

引用格式: 刘小梅, 齐永安, 杜耀刚, 等. 2026. *Girvanella* 及其铁矿化作用——以豫北寒武系铁质微生物岩为例[J/OL]. 沉积学报. DOI: 10.14027/j.issn.1000-0550.2026.025.  
LIU XiaoMei, QI YongAn, DU YaoGang, et al. 2026. *Girvanella* and Its Iron Mineralization: A case study of Cambrian ferruginous microbialites in north Henan[J]. Acta Sedimentologica Sinica. DOI: 10.14027/j.issn.1000-0550.2026.025.  
DOI: 10.14027/j.issn.1000-0550.2026.025 CSTR: 32268.14/j.cjxb.62-1038.2026.025

# *Girvanella* 及其铁矿化作用

——以豫北寒武系铁质微生物岩为例

刘小梅, 齐永安, 杜耀刚, 陈松华, 代明月, 何雯逸

河南理工大学资源环境学院, 河南焦作 454003

**摘要 目的】***Girvanella* (葛万菌) 是一种常见于寒武系碳酸盐岩中的蓝细菌化石, 它对许多微生物岩的形成起到了极其重要的作用。尽管人们目前对于钙化 *Girvanella* 及其钙化机制有了较为深入的认识, 但关于铁矿化 *Girvanella* 及其铁矿化机制的理解仍然比较模糊。**【方法】**通过沉积学、矿物学和地球化学的综合研究, 探讨了河南卫辉地区寒武系苗岭统馒头组三段中铁质微生物岩中 *Girvanella* 的结构特征及其铁矿化作用。**【结果】**研究区铁质微生物岩的纹层或凝块均由密集分布的 *Girvanella* 组成。*Girvanella* 管芯由亮晶方解石晶体组成, 而 *Girvanella* 管壁由大量直径 0.1~0.5  $\mu\text{m}$ 、杂乱分布的片状赤铁矿晶体组成。**【结论】***Girvanella* 通过二氧化碳浓缩机制, 在其周围产生大量阴离子, 吸附阳离子  $\text{Fe}^{3+}$  和 Al、Ca、Mg 和 Si 在其胞外聚合物 (EPS) 上成核, 从而形成了隐晶质的赤铁矿。这种微生物成因的赤铁矿在矿物形态及元素组成上相较于化学沉淀形成的赤铁矿明显要复杂一些。*Girvanella* 铁矿化作用形成的隐晶质赤铁矿和化学沉淀形成的自形晶体鲕绿泥石在铁质微生物岩中的共同发育表明, 蓝细菌微生物席 (膜) 内存在一个氧化还原梯度的波动和含铁矿物的相变, 也存在三价铁与二价铁矿物的共存。

**关键词** 赤铁矿; *Girvanella*; 铁质微生物岩; 微生物铁矿化作用

**第一作者** 刘小梅, 女, 1992 年出生, 博士研究生, 生物地质学, E-mail: liuxiaomei@hpu.edu.cn

**通信作者** 齐永安, 男, 教授, E-mail: qiya@hpu.edu.cn

中图分类号: P534.41 P588.24<sup>+</sup>8 文献标志码: A 文章编号: 1000-0550(2026)-0000-00

## 0 引言

葛万菌 (*Girvanella*) 是由一个相互串联着细胞列和外部包绕的多糖质黏性胶鞘组成的蓝细菌化石。作为一个已经灭绝的属, *Girvanella* 具有以下特点: 弯曲, 管状, 直径相同, 有一个钙化的厚壳 (胶鞘或胞外聚合物, EPS), 外径通常介于 10~30  $\mu\text{m}$ ; 其丝状体可以单独出现, 但大多数情况下相互缠绕形成结 (齐永安等, 2017)。*Girvanella* 的胶鞘或胞外聚合物多保存为碳酸钙质, 是寒武系碳酸盐岩中最常见的钙化蓝细菌 (侯奎和陈延成, 1990; Elicki, 1999; 穆西南等, 2003; 郭俊锋等, 2010; Liu and Zhang, 2012; 代明月等, 2016; 齐永安等, 2017; Zhang *et al.*, 2023, 2024)。*Girvanella* 对微生物岩 (礁、丘) 的形成起到了极其重要的作用 (齐永安等, 2013; 代明月等, 2014a, 2014b; Han *et al.*, 2015; Sun *et al.*, 2021; Dai *et al.*, 2022)。在扫描电镜下, 钙化 *Girvanella* 丝状体的管芯和管壁结构清晰, 矿

收稿日期: 2026-02-11; 收修改稿日期: 2026-05-15

基金项目: 豫西北寒武纪铁质微生物岩及微生物铁矿化作用研究 (42372128)

物特征明显。管芯矿物由长柱状微亮晶—亮晶方解石组成, 对应 *Girvanella* 的细胞列。管壁矿物为微晶方解石, 对应细胞外的胶鞘, 呈垂直于管芯的短柱状或近似等粒状(纵向)或围绕管芯呈放射状分布(横截面)(代明月等, 2016; 齐永安等, 2017; Sun *et al.*, 2021; Dai *et al.*, 2022; Zhang *et al.*, 2023)。*Girvanella* 胞外聚合物的钙化机制与其他钙化蓝细菌相似, 由 CO<sub>2</sub> 浓缩机制(CCMs)提高胞外聚合物的 pH 值, 促进过量的 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>产生 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>。胞外聚合物中带负电的酸性基团结合阳离子 Ca<sup>2+</sup>, 促进 CaCO<sub>3</sub> 成核(Riding, 2006; Sun *et al.*, 2021)。

除了钙化的 *Girvanella* 外, 铁矿化的 *Girvanella* 及其铁矿化作用鲜有报道。曹瑞骥(1986)对晋中北上寒武统紫红色柱状叠层石研究认为, 铁矿化的 *Girvanella* 是由于其管鞘表面的黏液质吸附和黏结 Fe(OH)<sub>3</sub> 絮状沉积物所致, 其代谢过程中的生化作用也可能存在影响。Zhang *et al.* (2020) 认为河南卫辉地区寒武系苗岭统馒头组三段中的铁质 *Girvanella* 是由铁氧化细菌将亚铁离子氧化为铁离子并沉淀在 *Girvanella* 纹层/团块中形成。由此可见, 华北寒武纪铁质叠层石中 *Girvanella* 的铁矿化机制尚且存在争议。本文在河南北部寒武系苗岭统馒头组三段发现了由 *Girvanella* 丝状体组成的铁质微生物岩层, 自下而上包括: 核形石、叠层石和凝块石。初步研究表明, *Girvanella* 管壁(胞外聚合物)上的紫红色絮状矿物主要是赤铁矿。通过沉积学、矿物学和地球化学的综合研究, 试图揭示铁质微生物岩中主要造岩蓝细菌 *Girvanella* 的微观特征、结构组成及其铁矿化机制。

## 2 地层特征

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

研究区罗圈剖面寒武系分为 3 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、固山组, 芙蓉统炒米店组和三山子组, 各统、组之间均为整合接触。铁质微生物岩位于馒头组中上部, 该组自下而上划分为三个岩性段。馒头组一段厚度 24.5 m, 由紫红色泥岩、粉砂质泥岩、土黄色白云岩组成, 发育

三叶虫 *Redlichia chinensis* 化石带。馒头组二段厚 67.6 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; 上部为灰色鲕粒灰岩、紫红色叠层石灰岩夹生物扰动灰岩; 发育三叶虫 *Yaojiayuella*、*Shantungaspis* 和 *Hsuchuangia-Ruichnegella* 化石带。馒头组三段厚度 80.3 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夹灰绿色粉砂岩、粉砂质泥岩 (图 1b), 发育三叶虫 *Pagetia-Ruichengaspis*, *Sunaspis* 和 *Poriogranulos-Inouyops-Metagraulos* 化石带 (裴放等, 2008)。

