见及。

3 样品与方法

研究样品采自罗圈村剖面馒头组二段顶部的含铁鲕粒灰岩及其上、下层位。针对不同层位的铁质(或钙质)鲕粒及其围岩分别采样, 共取得样品 76 个。样品在河南省生物遗迹与成矿过程重点实验室进行初步处理, 按照化学测试标准选出 38 个样品, 进行打磨和切割以去除遭受风化剥蚀的表面, 对新鲜的断面用手钻钻取 5 g 的粉末样品装入塑料试管内密封后送往广州澳实分析检测公司进行主量、微量元素测试, 测试仪器型号为 Agilent 7700e ICP-MS。微量元素分析精度优于 5%, 大多数情况下检测限小于或等于 2 μg/g, Ba、Cr、Rb、Sr 和 V 的检测限为 5 μg/g。部分样品锤制成直径 1 cm 的立方块, 在 5% 浓度稀醋酸中浸泡 20 s 后淋洗, 制成的样品使用 Quanta FEG 250 场发射环境扫描电镜进行超微观结构观察与能谱分析。剩余样品制作薄片与光片, 使用河南省生物遗迹与成矿过程重点实验室 Axio Imager M2 研究级透光反射偏光显微镜进行微观结构观察, 使用 Alpha300R 高分辨率显微共焦激光拉曼光谱成像系统测试其矿物成分。

对含铁鲕粒样品的稀土元素进行地球化学分析, 计算公式为: $La/La^* = La_{PAAS} / (3Pr_{PAAS} - 2Nd_{PAAS})$ (Post Archean Australian Shale) (McLennan, 1989); $Ce/Ce^* = 2Ce_{PAAS} / (La_{PAAS} + Pr_{PAAS})$; $Eu/Eu^* = 2Eu_{PAAS} / (Sm_{PAAS} + Gd_{PAAS})$ 。



1—馒头组二段的铁质微生物岩，下部为指状叠层石，上部为凝块石；2，3—馒头组二段的含铁鲕粒；4—馒头组二段的巨厚层钙质鲕粒灰岩；5—馒头组三段的铁质微生物岩，下部为核形石和纹层状叠层石，上部为凝块石；6—馒头组三段的含铁鲕粒与铁质微生物岩，下部为含铁鲕粒，向上依次为铁质核形石、纹层状叠层石和凝块石

图 2 豫北卫辉地区馒头组含铁鲕粒的宏观特征

Fig. 2 Macroscopic features of iron-bearing ooids of the Mantou Formation in Weihui area, northern Henan Province

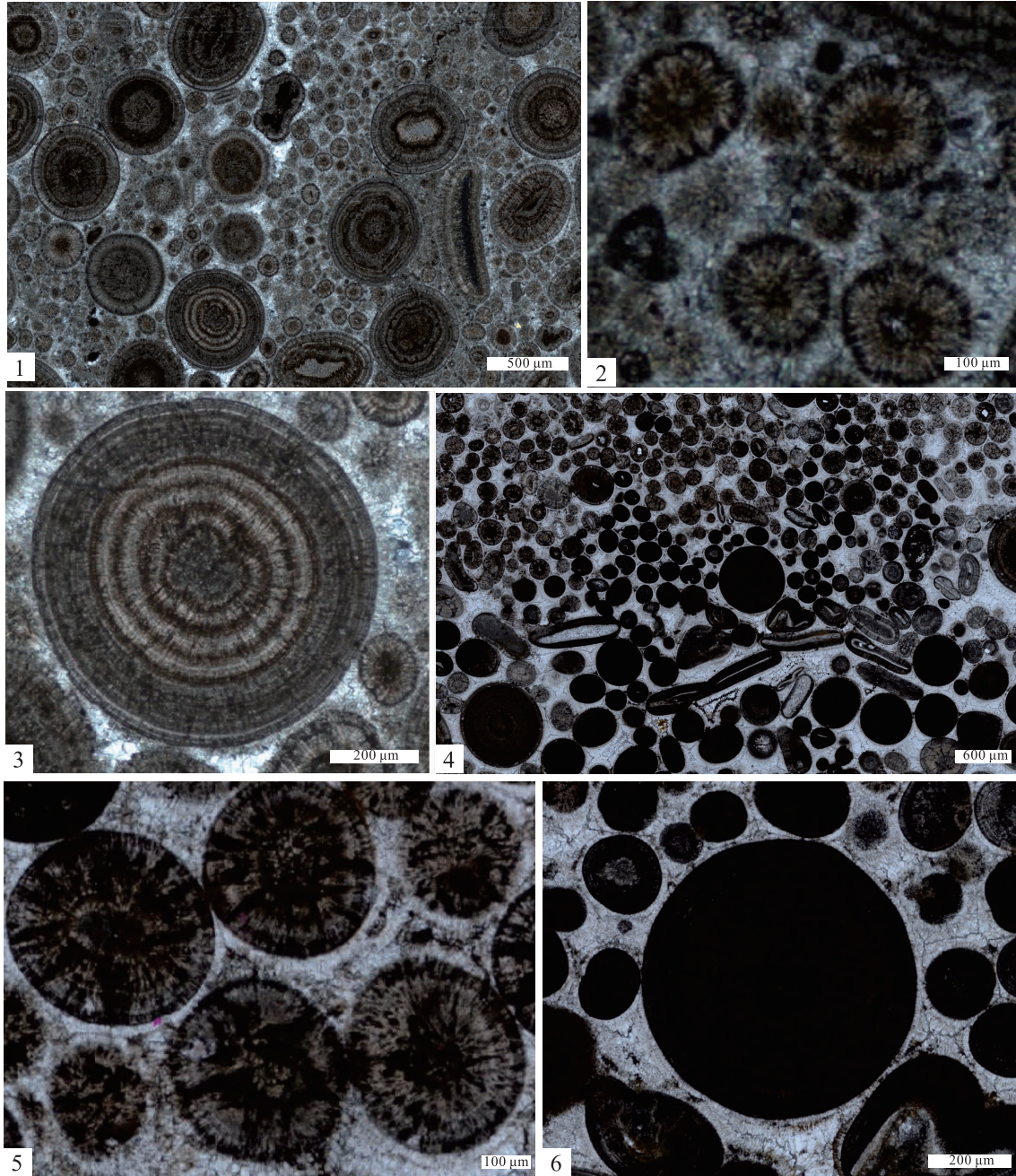
4 含铁鲕粒的微观结构

4.1 显微结构

依据铁含量（重量百分含量）、纹层结构和胶

结物特征，豫北卫辉地区馒头组的含铁鲕粒分为微亮晶含铁鲕粒和亮晶铁质鲕粒 2 类（图 3）。

微亮晶含铁鲕粒铁含量小于 15%，一般为 5% 左右。其由 2 种直径差异较大的鲕粒组成：小鲕粒



1—微亮晶含铁鲕粒；2—为图 1 中的放射状小鲕粒；3—为图 1 的放射同心状大鲕粒；4—亮晶铁质鲕粒；
5—为图 4 中的放射状小鲕粒；6—为图 4 中的铁质大鲕粒

图 3 单偏光显微镜下豫北卫辉地区馒头组 2 种含铁鲕粒特征

Fig. 3 Microscopic characteristics of two kinds of iron-bearing ooids of the Mantou Formation in Weihui area, northern Henan Province under plane polarized light microscope

直径 0.25 ~ 0.35 mm，圆形或椭圆形，核心不发育，圈层多呈放射状，个别为同心放射状，核心和最外侧的同心状纹层比其他部位颜色更偏红(图 3-1, 3-2)；大鲕粒直径 1.2 ~ 1.6 mm，圆形，核心为小的放射状鲕粒，个别为砂屑，圈层呈放射同心

状，以红色纹层与浅灰色纹层交替发育为特征(图 3-1, 3-3)。鲕粒之间的胶结物多为微亮晶方解石，局部为亮晶方解石(图 3-1)。

与微亮晶含铁鲕粒相比，亮晶铁质鲕粒铁含量更高，一般大于 15% (个别可大于 50%)。鲕粒整

体高度铁化, 圈层结构不明显, 地层中仅局部可见。亮晶铁质鲕粒也由2种直径差异较大的鲕粒组成(图3-4): 小鲕粒直径0.2~0.25 mm, 圆形, 核心不发育, 圈层多呈放射状, 个别为同心放射状, 暗红色与浅灰色放射状结构呈不规则分布, 鲕粒最外侧呈暗红色的同心状(图3-5); 大鲕粒直径0.5~0.9 mm, 圆形, 因完全铁矿化, 看不到核心和圈层结构(图3-4, 3-6), 在未完全铁矿化的鲕粒中可见小的泥晶或砂屑核心和同心放射状纹层, 鲕粒之间偶见生物碎屑, 胶结物为亮晶方解石(图3-4)。

