

Sr/Ca variationer i Orthoceratitkalken (Nedre Ordovicium): Evidens for havniveauændringer

FLEMMING FEILBERG



Feilberg, F.: Sr/Ca variationer i Orthoceratitkalken (Nedre Ordovicium): Evidens for havniveau ændringer. *Geologisk Tidsskrift*, hæfte 1, pp. 8–12, København 1999–04–29.

Sea-level variations in the Lower Ordovician ‘Orthoceras Limestone’ on the Baltic platform have previously been estimated on the basis of sedimentological and palaeontological data. This paper provides evidence for a correlation between the carbonate chemistry (Sr/Ca ratio) and these sea-level variations.

During a transgression, the inner platform settings provide a significant carbonate production which serves as a sink for Ca relative to Sr. The Sr/Ca ratio in the ocean will therefore increase during the transgression. During regressive conditions, the opposite situation occurs, and the Sr/Ca ratio will be lowered in the ocean. The abiotic marine cement is in equilibrium with the ambient sea water and fluctuations in the Sr/Ca (sea water) will be traced in the carbonate geochemistry. The assumption is based on a Lower Palaeozoic ‘calcite sea’ and not on the modern ‘aragonite sea’.

This model has been tested at Horns Udde, northern Öland, Sweden. The samples were collected from the bed of the *Microzarkodina* sp. A to the *Baltoniodus norrlandicus* Zone (Latorp–Volkhov Stage), and the Sr/Ca data were obtained by atomic absorption spectrophotometry. The sea-level curve based on the Sr/Ca data and a sea-level curve constructed from conodont biofacies analysis are synchronous. The strong relationship between these models provides additional support for the Sr/Ca model. Furthermore the $\delta^{18}\text{O}$ ratio was used to predict original/diagenetic remobilised signals.

Flemming Feilberg, Geologisk Institut, Afdeling for Historisk Geologi og Palæontologi, Øster Voldgade 10, 1350 København K. Nuværende adresse: Poppelhøget 20, 1.th. 2800 Lyngby.

Orthoceratitkalken er en karbonataflejring, der akkumuleres på den Baltiske Platform i perioden fra tidlig Ordovicium (Arenig) til mellem Ordovicium (Caradoc). Kalken blev afsat i koldt vand under tempererede forhold (Jaanusson 1972, Lindström 1984, Scotese & Mckerrow 1990) og fremstår som en kondenseret enhed (Lindström 1984). Orthoceratitkalken er en biomikrit karakteriseret af mange veludviklede diskontinuitetsflader, der repræsenterer større og mindre ophold i karbonatakkumuleringen. Kalken er opbygget af nedbrydningsprodukter fra kalkskallede organismer som crinoider, trilobiter og brachiopoder. Den gennemsnitlige akkumulationshastighed var 1–5 mm/1000 år, hvilket svarer til dybhavsakkumulering (Lindström 1984). Orthoceratitkalken overligger Alun Skifer Formationen (Mellem Kambrium til Nedre Ordovicium) (Bucharth et al. 1997) og kalkakkumuleringen fortsatte frem til Mellem Ordovicium, hvor-

efter miljøet atter skiftede til værende skiferdomineret (Vejbæk et al. 1994).

Modeller for havniveauændringer i Orthoceratitkalken er tidligere udviklet på basis af sedimentologiske og faunistiske data (Bagnoli & Stouge 1997, Nielsen 1996, Nordlund 1989 og Rasmussen & Stouge 1995). I denne artikel dokumenteres en havniveau-kurve konstrueret på basis af karbonatgeokemiske parametre. Metoden bygger på hypotesen, at variationer i kalciumkarbonatens Sr/Ca forhold er indikator for ændringer i havniveauet (Renard 1986). Sr/Ca forholdet er sammenholdt med $\delta^{18}\text{O}$ værdier, som afspejler oprindelige kontra-diagenetisk remobiliserede signaler.

Udgangspunktet for undersøgelsen er et profil i kystklinten ca. 1 km nordøst for Horns Udde, nordvestlige Öland, Sverige (Fig. 1). Datasættet omfatter 81 kalkprøver af biomikritisk karakter, der er udtaget kalkbænk for kalkbænk fra midten af *Microzarkodina*