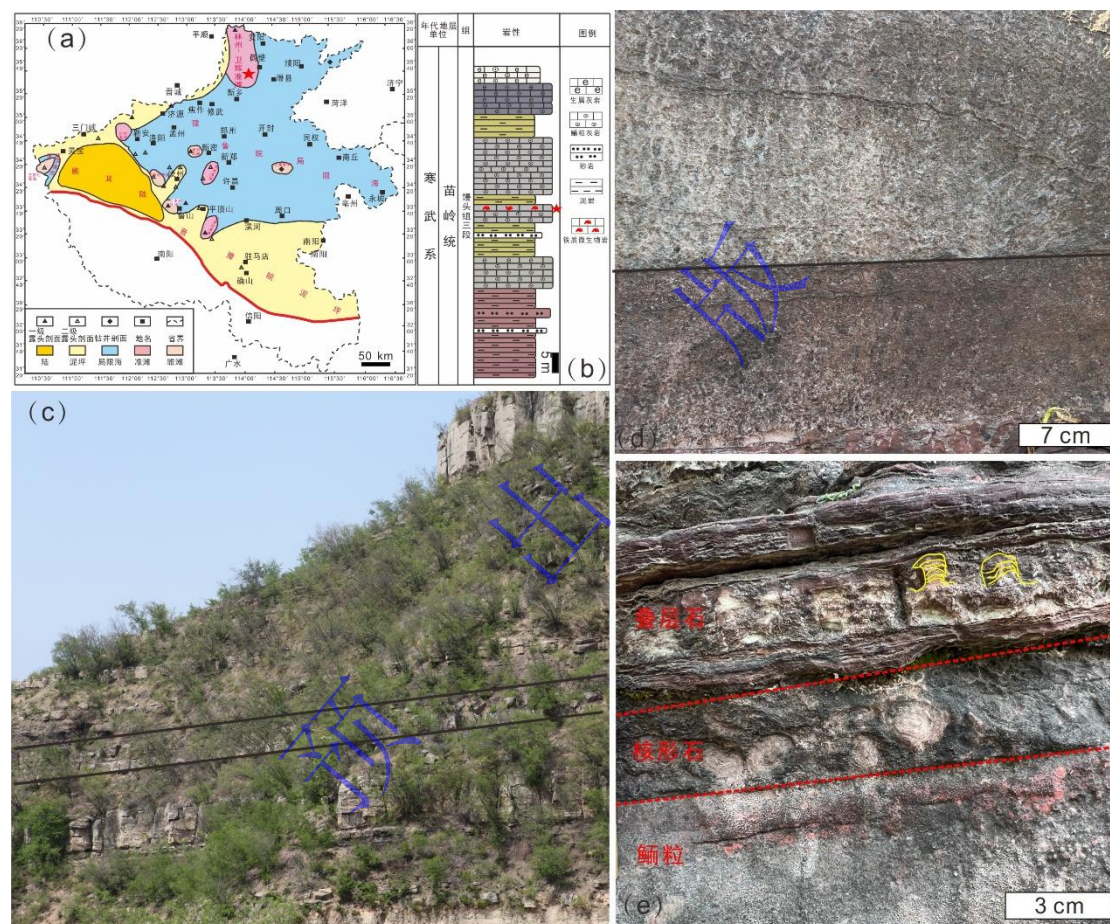


图1 馒头组三段沉积期河南岩相古地理与研究区铁质微生物岩宏观特征

(a) 馒头组三段沉积期河南岩相古地理图, 研究区位于晋豫局限海北缘的林州—卫辉准滩 (据裴放等, 2012修改); (b) 研究区馒头组三段岩性柱状图; (c) 研究区馒头组三段野外剖面; (d) 位于铁质微生物岩上部的铁质凝块石 (上部含铁量明显小于下部); (e) 位于铁质微生物岩下部的铁质叠层石、核形石和鲕粒

Fig.1 The lithofacies paleogeography map of the sedimentary period of the Mantou Formation member III in Henan province and the macroscopic characteristics of ferruginous microbialites in the study area (a) lithofacies paleogeography map of the sedimentary period of the Mantou Formation member III in Henan province. The study area is located in the Linzhou-Weihui peneplain on the northern margin of the Shanxi-Henan limited sea (modified after Pei *et al.*, 2012); (b) columnar chart of lithology of the Mantou Formation member III; (c) field section of the Mantou Formation member III in the study area; (d) ferruginous thrombolites located at the upper part of the ferruginous microbialite layer (the iron content at the upper part is significantly lower than that of the lower part); (e) ferruginous stromatolites, oncolites and oolites located at the lower part of the ferruginous microbialite layer

本文研究的铁质微生物岩位于馒头组三段的上部, 其下伏地层为厚层鲕粒灰岩, 上覆地层为泥岩、粉砂岩夹透镜状灰岩 (图 1c 中两条黑线之间的地层)。凝块石位于铁质微生物岩

层的上部, 由下部的褐红色凝块石和上部的浅灰、褐色凝块石组成(图 1d 中部的黑线条为其分界线)。凝块石整体呈块状, 单个凝块难以用肉眼观察, 可见不太清晰的向上生长构造(图 1d)。叠层石位于铁质微生物岩层的中部, 由紫红色水平或缓坡状纹层组成, 局部可见小的叠层石柱体(图 1e 上部红色虚线之上)。核形石位于铁质微生物岩层的下部(图 1e 两条红色虚线之间), 由直径 0.5~1 cm 的圆形或椭圆形核形石组成, 其间散布大量铁质鲕粒, 与下伏的铁质鲕粒层呈整合接触。

### 3 样品和方法

研究样品采自豫北卫辉地区池山河剖面馒头组三段中部的铁质微生物岩及其上下层位。针对不同层位的铁质微生物岩及其围岩分别采样, 共取得样品 36 个。对野外样品于室内进行选择标注, 选择三个共角邻面确保葛万菌横截面及纵切面的同时出现, 磨制成岩石薄片、探针片与电镜片。薄片进行偏光显微镜镜下观察(Zeiss Axioskop 40); 而探针片用于激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪(NWR193HE)进行原位微量及稀土元素分析, 仪器配置采用 NWR193HE 准分子激光剥蚀系统(美国 Elemental Scientific Lasers LLC 公司)与 PerkinElmer NexION 1000 型 ICP-MS 联机。分析测试的元素组合涵盖 Sr、Fe、Ba、Mn、Sc、V、Cr、Co、Ni、Hf、Cu、Rb、Th、U 以及稀土元素(REEs)。分析准确度采用标准物质进行质量监控, 包括中国国家标准物质及美国地质调查局(USGS)标准物质。多数元素的实测值与标准推荐值之间的相对偏差处于 $\pm 10\%$ 以内, 表明该分析测试数据具有高度的可靠性。制作的电镜片较原始处理方法样品更平整并有利于实验观察: 用 5%醋酸淋洗, 纯净水洗涤后烘干, 喷金后置于 Merlin Compact 扫描电子显微镜载物台, 对 *Girvanella* 化石和围岩进行超微观结构及能谱分析。样品制备由北京日月石矿业技术开发有限公司完成, 样品微观及超微观观察依托河南理工大学分析测试中心, 主微量元素分析等依托于武汉上谱分析科技有限责任公司。

## 4 结果

### 4.1 铁矿化 *Girvanella* 的微观结构

研究区 *Girvanella* 丝状体可见于凝块石的凝块(图 2a, b)和核形石、叠层石的纹层(图 2c~f)中, 以核形石的纹层中的分布最为清晰(图 2f), 而铁质叠层石的含铁量较高, 受铁矿化作用的影响, *Girvanella* 的原始结构保存状态较差(图 2d)。 *Girvanella* 丝状体呈密集的

缠绕状排列 (图 2b, f), 部分呈切线状分布 (图 2f)。丝状体直径介于 3~10  $\mu\text{m}$ , 长度最大可达 150  $\mu\text{m}$ , 由内部 (管芯) 淡绿色、浅灰色的泥晶或微亮晶方解石和外侧 (管壁) 红褐色的含铁物质组成 (图 2b, f)。丝状体周围可见一些深褐色或紫红色的不规则铁质团块 (图 2b, d, f)。

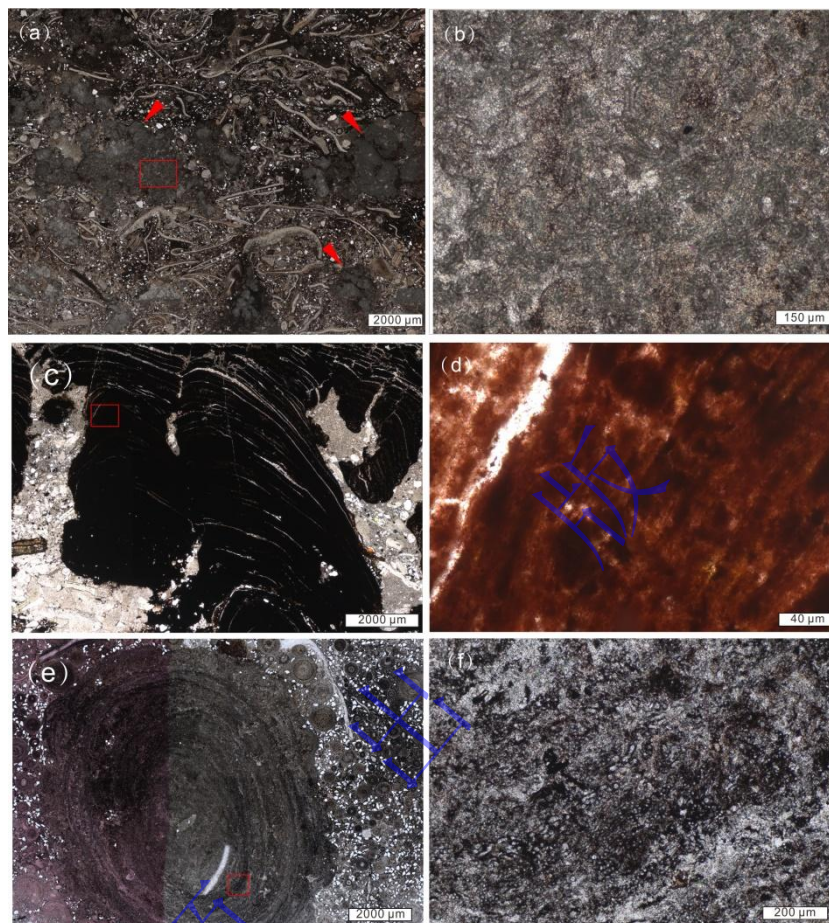


图2 铁矿化 *Girvanella* 的微观特征

(a) 铁质凝块石的微观照片, 红色箭头指示凝块结构; (b) 图a中红色框的放大, 凝块石中的 *Girvanella* 丝状体; (c) 铁质叠层石的微观照片; (d) 图c中红色框的放大, 叠层石中形态不清晰的 *Girvanella* 丝状体; (e) 铁质核形石的微观照片; (f) 图e中红色框的放大, 核形石中的 *Girvanella* 丝状体