4.2 超微结构

扫描电子显微镜下, 微亮晶含铁鲕粒的内圈层以方解石纹层与含赤铁矿(包括少量伊利石)的方解石纹层的交替发育为特征, 外圈层以发育片状赤铁矿晶体的方解石纹层为特征(图4-1, 4-2, 4-3)。内圈层方解石纹层可见大量径向放射状生长的长条形方解石晶体, 长15~20 μm , 宽2~3 μm , 呈粗细明显变化的串珠状(图4-1, 4-2, 4-3)。内圈层含赤铁矿(包括少量伊利石)的方解石纹层中, 方解石晶体的特征与其方解石纹层中相同, 赤铁矿呈不规则片状、边缘不平整呈锯齿状(图4-4), 伊利石呈小的圆形或椭圆形片状, 与赤铁矿晶体混杂在一起(图4-2, 4-3, 4-4)。外圈层发育片状赤铁矿晶体的方解石纹层中, 方解石晶体的特征与内圈层方解石纹层相同, 但赤铁矿则呈不规则方形或多边形自形晶体薄片, 厚1 μm , 边长约20 μm , 部分赤铁矿晶体表面可见明显的纹层结构(图4-5, 4-6); 这些赤铁矿晶体常零散分布, 以多角度截切径向放射状生长的长条状方解石晶体(图4-5, 4-6)。能谱分析表明: 微亮晶含铁鲕粒元素以O、Ca、C、Si、Fe、Al等元素为主, 分别占38.8%、35.9%、14.5%、4.6%、4.3%、2.0%(图4-7); 方解石纹层以Ca、O和C元素为主(图4-8, 4-9), 仅有少量的Fe与Si、Al元素; 含赤铁矿(包括少量伊利石)的方解石纹层以Fe、Si、Al元素为主(图4-10, 4-11, 4-12), 也有部分Ca、O元素, Fe与Si、Al元素呈正显著的正相关, 且分布位置重叠(图4-10, 4-11, 4-12), 反映出赤铁矿与伊利石具有相同的物质来源。

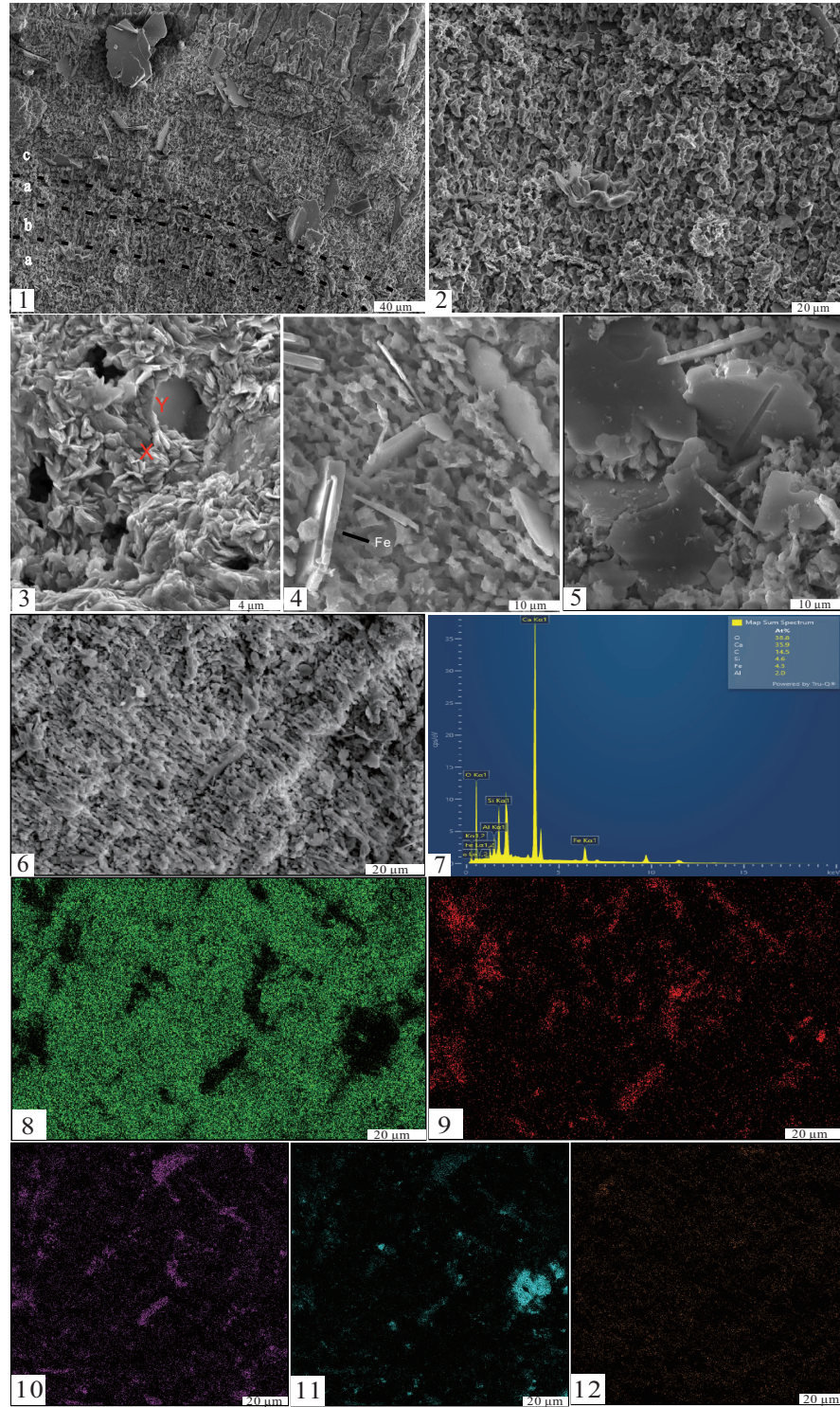
亮晶铁质鲕粒圈层以发育赤铁矿(包括少量

伊利石)与方解石相互交织在一起的不规则圈层结构为特征(图5-1, 5-2, 5-3): 赤铁矿呈大小不等、杂乱分布的薄片状集合体(图5-4); 伊利石呈小的圆形或椭圆形片状, 与赤铁矿混杂在一起(图5-2, 5-5); 方解石晶体个体大、形态不规则, 定向性不明显, 未见径向放射状排列结构, 晶体表面可见纳米方解石颗粒(图5-2)。能谱分析表明: 亮晶铁质鲕粒以Fe、Ca、O、Si、Al、C等元素为主, 分别占24.5%、22.9%、19.9%、19.2%、7.1%、6.4%(图5-6); 方解石纹层以Ca、O和C元素为主(图5-7, 5-8), 仅有少量的Fe、Si、Al元素; 含赤铁矿(包括少量伊利石)的方解石纹层以Fe、Si、Al元素为主(图5-9, 5-10, 5-11), 也有部分Ca、O元素, 且Fe与Si、Al元素呈正显著的正相关, 分布位置重叠(图5-9, 5-10, 5-11), 亦反映出赤铁矿与伊利石具有相同的物质来源。

