

河北唐山赵各庄寒武系与奥陶系 界线地层地球化学特征*

沈渭洲 方一亭 倪琦生 林雨萍 刘燕
(南京大学地球科学系)

摘要 本文对唐山赵各庄长山剖面寒武系与奥陶系界线上、下的地层进行了微量元素、稀土元素和碳氧同位素的综合研究,发现在寒武系与奥陶系分界处,不仅三叶虫动物群面貌有明显变化,而且几乎所有微量元素和碳、氧同位素组成均发生了不同程度的变化。依据碳、氧同位素分析,研究层段的碳酸盐岩成岩环境为海底成岩环境。

关键词 寒武系与奥陶系界线 地球化学 唐山赵各庄

1 地层概况

唐山地区是华北地层区奥陶系发育的代表地区之一,也是研究寒武系与奥陶系界线地层的理想地区。唐山赵各庄长山剖面是华北地层区重要的寒武系与奥陶系界线剖面(图1),经张文堂^[1]、河北省区调二队(1977, 1: 20万唐山幅区调报告)、周志毅等^[2-4]研究,其界线附近的地层及古生物面貌已基本清楚。

关于赵各庄地区凤山组与冶里组的界线,前人有三种划法:一是划在相当于长山剖面第一层枣状灰岩(具氧化圈的砾状灰岩)之底部(李勤等)^[1];二是划在第9层巨厚层豹皮状灰岩之底部^[1];三是划在第7层之底部^[2-4]。笔者认为,凤山组和冶里组作为岩石地层单位,李勤等^[1]的划分方案更易在野外识别,符合岩石地层划分原则,本文采用这一划分方案。

周志毅等^[2]详细研究了赵各庄地区寒武系与奥陶系界线上下的三叶虫化石,依其特征,划分为三个组合,自下而上为: I . *Mictosaukia orientalis* 组合(最高层位相当于长山剖面第4层), II . *Onychopyge-Leiostegium (Alloleiostegium)* 组合(最低层位相当于第7层), III . *Leiostegium (Euleiostegium)-Aristokainella* 组合(最低层位相当于第9层);组合II的三叶虫“与组合I的三叶虫差异极大,两者无一相同分子,晚寒武世晚期常见的三叶虫绝迹,而代之以新生分子”,而组合III则与组合II“有较多联系”,因而将寒武系与奥陶系界线划在第7层

本文1996年5月收到,6月改回。

* 国家自然科学基金会资助项目 49373189

1) 李勤,郑国庆。唐山附近的寒武-奥陶系地层。1976,河北第二区测大队(内刊)。

第一作者简介:沈渭洲,男,1939年7月生,1965年南京大学地质系研究生毕业,教授,博士生导师,现主要从事同位素地球化学的教学与科研工作。通讯地址:南京市汉口路22号,南京大学地球科学系;邮政编码:210093。

之底部。认为笔者凤山组是跨寒武系与奥陶系的岩石地层单位。本文主要研究凤山组顶部(即寒武系与奥陶系界线上、下)的地球化学与稳定同位素特征, 并努力探讨它们与生物群演变的关系及碳酸盐岩石的形成环境。

2 样品和分析方法

本文研究的长山剖面由周志毅和张进林^[2]测制, 所采样品主要为寒武系与奥陶系界线上、下的薄层灰岩和砾屑灰岩。碳、氧同位素分析采用磷酸法, 质谱测定由 MAT-252 质谱计完成。对碳酸盐同位素标准“北大 7901”测定的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 2.62‰, $\delta^{18}\text{O}$ 值为 -5.47‰, 样品分析精度优于 0.1‰。微量元素和稀土元素采用 ICP 方法。

3 分析结果和讨论

3.1 微量元素特征

对长山剖面中被研究层段的碳酸盐岩样品进行了微量元素和稀土元素的测定, 其组成列于表 1。由表 1 所列数据可知:

(1) 与正常海相碳酸盐岩平均值相比, 在研究剖面中发生相对富集的元素有 Ba 和 Co; 相对亏损的元素有 Mn、Ni、Sr、V 和 Zn; 而 Pb、Ti、Cr 和 Cu 的含量则十分相似。

(2) 就平均值而言, 研究层段的下部(寒武系部分)与其上部(归于奥陶系部分)相比较, 相对富集的元素为 Cu、Mn 和 Sr, 相对亏损的元素有 Cu、Ni、Pb、Ti、V 和 Zn, 而 Ba 和 Co 的含量则相当接近。

