

河北卢龙武山寒武系—奥陶系 界线粘土矿物研究

王宗哲

(中国科学院南京地质古生物研究所)

杨杰东

(南京大学现代分析中心)

河北卢龙武山寒武系—奥陶系界线剖面暴露良好、沉积连续、具有典型海相沉积特征以及丰富的古生物标准化石(如三叶虫和牙形刺等),因此该处受到许多地质研究人员的重视并被选为华北型寒武系—奥陶系界线层型剖面的地点。本文配合寒武系—奥陶系界线层型剖面的研究,对界线附近地层的粘土矿物进行了鉴定并探讨了古沉积环境。

一、采样地层描述

图1是河北卢龙武山寒武系—奥陶系界线附近地层层序和粘土矿物分析结果。根据三叶虫等标准化石划分,6到13层是晚寒武世地层,14和15层是早奥陶世地层。通过实验分析,在界线上、下,即6到15层,粘土矿物主要有4种:伊利石、绿泥石、蛭石和绿泥石-蛭石混层矿物。

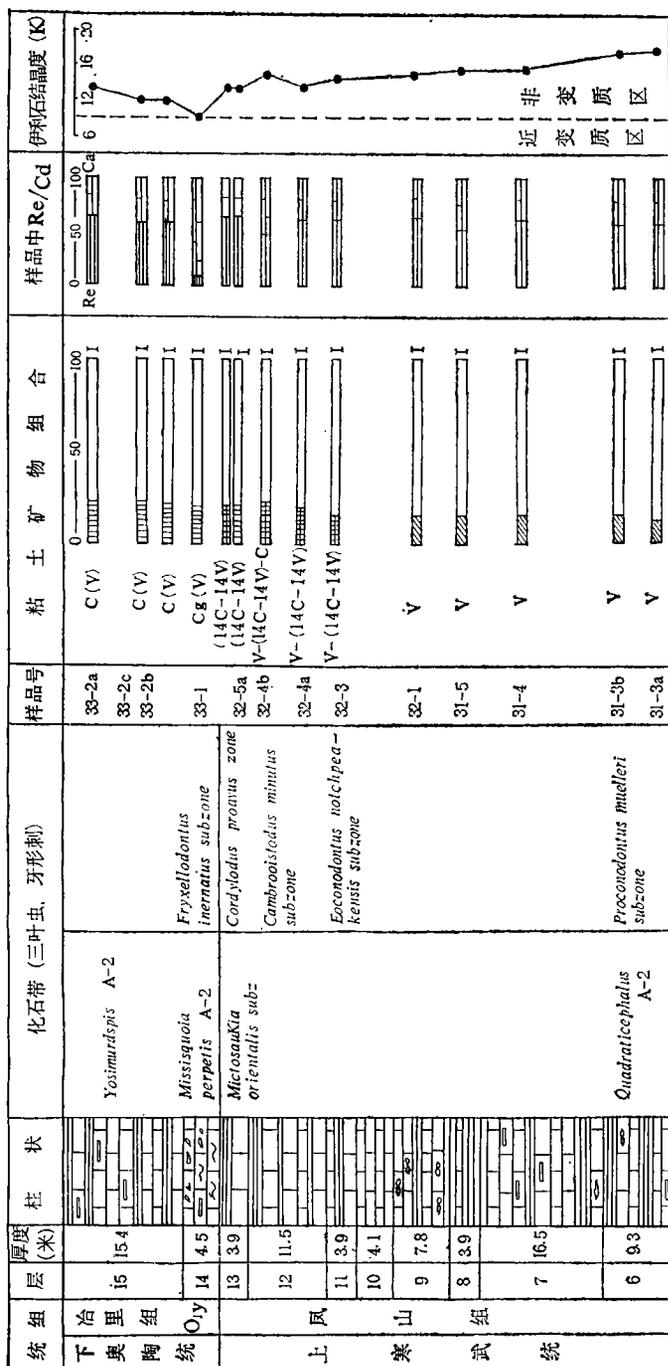
二、实验方法和结果

图1中各层粘土矿物组合的鉴定主要是采用X-射线衍射分析方法。将 $<2\mu$ 的粘土样品制成定向片(从6到15层),在Y-2型仪器上作衍射分析。为测定(060)峰位和伊利石 $I(2.80\text{ \AA})/I(2.58\text{ \AA})$ 的比值,又将9,12,14和15层粘土样品制成不定向粉晶片在日本D-max-3仪器上用慢速测衍射图谱。对某些层位的样品用红外光谱分析进行了验证。