5 含铁鲕粒的地球化学特征

5.1 微量与稀土元素分析

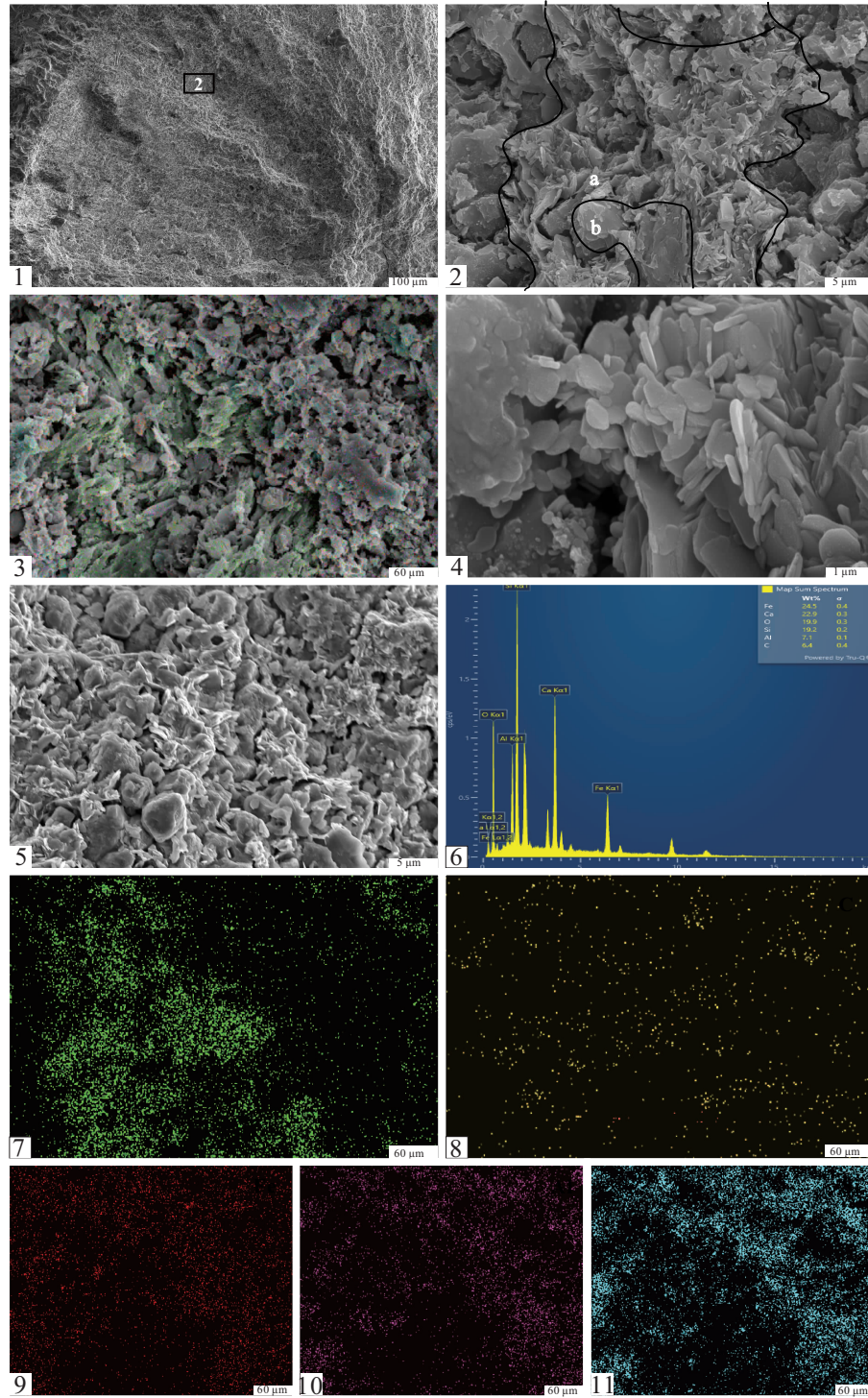
对含铁鲕粒灰岩全岩样品的微量元素进行PAAS标准化后发现, 多数层段显示出Co、V、Bi、Y、U、Sr元素的相对富集, 以及Ba、Rb、Hf、Mo、Ta、Nb元素的相对亏损(图6)。对含铁鲕粒灰岩样品的稀土元素用PAAS进行标准化后发现, 所有样品基本拥有相似的稀土配分模式(图7), La/La^* 为0.99~1.85, Ce/Ce^* 为1.02~1.21, Eu/Eu^* 为1.0~1.31, La/Yb = 0.85~1.08, 平均值为0.97。含铁鲕粒灰岩样品总体上轻稀土偏向于相对亏损, 而重稀土则一定程度上相对富集, 但同时似乎有受到黏土矿物影响的可能性, 即黏土矿物溶解导致很少的黏土混入, 进而改变其配分形状和铈异常(汤冬杰等, 2015)。一般认为, 相对于其他的稀土元素, Eu^{2+} 在高温热液流体中更活泼, 因此热液流体中具有铈的正异常; 另外, 由于长石富集铈, 因此碎屑长石的加入也是导致含铁岩系铈正异常的一种可能。研究区含铁岩系的主量元素除 Fe_2O_3 外, SiO_2 、 Al_2O_3 含量也较多, 指示其有充足的陆源物质供应, 因此铁物质有很多来自于古陆, Eu的正异常很大程度上要归功于陆源碎屑中长石的补给(伊海生等, 2008)。



1—微亮晶含铁鲕粒的圈层结构，其中 a 为含赤铁矿（包括少量伊利石）的方解石纹层，b 为方解石纹层，c 为含片状赤铁矿晶体的方解石纹层；2，3—微亮晶含铁鲕粒的内圈层纹层结构；4—赤铁矿与伊利石共生在一起，其中 x 为赤铁矿，y 为伊利石；5，6—片状赤铁矿晶体截切径向生长的方解石晶体；7—微亮晶含铁鲕粒的元素能谱图，扫描区见图 1 中的红色方框；8，9，10，11，12—Ca、C、Fe、Al、Si 元素在纹层中的分布

图 4 豫北卫辉地区馒头组微亮晶含铁鲕粒的超微结构及能谱图

Fig. 4 Ultrastructure and energy spectrum of microsparry iron-bearing ooid of the Mantou Formation in Weihui area, northern Henan Province



1, 2, 3—亮晶铁质鲕粒中赤铁矿与方解石相互交织在一起组成的不规则层状结构，其中 a 为赤铁矿—伊利石混杂体，b 为方解石，图 2 为图 1 中红色方框的放大；4—片状赤铁矿晶体；5—赤铁矿、伊利石与方解石不规则交织在一起，边界不清晰；6—亮晶铁质鲕粒的元素能谱图，扫描区与图 3 相同；7, 8, 9, 10, 11—Ca、C、Fe、Si、Al 元素在图 3 中的分布

图 5 豫北卫辉地区馒头组亮晶铁质鲕粒的超微结构及能谱图

Fig. 5 Ultrastructure and energy spectrum of sparry iron ooid of the Mantou Formation in Weihui area, northern Henan Province

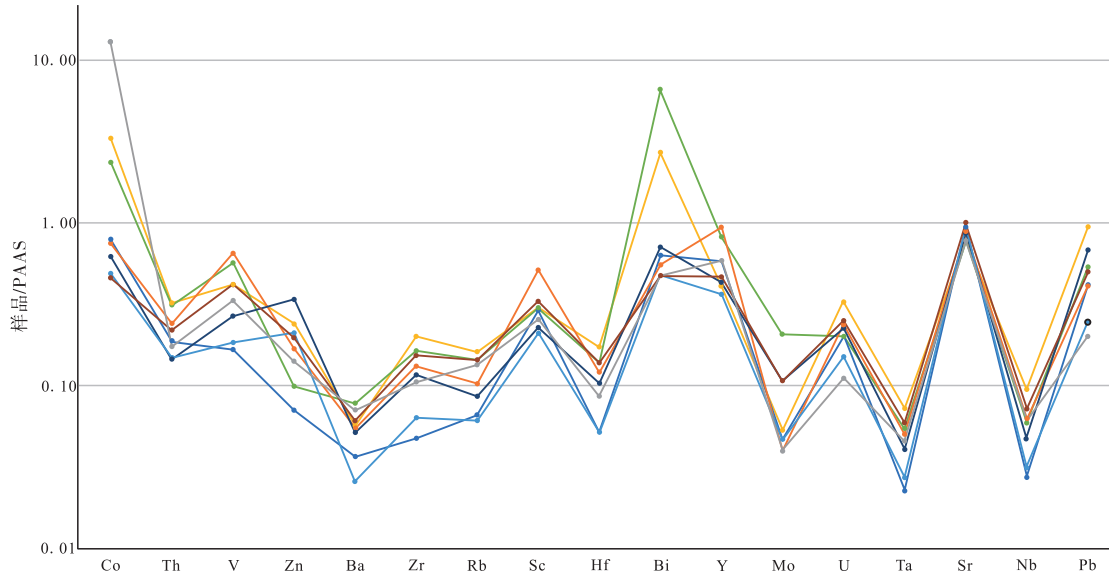


图 6 豫北卫辉地区馒头组含铁鲕粒灰岩微量元素蛛网图

Fig. 6 Spider diagram of trace elements of iron-bearing oolites of the Mantou Formation in Weihui area, northern Henan Province