(3) 根据周志毅等^[2]对三叶虫化石的研究, 寒武系与奥陶系界线在长山剖面 6 层与 7 层, 即相当样品 K_{24} 与 K_{25} 之间(图 1)。这一界线上、下不仅三叶虫面貌有巨大变化, 而且几乎所有微量元素的丰度均发生一定程度的变化, 意味着这一阶段的沉积环境发生了改变。

3.2 稀土元素特征

由表 1 所列的数据可知, 研究层段的碳酸盐岩石的稀土元素组成具有如下特征:

(1) 稀土元素总量低[$(21.80 \sim 45.32) \times 10^{-6}$], 轻稀土轻微富集(LREE/HREE = 3.48 ~ 4.19), 稀土配分曲线略呈右倾斜型(图 2)。这与皖南胡乐寒武系-奥陶系界线附近西阳山组顶部的碳酸盐岩[$\Sigma\text{REE} = (53.66 \sim 380.35) \times 10^{-6}$, LREE/HREE = 3.7 ~ 13.7]^[6]明显不同, 但与南京汤山寒武系-奥陶系界线附近的碳酸盐岩[$\Sigma\text{REE} = (2.40 \sim 18.56) \times 10^{-6}$, LREE/HREE = 1.60 ~ 3.80]^[1]、陕西南秦岭晚古生代碳酸盐岩石[$\Sigma\text{REE} = (6.11 \sim 13.06) \times 10^{-6}$, LREE/HREE = 1.40 ~ 3.93]^[7]以及日本中生代石灰岩^[8]相似, 反映本区碳酸盐岩形成过程中陆源碎屑物加入量少, 与成岩有关生物的稀土含量较低。

(2) 本区碳酸盐岩石中, 剖面第 8 层粘土质灰岩的稀土元素总量[$(29.64 \sim 45.32) \times 10^{-6}$]要比下部的碳酸盐岩[$(14.08 \sim 28.44) \times 10^{-6}$]要高。这种差异可能主要归因于其中含有较高的粘土组分。

(3) 所有的碳酸盐岩石均具有较明显的 Ce 亏损, δCe 为 0.63 ~ 0.80(平均为 0.74)。碳酸盐岩石中 Ce 亏损是因为它是一个变价元素, 在氧化条件下, Ce^{3+} 易氧化形成 Ce^{4+} , 并以难溶的 CeO_2 形式与其它三价稀土元素离子分离, 加之 Ce 在海水中的存留时间短(约 50a), 只有其