1. 伊利石

在武山剖面界线附近从6到15层中都有伊利石。样品处理前后测定的X-射线衍射图峰值列于表1,图2是15层33-2d样品的衍射峰图。

(060)反射 $\leq 1.51\text{ \AA}$, $I(10\text{ \AA})/I(5\text{ \AA})$ 比值不大,因而是二八面体伊利石。 $I(001)/I(002)$ 比值列于表1,可以看出大多接近于或大于3,因而是富铁伊利石(THOREZ, 1976)^[1]。对多型的鉴别有二条,一是根据(hkl)的反射系列(THOREZ, 1976)^[1]二是采用MAXWELL and HOWER的实验方法(先用2HCl煮30分钟),以衍射峰图



1. 伊利石
 C 绿泥石
 Cg 膨胀绿泥石
 V 蛭石
 (14C-14V)
 V-(14C-14V)
 V-(14C-14V)-C

Re 酸不溶物
 Ca 碳酸钙

蛭石与绿泥石形成的混层粘土矿物

图 1 河北卢龙武山寒武系—奥陶系界线剖面的地层层序及粘土矿物分析结果

Fig. 1 Simplified stratigraphic succession of the sedimentary sequence and results of clay minerals analysis from the ϵ -O boundary section at Wushan of Lulong, Hebei Province

表 1 样品中伊利石的结晶度指数, $d(060)$ 以及作判断处理后的底面间距 (\AA)
 Table 1 Crystallinity $d(060)$ and variations in $d(\text{\AA})$ of the OOL reflections of the illite minerals after diagnostic treatments

层	样品号	N	GL	H	W	K	$I(001)/I(002)$	$I(2.80\text{\AA})/I(2.58\text{\AA})$	$d(060)$
15	33-2d	10.00	9.96	9.94	1.8	13.33	2.6	≈ 0	1.51
	33-2b	10.10	9.94	9.90	1.83	12	3.8		
	33-2a	10.00	9.83	9.83	2.18	12	4.1	≈ 0	1.51
14	33-1	10.00	10.00	9.94	2.36	8	2.6	≈ 0	1.51
13	33-5b	10.00	10.00	10.00	1.57	13.33	2.4		
	33-5a	10.00	9.88	9.94	2.00	13.33	3.1		
12	32-4b	10.00	9.88	10.00	1.54	14.67	3.8	≈ 0	1.51
	32-4a	10.16	10.00	9.83	1.60	13.34	3		
11	32-3	10.35	9.94	10.00	2.15	14.13	3		
9	32-1	10.11	9.94	10.00	1.97	14.67	4	≈ 0	1.51
8	31-5	10.28	9.94	10.00	1.95	15.20	4		
7	31-4	10.05	9.99	10.00	1.36	15.46	3.5		
	31-3b	10.28	9.83	10.00	1.40	16.53	4.4		
6	31-3a	10.22	9.94	10.00	1.26	17.20	4.3		

N = 自热样品 GL = 甘油饱和 H = 加热 500°C 1 小时

W = 伊利石结晶度指数 (WEAVER, 1960); K = 伊利石结晶度指数 (DUNOYER de SEGONZAC, 1969)

$I(001)/I(002)$ = 伊利石八面体中 $(\text{FeO} + \text{WgO})/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的比值

$I(2.80\text{\AA})/I(2.58\text{\AA}) = 2M/2M + 1Md$ (伊利石) (MEXWELL and HOWER, 1967)

上计算 $I(2.80\text{\AA})/I(2.58\text{\AA})$ 的比值, 然后查阅 $2M/(2M + 1Md)$ 图表 (MAXWELL and HOWER, 1967) [2], 实验结果列于表 1, 武山剖面伊利石主要为 $1M_a$ 型。对所有样品的衍射峰图上用 $H(10\text{\AA})/H(10.5\text{\AA})$ 的 WEAVER (1960, 1961) [3] 方法和 (001) 峰半高宽值的 DUNOYER de SEGONZAC (1969) [4] 方法进行了计算 (将计算结果换算到 DUNOYER de SEGONZAC 实验中特定仪器工作条件下的值), 得到的伊利石结晶度指数值列于表 1, 对照 FREY (1970) [5] 的图表, 可以看出武山剖面结晶度指数全部落在非变质区。