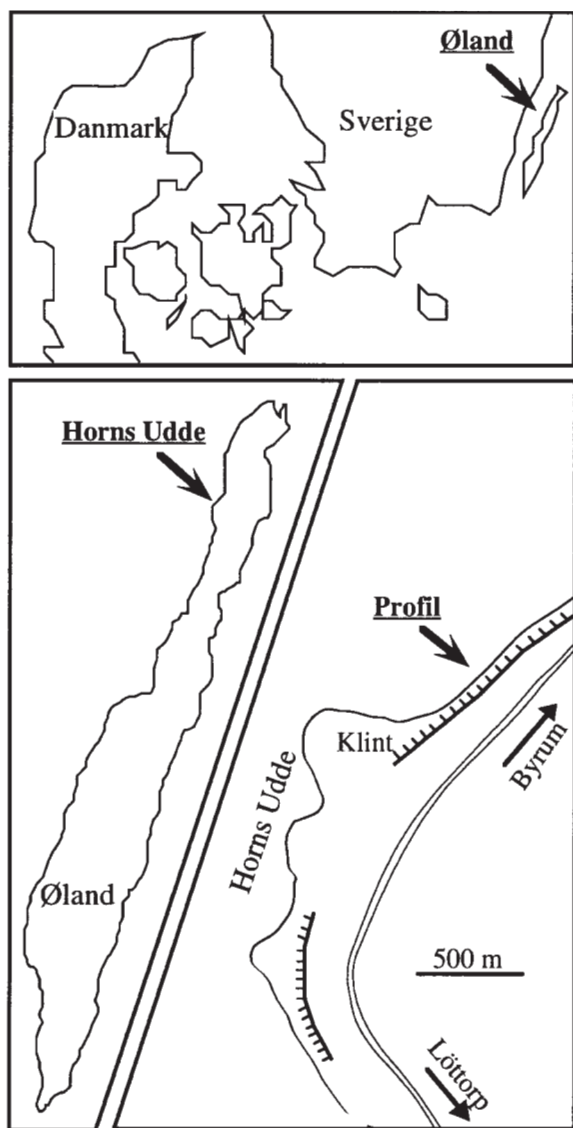


Fig. 1. Lokaltetskort over Horns Udde profilet.
Location of the Horns Udde section.

sp. A Zonen til toppen af *Baltoniodus norrlandicus* Zonen (Fig. 2). Den biostratigrafiske zonerings er udført af Bagnoli & Stouge (1997) og intervallet fra Latorpien til Volkhovien etagerne udgør referencepunktet i dataindsamlingen. Intervallet er karakteriseret ved en række veludviklede hardgrounds, kendt som 'Blommiga Bladet', og er identificeret som sevensgrænse (Dronov et al. 1995).

Analysemetoder

Kalcium og strontium koncentrationen er bestemt ved atom absorptions spektrofotometri på et Perkin-Elmer

Atom Absorption Spektrofotometer, model 460. Karbonatpulveret (< 124 μm) er behandlet med 15% eddikesyre ved 80°C i en time. Reproducerbarheden for kalcium- og strontiumbestemmelser er bedre end 5%.

Oxygenisotopforholdet er bestemt i en Finnigan MAT 250 triple kollektor massespektrometer. Karbonatpulveret (< 124 μm) er behandlet med 10% fosforsyre og derefter sat i vakuum ved 50°C. $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ forholdet er bestemt fra den udviklede CO_2 og er korrigeret og standardiseret i forhold til PDB og udtrykt ved d funktionen (Epstein et al. 1951). Reproducerbarheden er 0,07‰.

Den mineralogiske sammensætning af kalciumkarbonaten er bestemt ved røntgen pulver diffraktometri metoden (XRD) i et Phillips PW 1710 diffraktometer med CuK α stråling. Den mineralogiske identifikation er bestemt ud fra JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) databasen.

Resultater

XRD analysen identificerede lav-Mg kalcit som det eneste tilstedeværende kalciumkarbonat mineral. Resultatet af de geokemiske analyser er illustreret på Fig. 2. $\delta^{18}\text{O}$ værdierne ligger omkring -6‰ PDB med undtagelse af prøven i niveauet +460, som har en værdi tæt på -7‰ PDB. Denne anomali er signifikant sammenholdt med usikkerhedsparametre (Feilberg 1996). Sr/Ca forholdet varierer mellem 0,6 og $0,9 \times 10^{-3}$ (Fig. 2) og indeholder en række signifikante minima (niveau -50, +60 og +450 cm) og maksima (+40 og +240 cm) (Feilberg 1996).

Tolkning/model

I recente marine miljøer er aragonit og høj-magnesium kalcit (>4 mol % Mg) dominerende som kalciumkarbonat cement. Den ordoviciske marine cement var derimod oprindeligt lav-magnesium kalcit (<4 mol % Mg) (Sandberg 1975, 1983). Denne 'mineralogiske' forskel i palæoceanet har ført til betegnelsen 'aragonit hav' (recent) og 'kalcit hav' (ordovicisk) (Sandberg 1983). Gitterkonfigurationen i aragonit og høj-magnesium kalcit bevirker, at strontiumioner nemmere indkorporeres i forhold til i lav-magnesium kalcit.