① 沈渭洲等. 南京汤山寒武系-奥陶系地层地球化学特征(待刊)。

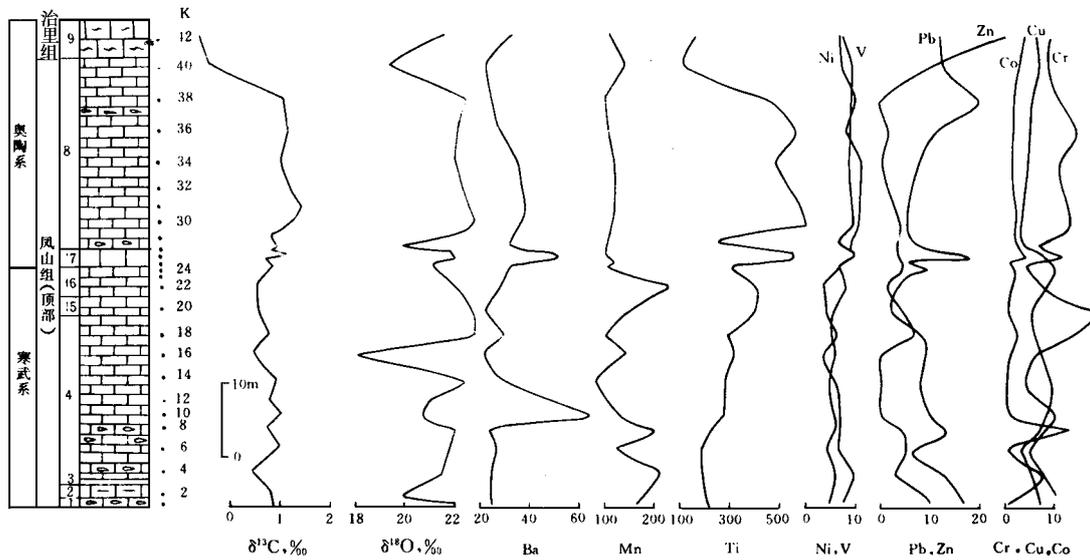


图 1 唐山赵各庄长山剖面寒武系-奥陶系界线上、下碳、氧同位素和微量元素变化曲线

Fig. 1 Variation curves of trace elements, carbon and oxygen isotopes across the Cambrian-Ordovician boundary at Changshan section of Zhougezhuang, Tangshan

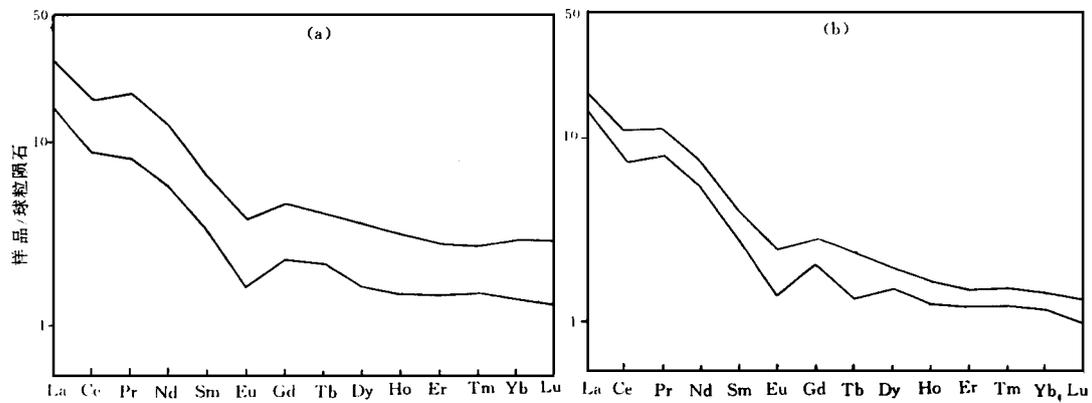


图 2 唐山赵各庄长山寒武系-奥陶系界线上、下碳酸盐岩稀土配分曲线

a. 1~6层(表1 K1~K24)样品 b. 7~8层(表1 K25~K40)样品

Fig. 2 REE pattern of rocks across the Cambrian-Ordovician boundary at Changshan section of Zhaoge Zhuang, Tangshan.

它稀土元素的1/8,因而在氧化条件下,从海水中沉淀形成的碳酸盐岩石就会具有不同程度的Ce亏损;氧化程度愈高,Ce的亏损愈明显。

3.3 碳同位素组成

长山剖面寒武系—奥陶系上、下的碳、氧同位素组成列于表2,其碳同位素组成具有如下

特征:

(1) 研究层段下部(寒武系部分)的碳酸盐岩石 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 1.05~ 0.38‰ (平均为 0.72‰), 变化幅度较小; 上部(奥陶系部分)的碳酸盐岩石 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 1.40~ - 0.65‰, 平均为 0.81‰, 变化幅度稍大。整个研究层段的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 除最上部的二个样品为负值外, 其余均为正值(表 2), 与吉林大阳岔寒武系—奥陶系界线层位碳酸盐岩石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 1.54~ 0.03‰^[9]十分相似。

表 2 唐山赵各庄长山剖面寒武系-奥陶系界线上、下碳、氧同位素组成

Table 2 Carbon and Oxygen isotope compositions of rocks across the Cambrian-Ordovician boundary at Changshan section of Zhaogezhuang, Tangshan.