2. 绿泥石

经实验鉴定, 下奥陶统的 14 和 15 层样品中除去伊利石外还有绿泥石, X-射线衍射分析结果列于表 2。

根据 POST and PLUMMER (1972) [6] 方法所计算的结果列于表 3, 这表明这些绿泥石属蠕绿泥石。(060) 反射在 $\sim 1.54\text{\AA}$, 表明是三八面体, 在八面体中二价阳离子 Fe^{2+} 和 Mg^{2+} 。

3. 蛭石

经实验鉴定在上寒武统的 6、7、8 和 9 层样品中除伊利石外还含有蛭石, X-射线衍射分析结果列于表 4。(060) 反射在 $\sim 1.54\text{\AA}$, 是三八面体。(001) 反射在钾饱和后收缩到 $\sim 10\text{\AA}$, 属云母类物质风化型高电荷蛭石 (THOREZ, 1976) [1]。图 3 是 31-4 号样品经不同处理后的 X-射线衍射图谱。

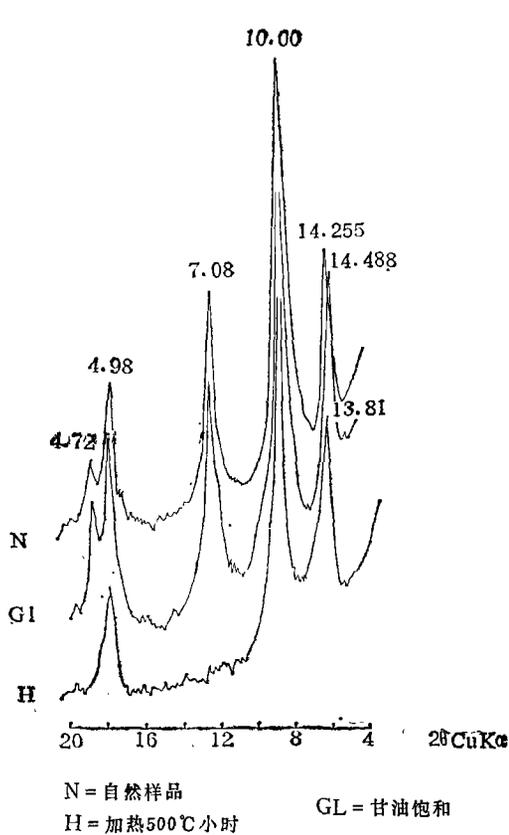


图2 33-2a号样品经不同处理后的X射线衍射图谱

Fig. 2 X-ray Diffraction patterns showing the variation of sample 33-2a after treatments

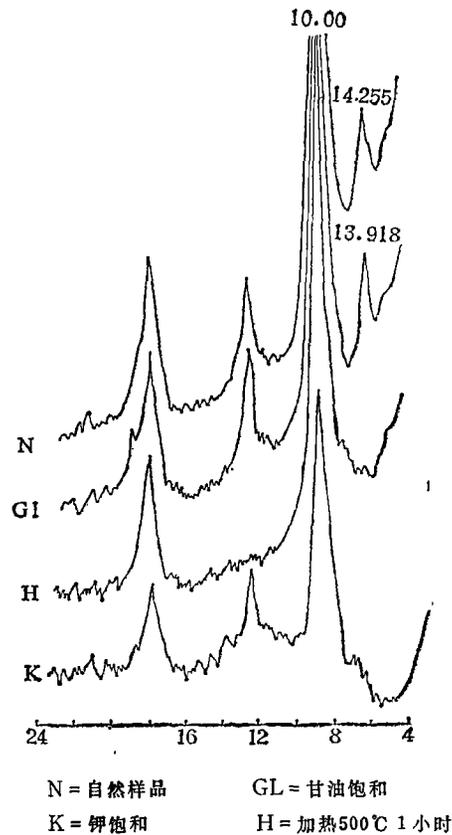


图3 31-4号样品经不同处理后的X射线衍射图谱

Fig. 3 X-ray diffraction patterns showing the alteration of sample 31-4 with various treatments.