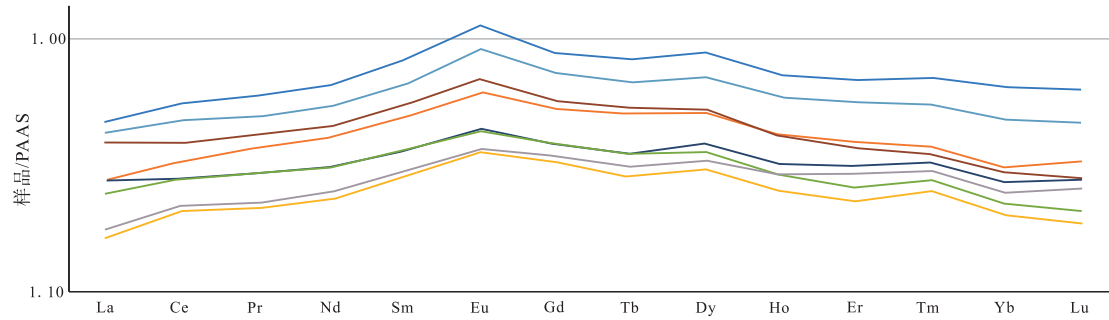


图 7 豫北卫辉地区馒头组含铁鲕粒灰岩稀土元素标准化图

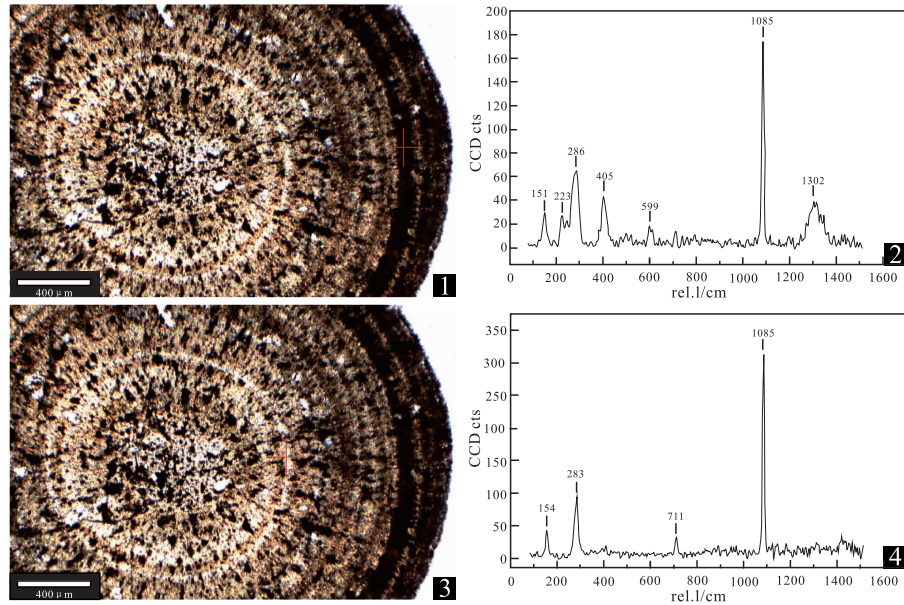
Fig. 7 Standardized map of REE of iron-bearing oolites of the Mantou Formation in Weihui area, northern Henan Province

5.2 矿物分析

利用显微共焦激光拉曼光谱成像系统对微亮晶含铁鲕粒的圈层进行打点测试(图 8), 获得 2 组拉曼图谱结果。首先在暗纹层选择 1 个位置打点(图 8-1), 获得其拉曼图谱标准峰(图 8-2), 经过数据库对比分析可知在 100~1600 rel. 1/cm 范围内存在较为明显的特征拉曼峰, 其中 151、286、1085 rel. 1/cm 峰与方解石有关, 223、405、599、1302 rel. 1/cm 峰与赤铁矿有关。微亮晶含铁鲕粒暗纹层图谱中方解石峰显著峰, 也有弱的赤铁矿峰, 反映出暗纹层由赤铁矿和方解石共同组成, 但以方解石为主。同样在亮纹层选择 1 个位置打点(图 8-3), 获得其拉曼图谱标准峰(图 8-4), 其在 100~1600 rel. 1/cm 范围内存在较为明显的拉曼

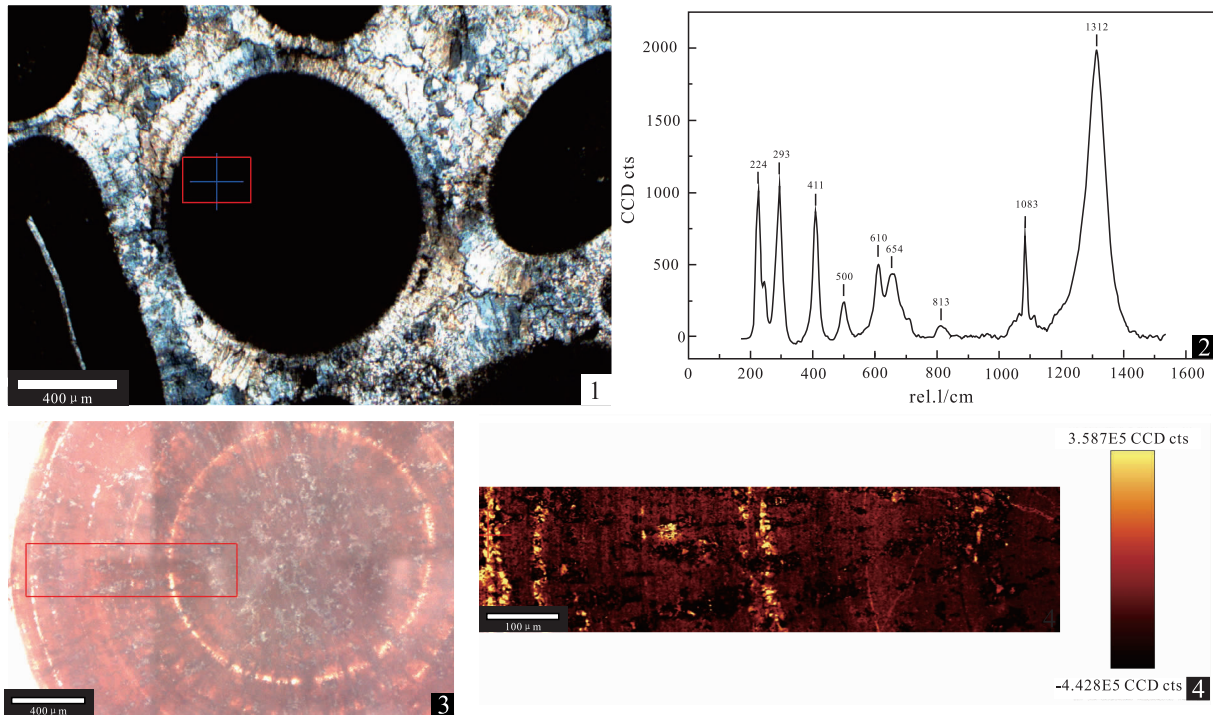
特征峰, 其中 154、283、711、1085 rel. 1/cm 都是与方解石有关的峰, 表明亮纹层只有方解石峰, 没有赤铁矿显著峰, 反映出亮纹层主要由方解石组成, 赤铁矿基本不发育。微亮晶含铁鲕粒纹层中的明暗变化, 可能是由赤铁矿含量起决定性控制作用的。因此, 微亮晶含铁鲕粒的圈层以方解石纹层与含赤铁矿的方解石纹层的交替发育为特征。

利用显微共焦激光拉曼光谱成像系统对亮晶铁质鲕粒的圈层进行打点测试(图 9-1), 拉曼图谱显示在 100~1600 rel. 1/cm 范围内存在较为明显的拉曼特征峰(图 9-2), 其中 224、293、411、500、610、654、813、1312 rel. 1/cm 与赤铁矿有关, 1083 rel. 1/cm 与方解石有关, 反映出该类鲕粒由赤铁矿和方解石共同组成, 但以赤铁矿为主。此外, 在亮晶铁质鲕粒中的面扫描测试区域(图 9-



1—在暗层中的打点位；2—暗纹层打点位的图谱；3—在亮纹层中的打点位；4—亮纹层打点位的图谱

图 8 豫北卫辉地区馒头组微亮晶含铁鲕粒圈层在显微共焦激光拉曼光谱成像系统下的成像和图谱
Fig. 8 Imaging and mapping of microsparry iron-bearing ooid cortex of the Mantou Formation in Weihui area, northern Henan Province in confocal laser Raman spectral imaging system



1—亮晶铁质鲕粒的打点位；2—图 1 打点位的图谱；3—亮晶铁质鲕粒中的面扫区域；4—图 3 面扫区域的图谱结构，其中紫红色为赤铁矿，黄色为方解石

图 9 豫北卫辉地区馒头组亮晶铁质鲕粒在显微共焦激光拉曼光谱成像系统下的图谱和面扫描成像
Fig. 9 Imaging and map scanning of sparry iron ooid cortex of the Mantou Formation in Weihui area, northern Henan Province in confocal laser Raman spectral imaging system

3) 得到了图 9-4 所示的面扫图谱, 经过数据库对比后可知, 其中紫红色为赤铁矿成像, 黄色条带为方解石成像。在显微共聚焦激光拉曼光谱成像系统下用强光照射, 可以观测到不太明显的同心纹层, 主要以由赤铁矿组成的同心纹层为主, 局部可见方解石组成的纹层(图 9-3), 但在偏光显微镜下, 由于赤铁矿含量较高导致颜色较深, 难以观察到纹层结构(图 9-1)。