层位	样品号	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}\%$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}\%$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}\%$	Z'			
冶里组	K42	- 0.65	- 9.02	21.56	121.5			
奥陶系	凤山组(顶部)	K40	- 0.39	- 11.13	19.39	121.0		
		K38	1.02	- 8.32	22.28	125.2		
		K36	1.20	- 8.52	22.07	125.5		
		K34	1.06	- 8.64	21.95	125.2		
		K32	1.27	- 8.18	22.42	125.9		
		K31	1.40	- 7.85	22.77	126.2		
		K30	1.31	- 7.47	22.88	126.1		
		K29	0.79	- 8.55	22.05	124.7		
		K28	0.94	- 10.70	19.83	123.9		
		K27	0.81	- 8.96	21.63	124.5		
		K26	1.12	- 8.47	22.13	125.4		
		K25	0.67	- 9.28	21.29	124.1		
		寒武系	凤山组(下部)	K24	0.75	- 9.25	21.33	124.2
				K23	0.63	- 8.71	21.88	124.2
K22	0.50			- 8.25	22.36	124.2		
K20	0.52			- 7.94	22.68	124.4		
K18	0.73			- 7.88	22.74	124.9		
K16	0.48			- 12.34	18.14	122.1		
K14	0.88			- 8.13	22.48	125.1		
K12	0.83			- 9.51	21.05	124.3		
K10	1.05			- 9.77	20.79	124.6		
K8	0.74			- 8.58	22.02	124.5		
K6	1.02			- 8.74	21.85	125.0		
K4	0.38			- 9.13	21.45	123.5		
K2	0.77	- 10.58	19.95	123.6				
K1	0.80	- 8.60	22.00	124.6				

$$* Z = 2.048(\delta^{13}\text{C} + 50) + 0.498(\delta^{18}\text{O} + 50)^{[11]}$$

注: 由南京大学地球科学系中心实验室测定

(2) 在寒武系—奥陶系界线处, 碳同位素组成尽管变化幅度不大(0.45‰), 但仍显示出一定程度的漂移(图 1)。

(3) $\delta^{13}\text{C}$ 为负值的两个样品(K40 和 K42)的采样点附近见有黄铁矿假晶及小结核, $\delta^{13}\text{C}$ 值的降低可能同当时的沉积环境处于相对还原状态有关。

(4) 从图 1 可以看出, $\delta^{13}\text{C}$ 值较明显变化的部位, 均发生在岩性有明显变化处, 如第 3 层

与第4层之间、第6层与第7层之间、第8层与第9层之间。 $\delta^{13}\text{C}$ 值的漂移可由多种因素引起,如生物集群绝灭、缺氧、海平面升降、火山喷发和外星体撞击等。在寒武纪与奥陶纪交替时期,缺氧事件的影响不明显,也未见有外星体撞击地球的报道,但发生过几次海平面升降事件^[9]。在海平面下降时期,海洋生物因生存空间缩小而减少,有机质生产率下降,大量富 ^{12}C 的 CO_2 和 HCO_3^- 未被利用;同时,有机质氧化速度因海平面下降而增加,产生更多的富 ^{12}C 的碳酸盐组分,从而导致这一时期内形成的碳酸盐岩石具有较低的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。在海平面升高时期,情况刚好相反,生物繁盛,生物作用的增强吸取了更多的 ^{12}C ,从而导致海水碳酸盐组分富 $\delta^{13}\text{C}$ 。本研究层段 $\delta^{13}\text{C}$ 值的漂移与生物群的面貌或丰度变化相一致(生物群的变化请参阅周志毅等论文^[21]),笔者认为,这是由海平面升降并引起生物群丰度和分异度变化的结果。张俊明等^[9]在研究吉林大阳盆寒武系-奥陶系界线剖面时,发现有三次 $\delta^{13}\text{C}$ 值漂移,也认为与海平面升降变化有关。

3.4 氧同位素组成

与碳同位素组成变化不太一致的是,研究地区的寒武系与奥陶系界线上、下碳酸盐岩石的氧同位素组成除少数几个样品可能因成岩后变化而具有较低的 $\delta^{18}\text{O}$ 值($< 20\%$)外,其余样品的 $\delta^{18}\text{O}$ 值均在21.0~22.5%之间的狭小范围内变化(表2,图1),与吉林大阳盆寒武系-奥陶系界线剖面氧同位素组成变化特征^[9]十分相似;同时,所研究层段碳酸盐岩石的 $\delta^{18}\text{O}$ 与 $\delta^{13}\text{C}$ 值存在较明显的相关变化,说明在海平面下降时期,有机质的氧化、分解使海水中 ^{12}C 与 ^{16}O 的含量同时升高,从而导致这一时期沉淀的碳酸盐具有较低的 $\delta^{18}\text{O}$ 与 $\delta^{13}\text{C}$ 值。