4. 绿泥石-蛭石混层矿物

实验结果表明在上寒武统的11, 12和13层样品中除去伊利石外还有绿泥石-蛭石混层矿物, X-射线衍射分析结果列于表4和图1。

采用THOREZ (1976) [1]的分析方法和符号标志, V和C分别表示典型的蛭石和绿泥石, (14C—14V)表示由绿泥石层(14C)和蛭石层(14V)相互间层结构, 属无序混层型。V—(14C—14V)表示除去(14C—14V)无序混层型外还有一些蛭石在衍射图上不能和(14C—14V)相互区别开, 这类矿物在样品未处理和甘油饱和时底面反射峰在14 Å, 但在加热到500°C后, 该峰变为一个12 Å—10 Å的衍射带。C—C(14C—14V)—V表示由绿泥石、蛭石及其相互间层(14C—14V)三者高度无序的混层矿物, 在加热后, 底面反射变为14 Å—10 Å的衍射带。图4是32-4b号样品经不同处理后的X-射线衍射峰图。这种混层矿物既不同于典型的绿泥石也不同于典型的蛭石。经钾饱和后它的底面反射不象蛭石那样收缩到~10 Å, 而仍保持在14 Å附近; 在加热后, 绿泥石底面反

表 2 样品经不同处理后绿泥石(00L)底面反射峰值(\AA)的变化Table 2 Variations in $d(\text{\AA})$ of the 00L reflections of the chlorite minerals after diagnostic treatments

层	样品号	00L	N		GL	H	
			d(\AA)	I		d(\AA)	I
15	33-2a	001	14.26	S	14.4	13.81	VS
		002	7.08	S		7.08	VW
		003	4.47	M		—	—
		004	3.55	S		—	—
	33-2b	001	14.26	S	14.4	13.81	VS
		002	7.08	S		—	—
		003	4.75	M		—	—
		004	3.56	S		—	—
	33-2a	001	14.26	S	14.5	13.6	VS
		002	7.08	S		—	—
		003	4.72	M		—	—
		004	3.56	S		—	—
14	33-1	001	14.26	M	1.80	13.7	M
		002	7.08	S		—	—
		003	4.71	M		—	—
		004	3.42	M		—	—

N = 自然样品 GL = 甘油饱和 H = 加热500℃ 1小时
 I = 衍射峰强度 VS = 很强 S = 强 M = 中 VW = 很弱

表 3 绿泥石分类鉴定表

Table 3 The data about chlorites identification according to the method of DOST and PLUMMER (1972)

层	样品号	$\frac{I(002) + I(004)}{I(003)}$	绿泥石类型
15	33-2a	4.6	蠕绿泥石
	33-2b	4.72	蠕绿泥石
	33-2a	4.8	蠕绿泥石
14	33-1	4.4	蠕绿泥石

表 4 样品处理前后蛭石底面间距的变化

Table 4 The data analysed for vermiculite of samples 32-5b, 32-5a, 32-4b, 32-4a, 32-3, 32-1, 31-5, 31-4, and 31-3a

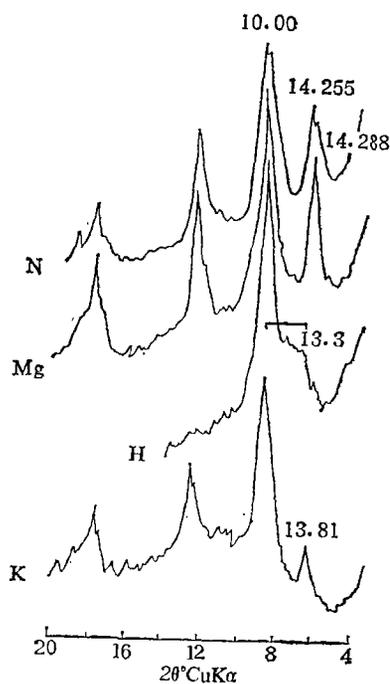
层	样品号	N	GL	K	500℃	d(060)
13	32-5b	14.26	14.26	13.81	12.63	1.548
	32-5a	14.26	14.73	13.81	12.11	
12	32-4b	14.26	14.14	13.81	10 13.3	1.541
	32-4a	14.63	14.58	13.80	10 12.0	
11	32-3	14.37	14.73	13.80	10 12.3	1.541
9	32-1	14.70	14.76	10	10	
8	31-5	14.73	14.73	10	10	
7	31-4	14.26	13.92	10	10	
6	31-3a	14.26	14.61	10	10	