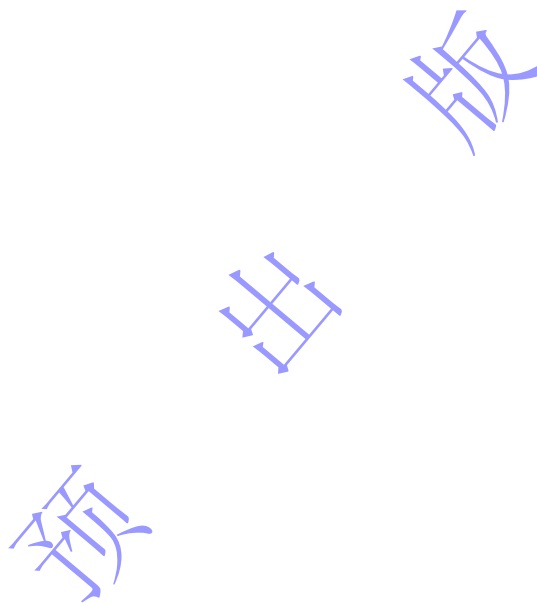
Fig.2 The microcosmic features of iron-mineralized *Girvanella*

(a) microscopic image of ferruginous thrombolites, with red arrows indicating the clotted structure; (b) enlarged view of the red box in (a), the *Girvanella* filaments in thrombolite; (c) microscopic image of ferruginous stromatolites; (d) enlarged view of the red box in (c), the unclear *Girvanella* filaments in stromatolite; (e) microscopic image of ferruginous oncoids; (f) enlarged view of the red box in (e), the *Girvanella* filaments in oncoid

#### 4.2 铁质微生物岩及铁矿化 *Girvanella* 激光拉曼光谱特征

利用显微共焦激光拉曼光谱成像系统对铁质核形石和叠层石的纹层进行面扫和对葛万菌的管壁、管芯及围岩进行打点测试 (图 3), 获得 5 组拉曼图谱结果。对核形石和铁质叠层石纹层的激光拉曼面扫得出了相似的结果, 即发育葛万菌丝状体的暗纹层由大量的赤铁矿和少量的方解石组成, 而亮纹层与之相反, 由大量的方解石和少量的赤铁矿组成 (图 3a~d)。葛万菌管芯具有方解石的拉曼特征峰 ( $1086\text{ cm}^{-1}$ ), 并且  $281\text{ cm}^{-1}$  处有较强震动, 因而与含镁方解石更为接近, 反映了在钙化或者成岩过程中可能有少量  $\text{Mg}^{2+}$  离子混入 (图 3e, f)。

葛万菌管壁具有赤铁矿的拉曼特征峰 ( $227\text{ cm}^{-1}$ 、 $293\text{ cm}^{-1}$ 、 $409\text{ cm}^{-1}$ 、 $611\text{ cm}^{-1}$ 、 $656\text{ cm}^{-1}$  与  $1\ 314\text{ cm}^{-1}$ ) (图 3e, g)。葛万菌周围的浅绿色围岩具有鲕绿泥石的拉曼特征峰 ( $543\text{ cm}^{-1}$ 、 $668\text{ cm}^{-1}$ 、 $3\ 440\text{ cm}^{-1}$ 、 $3\ 549\text{ cm}^{-1}$  与  $3\ 631\text{ cm}^{-1}$ ) 和有机质双峰震动特征 ( $1\ 334\text{ cm}^{-1}$  与  $1\ 609\text{ cm}^{-1}$ )，代表了残余有机质干酪根的信号 (图 3e, h)。微观拉曼点分析表明，构成暗纹层的单个葛万菌周围确实发育鲕绿泥石和有机质。相比之下，针对暗纹层整体的拉曼面扫却未能检出这两类物质。这种点与面的检测差异表明，在暗纹层的整体矿物组成中，鲕绿泥石和有机质的相对含量极低，其微弱的拉曼信号在面扫过程中被大量存在的赤铁矿和方解石所掩盖。



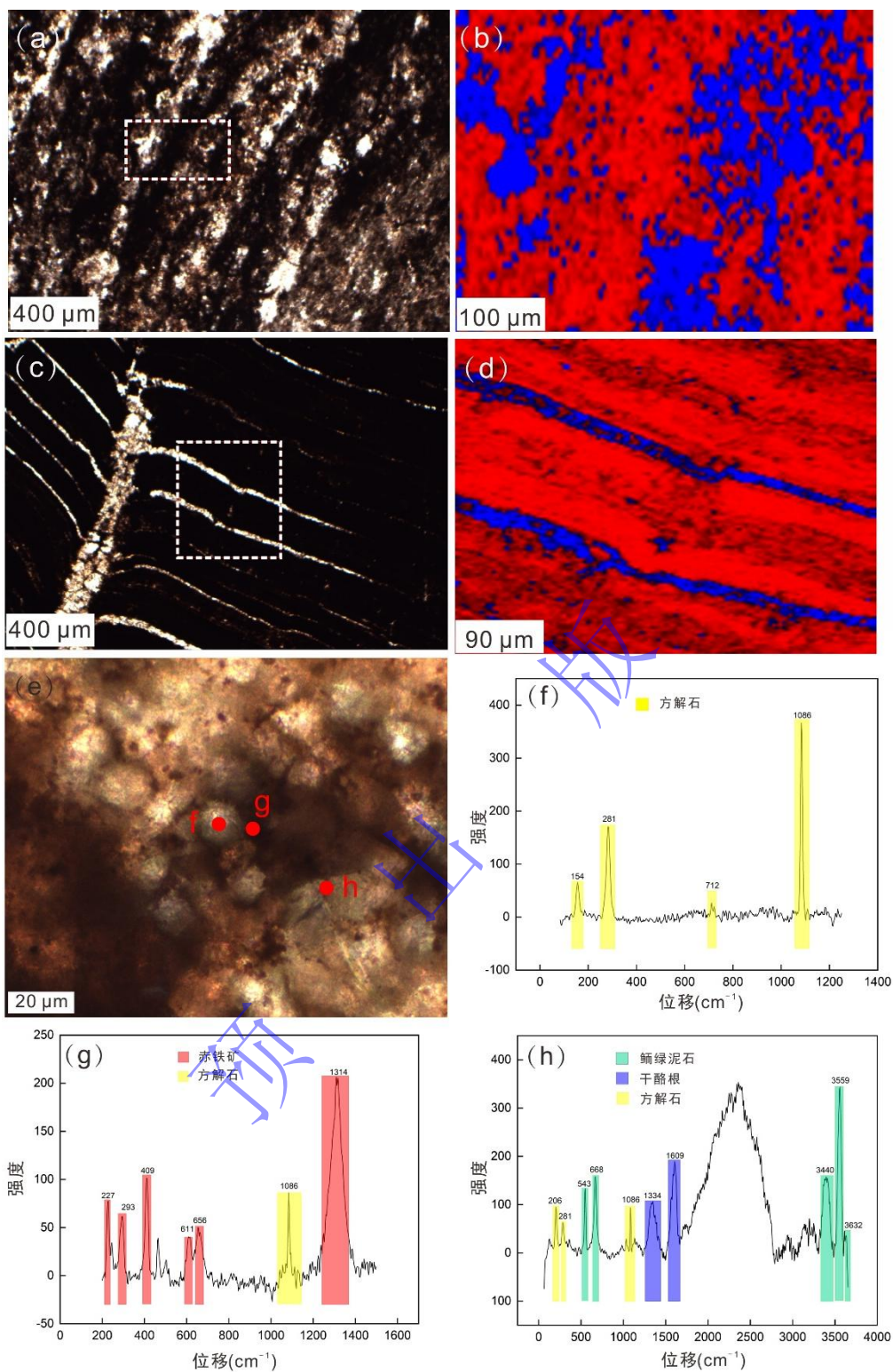


图3 铁质微生物岩及葛万菌的激光拉曼光谱特征

(a) 铁质核形石的纹层光学图像; (b) 铁质核形石的纹层激光拉曼光谱面扫, 红色为赤铁矿, 蓝色为方解石; (c) 铁质叠层石的纹层光学图像; (d) 铁质叠层石的纹层激光拉曼光谱面扫, 红色为赤铁矿, 蓝色为方解石; (e) 葛万菌横截面的光学图像, 字母 f, g, h 分别标示葛万菌管芯、管壁与围岩的一个点位; (f) 葛万菌管芯拉曼特征峰值, 揭示其成分为方解石; (g) 葛万菌管壁拉曼特征峰值, 揭示其成分为赤铁矿和方解石; (h) 葛万菌围岩拉曼特征峰值, 揭示其成分为鲕绿泥石与残余干酪根

Fig.3 Raman spectral characteristics of ferruginous microbialites and *Girvanella*

(a) optical cross-sectional image of ferruginous oncolidal lamina; (b) mapping scan Raman spectrums of ferruginous oncolidal lamina; (c)

optical cross-sectional image of ferruginous stromatolite lamina; (d) mapping scan Raman spectrums of ferruginous stromatolite lamina; (e) optical cross-sectional image of *Girvanella*, with labeled points f, g and h marking the tube core, tube wall, and surrounding rock, respectively; (f) Raman spectrums of the tube core, confirming its composition as calcite; (g) Raman spectrums of the tube wall, revealing its composition as hematite and calcite; (h) Raman spectrums of the surrounding rock, identifying chamosite and residual kerogen

### 4.3 铁矿化 *Girvanella* 的超微观结构

在扫描电镜下, 铁质叠层石呈现钙质纹层与铁质纹层交替发育的特点 (图 4a, b), 其中钙质纹层主要由方解石组成, 为叠层石的亮纹层; 铁质纹层主要由赤铁矿组成, 为葛万菌丝状体形成的暗纹层。在单个 *Girvanella* 横截面上, 管芯由单个圆柱形或形态不规则的矿物组成, 管壁为大量不规则片状矿物组成的厚薄不一的絮状矿物集合体 (图 4c)。在纵截面上, 管芯为空腔 (可能是长柱状矿物溶解消失所致); 管壁为紧密围绕管芯不规则排列的片状矿物集合体 (图 4d)。管壁的片状矿物呈近圆形或不规则状的片状, 直径通常介于 0.1~0.5  $\mu\text{m}$ , 个别可达 1  $\mu\text{m}$ , 围绕管芯呈现杂乱无章地排列 (图 4e, f)。