4 沉积成岩环境浅析

由于海水的氧、碳同位素组成不象微量元素那样较易受局部性因素的影响,因而是判别碳酸盐岩石沉积成岩环境的一个行之有效的手段。虽然在成岩过程中, ^{12}C 与 ^{13}C 以及 ^{16}O 与 ^{18}O 之间有可能发生同位素交换,但根据Keith和Weber^[11]给出的公式计算出的Z值仍能大致反映海水的盐度,从而为碳酸盐岩石的沉积环境分析提供有效的参考数据。

如表2所示,研究层段碳酸盐岩石的Z值,除少数几个样品介于121.0~122.1之间外,其余均具有较高的Z值(123~126.2),反映沉积环境可能属局限潮下带^[12]。因为在这种环境中,由于海水循环受到限制,导致海水盐度偏高,从而使沉淀的碳酸盐岩具有较高的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值。

在 $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ (图3)和 $\delta^{13}\text{C}$ -Z(图4)图解中,研究层段中除最顶部的一个样品位于埋藏成岩环境区域外,其余样品均位于海底成岩环境区域内,没有一个样品位于大气淡水成岩环境,表明这些碳酸盐沉积物沉积到海底以后,迅速被保存、胶结和固化成岩。

5 结 论

(1) 依据地层多重划分方法,将原冶里组底部与凤山组岩性相似的一段地层(厚约29m)划入凤山组。凤山组是一个跨寒武系与奥陶系的岩石地层单位。

(2) 在寒武系与奥陶系界线处,不仅三叶虫动物群面貌发生了显著变化,而且几乎所有微量元素的丰度和碳、氧同位素组成均发生了不同程度的变化。这种变化可能主要归因于海平面升降所引起的沉积环境的变化有关。

(3) 依据氧、碳同位素组成分析,寒武系与奥陶系界线上、下的碳酸盐岩石形成于海底成

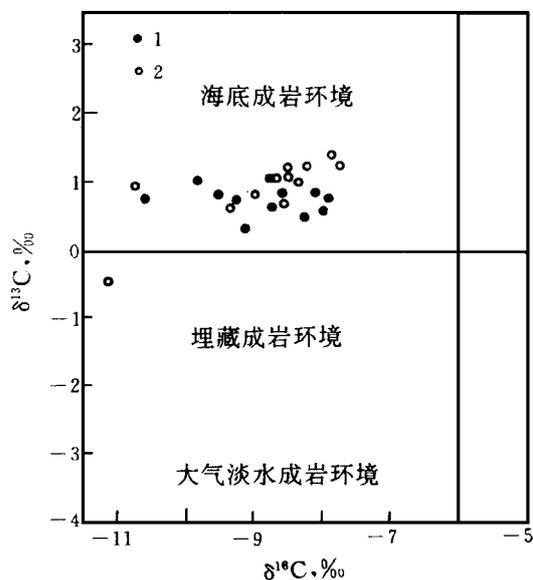


图3 唐山赵各庄长山剖面寒武系—奥陶系
界线地层 $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ 图

1. 1~6层(表1 K1~K24)样品;
2. 7~8层(表1 K25~K40)样品

Fig. 3 $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ diagram of rocks across the Cambrian-Ordovician boundary at Changshan section of Zhaogezhuang, Tangshan.

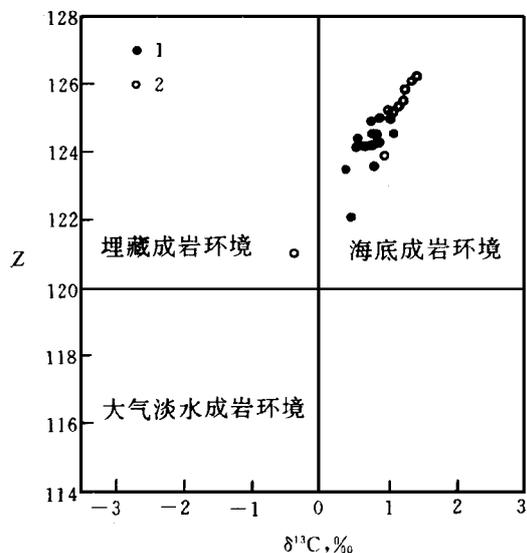


图4 唐山赵各庄长山剖面寒武系—奥陶系
界线地层 $\delta^{13}\text{C}$ -Z 图

1. 1~6层(表1 K1~K24)样品;
2. 7~8层(表1 K25~K40)样品

Fig. 4 $\delta^{13}\text{C}$ -Z diagram of rocks across the Cambrian-Ordovician boundary at Changshan section of Zhaogezhuang, Tangshan.