N = 自然样品 GL = 甘油饱和
 K = 钾饱和 □ = 衍射带

射约在 14 \AA ，而它则变为一个展宽的衍射带。所以这种混层矿物是介于绿泥石和蛭石中间的一种矿物。

图1中粘土矿物百分含量的测定是通过加入粘土标样方法计算的。由于武山剖面没有蒙脱石，本实验选用较纯蒙脱石，经精确称重后加入到已称重的样品中，上X-射衍射仪测定。等量的蒙脱石(M)和伊利石(I)，其(001)峰高采用JOHNS(1954)^[7]的关系式，然后计算出等量的伊利石(I)和绿泥石(C)、蛭石(V)之间伊利石的(001)、绿泥石的(002)和蛭石的(001)峰高的相互关系式，由这些关系式可以半定量地计算出各层粘土矿物的百分含量。

对武山剖面粘土样品用电子显微镜进行了岩石微区特征和晶体矿物形貌的观察和研究。仪器是日立H-300型。根据不同研究需要，将岩石样品沿平行层面断开或垂直层面断开，选取 $\sim 0.5 \text{ cm}$ 直径的样品断面，用离子溅射方法镀上一层 $\sim 200 \text{ \AA}$ 厚的金层，供



N = 自热样品
K = 钾饱和 Mg = 镁饱和
□ = 衍射带 H = 加热500℃小时

图4 32-4b号样品经不同处理后的X射线衍射图谱

Fig. 4 X-ray diffraction patterns show the alteration of sample 32-4b with various treatments

扫描电镜观察。将 $< 2 \mu$ 的粘土矿物样品制成极稀的悬浮液，滴于铜网的火棉胶膜上，干后供透射电镜观察。

在透射电镜下观察到该剖面伊利石颗粒大多小于 0.5μ ，呈不规则小片状，少数呈一维拉长板条状（不卷曲，端部不尖，以别于埃洛石），晶形较差。

用扫描电镜对各层粘土样品断面中陆源碎屑颗粒进行了观察，它们具有明显的形貌特征：颗粒粗大，致密，孔隙很少，均匀挤压，互相平行层状排列，断口清晰，颗粒方位与岩层层面无关。由此可以大致估计各层样品中陆源碎屑颗粒的多寡。

在扫描电镜下还对各层岩石样品中粘土矿物片的形态特征，各粘土矿物片之间堆积的方式和相互关系，与层面的平行度，堆积的孔隙度和致密度，矿物集合体的形式等进行了观察。在武山剖面粘土矿物多呈小片状，薄板状或叶片状，其总体排列大致有一个平行层面的趋势，但片与片之间呈一定角度倾斜，有一定夹角，粘土片堆积较松，孔隙较多（约20%—30%），粘土片集合体常呈“波浪”状或“旋涡”状排列。

对15层粘土矿物样品作了单晶电子衍射实验，采用选区衍射方法，以单晶作标样，参照BRINDLEY and KIMPE (1961)^[8]的方法，测定 b （ Å ）值。由于设备性能所限，有一定误差，仅作为制样方法检查和矿物定性参考。

三、沉积环境探讨

伊利石结晶度指数可以用作划分岩石和地层变质程度的良好标志(FREY, 1970^[5]; THOREZ, 1975^[1]; CLAUER, 1979^[9]; KISCH, 1983^[10])。武山剖面寒武系—奥陶系界线附近地层的伊利石结晶度指数全都落在非变质区, 这表明这套沉积地层没有明显地受到变质作用的影响, 它有可能保存了原始沉积矿物和沉积环境的一些特征, 这样笔者才可以根据目前测定的该剖面的粘土矿物来探讨原始沉积环境。

实验测定表明, 在界线附近地层中的绿泥石属富Fe蠕绿泥石, 伊利石属富Fe型, 绿泥石和蛭石都是三八面体的。此外, 在透射电镜下还观察到在8、12、13和15各层的样品中有针铁矿存在; 从野外观察, 在15层以上不远有二层是海绿石层, 在界线附近层样品中也发现有少量海绿石存在。由以上分析可以推测在晚寒武世末期和早奥陶世初期交替之际古沉积环境是富Fe和Mg等阳离子的。