从 *Girvanella* 主要元素的面扫和线扫能谱图来看 (图 5), Ca 元素主要在管芯内 (图 5a, b, a<sub>1</sub>, b<sub>1</sub>), 而 Fe、Si 和 Al 元素则主要分布在管壁上 (图 5a, b, a<sub>2</sub>-a<sub>4</sub>, b<sub>2</sub>-b<sub>4</sub>), Fe、Si 和 Al 的分布呈显著的正相关, 而它们与 Ca 呈显著的负相关。

对 *Girvanella* 管芯的元素能谱分析表明, 管芯矿物由 O (41.9%)、Ca (26.2%)、C (17.1%) 等元素组成, 应为方解石晶体。对 *Girvanella* 管壁的元素能谱分析表明, 管壁矿物由 Fe、O、Si、Al、C、Ca 和 Mg 等元素组成。样品号 CM3-10-3-17 的管壁内侧矿物由 Fe (59.2%)、O (15.5%)、Si (10.2%)、Al (3.8%)、C (6.0%)、Ca (3.3%)、Mg (0.6%) 等元素组成 (表 1); 管壁外侧的矿物由 Fe (25.6%)、O (41.3%)、Si (11.2%)、Al (6.3%)、C (14.1%)、Mg (1.1%)、Ca (0.4%) 等元素组成 (表 1)。基于上述数据, 可归纳得出如下规律: Fe 和 O 元素含量在葛万菌管壁的内侧和外侧有显著差异, Si、Al、C、Mg、Ca 元素含量变化较小。如管壁内侧 Fe 和 O 元素含量均值分别为 59.2% 和 15.5%, 而管壁外侧则分别为 25.6% 和 41.3% (表 1)。管壁内侧 Fe 元素含量明显大于管壁外侧, 管壁外侧 O 元素含量明显大于管壁内侧。

在铁质微生物岩中, 除了 *Girvanella* 丝状体、暗色的泥晶团块、浅色的石英颗粒和生物碎屑外, 还有不规则聚集或单个散落分布的绿色片状矿物。这些片状矿物厚 0.5~1  $\mu\text{m}$ , 边长介于 10~20  $\mu\text{m}$  (图 6a, b)。在扫描电镜下, 这些矿物呈略弯曲的薄片状规则排列 (图 6c)。能谱分析表明, 这些矿物由 O (44.6%)、Si (21.0%)、Al (15.5%)、C (13.1%)、Fe (4.9%)、Mg (0.8%)、Ca (0.2%) 等元素组成 (图 6d), 属于鲕绿泥石的自形晶体。对绿色片状矿物的激光拉曼打点 (图 6e), 显示其具有鲕绿泥石 (图 6f 的绿色峰, 547  $\text{cm}^{-1}$ 、665  $\text{cm}^{-1}$ 、3 431

$\text{cm}^{-1}$ 、 $3\,561\text{ cm}^{-1}$  与  $3\,629\text{ cm}^{-1}$ ) 和方解石 (图 6e 的蓝色峰,  $1\,086\text{ cm}^{-1}$ 、 $203\text{ cm}^{-1}$ ) 的拉曼特征峰。

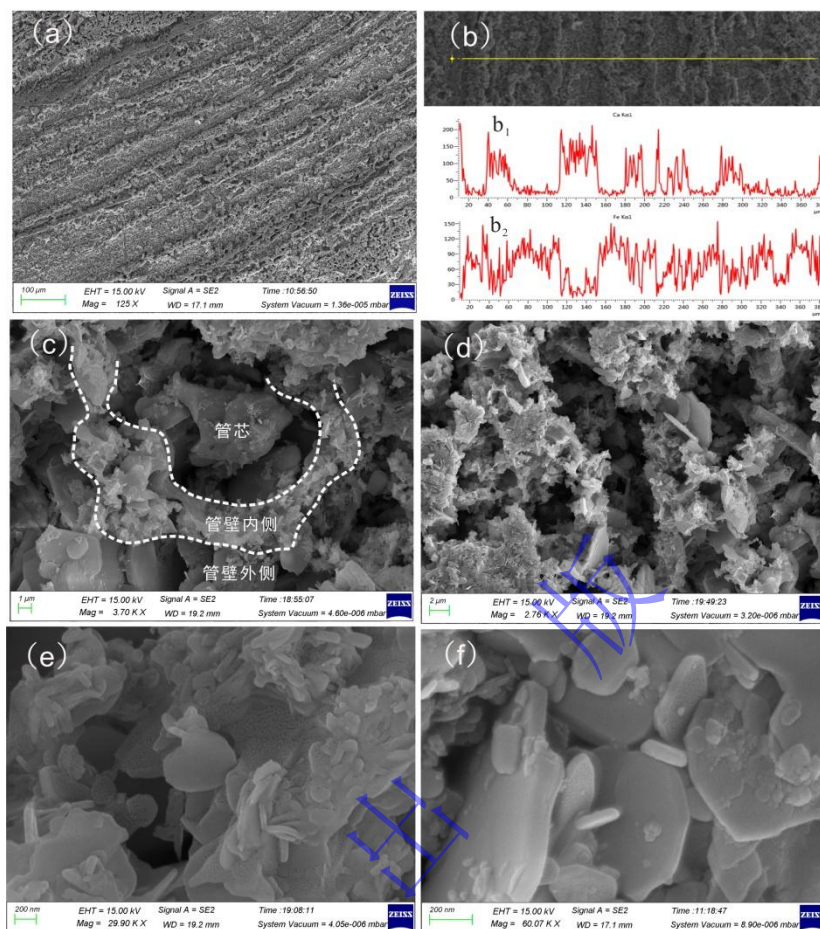


图4 铁质叠层石及铁矿化*Girvanella*的超微结构

(a) 铁质叠层石纹层扫描电镜照片; (b) 铁质叠层石纹层线扫能谱图,  $b_1$  为Ca元素线分布,  $b_2$  为铁元素线分布 (c) 铁矿化*Girvanella*的横截面扫描电镜照片; (d) 铁矿化*Girvanella*的纵截面扫描电镜照片; (e, f) *Girvanella*管壁上的不规则排列片状矿物

Fig.4 The ultrastructures of ferruginous stromatolite and iron-mineralized *Girvanella*

(a) scanning electron microscope image of ferruginous stromatolite laminae; (b) line-scan EDS profile of ferruginous stromatolite laminae,  $b_1$  shows the line distribution of Ca element, and  $b_2$  shows the line distribution of Fe element; (c) scanning electron microscope images of transverse section of iron-mineralized *Girvanella*; (d) scanning electron microscope image of longitudinal section of iron-mineralized *Girvanella*; (e, f) irregularly arranged sheet-like minerals on the tube wall of *Girvanella*

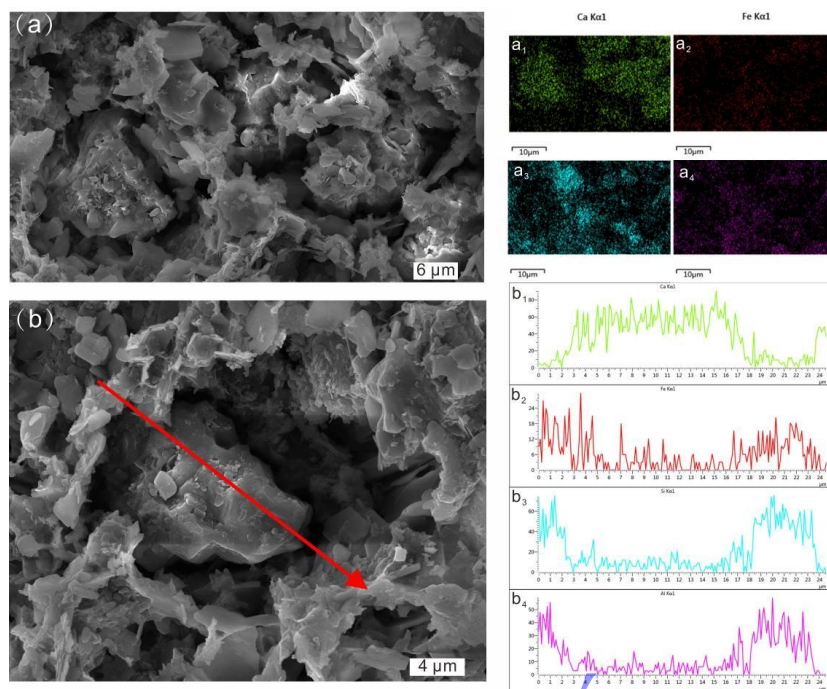


图5 铁矿化Girvanella的元素面扫和线扫能谱图

(a) Girvanella横截面电镜照片；(a<sub>1</sub>~a<sub>4</sub>) Girvanella的面扫能谱图；(b) Girvanella横截面电镜照片；(b<sub>1</sub>~b<sub>4</sub>) Girvanella的线扫能谱图

Fig.5 The mapping and line scan energy spectrum analysis of iron-mineralized *Girvanella* (a) electron micrograph of *Girvanella* cross-section; (a<sub>1</sub>-a<sub>4</sub>) cross-sectional elemental mapping of *Girvanella*; (b) electron micrograph of *Girvanella* cross-section; (b<sub>1</sub>-b<sub>4</sub>) line scan results showing elemental distribution across *Girvanella* cross-section