6 讨论

6.1 铁元素的主要来源

6.1.1 地球化学分析

研究区含铁鲕粒常被铁质微生物岩叠覆, 形成自下而上由含铁鲕粒灰岩→含铁质核形石鲕粒灰岩(局部发育)→铁质叠层石灰岩连续沉积的相序(图 2), 表明含铁鲕粒与铁质叠层石应该具有相同的铁源。与研究区铁质叠层石一样, 能谱分析表明含铁鲕粒也以 Ca、Fe、Si、Al 和 O、C 元素为主要成分。主量元素中, Al_2O_3 、 K_2O 和 SiO_2 等氧化物是陆源碎屑物的主要组成, 在成岩过程中受到影响较小, 往往有较好的相关性, 因此 Al-Fe 协变图可以间接反映 Fe 与陆源组分的关系(李靖博等, 2023)。根据铁质叠层石全岩地球化学数据做出相关元素的协变图, Al 和 Ti、K、Fe 均有较高相关性, 相关系数分别为 0.91、0.95 和 0.89(李靖博等, 2023), 这表明研究区样品的沉积物源有较大部分是来自陆源。微量元素蛛网图(图 6)显示出 Co、V、Bi、Y、U、Sr 元素的相对富集及 Ba、Rb、Hf、Mo、Ta、Nb 元素的相对亏损的特征, 微量元素含量与地壳平均丰度接近。经 PAAS 标准化后的稀土配分模式(图 7)均为轻稀土相对亏损, 重稀土相对富集, La/La^* 为 0.99~1.85, Ce/Ce^* 为 1.02~1.21, La/Yb = 0.85~1.08, 平均值为 0.97, Eu/Eu^* 为 1.09~1.31, 有 Eu 异常出现。Eu 的正异常是海底热液物质的显著特征(Danielson *et al.*, 1992), 越明显的 Eu 正异常指示了越多的热液物质含量。研究区的 Eu 正异常虽然出现, 但是数值较小, 且陆源长石中也富集 Eu, 因此碎屑长石的加入也是导致含铁岩系 Eu 正异常的一种可能(伊海生等, 2008)。另外, 通过对 Eu/Eu^* 值与元素 Ba 含量的比较得出两者相关性不显著, 因此,

研究区铁的来源与海底热液关系较小, 但不能完全排除。现代海水的 Y/Ho 值为 60~90, 球粒陨石的 Y/Ho 值为 26~28(Bau and Dulski, 1996; Lawrence *et al.*, 2006), 而样品中的 Y/Ho 值为 26~34, 更接近球粒陨石和上地壳中的 Y/Ho 值, 与风化形成的陆源碎屑的 Y/Ho 值 26~28(汤冬杰等, 2015)接近, 也反映了含铁鲕粒中的沉积物源主要来自大陆风化。

综上所述, 研究区含铁鲕粒层中主量元素 Ca、Fe、Al 和 Si 含量较高且 Al 和 Fe 元素之间有较高的相关性, 微量元素呈现与地壳类似的丰度和变化规律, 稀土元素总量较高、总体偏向于轻稀土相对亏损、重稀土相对富集且无明显 Eu 异常。上述这些特征表明含铁鲕粒层的含铁矿物主要来自于陆源。

6.1.2 矿物学分析

研究区含铁鲕粒中的赤铁矿为自形晶体薄片, 晶体均匀干净、形态变化不大(图 4-5, 4-6), 未见包裹体或后期流体改造的痕迹。除赤铁矿晶体外, 未发现磁铁矿和燧石, 也未发现铁硅酸盐、二价铁矿物和矿物相转化, 说明这些赤铁矿并非来自富铁和硅的热液, 也不太可能来自于沉积后还原铁相的氧化。片状赤铁矿晶体杂乱无章地分布在径向生长的方解石晶体之间, 且常常会截切方解石晶体的生长(图 4-5, 4-6), 反映出赤铁矿晶体与径向生长的方解石晶体为同期沉淀的产物, 也说明铁矿物在进入鲕粒之前就已经以赤铁矿自形晶的形式存在。

不论是来自陆源径流的铁物质, 还是浅海中的铁质, 都不可能形成离子状态(一般是指三价铁离子), 因为如果形成三价铁离子, 其 pH 值必须在 2 以下, 但这样就不可能形成铁的真溶液迁移, 也不可能形成铁的化学沉积(廖士范等, 1993)。在研究区含铁鲕粒的内部和鲕粒之间, 未见陆源碎屑, 如石英、黏土矿物碎屑等, 赤铁矿呈边缘不平整的自形片状晶体形态, 没有陆源碎屑破碎的痕迹, 说明含铁鲕粒的铁物质并非以碎屑铁矿物的形式进入鲕粒的沉积环境。研究区含铁鲕粒中的铁源最大的可能是来自大陆径流的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体溶液。在胶体状态下, 纯净的胶体铁并不常见, 大部分都含有有机质(冯世博等, 2019), 因此, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体可能是在某些腐殖质胶体保护下(曹瑞骥, 1986)或以混合铁氧化物有机物胶体的

形式 (Boyle *et al.*, 1977; Rahiminejad *et al.*, 2018) 进入研究区。赤铁矿常与黏土矿物伊利石伴生, Fe 与 Si、Al 元素呈显著的正相关且分布位置完全重叠, 反映了黏土矿物在铁从陆地向海洋运输过程中具有重要的作用 (Boyle *et al.*, 1977; Rahiminejad *et al.*, 2018; Qiu *et al.*, 2020)。

6.1.3 古地理分析

研究区位于晋豫局限海的北缘, 馒头组含铁鲕粒灰岩下伏地层为大套的钙质鲕粒灰岩 (鲕粒浅滩), 因此铁物质不可能来自于下伏地层的剥蚀。含铁鲕粒灰岩的上覆地层除了同样含有铁质的微生物岩之外, 就是厚层的碎屑潮坪相泥岩及粉砂质泥岩, 依据瓦尔特相律, 含铁鲕粒灰岩应位于鲕粒浅滩靠陆地一侧, 与豫鲁皖泥坪临近, 但由于鲕粒浅滩的阻隔, 铁物质来自于海洋的可能性也不大。根据岩相古地理分析, 受秦岭洋向华北板块西南缘海侵的影响, 河南省毛庄期 (含铁鲕粒灰岩沉积期) 除陕县—渑池—新安—济源—卫辉一线的西北部发育长条状的碳酸盐岩晋豫局限海之外, 其他地区以豫鲁皖泥坪相为主, 不发育碳酸盐沉积 (图 1-2, 裴放等, 2012)。从区域古地理来看, 研究区的北部、东部和南部均为鲁豫皖泥坪, 其相同层位并不发育含铁鲕粒灰岩及其他碳酸盐岩, 因此含铁鲕粒中的铁物质来自于鲁豫皖泥坪的可能性不大。研究区的西北部为鄂尔多斯陆 (图 1-1), 如果含铁鲕粒中的铁物质来自于陆源风化产物的话, 则很可能是来自于鄂尔多斯陆的陆源风化产物随陆地径流南下进入研究区。对研究区含铁鲕粒上覆的铁质叠层石的铁源分析也证明含铁矿物来自于陆源 (李靖博等, 2023)。

6.2 含铁鲕粒的形成机制

6.2.1 含铁鲕粒的成因模式

研究区馒头组含铁鲕粒灰岩中的含铁物质在受鲕粒浅滩阻隔的半封闭海湾环境下富集并发生胶体化学沉积, 海水中富集的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体相互聚集, 与沉淀的方解石晶体共同形成铁、钙质核心。核心形成后, 当来自陆源的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体供给不充分时, 海水中的饱和碳酸钙溶液围绕核心结晶沉淀, 形成方解石纹层 (图 4-1b, 4-2, 4-3); 而当来自陆源的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体供给充分时, 在方解石围绕核心结晶沉淀的同时, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体和伊利石会

在方解石晶体之间沉淀, 形成含赤铁矿—伊利石的方解石同心纹层 (图 4-1a)。方解石纹层与含赤铁矿—伊利石的方解石纹层的交替发育, 形成微亮晶含铁鲕粒。在铁源供给充分的条件下, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体和伊利石会在鲕粒内沉淀形成不含方解石的赤铁矿—伊利石纹层, 并与方解石纹层组成具不规则圈层结构的亮晶铁质鲕粒 (图 5-2, 5-3)。