通过电镜观察到武山剖面伊利石一般粒径小, 晶形差, 这是典型的陆源风化来源的伊利石的形貌特征, 这种X-射线衍射分析测定的1Md多型以及结晶度差的结论是一致的。经陆源风化来源的粘土矿物片状颗粒在沉积盆地内沉积和堆积, 其排列和堆积的状况和方式与古沉积环境有密切关系。WHITE (1961)^[11]指出与地球化学有关的一个重要因素是沉积盆地的盐度。如盐度高粘土矿物在沉积期间容易凝成团, 不易形成良好的平行层面的定向排列; 反之, 如果盐度低, 则粘土矿物易呈分散状, 沉积速度慢, 可以形成较好的定向排列, 致使成岩后孔隙度较底。另一个重要因素是地层上覆压力。MEADE (1966)^[12]认为如果沉积挤压过程中上覆压力达1公斤/厘米², 则可能产生良好的定向排列, 这样在海水沉积环境中, 近岸或浅水条件不易形成致密的良好平行层面的排列。第三个重要因素是沉积期间水动力状况, 如水动力条件强, 海水有扰动, 则粘土矿物沉积定向性差; 反之, 海水平静, 则利于沉积的定向排列。在电镜下观察武山剖面样品中粘土矿物的排列常有波浪或旋涡状, 显然是受水扰动之影响。根据电镜对岩石样品断面粘土矿物排列和堆积的状况和方式的观察, 可以推测武山剖面界线附近地层属水动力条件较强, 有扰动, 沉积地层上覆压力不大的浅海沉积环境。

利用电镜对岩石样品中陆源碎屑颗粒含量的粗略估计, 发现自上寒武统第6层到下奥陶统第15层陆源碎屑颗粒有一个减少的趋势。而且在下奥陶统层位中存在的蠕绿泥石在海水和弱碱性环境下比较稳定, 在上寒武统层位中存在的高电荷宇宙风化型蛭石在海水中稳定性较差。由此可以推论武山剖面早奥陶世初期沉积环境可能比晚寒武世末期水体要深些, 离陆源区要远些。

实验鉴定表明武山剖面寒武系—奥陶系界线附近从第6层到第15层粘土矿物都以伊利石为主, 但粘土矿物的组合有明显差异。在下奥陶统地层是伊利石和绿泥石, 在上寒武统地层是伊利石和蛭石, 而在上寒武统最靠近界线的地层是伊利石和绿泥石-蛭石混层矿物。粘土矿物组合上的这种差异反映了在晚寒武世末期与早奥陶世初期的原始沉积环境有变化。另一方面, 武山剖面界线附近地层中的粘土矿物组合的变化是连续的, 没有突变和明显的间断; 而且作为反映变质程度和沉积间断标志之一的伊利石结晶度指数

在界线上下地层也没有突变，其数值都相近，这些又都反映了武山剖面界线附近地层是一个连续沉积地层。

四、结 论

通过X-射线衍射分析方法和电子显微镜对河北卢龙武山剖面寒武系—奥陶系界线附近地层的粘土矿物的研究，可以得出如下的看法：

(1) 下奥陶统的14和15层粘土矿物主要是：伊利石+绿泥石 (<22%)；在上寒武统的11、12和13层粘土矿物主要是：伊利石+绿泥石-蛭石混层矿物 (<25%)；在上寒武统的第6到第9层粘土矿物主要是：伊利石+蛭石 (<15%)。

(2) 伊利石是二八面体富铁伊利石，由陆源风化来源。蛭石属三八面体高电荷蛭石，主要来源于云母风化。绿泥石属富铁三八面体的蠕绿泥石。

(3) 在晚寒武世末期—早奥陶世初期的交替时期属水动力条件较强并且富Ee、Mg等阳离子的浅海沉积环境，早奥陶世初期比之晚寒武世末期海水变深并离陆源区稍远些。

(4) 界线附近地层是连续沉积地层，没有间断，也没有明显受到变质作用的影响。但是界线上下粘土矿物组合有差异，这反映古沉积环境有个逐渐的变化。

杨敬之教授、唐天福副研究员、江纳言和刘云等同志对本稿进行了审核和帮助，谨此致谢。

(收稿日期：1983年8月29日)