表1 样品号CM3-10-3-17的Girvanella管壁各元素能谱分布表

Table 1 The energy spectrum distribution table of each element on the tube wall of *Girvanella* with specimen CM3-10-3-17

元素名称	管壁内侧						管壁外侧						
	各点位数值						均值	各点位数值					
Fe	62.8	60.5	50.9	61.6	63.8	59.2	27.5	21.2	25.1	23.9	33	23.0	25.6
O	17.3	16.3	16.9	11.2	15.8	15.5	38.4	46.2	41.7	41.9	36.1	43.3	41.3
Si	10.3	10.3	10.1	12.6	7.7	10.2	11.3	12.2	10.8	10.2	8.5	14.2	11.2
Al	4.3	4.3	3.4	4.8	2.2	3.8	5.4	4.8	7.0	6.6	5.1	8.6	6.3
C	1.7	5.8	10.6	7.2	4.8	6.0	16.1	14.4	14.1	14.9	15.5	9.6	14.1
Mg	0.9	0.8	0.5	0.5	0.3	0.6	0.7	0.8	1.2	2.2	0.8	0.9	1.1
Ca	2.6	2.1	4.6	2.1	5.2	3.3	0.6	0.4	0.0	0.3	0.8	0.3	0.4

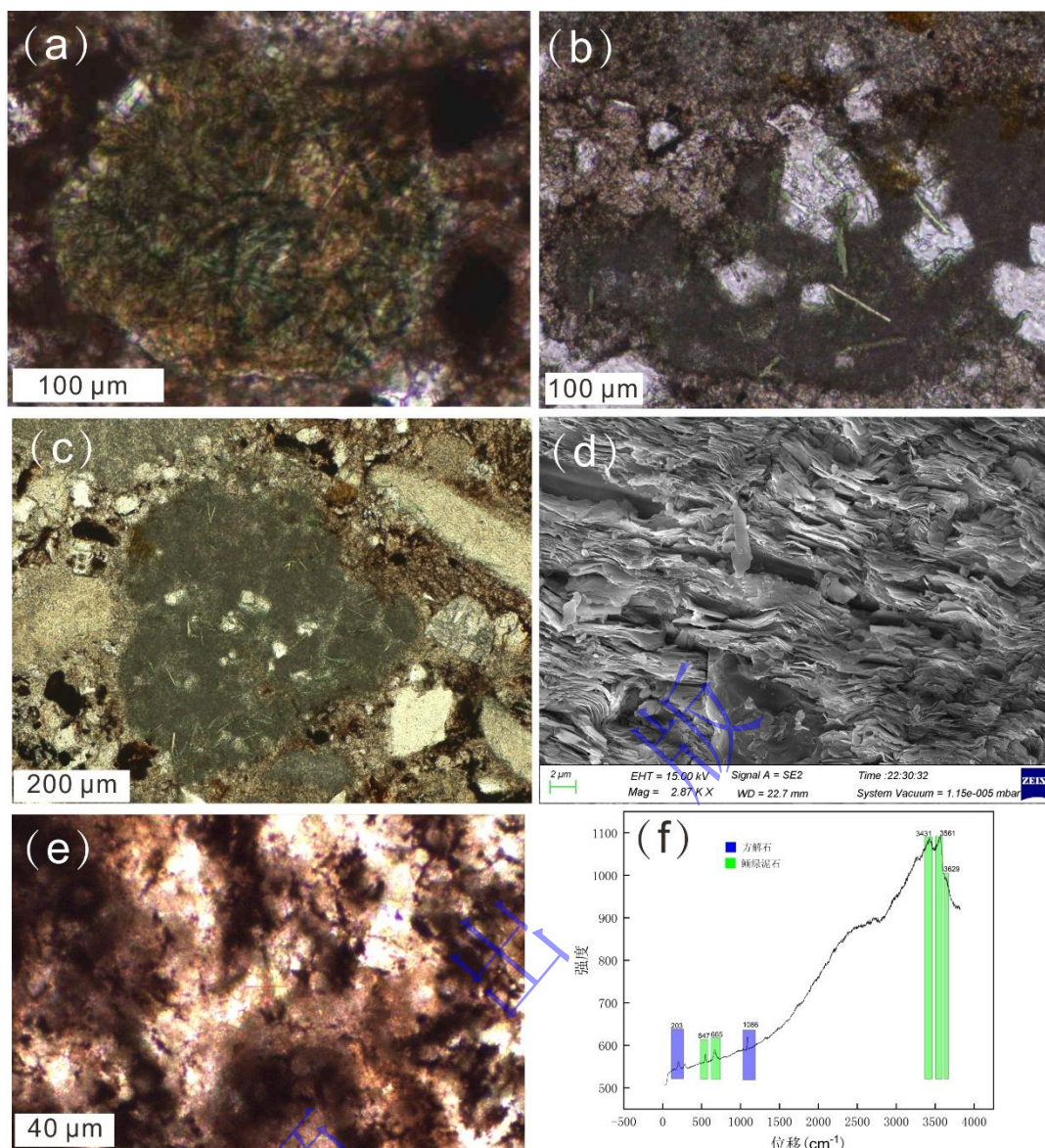


图6 铁质微生物岩中的自生鲕绿泥石晶体

(a) *Girvanella*丝状体周围的绿色鲕绿泥石集合体; (b) 铁质微生物岩中散落的绿色鲕绿泥石矿物; (c, d) 片状鲕绿泥石矿物及其元素能谱分布; (e) 铁质核形石的光学图像, 红色十字标识绿色片状矿物的点位; (f) 图e中红色十字标识处的拉曼特征峰值, 揭示其成分为鲕绿泥石与方解石

Fig.6 The idiomorphic chamosite crystals within ferruginous microbialites

(a) green chamosite aggregates in the surroundings of *Girvanella*; (b) green chamosite minerals within ferruginous microbialites; (c, d) the sheet-like chamosites and their elemental energy spectrum distributions; (e) optical cross-sectional image of ferruginous oncolite lamina, with red cross labeled point marking the green sheet-like mineral; (f) Raman spectrums of the red cross labeled point in Fig.6e, identifying chamosite and residual kerogen

## 5 讨论

### 5.1 铁质微生物岩中铁元素的来源

华北地区寒武系铁质微生物岩在空间分布上表现出显著的局域性, 除了研究区外, 仅在晋西北上寒武统有所报道。曹瑞骥 (1986) 在研究晋西北上寒武统的铁矿化叠层石时, 认为其中的铁物质以  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  胶体溶液的方式在某些腐殖质胶体保护下搬运很长的距离, 并通过大陆径流而带入海水之中。Zhang *et al.* (2020) 在分析研究区馒头组三段的铁质微生物

岩时,依据港湾式石英晶体及其再作用边缘和锋利的边缘、外源矿物颗粒的成分成熟度和结构成熟度低等特征,认为铁物质来自火山灰的沉降。

根据主量、微量和稀土元素原位分析(原位元素分析点位见图7),研究区铁质微生物岩中主量元素Ca、Fe、Al含量较高且Al和Fe元素之间有较高的相关性(图8a);Si、Al与Fe均有较高相关性,系数分别为0.88和0.63,这表明研究区样品的铁存在于硅酸盐碎屑中,而不是以氢氧化物的形式存在。经PAAS标准化后稀土配分模式均为轻稀土相对亏损,重稀土相对富集(图8b)。La/La\*的变化范围为1.14~2.29;La<sub>N</sub>/Yb<sub>N</sub>=0.25~0.69,平均值为0.36;铁质微生物岩的含铁矿物是在受海水主导的化学沉淀环境中形成的,或者在沉积过程中与海水进行了充分的元素交换。Eu/Eu\*的变化范围为0.8~1.09,平均值为0.96,表明铁质微生物岩未受热液影响。样品的Y/Ho比值介于25~38(图8c),更接近球粒陨石和上地壳中的Y/Ho比值,与风化形成的陆源碎屑的比值26~28接近,反映了在铁沉淀过程中有显著比例的非海水组分(如陆源风化溶胶或碎屑)参与(汤冬杰等,2015)。Ce/Ce\*和Dy<sub>n</sub>/Sm<sub>n</sub>没有表现出负相关性(图8d),表明样品受后期成岩作用影响较小。铁质微生物岩中的赤铁矿和鲕绿泥石以片状晶体为主,内部均匀干净、未见包体或后期流体改造的痕迹,为原生含铁矿物。含铁矿物中Al含量高,普遍大于5%,缺乏磁铁矿、磁绿泥石,玻璃状氧化铁。对铁质微生物岩中的石英微观及超微观观察表明,石英颗粒与生物碎屑分布特点相似,均杂乱分布在微生物岩的围岩中(图9a,b),在叠层石、核形石的纹层或凝块石的凝块内鲜有发育,反映出这些石英颗粒和生物碎屑一起被波浪带入此处。这些石英晶体呈柱面光滑的六方柱状(图9c,d),缺乏双锥状石英晶体、港湾式石英晶体、再作用边缘和擦痕,也缺乏燧石、无定形二氧化硅、磷灰石、自形锆石晶体,浮石碎片和火山玻璃海底蚀变的证据。以上特征表明,铁质微生物岩中的含铁矿物与火山灰及海底热液来源无关。研究区位于晋豫局限海的北缘,铁质微生物岩下伏地层为厚层钙质鲕粒灰岩(鲕粒浅滩),因此铁物质不可能来自下伏地层的剥蚀。铁质微生物岩的上覆地层为厚层的碎屑潮坪相泥岩及粉砂质泥岩,依据瓦尔特相律,铁质微生物岩应位于鲕粒浅滩靠陆地一侧,与豫鲁皖泥坪临近,由于鲕粒浅滩的阻隔,铁物质来自海洋的可能性较小。因此,根据矿物学、沉积学和地球化学的综合分析,研究区铁质微生物岩中的铁元素最大的可能是来自大陆径流的Fe(OH)<sub>3</sub>胶体溶液。在胶体状态中,纯净的胶体铁并不常见,大部分都含有有机质(冯世博等,2019)。Fe(OH)<sub>3</sub>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 and Zand-Moghadam, 2018)由西北部的鄂尔多斯古陆随陆地径流南下进入研究区,并在受鲕粒浅滩阻隔的半封海湾或潟湖相微生物礁坪内聚集