研究区含铁鲕粒与伴生的铁质叠层石中的主要含铁矿物均为赤铁矿 (李靖博等, 2023), 尽管二者铁物质的来源一致, 但赤铁矿的利用机制却有很大差异。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体从鄂尔多斯古陆通过径流进入鲕粒沉积区域后, 在氧化环境下形成的赤铁矿直接进入鲕粒纹层沉淀 (图 4-5, 4-6) 或以赤铁矿—伊利石集合体的形式 (图 4-4, 5-2a) 参与鲕粒的形成。而含铁物质进入叠层石沉积区域后, 带负电的葛万菌细胞外聚合物 (Extracellular Polymeric Substances, EPS) 吸引三价铁离子, 为铁矿物的积累提供成核位点, 从而导致赤铁矿在叠层石微生物席上沉淀 (李靖博等, 2023)。因此, 二者代表了对含铁矿物完全不同的利用机制, 即在鲕粒中的胶体沉淀和在叠层石中的微生物吸附。

研究区寒武系馒头组含铁鲕粒的这种圈层结构与形成大规模铁矿床的华北北部古元古代的“宣龙式”鲕状赤铁矿、西南地区奥陶纪的铁质鲕粒和华南泥盆纪的“宁乡式”鲕状赤铁矿中含铁鲕粒的圈层结构均不相同: “宣龙式”鲕状赤铁矿中的鲕粒岩圈层由片状赤铁矿致密层和疏松层组成 (汤冬杰等, 2015); 西南地区奥陶纪的铁质鲕粒圈层由赤铁矿或鲕绿泥石与泥晶方解石互层组成 (陈思等, 2021; 栾晓聪等, 2022), 表现为由近岸向远岸, 从赤铁矿主导变为鲕绿泥石主导的矿物分异 (栾晓聪等, 2022); 华南泥盆纪的铁质鲕粒以圈层由鳞片状赤铁矿与鲕绿泥石或胶磷矿互层为特征 (廖士范等, 1993; 甘凯等, 2021)。研究区与上述这些不同年代含铁鲕粒纹层结构的差异, 可能与其铁物质的来源 (物源不够丰富、分布范围小)、形成环境 (受鲕粒浅滩阻隔的半封闭浅水海湾环境) 和以方解石沉淀为主、铁矿物仅周期性参与的古海洋条件有关。

6.2.2 含铁鲕粒形成的控制因素

华北地区寒武纪各个层位均发育有大量鲕粒灰岩, 这些鲕粒绝大多数为钙质鲕粒, 含铁鲕粒较

少。华北寒武系碎屑岩红层非常发育, 遍布各个层位, Fe_2O_3 的含量是海相红层致色的主要因素 (李明等, 2022), 可见寒武纪并不缺乏铁的物质来源, 但红色的含铁化学岩 (含铁碳酸盐岩或鲕铁岩) 分布却非常局限, 目前仅在晋中北上寒武统 (含铁叠层石, 曹瑞骥, 1986)、苗岭统徐庄组 (紫色薄层泥晶鲕粒灰岩; 李明等, 2022) 和研究区苗岭统馒头组 (含铁鲕粒及各类铁质微生物岩, Zhang *et al.*, 2020) 有所报道。因此, 究竟是什么因素限制了华北寒武纪含铁碳酸盐岩或鲕铁岩的产出和分布, 需深入分析。

华南中奥陶纪和中晚泥盆世的铁鲕, 铁物质主要来自于古陆的剥蚀 (沈健伟, 1994; 倪子尧等, 2019; 陈思等, 2021; 栾晓聪等, 2022), 这与研究区馒头组的含铁鲕粒来源相似。来自于古陆剥蚀的铁质可能以胶体的形式被搬运并沉积到海湾滨岸带、三角洲砂坝、滨岸潮坪到半封闭或封闭的浅水潟湖等近岸浅海环境, 其中尤以半封闭或封闭的潟湖最为有利 (廖士范, 1993; 周家云等, 2009; 栾晓聪等, 2022), 这是因为大陆风化而来的铁质来源广泛、丰富, 半封闭或封闭的海湾、潟湖使铁质不易散失、容易聚集 (周家云等, 2009)。华北寒武纪第二世以发育大范围的碎屑岩—碳酸盐岩混积潮坪及广阔的碳酸盐岩台地为特征 (图 1-1; 冯增昭等, 2004); 由于碎屑岩为外源沉积, 来自于古陆剥蚀的铁质多以碎屑铁矿物的形式 (也包括铁的胶体) 被河水、地下水等陆表水流搬运输送到碎屑潮坪环境 (李明等, 2022), 而只有铁的胶体溶液进入了以化学沉积为主的碳酸盐沉积环境, 因为胶体能与海水发生电荷中和, 导致 Fe 能快速沉淀 (碎屑岩红层 Fe_2O_3 含量是上覆、下伏碳酸盐岩的 4~7 倍; 李明等, 2022), 这可能是华北地区寒武纪碎屑岩红层很常见但碳酸盐岩红层并不太发育的重要原因。另外, 华北板块寒武纪来自陆源的铁物质远不如华南中奥陶统和中上泥盆统那么丰富 (中奥陶统、泥盆系的铁质鲕粒分别在华南上扬子地区和整个华南地区大范围分布; 廖士范等, 1993; 栾晓聪等, 2022), 这可能也是华南中奥陶纪和中晚泥盆世可以形成大规模鲕状铁矿、而华北地区寒武纪含铁鲕粒仅局部地区和局部层位发育的原因。在华北板块寒武纪, 只有半封闭的海湾环境, 才可能使得进入碳酸盐沉积环境的少量含铁物

质聚集从而形成含铁碳酸盐岩或铁鲕岩。

研究区馒头组含铁鲕粒的形成需要具备 3 个条件: 陆源不断供给的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体、近岸半封闭海湾环境对铁的富集、规律性搅动的水动力条件对铁矿物的持续氧化。早寒武世晚期—中寒武世早期 (寒武纪第 4 期—乌溜期早期), 华北地区海相红层厚度大、层数多, 含石膏、石盐的假晶及泥裂等发育, 反映了其形成时干燥、炎热的气候特点, 可能指示此时大气中 CO_2 含量较高, 具有较强的温室气候效应 (李明等, 2022)。来自于鄂尔多斯陆的陆源风化产物随陆地径流南下为研究区含铁鲕粒中赤铁矿的沉淀提供了铁源, 由于晋豫局限海及其北缘鲕粒滩坝的阻隔 (图 1-2), 使得研究区形成半封闭的环境, 这种沉积环境使得大陆风化而来的铁源不易散失, 从而聚集成较高浓度的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体。如果研究区是一个完全开放的滨浅海环境, 波浪或潮汐的作用会造成本来物源就不丰富的铁物质大范围分散, 从而降低铁的浓度, 导致其很难达到含铁鲕粒沉淀所必须的饱和度, 因此很难形成含铁鲕粒。华南中奥陶世和泥盆纪的铁鲕沉积富集区, 形成环境也是较为封闭的浅海海湾潮坪、潟湖 (廖士范, 1993; 周家云等, 2009; 栾晓聪等, 2022), 这与本研究的结果相似。燕辽盆地串岭沟组“宣龙式”鲕状赤铁矿和熊耳盆地云梦山组“黛帽寨式”铁矿分别形成于氧化还原界面附近的潮下贫氧环境 (汤冬杰等, 2015; Lin *et al.*, 2019) 和潮上一潮间环境 (Qiu *et al.*, 2020, 2022), 这 2 个地区的含铁沉积与研究区含铁鲕粒中铁矿物富集环境的差异在于其铁矿物氧化机制的不同, 前者与铁氧化细菌等微生物新陈代谢作用直接氧化有关 (汤冬杰等, 2015; Lin *et al.*, 2019; Qiu *et al.*, 2020, 2022; Chu *et al.*, 2023; Xie *et al.*, 2024), 而研究区含铁鲕粒中的赤铁矿源于三价铁的胶体沉淀。

研究区含铁鲕粒规则的圆形形态和同心状或放射—同心状的纹层结构, 多发育亮晶方解石的胶结物, 均反映了鲕粒形成时规律性搅动的水动力条件。鲕粒中的铁矿物目前仅发现了赤铁矿, 未见二价铁矿物 (如菱铁矿、黄铁矿) 和含铁黏土矿物 (如鲕绿泥石) 等, 反映含铁鲕粒形成时始终处于氧化条件 (廖士范等, 1993; Bekker *et al.*, 2014; Lin *et al.*, 2019; Clement *et al.*, 2020; Zhang

et al., 2020)。Bekker 等 (2014) 指出, 由赤铁矿、鲕绿泥石、海绿石—伊利石—绿泥石质泥页岩至富有机质、硫化物页岩的特征沉积相及矿物相序列, 指示了由浅水到深水的不同环境。Clement 等 (2020) 认为铁质鲕粒发育赤铁矿和鲕绿泥石交替的纹层结构, 是受到水体氧化还原带波动的影响。华南中奥陶世和泥盆纪铁鲕表现为由近岸向远岸, 从赤铁矿主导变为鲕绿泥石主导的矿物分异 (廖士范等, 1993; 栾晓聪等, 2022), 也反映了近岸浅水的氧化条件易沉淀赤铁矿而远岸深水的还原条件易形成鲕绿泥石。