参 考 文 献

- (1) Thorez, J., 1976, practical identification of clay minerals, G. Lelotte, Ed. Dison, Belgique.
- (2) Maxwell, D.T. and Hower, J., 1967, High-grade diagenesis and low-grade metamorphism of illite in Precambrian Belt, Amer. Min., 52, 843-857.
- (3) Weaver, C. E., 1960, Possible uses of clay minerals in search for oil, Bull. Am. Assoc. Geol. 44, 1505-1518.
- (4) Weaver, C.E., 1961, Clay minerals of the Onachita structural belt and adjacent foreland. in: the Onachita system, the Univ. Texas Publ., 6120, Bureau Econ. Geol. Austin, 147-160.
- (5) Dunoyer de Segonzac, G., 1969, Les mineraux argileux dans la diagenese-passage au metamorphisme, Mem. 29, serv Carte Geols. Als Lorr., 320p.
- (6) Frey, M., 1970, The step from diagenesis to metamorphism in pelitic rocks during Alpine Orogenesis, Sedimentology, 15, 261-279.
- (7) Post, J.L., and Plummer, C.C., 1972, The chlorite series of Flagstaff Hill area, California: a preliminary investigation, Clays and Clay Min., 20, 271-283.
- (8) Johns, W.D., Grim, R.E. and Bradley, W.F., 1954, Quantitative estimations of minerals by diffraction methods, J. Sed. Petrol, 24, 242-251.

- (9) Brindley, G.W. and De Kimpe, C., 1961, Identification of clay minerals by single crystal electron diffraction, *The American mineralogist*, 46, P1005.
- (10) Clauer, N., 1979, A new approach to Rb-Sr dating of sedimentary rock, In: E. Jager and J.C. Hunziker (Editors), *Lectures in Isotope Geology*, Springer-Verlag, Berlin, 30-51
- (11) Kisk, H.J., 1983, Mineralogy and petrology of burial diagenesis (burial metamorphism) and incipient metamorphism in clastic rocks, In: G. Larsen and G.V. Chilingar (Editors), *Developments in Sedimentology* 25B, Elsevier, 289-494.
- (12) White, W.A., 1961, Colloidal phenomena in sedimentation of argillaceous rocks, *J. sediment. Petrol.*, 31, 560-570.
- (13) Meade, R.H., 1966, Factors influencing the early stages of the compaction of clays and sands—review, *J. Sediment. petrol.*, 36, 1085-1101.

CLAY MINERALS FROM THE STRATA NEAR THE CAMBRIAN- ORDOVICIAN BOUNDARY SECTION AT WUSHAN OF LULONG, HEBEI PROVINCE

Wang Zongzhe

(Nanjing Institute of Geology and Palaeontology, Academia Sinica)

Yang Jiedong

(Nanjing University)

Abstract

Because of better exposure of rock outcrop, complete succession of the rock sequence, abundant critical fossils and typical marine sediments, Wushan section in Hebei Province has been already considered an excellent Cambrian-Ordovician boundary stratotype site in northern China. The clay samples which were collected from the strata near the boundary have been studied with the methods of X-ray diffraction analysis, electron microscope and infrared spectrometry.