(李靖博等, 2023)。

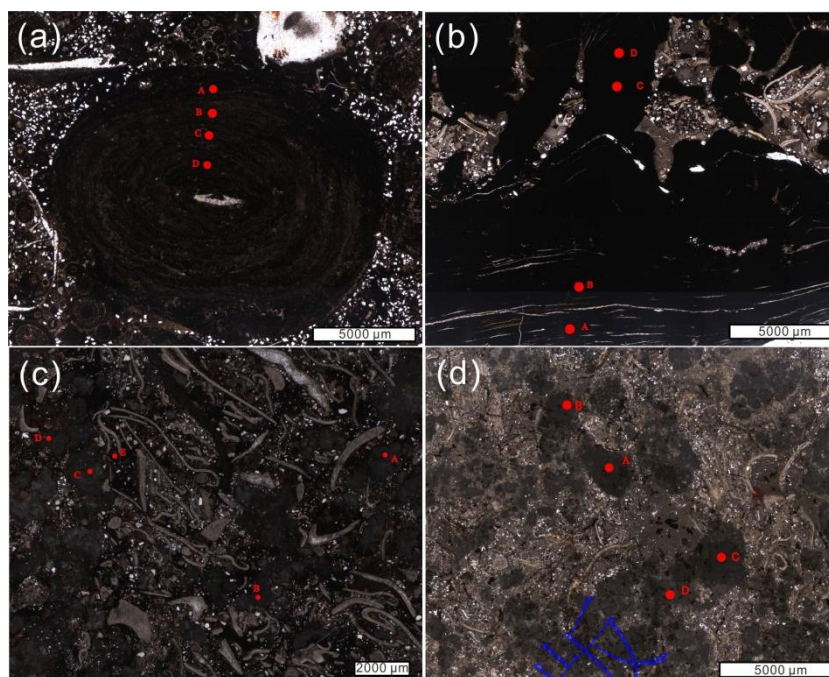


图7 铁质微生物岩原位元素分析点位图

(a) 铁质核形石; (b) 铁质叠层石; (c) 铁质凝块石; (d) 含铁凝块石

Fig.7 In-situ elemental analysis spots of ferruginous microbialites

(a) ferruginous oncolite; (b) ferruginous stromatolite; (c) ferruginous thrombolite; (d) iron-bearing thrombolite

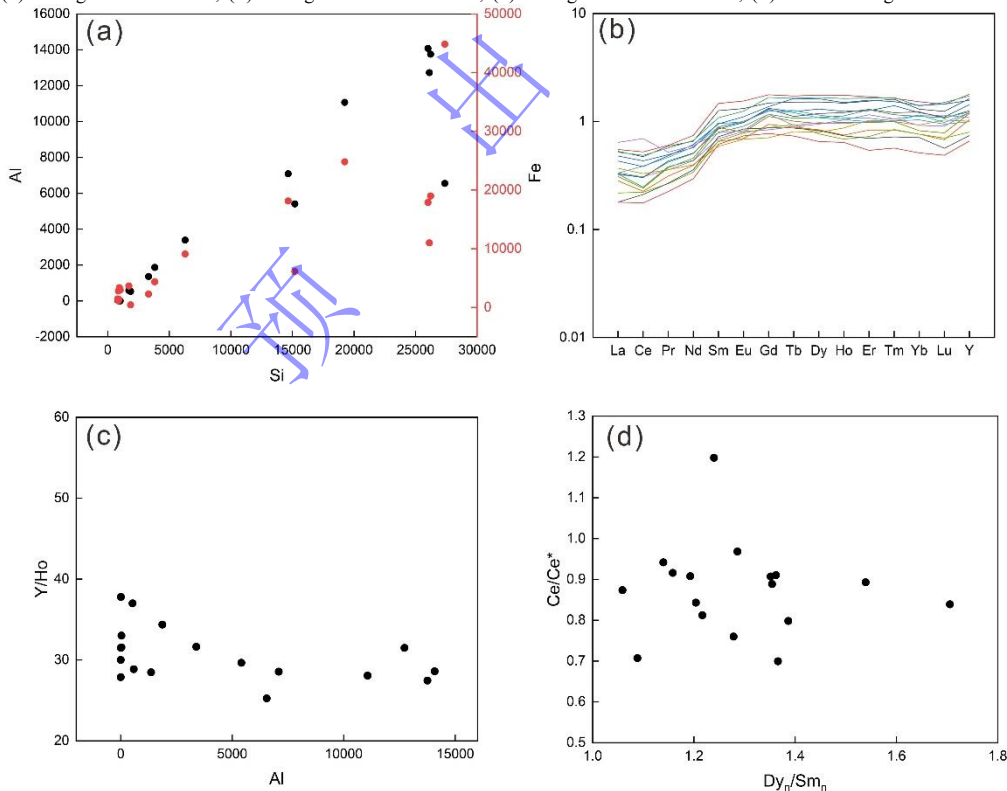


图8 各元素与参数交互图

(a) 铁质微生物岩中Si、Al和Fe元素相关性散点图; (b) 铁质微生物岩稀土元素标准化图; (c) 铁质微生物岩Y/Ho比值与Al元素相关性散点图; (d) 铁质微生物岩中Ce/Ce\*与Dy<sub>n</sub>/Sm<sub>n</sub>交会图

Fig.8 Interaction diagram of each element and parameter

(a) scatter plot showing the correlations among Si, Al, and Fe in ferruginous microbialites; (b) standardized diagram of rare earth elements in ferruginous microbialites; (c) scatter plot showing the correlation between Y/Ho ratio and Al in ferruginous microbialites; (d) crossover diagram of Ce/Ce\* and Dy<sub>n</sub>/Sm<sub>n</sub> in ferruginous microbialites

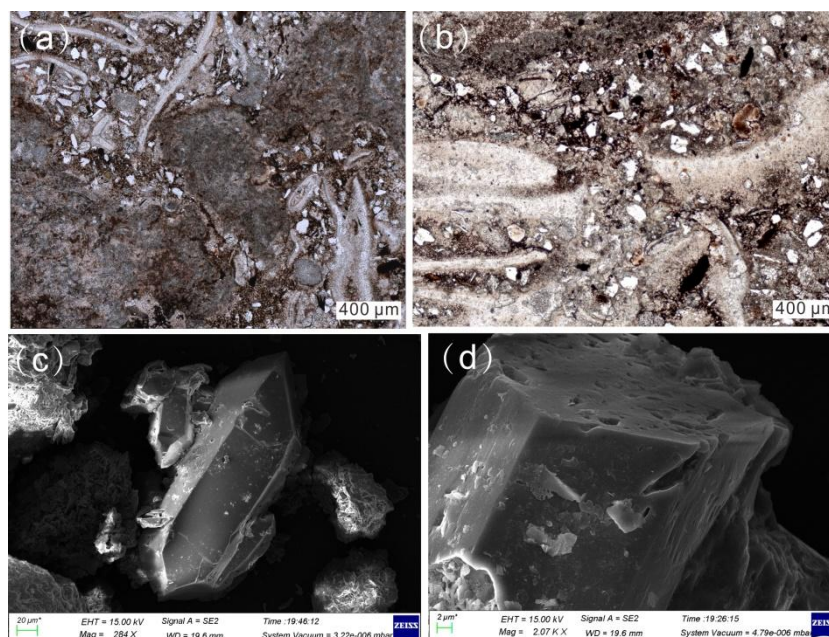


图9 铁质微生物岩中的石英颗粒镜下特征

(a, b) 偏光显微镜下石英特征; (c, d) 扫描电镜下石英特征

Fig.9 The quartz particles within ferruginous microbialites

(a, b) characteristics of quartz under a polarizing microscope; (c, d) characteristics of quartz under a scanning electron microscope