岩环境。

参 考 文 献

- 1 张文堂. 河北开平盆地之奥陶纪三叶虫. 中国地质学会志, 1949, 29(1-4): 111-125.
- 2 周志毅, 张进林. 唐山地区寒武系与奥陶系的分界及有关三叶虫记述. 古生物学报, 1978, 17(1): 1-21.
- 3 Zhou Zhiyi, Wang Zhihao, Zhang Junming, Liu Yao-kun and Zhang Jin-lin. Cambrian-Ordovician Boundary Section and the Proposed Candidate for stratotype in North and Northeast China. 见: 南京地质古生物研究所编辑《寒武系与奥陶系界线(二)》, 合肥: 安徽科学技术出版社, 1984: 1-62.
- 4 Zhou Zhiyi and Zhang Jin-lin. Uppermost Cambrian and Lowest Ordovician Trilobite of North and Northeast China. 见: 南京地质古生物研究所编辑《寒武系与奥陶系界线(二)》. 合肥: 安徽科学技术出版社, 1984: 63-194.
- 5 Zhang Junming, Zhou Yang-kang and Wang Zongzhe. Depositional Environment of uppermost Cambrian to Lowermost Ordovician at Wushan of Lulong County, Hebei Province. 见: 《南京地质古生物研究所编辑《寒武系与奥陶系界线(二)》. 合肥: 安徽科学技术出版社, 1984: 273-298.
- 6 方一亨, 沈渭洲, 倪琦生, 刘燕, 林雨萍. 安徽胡乐寒武—奥陶系界线地层地球化学特征. 高校地质学报, 1995, 1(2): 107-112.
- 7 高长林. 陕西南岭碳酸盐岩的稀土元素特征及其古海洋意义. 地球化学, 1992, 21(4): 383-390.

- 8 王中刚等。稀土元素地球化学。北京: 科学出版社, 1989, 247- 278。
- 9 张俊明, 王宗哲。吉林大阳岔寒武—奥陶纪界线地层碳同位素漂移与全球海平面升降。见: 欧阳自远主编《中国矿物学岩石学地球化学研究新进展》。兰州: 兰州大学出版社, 1994: 405- 406。
- 10 Derry, A. A., Kaufman, A. J., Jacobsen, S. B. Sedimentary cycling and environmental change in the Late Proterozoic: Evidence from stable and radiogenic isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992, 56: 1317- 1329.
- 11 Keith, M. L., Weber, J. N. Isotopic composition and environmental classification of selected limestones and fossils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1964, 28: 1787- 1816.
- 12 张秀莲。碳酸盐岩中氧、碳稳定同位素与古盐度、古温度的关系。沉积学报, 1985, 3(4): 17- 30。
- 13 Turekian, K. K., Wedepohl, K. H. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geol. Soc. Amer. Bull.* 1961, 72: 175- 192.

GEOCHEMICAL VARIATION ACROSS THE CAMBRIAN-ORDOVICIAN BOUNDARY AT CHANGSHAN SECTION OF ZHAOGEZHUANG, TANGSHAN

Shen Weizhou Fang Yiting Ni Qisheng Lin Yuping Liu Yan
(Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing, 210093)

Abstract: The Cambrian-Ordovician boundary section at Changshan is one of the well-established sections in stratigraphic region of North China. Zhou and Zhang (1978) studied the trilobites in detail across this boundary in Zhaogezhuang area. They discovered conspicuous difference in trilobite fauna across the Cambrian-Ordovician boundary (between bed 6 and bed 7 at Changshan section).

This paper deals with the variation of isotopes ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$) and trace elements across the Cambrian-Ordovician boundary at same section. The authors discovered that, besides the conspicuous difference in trilobite fauna, there is also variance at different ranges in isotope compositions and almost all trace element contents across the Cambrian-Ordovician boundary in Changshan section. This indicates the change of sedimentary environment in that time.

Based on the analyses of C and O isotopes it is concluded that the carbonate rocks from the strata across the Cambrian-Ordovician boundary in Changshan section were formed in submarine environment.

Key words: Cambrian-Ordovician boundary, Geochemical variation, Zhaogezhuang, Tangshan.