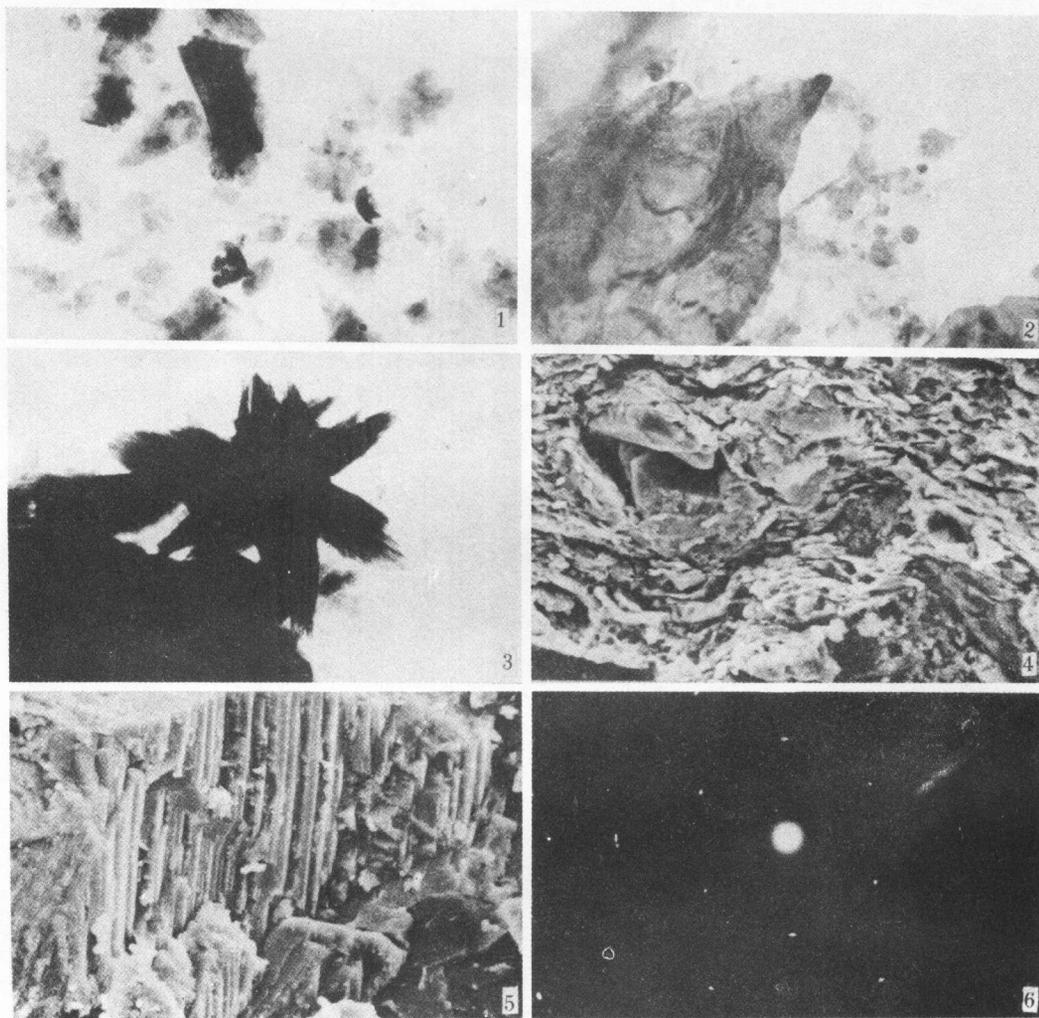
Figure 1 shows the simplified stratigraphic succession of the sedimentary sequence from the Cambrian-Ordovician boundary at Wushan section of Lulong Hebei, province, China. The 6, 7, 8, 9, 11, 12 and 13 levels are the units of the Upper Cambrian; the 14 and 15 levels are those of the Lower Ordovician. According to the results of X-ray diffraction analyses from the clay minerals of the strata near the Cambrian-Ordovician boundary section at Wushan, illite is the major component of clay minerals in all levels. It is mixed up to 22% of chlorite in the 15 level of the Lower Ordovician, with up to 15% of vermiculite in the 6, 7, 8 and 9 levels of the

Upper Cambrian, and with up to 25% chlorite-vermiculite randomly interstratified minerals in the 12 and 13 levels of the Upper Cambrian.

By the investigation of electron microscope, the grains of illite are generally rather small and the shape of illite crystals is poor. The clay samples consist of platy aggregates of tiny flakes of clay minerals. As a whole, the common texture is of a preferred orientation parallel to the bedding, many clay grains dip at angles to the bedding and show a "swirl" or "undulation" patterns. These stocks are loose packed. This texture develops a high porosity. The illite is dioctahedral, Fe-rich and of 1Md type; the chlorite belongs to ripidolite which is trioctahedral and rich in Fe; the vermiculite is trioctahedral with a high charge, which may be derived from the weathered mica-like clay minerals. The crystallinity indices of all the samples, which were measured according to the two methods of weaver and dunoyer de segonzac, are all in the range of non-metamorphism.

By the experiments, it is conjectured that during the transitional period between the end of Cambrian and the beginning of Ordovician, the sedimentary environment might not be quiet because of the turbulence in the seawater and might belong to neritic deposit with rich cations, such as Fe and Mg. The seawater was shallower and nearer to the terrigenous region at the end of Cambrian than in the levels 14 and 15 at the beginning of Ordovician.

The composition of clay minerals is partly different at the two sides of the boundary, which is probably caused by the differences of the ancient sedimentary environments. But this change is a gradual and continuous transitional one and there is no sharp change and disconnection near the boundary. It indicates that the deposition is continuous without breaks near the boundary at Wushan of Lulong.



1.2. 伊利石蛭石和陆源颗粒透射电镜照片 $\times 20000$, 上寒武统12层 3. 针铁矿透射电镜照片, $\times 80000$, 上寒武统13层 4. 粘土片集合体的平行或波浪形排列, 扫描电镜照片, $\times 500$, 下奥陶统15层 5. 陆源粘土岩碎屑, 扫描电镜照片, $\times 700$, 上寒武统13层 6. 伊利石电子衍射图像, 下奥陶统15层。