## 5.2 *Girvanella* 的铁矿化作用

根据元素能谱分布特征和激光拉曼测试, *Girvanella* 管壁的矿物聚集体由小于  $1\ \mu\text{m}$  的赤铁矿片状矿物组成, 反映出这些矿物与 *Girvanella* 胞外聚合物对  $\text{Fe}^{3+}$  等阳离子的吸附密切相关。铁质微生物岩中 *Girvanella* 的铁矿化机理与寒武纪钙质微生物岩中发现的 *Girvanella* 的钙化机理相似, 只是其胞外聚合物吸附的阳离子不同而已 (代明月等, 2016; Sun *et al.*, 2021)。研究区铁质微生物岩中的 *Girvanella* 通过二氧化碳浓缩机制吸收溶解在水中的  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{H}^+$ , 通过一系列的生化反应在细胞周围产生了大量的  $\text{OH}^-$ , 从而提高胞外聚合物的 pH 值 (Riding, 2006)。当  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  胶体进入铁质微生物岩沉积区后, 由于受向海方向的鲕粒浅滩的阻隔, 易于在这种半封闭的海湾或潟湖环境中聚集并被微生物席中的葛万菌等微生物捕获。带有负电荷的 *Girvanella* 胞外聚合物将水中富集的  $\text{Fe}^{3+}$  等阳离子吸附到其周围, 形成含铁矿物的无定形前体。这些前体通过吸附来自陆源黏土矿物溶解的 Si 和 Al 和海水中的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  在葛万菌胞外聚合物上成核, 最终形成围绕葛万菌丝状体分布的赤铁矿片状矿物聚集体。这种微生物成因的隐晶质含铁矿物与美国黄石公园巧克力壶温泉含铁微生物席中现代蓝细菌细胞鞘外吸附的缺乏晶体结构的、无定形的橙/红色絮凝状铁氧化物 (Pierson *et al.*, 1999; Pierson and Parenteau, 2000) 的特点非常相似。激光拉曼测试表明, 葛万菌胞外聚合物上的片状矿物均为赤铁矿, 但壁内侧 Fe 元素含量显著大于管壁外侧, 这或许与靠近胞外聚合物的区域吸附阳离子的能力更强有关。葛万菌铁矿化作用形成的隐晶质赤铁矿晶体除了

主要元素铁和氧之外,还赋存有硅、铝、钙和镁元素,与化学沉淀形成的赤铁矿( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 在元素组成上明显不同,反映了微生物成因的赤铁矿在矿物形态及元素组成上比化学沉淀形成的赤铁矿要复杂一些。

微生物在铁循环中扮演着重要的角色,这源于微生物具有较大的铁配额,使得大部分生物铁包含在细菌中(冯世博等, 2019)。作为产氧光合生物的蓝细菌具有大量的铁配额,每个络合物需要 22 个铁原子来维持电子流进行光合作用(PSI 和 PSII)(Raven, 1990)。即使在毒性条件下,蓝细菌也具有许多对铁限制的生理适应,反映出蓝细菌适应了高浓度溶解铁的环境(Keren *et al.*, 2004)。前人对现代钝顶螺旋藻耐受铁的实验表明,其最大的 Fe(II) 忍受力可达  $16 \mu\text{g/g}$ ,反映出蓝藻(蓝细菌)可以在富含  $\text{Fe}^{3+}$  的海水中生长、发育(杜汝霖等, 1999)。Brown *et al.* (2010) 对黄石国家公园含铁热泉水中蓝细菌菌株 JSC-1 的聚铁生理学分析表明,不仅细胞外有铁的聚集,这些微生物可以通过 ABC 型 Fe(III) 运输系统将胶体 Fe(III) 转运到蓝细菌细胞质中,以磷酸盐残留物或有机含磷化合物的形式积累。在无氧光合铁氧化生物中没有发现类似的特征,这可能表明二者不同的铁矿化机制,反映出胶体铁可以刺激这些亲铁蓝细菌的增殖。研究区铁质微生物岩中,叠层石、核形石的纹层和凝块石的凝块中,铁含量要显著高于其围岩,导致各类微生物岩呈鲜红色,而其围岩呈浅灰色。这种现象说明,研究区铁质微生物岩的形成与葛万菌丝状体的铁矿化作用有着必然的关联,这与古元古代末宣龙式铁矿中有蓝藻(蓝细菌)形成微生物岩礁的地方,才有铁矿的产出有着相似的特点(杜汝霖等, 1999)。

在铁质微生物岩中还可见到一些鲕绿泥石的自形晶体。这些绿色叶片状矿物随意散落在叠层石、核形石的纹层或凝块石的凝块中,在微生物岩之间的围岩内也有发现(图 6)。其大的个体(边长  $10\sim 20 \mu\text{m}$ )、自形晶体形态表明,这些鲕绿泥石与葛万菌胞外聚合物的吸附没有关系,应是化学沉淀形成的矿物自形晶体。鲕绿泥石是一种常见的由海洋自生形成的含铁黏土矿物(Harder, 1978; Glenn and Filippelli, 2007),可以在缺氧、还原的海水中直接化学沉淀形成(Clement *et al.*, 2020)。研究区铁质微生物岩中鲕绿泥石的存在表明,尽管形成铁质微生物岩的造岩微生物为具有光合氧化作用的葛万菌,促使微生物席(膜)表层呈充氧状态,但在局部区域也会存在一个低氧或缺氧的微环境,从而化学沉淀为以亚铁离子为主的鲕绿泥石矿物。部分学者对美国黄石公园巧克力壶温泉铁蓝细菌席的研究表明,席表层 2 mm 以上沉淀赤铁矿、针铁矿等三价铁矿物,而 2 mm 以下则会沉淀菱铁矿等二价铁矿物(Pierson *et al.*, 1999; Pierson and Parenteau, 2000),这说明在蓝细菌微生物席内存在一个

氧化还原梯度的波动变化和含铁矿物的相变,也存在三价铁与二价铁矿物的共存。

## 6 结论

(1) 研究区铁质微生物岩的纹层或凝块均由密集分布的 *Girvanella* 组成。*Girvanella* 管芯主要由方解石晶体组成,而 *Girvanella* 管壁则由大量小于  $1\ \mu\text{m}$  的片状矿物组成的絮状矿物集合体组成。实验结构表明,管壁的片状矿物应为铁元素以  $\text{Fe}^{3+}$  为主的赤铁矿。根据元素能谱分布规律,管壁内侧 Fe 元素含量明显大于管壁外侧,而管壁内侧 Si、Al 元素含量明显小于管壁外侧。这种元素分布的差异性或许与葛万菌胞外聚合物的吸附有很大关联。

(2) 对铁质微生物岩的分析表明,铁质微生物岩中铁元素的物源与海底热液、下伏地层的剥蚀及火山灰沉降都没有关联。其最大的可能是来自大陆径流的  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  胶体溶液在某些腐殖质胶体保护下或以混合铁氧化物有机物胶体的形式由研究区西北部的鄂尔多斯古陆随陆地径流南下进入研究区,并在受鲕粒浅滩阻隔的半封海湾或潟湖相微生物礁坪内聚集。

(3) *Girvanella* 通过二氧化碳浓缩机制与胞外聚合物中所带的负电荷吸附来自陆源黏土矿物溶解产生的 Fe, Si 和 Al 以及海水中的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$ , 促使这些离子在葛万菌胞外聚合物上成核并形成隐晶质赤铁矿。这种生物成因赤铁矿在元素组成上显著区别于成分单一的化学沉淀赤铁矿,反映了微生物矿化产物在形貌与化学组成上具有更高的复杂性。同时,微生物岩中随机分布的自形鲕绿泥石指示了化学沉淀过程,反映出微生物席内部存在显著的氧化还原梯度波动以及含铁矿物的相变过程,并实现了三价铁与二价铁矿物的共存。

致谢 感谢评审专家提出宝贵建议!

## 参考文献 (References)

- 曹瑞骥. 1986. 藻类在含铁叠层石成因中的作用[J]. 微体古生物学报, 3(2): 185-192. [Cao Ruiji. 1986. On the role of algae in the origin of iron-bearing stromatolites[J]. Acta Micropalaeontologica Sinica, 3(2): 185-192.]
- 代明月, 齐永安, 常玉光, 等. 2014a. 河南登封地区寒武系第三统馒头组二段中的核形石及其意义[J]. 沉积学报, 32(3): 410-417. [Dai Mingyue, Qi Yongan, Chang Yuguang, et al. 2014a. Oncoids and their significance from the Second member of the Mantou Formation (Cambrian series 3), Dengfeng area, Henan[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 32(3): 410-417.]
- 代明月, 齐永安, 陈尧, 等. 2014b. 豫西渑池地区寒武系第三统张夏组的巨鲕及其成因[J]. 古地理学报, 16(5): 726-734. [Dai Mingyue, Qi Yongan, Chen Yao, et al. 2014b. Giant ooids and their genetic analysis from the Zhangxia Formation of Cambrian series 3 in Mianchi area, western Henan province[J]. Journal of Palaeogeography, 16(5): 726-734.]
- 代明月, 齐永安, 张喜洋, 等. 2016. 豫西渑池寒武系第三统馒头组核形石中的 *Girvanella*[J]. 地球科学, 41(6): 919-930. [Dai Mingyue, Qi Yongan, Zhang Xiyang, et al. 2016. *Girvanella* in oncoids from the Mantou Formation (Cambrian series 3), Mianchi, western Henan[J]. Earth Science, 41(6): 919-930.]