7 结论

1) 豫北卫辉地区寒武系馒头组的含铁鲕粒包括微亮晶含铁鲕粒和亮晶铁质鲕粒 2 类, 其中微亮晶含铁鲕粒的内圈层以方解石纹层与含赤铁矿—伊利石集合体的方解石纹层的交替发育为特征, 外圈层以发育片状赤铁矿晶体的方解石纹层为特征; 亮晶铁质鲕粒圈层以发育赤铁矿—伊利石纹层、局部夹方解石纹层为特征。这些含铁鲕粒形成于鲕粒浅滩与滩后微生物丘礁的过渡地带 (鲕粒滩边缘)。

2) 含铁鲕粒层中主量元素 Ca、Fe、Al 和 Si 含量较高且 Al 和 Fe 元素之间有较高的相关性; 微量元素呈与地壳类似的丰度和变化规律; 稀土元素总量较高, 总体偏向于轻稀土相对亏损、重稀土相对富集且无明显 Eu 异常。含铁鲕粒中形态不规则且发育锯齿状边缘的赤铁矿自形晶体及其常与黏土矿物伊利石伴生, 说明含铁鲕粒的铁物质可能以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体溶液的形式由陆源进入沉积环境。根据古地理特征, 豫北卫辉地区含铁鲕粒的铁源最有可能是来自西北方向的鄂尔多斯陆的陆源风化产物, 其随陆地径流南下进入豫北卫辉地区并在受鲕粒浅滩阻隔的局限环境聚集。

3) 豫北卫辉地区馒头组含铁鲕粒的形成需要具备 3 个条件: 陆源不断供给的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体、近岸半封闭海湾环境对铁的富集、规律性搅动的水动力条件对铁矿物的持续氧化。由于鲕粒滩坝的阻隔, 豫北卫辉地区形成半封闭的海湾环境, 这种沉积环境有利于 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体的汇聚富集并且发生胶体化学沉积作用。近岸浅水环境中规律性搅动的水动力条件导致研究区始终处于氧化条件, 有利于赤铁矿的沉淀。

参考文献 (References)

- 曹瑞骥. 1986. 藻类在含铁叠层石成因中的作用. 微体古生物学报, 3(2): 185-192, 237-238. [Cao R J. 1986. On the role of algae in the origin of iron-bearing stromatolites. *Acta Micropalaeontologica Sinica*, 3(2): 185-192, 237-238]
- 陈思, 曾敏, 田景春, 任科法, 靳晓雨, 李晨伟. 2021. 扬子台地西南部奥陶系宝塔组底部含鲕绿泥石灰岩成因意义. 地球科学, 46(9): 3107-3122. [Chen S, Zeng M, Tian J C, Ren K F, Jin X Y, Li C W. 2021. Chamosite-oidal limestones at the bottom of Ordovician Pagoda Formation in the southwestern Yangtze platform: genesis and paleoenvironmental implications. *Earth Science*, 46(9): 3107-3122]
- 杜汝霖, 胡华滨, 刘志利. 1999. 冀西北长城系宣龙式铁矿生物成矿作用. 北京: 科学出版社, 1-160. [Du R, Hu H B, Liu Z L. 1999. *Biominalization of the Changchengian Xuanlong Type Iron Ore Deposit in Northwestern Hebei Province*. Beijing: Science Press, 1-160]
- 冯世博, 姜玥璐, 蔡中华, 曾艳华, 周进. 2019. 海洋环境中铁的来源、微生物作用过程及生态效应. 地球科学进展, 34(5): 513-522. [Feng S B, Jiang Y L, Cai Z H, Zeng Y H, Zhou J. 2019. The state of arts: sources, microbial processes and ecological effects of iron in the marine environment. *Advances in Earth Science*, 34(5): 513-522]
- 冯增昭, 彭勇民, 金振奎, 鲍志东. 2004. 中国寒武纪和奥陶纪岩相古地理. 北京: 石油工业出版社, 1-233. [Feng Z Z, Peng Y M, Jin Z K, Bao Z D. 2004. *Lithofacies Paleogeography of the Cambrian and Ordovician in China*. Petroleum Industry Press, 1-233]
- 甘凯, 吴昌志, 杨涛, 刘浩存, 叶辉, 向萌, 刘家润, 李伟强. 2021. 鲕状铁建造的特征与形成机制: 以鄂西泥盆系火烧坪铁矿床为例. 地质学报, 95(8): 2493-2508. [Gan K, Wu C Z, Yang T, Liu H C, Ye H, Xiang M, Liu J R, Li W Q. 2021. Characteristics and formation mechanism of ooidal iron stones: indications from the Huoshaping iron deposit, western Hubei Province, China. *Acta Geologica Sinica*, 95(8): 2493-2508]
- 李飞, 武思琴, 刘柯. 2015. 鲕粒原生矿物识别及对海水化学成分变化的指示意义. 沉积学报, 33(3): 500-511. [Li F, Wu S Q, Liu K. 2015. Identification of ooid primary mineralogy: a clue for understanding the variation in paleoceanic chemistry. *Acta Sedimentologica Sinica*, 33(3): 500-511]
- 李靖博, 齐永安, 刘小梅, 代明月, 何雯逸, 许汗潇, 杜耀刚. 2023. 河南卫辉地区寒武系苗岭统馒头组二段中的铁质叠层石. 微体古生物学报, 40(4): 297-307. [Li J B, Qi Y A, Liu X M, Dai M Y, He W Y, Xu G X, Du Y G. 2023. The ferruginous stromatolites form the Member II of the Mantou Formation (Cambrian, Miaolingian) in Weihui, Henan. *Acta Micropalaeontologica Sinica*, 40(4): 297-307]
- 李明, 林宝玉. 2022. 北京西山寒武纪海相红层的分布与时代. 地质学报, 96(6): 1895-1921. [Li M, Lin B Y. 2022. Distribution and ages of the Cambrian marine red beds from Western Hills, Bei-