- 杜汝霖, 胡华斌, 刘志礼, 等. 1999. 冀西北长城系宣龙式铁矿生物成矿作用[M]. 北京: 科学出版社, 1-160. [Du Rulin, Hu Huabin, Liu Zhili, et al. 1986. Biomineralization of the Changchengian Xuanlong type iron ore deposit in northwestern Hebei province[M]. Beijing: Science Press, 1-160.]
- 冯世博, 姜玥璐, 蔡中华, 等. 2019. 海洋环境中铁的来源、微生物作用过程及生态效应[J]. 地球科学进展, 34(5): 513-522. [Feng Shibo, Jiang Yuclu, Cai Zhonghua, et al. 2019. The state of arts: Sources, microbial processes and ecological effects of iron in the marine environment[J]. Advances in Earth Science, 34(5): 513-522.]
- 郭俊锋, 李勇, 舒德干. 2010. 湖北宜昌寒武系组芬兰统岩家河组中的蓝菌类化石[J]. 微体古生物学报, 27(2): 144-149. [Guo Junfeng, Li Yong, Shu Degan. 2010. Cyanobacteria fossils from the Yanjiahe Formation, Terreneuvian, Cambrian, Yichang, Hubei[J]. Acta Micropalaeontologica Sinica, 27(2): 144-149.]
- 侯奎, 陈延成. 1990. 四川秀山下寒武统清虚洞组的骨骼葛万藻藻鲕及岩石学意义[J]. 岩石学报, 6(4): 85-91. [Hou Kui, Chen Yancheng. 1990. Skeletal *Girvanella* oolites and its petrological significance in lower Cambrian of Xiushan, Sichuan province[J]. Acta Petrologica Sinica, 6(4): 85-91.]
- 李靖博, 齐永安, 刘小梅, 等. 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[J]. 微体古生物学报, 40(4): 297-307. [Li Jingbo, Qi Yongan, Liu Xiaomei, et al. 2023. The ferruginous stromatolites from the member II of the Mantou Formation (Cambrian, Miaolingian) in Weihui, Henan[J]. Acta Micropalaeontologica Sinica, 40(4): 297-307.]
- 穆西南, 严惠君, 李越, 等. 2003. 华北地台东部中寒武世微生物礁的时空分布[J]. 微体古生物学报, 20(3): 279-285. [Mu Xinan, Yan Huijun, Li Yue, et al. 2003. Temporal and spatial distribution of microbiolitic reefs of middle Cambrian, eastern North China Craton[J]. Acta Micropalaeontologica Sinica, 20(3): 279-285.]
- 裴放, 王建平, 王世炎, 等. 2012. 河南省中寒武世岩相古地理[J]. 古地理学报, 14(4): 423-436. [Pei Fang, Wang Jianping, Wang Shiyan, et al. 2012. The middle Cambrian lithofacies palaeogeography in Henan province[J]. Journal of Palaeogeography, 14(4): 423-436.]
- 裴放, 张海清, 阎国顺, 等. 2008. 河南省地层古生物研究(第三分册): 早古生代(华北型)[M]. 郑州: 黄河水利出版社, 22-26. [Pei Fang, Zhang Haiqing, Yan Guoshun, et al. 2008. Research on stratigraphic paleontology in Henan province, volume 3, Early Paleozoic (North China type)[M]. Zhengzhou: Yellow River Water Conservancy Publishing House, 22-26.]
- 齐永安, 代明月, 常玉光, 等. 2013. 豫西渑池地区寒武系第三统馒头组二段的核形石[J]. 高校地质学报, 19(4): 634-641. [Qi Yongan, Dai Mingyue, Chang Yuguang, et al. 2013. The oncoids from the Second member of Mantou Formation (the Third series, Cambrian), Mianchi area, western Henan province[J]. Geological Journal of China Universities, 19(4): 634-641.]
- 齐永安, 张喜洋, 代明月, 等. 2017. 豫西寒武系微生物岩中的葛万菌化石及其微观结构[J]. 古生物学报, 56(2): 154-167. [Qi Yongan, Zhang Xiyang, Dai Mingyue, et al. 2017. *Girvanella* fossils and their microstructure from Cambrian microbialites of western Henan[J]. Acta Palaeontologica Sinica, 56(2): 154-167.]
- 汤冬杰, 史晓颖, 刘典波, 等. 2015. 华北古元古代末鲕铁岩: Columbia 超大陆裂解初期的沉积响应[J]. 地球科学: 中国地质大学学报, 40(2): 290-304. [Tang Dongjie, Shi Xiaoying, Liu Dianbo, et al. 2015. Terminal Paleoproterozoic ooidal ironstone from North China: A sedimentary response to the initial breakup of Columbia Supercontinent[J]. Earth Science: Journal of China University of Geosciences, 40(2): 290-304.]
- Boyle E A, Edmond J M, Sholkovitz E R. 1977. The mechanism of iron removal in estuaries[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 41(9): 1313-1324.
- Brown I I, Bryant D A, Casamatta D, et al. 2010. Polyphasic characterization of a thermotolerant siderophilic filamentous cyanobacterium that produces intracellular iron deposits[J]. Applied and Environmental Microbiology, 76(19): 6664-6672.
- Clement A M, Tackett L S, Ritterbush K A, et al. 2020. Formation and stratigraphic facies distribution of Early Jurassic iron oolite deposits from west Central Nevada, USA[J]. Sedimentary Geology, 395: 105537.
- Dai M Y, Zhang H S, Zheng W, et al. 2022. Giant ooids of microbial origin from the Zhangxia Formation (Cambrian

- Miaolingian series) in North China[J]. *Journal of Palaeogeography*, 11(1): 52-68.
- Elicki O. 1999. Palaeoecological significance of calcimicrobial communities during ramp evolution: An example from the lower Cambrian of Germany[J]. *Facies*, 41(1): 27-39.
- Glenn C R, Filippelli G M. 2007. Authigenic mineral formation in the marine environment: Pathways, processes and products[J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 54(11/12/13): 1141-1146.
- Han Z Z, Zhang X L, Chi N J, et al. 2015. Cambrian oncoids and other microbial-related grains on the North China Platform[J]. *Carbonates and Evaporites*, 30(4): 373-386.
- Harder H. 1978. Synthesis of iron layer silicate minerals under natural conditions[J]. *Clays and Clay Minerals*, 26(1): 65-72.
- Keren N, Aurora R, Pakrasi H B. 2004. Critical roles of bacterioferritins in iron storage and proliferation of cyanobacteria[J]. *Plant Physiology*, 135(3): 1666-1673.
- Liu W, Zhang X L. 2012. *Girvanella*-coated grains from Cambrian oolitic limestone[J]. *Facies*, 58(4): 779-787.
- Pierson B K, Parenteau M N. 2000. Phototrophs in high iron microbial mats: Microstructure of mats in iron-depositing hot springs[J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 32(3): 181-196.
- Pierson B K, Parenteau M N, Griffin B M. 1999. Phototrophs in high-iron-concentration microbial mats: Physiological ecology of phototrophs in an iron-depositing hot spring[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 65(12): 5474-5483.
- Rahiminejad A H, Zand-Moghadam H. 2018. Synsedimentary formation of ooidal ironstone: An example from the Jurassic deposits of SE central Iran[J]. *Ore Geology Reviews*, 95: 238-257.
- Raven J A. 1990. Predictions of Mn and Fe use efficiencies of phototrophic growth as a function of light availability for growth and of C assimilation pathway[J]. *New Phytologist*, 116(1): 1-18.
- Riding R. 2006. Cyanobacterial calcification, carbon dioxide concentrating mechanisms, and Proterozoic-Cambrian changes in atmospheric composition[J]. *Geobiology*, 4(4): 299-316.
- Sun X F, Dai M Y, Qi Y A, et al. 2021. Microbiogenic thrombolites from the Cambrian Miaolingian Series of southern North China Craton[J]. *Carbonates and Evaporites*, 36(3): 52.
- Zhang H S, Dai M Y, Qi Y A, et al. 2024. *Girvanella* fossils from the Phanerozoic: Distribution, evolution and controlling factors[J]. *Journal of Palaeogeography*, 13(4): 924-938.
- Zhang X Y, Qi Y A, Li Y, et al. 2020. Ferruginous microbialite blooms of the Miaolingian (Cambrian) in the southern North China Craton: A response to the volcanic event?[J]. *Carbonates and Evaporites*, 35(4): 99.
- Zhang Z, Wang M, Qi Y A, et al. 2023. Microbial origin of micrites in ooids: Evidence from the Cambrian in North China[J]. *Carbonates and Evaporites*, 38(4): 73.

## ***Girvanella* and Its Iron Mineralization: A case study of Cambrian ferruginous microbialites in north Henan**

LIU XiaoMei, QI YongAn, DU YaoGang, CHEN SongHua, DAI MingYue, HE WenYi

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

**Abstract:** [Objective] *Girvanella*, a cyanobacterial fossil commonly found in Cambrian carbonates, plays a crucial role in the formation of many microbialites. Despite considerable advancements in

elucidating calcifying *Girvanella* and its biomineralization mechanisms, the understanding of iron-mineralized *Girvanella* and its iron-mineralization mechanism is still relatively vague. **[Methods]** This paper explores the structural characteristics of *Girvanella* and its iron mineralization in ferruginous microbialites from the Mantou Formation member III (Cambrian Miaolingian series) of Weihui area, northern Henan through an integrated analysis of sedimentology, mineralogy and geochemistry. **[Results]** The results indicate that the lamina or clots of ferruginous microbialites in study area are dominated by densely distributed *Girvanella*. The tube core of *Girvanella* is primarily composed of crystalline calcite crystals, whereas the tube wall of *Girvanella* is composed of a large number of sheet-like hematite crystals with diameter of 0.1-0.5  $\mu\text{m}$  and random distribution. **[Conclusions]** Through  $\text{CO}_2$ -concentrating mechanism, *Girvanella* generates a large number of anions in its surroundings, which adsorb  $\text{Fe}^{3+}$  cations along with Al、Ca、Mg and Si, facilitating nucleation on *Girvanella* EPS, leading to the formation of cryptocrystalline hematites. This kind of microbially induced hematite is significantly much complex in mineral morphology and elemental composition than chemically precipitated hematite. The co-occurrence of cryptocrystalline hematite minerals formed by the iron mineralization of *Girvanella* and idiomorphic chamosite crystals formed by chemical precipitation within ferruginous microbialites indicate that there are fluctuating changes in the redox gradient and iron mineral phase, as well as involving the coexistence of ferric and ferrous minerals within the cyanobacterial microbial mat(film).

**Key words:** hematite; *Girvanella*; ferruginous microbialites; microbial iron-mineralization