- jing. *Acta Geologica Sinica*, 96(6): 1895-1921]
- 李志红,朱祥坤. 2012. 河北省宣龙式铁矿的地球化学特征及其地质意义. *岩石学报*, 28(9): 2903-2911. [Li Z H, Zhu X K. 2012. Geochemical features of Xuanlong type iron ore deposit in Hebei Province and their geological significances. *Acta Petrologica Sinica*, 28(9): 2903-2911]
- 廖子范,魏梁鸿,刘成德,张学寿,冉崇英,史清琴. 1993. 中国泥盆纪鲕铁石沉积环境、成因. *沉积学报*, 11(1): 93-102. [Liao S F, Wei L H, Liu C D, Zhang X S, Ran C Y, Shi Q Q. 1993. Sedimentary environments and origin of the Devonian oolitic ironstones in China. *Acta Sedimentologica Sinica*, 11(1): 93-102]
- 栾晓聪,吴荣昌,王光旭,魏鑫,詹仁斌. 2022. 浅谈华南上扬子区中奥陶统铁质鲕粒沉积. *地层学杂志*, 46(1): 23-39. [Luan X C, Wu R C, Wang G X, Wei X, Zhan R B. 2022. A brief discussion on the Middle Ordovician ferruginous ooidal deposits in the Upper Yangtze Region, South China. *Journal of Stratigraphy*, 46(1): 23-39]
- 倪子尧,徐绪东,陈政安,李凤杰. 2019. 龙门山地区北川石沟里泥盆系养马坝组铁质鲕粒沉积及其环境分析. *沉积学报*, 37(4): 702-712. [Ni Z Y, Xu X D, Chen Z A, Li F J. 2019. The oolitic iron deposits and environmental analysis of the Devonian Yangmaba Formation in the Shigouli profile, Beichuan County, Longmenshan area. *Acta Sedimentologica Sinica*, 37(4): 702-712]
- 裴放,张海清,阎国顺,席运宏. 2008. 河南省地层古生物研究第三分册: 早古生代(华北型). 郑州: 黄河水利出版社, 22-26. [Pei F, Zhang H Q, Yan G S, Xi Y H. 2008. Early Paleozoic of Stratigraphic Paleontology Research in Henan Province: North China Type(Volume 3). Zhengzhou: Yellow River Conservancy Press, 22-26]
- 裴放,王建平,王世炎,巴燕,陈瑞保. 2012. 河南省中寒武世岩相古地理. *古地理学报*, 14(4): 423-436. [Pei F, Wang J P, Wang S Y, Ba Y, Chen R B. 2012. The Middle Cambrian lithofacies palaeogeography in Henan Province. *Journal of Palaeogeography (Chinese Edition)*, 14(4): 423-436]
- 沈健伟. 1994. 贵州及邻区中奥陶世早期沉积物中鲕绿泥石鲕和海绿石的时序位置和环境意义. *贵州地质*, 11(3): 207-217. [Shen J W. 1994. The temporal location and environmental significance of Zhongmian chlorite and glauconite in early Middle Ordovician sediments in Guizhou and adjacent areas. *Guizhou Geology*, 11(3): 207-217]
- 汤冬杰,史晓颖,刘典波,林倚天,张传恒,宋高源,吴金键. 2015. 华北古元古代末鲕铁岩: Columbia 超大陆裂解初期的沉积响应. *地球科学*, 40(2): 290-304. [Tang D J, Shi X Y, Liu D B, Lin Y T, Zhang C H, Song G Y, Wu J J. 2015. Terminal paleoproterozoic ooidal ironstone from North China: a sedimentary response to the initial breakup of Columbia Supercontinent. *Earth Science*, 40(2): 290-304]
- 武向峰,伊海生,惠博,杨伟,杜秋定. 2010. 四川龙门山马角坝组铁质鲕粒成因及沉积环境. *沉积与特提斯地质*, 30(1): 25-31. [Wu X F, Yin H S, Hui B, Yang W, Du Q D. 2010. Genesis and sedimentary environments of the ferruginous ooids from the Majiaoba Formation in northern Longmen Mountains, Sichuan. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 30(1): 25-31]
- 伊海生,林金辉,赵西西,周悬悬,李军鹏,黄华谷. 2008. 西藏高原沱沱河盆地渐新世—中新世湖相碳酸盐岩稀土元素地球化学特征与正铕异常成因初探. *沉积学报*, 26(1): 1-10. [Yi H S, Lin J H, Zhao X X, Zhou K K, Li J P, Huang H G. 2008. Geochemistry of rare earth elements and origin of positive europium anomaly in Miocene-Oligocene lacustrine carbonates from Tuotuohe Basin of Tibetan Plateau. *Acta Sedimentologica Sinica*, 26(1): 1-10]
- 赵东旭. 1994. 宣龙铁矿铁质鲕粒的显微结构及成因. *地质科学*, 29(1): 71-77. [Zhao D X. 1994. Microstructures of ferruginous oolite and their genetic characteristics in the Xuanlong iron deposit Hebei Province. *Scientia Geologica Sinica*, 29(1): 71-77]
- 赵一鸣,毕承思. 2000. 宁乡式沉积铁矿床的时空分布和演化. *矿床地质*, 19(4): 350-362. [Zhao Y M, Bi C S. 2000. Time-space distribution and evolution of the Ningxiang type sedimentary iron deposits. *Mineral Deposits*, 19(4): 350-362]
- 周家云,郑荣才,张裕书,朱志敏,李潇雨,罗丽萍,周满庚. 2009. 华南泥盆纪古地理环境对宁乡式铁矿床时空分布、矿石特征的制约. *地质科技情报*, 28(1): 93-98. [Zhou J Y, Zheng R C, Zhang Y S, Zhu Z M, Li X Y, Luo L P, Zhou M G. 2009. Constraints of south China Devonian Ningxiang palaeogeography on the temporal and spatial distribution of iron ore deposits and their characteristics. *Geological Science and Technology Information*, 28(1): 93-98]
- Baioumy H, Omran M, Fabritius T. 2017. Mineralogy, geochemistry and the origin of high-phosphorus oolitic iron ores of Aswan, Egypt. *Ore Geology Reviews*, 80: 185-199.
- Bau M, Dulski P. 1996. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron formation, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Research*, 79: 37-55.
- Bekker A, Planavsky N J, Krapež B, Rasmussen B, Hofmann A, Slack J F, Rouxel O J, Konhauser K O. 2014. Iron formations: their origins and implications for ancient seawater chemistry. In: Holland H D, Turekian K K (eds). *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*. Oxford: Elsevier, 561-628.
- Boucot A J, Chen X, Scotese C R. 2013. Phanerozoic paleoclimate: an atlas of lithologic indicators of climate. *SEPM Concepts in Sedimentology and Paleontology*, 11: 478.
- Boyle E A, Edmond J M, Sholkovitz E R. 1977. The mechanism of iron removal in estuaries. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41: 1313-1324.
- Chu Z Y, Qiu Y F, Zhou X Q, Yang X L, Peng P, Zhao T P, Xu J F. 2023. Re-Os, Sr-Nd isotopic and PGE elemental constraints for the formation of mid-Proterozoic ironstones in North China Craton: implications for the atmospheric oxygen level. *Earth and Planetary Science Letters*, 621: 118367.
- Clement A M, Tackett L S, Ritterbush K A, Ibarra Y. 2020. Formation and stratigraphic facies distribution of early Jurassic iron oolite de-

- posits from west central Nevada, USA. *Sedimentary Geology*, 395: 105537.
- Danielson A, Möller P, Dulski P. 1992. The europium anomalies in banded iron formations and the thermal history of the oceanic crust. *Chemical Geology*, 97: 89–100.
- Lazăr I, Grădinaru M. 2014. Paleoenvironmental context and paleoecological significance of unique agglutinated polychaete worm tube-ferruginous microstromatolite assemblages from the Middle Jurassic of the Southern Carpathians (Romania). *Facies*, 60: 515–540.
- Lin Y T, Tang D J, Shi X Y, Zhou X Q, Huang K J. 2019. Shallow-marine ironstones formed by microaerophilic iron-oxidizing bacteria in terminal Paleoproterozoic. *Gondwana Research*, 76: 1–18.
- Luan X C, Brett C E, Zhan R B, Jin J S, Wu R C, Gong F Y. 2018. Middle–Late Ordovician iron-rich nodules on Yangtze platform, south China and their palaeoenvironmental implications. *Lethaia*, 51(4): 523–536.
- Lawrence M G, Greig A, Collerson K D, Kamber B S K. 2006. Direct quantification of rare earth element concentrations in natural waters by ICP-MS. *Applied Geochemistry*, 21: 839–848.
- McLennan S M. 1994. Rare earth element geochemistry and the “tetrad” effect. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(9): 2025–2033.
- Qiu Y F, Zhao T P, Li Y L. 2020. The Yunmengshan iron formation at the end of the Paleoproterozoic era. *Applied Clay Science*, 199: 105888.
- Qiu Y F, Qin L P, Huang F, Zhao T P, Li Y L. 2022. Early prosperity of iron bacteria at the end of the Paleoproterozoic era. *Geophysical Research Letters*, 49: e2022GL097877.
- Rahiminejad A H, Zand-Moghadam H. 2018. Synsedimentary formation of ooidal ironstone: an example from the Jurassic deposits of SE central Iran. *Ore Geology Reviews*, 95: 238–257.
- Salama W, El Aref M, Gaupp R. 2014. Facies analysis and palaeoclimatic significance of iron stones formed during the Eocene greenhouse. *Sedimentology*, 61: 1594–1624.
- Sturesson U, Heikoop J M, Risk M J. 2000. Modern and Palaeozoic iron ooids: a similar volcanic origin. *Sedimentary Geology*, 136: 137–146.
- Xie B Z, Lechte M, Shi X Y, Wang X, Zhou L M, Zhou X Q, Huang K J, Wang Z F, Wang X Q, Tang D J. 2024. Marine aluminum phosphate-sulfate authigenesis as a phosphorus sink during mid-Proterozoic oxygenation. *Geophysical Research Letters*, 51(4): e2023GL107512.
- Yang X Q, Mao J W, Poulton S W, Dong A G, Liang T, Wang D C, Zhang X S. 2021. The origin of early-Paleozoic banded iron formations in NW China. *Gondwana Research*, 93: 218–226.
- Young T P. 1989. Phanerozoic iron stones: an introduction and review. Geological Society, London, Special Publications, 46: ix-xxv.
- Zhang X Y, Qi Y A, Li Y, Dai M Y, Wang M. 2020. Ferruginous microbialite blooms of the Miaolingian (Cambrian) in the southern North China craton: a response to the volcanic event? *Carbonates and Evaporites*, 35: 99.

(责任编辑 张西娟; 英文审校 刘贺娟)