Fig. 3 illustrerer variationen i Sr/Ca forholdet i det ordoviciske 'kalcit hav' på den Baltiske Platform. Ved en transgression vil der være en betydelig karbonatproduktion på de indre dele af platformen. Dette indebærer, at oceanet forarmes med hensyn til Ca, hvorved Sr/Ca forholdet stiger i oceanet (Fig. 3A). Ved en regression vil det modsatte ske. Karbonatproduktionen mindskes, og Ca beriger relativt oceanet; dermed sker et fald i Sr/Ca forholdet sammenlignet med den transgressive episode (Fig. 3B). Modellen forudsætter, at cementsammensætningen er konstant kalcitisk.

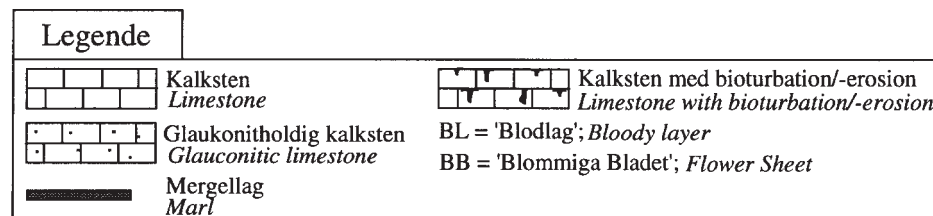
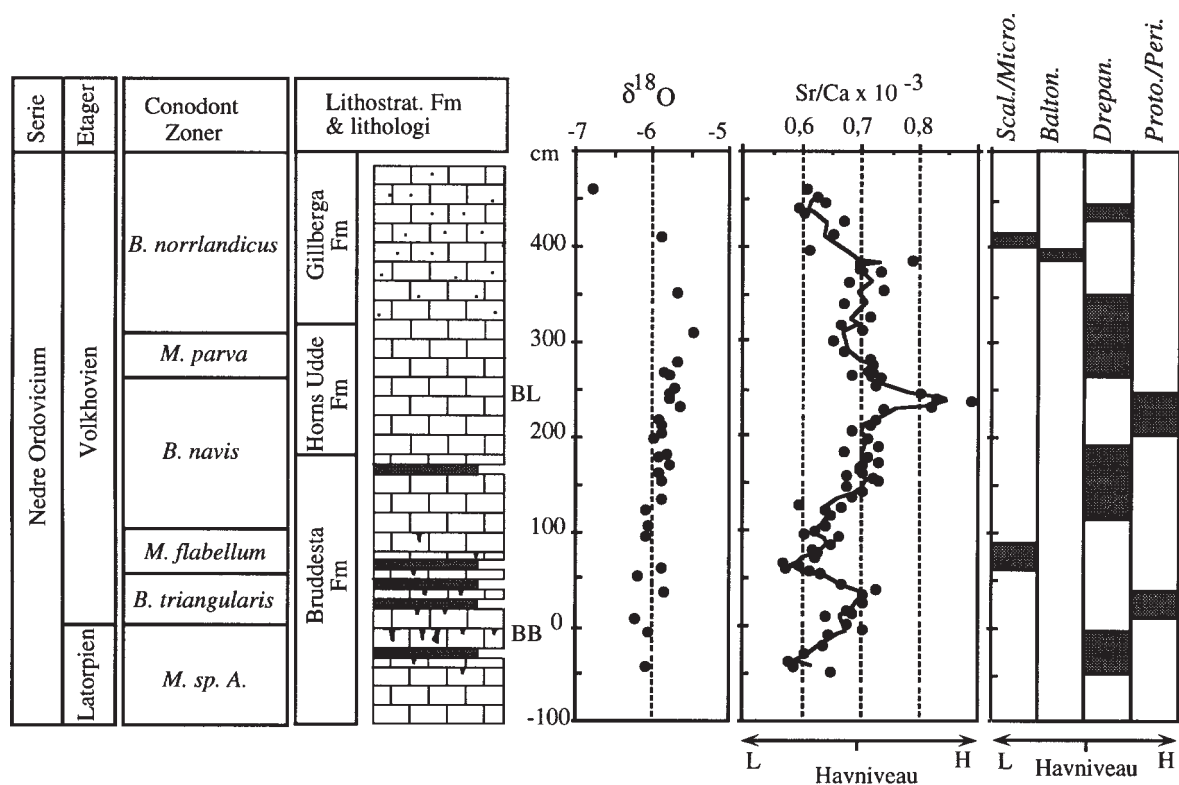


Fig. 2. Krono-, litho- og biostratigrafisk ramme samt $\delta^{18}\text{O}$ og Sr/Ca variationer. Den optrukne streg i Sr/Ca plottet er 3 punkts gennemsnit. Det lithologiske profil er simplificeret efter Feilberg (1996). Bruddesta Fm er karakteriseret ved mergelhorisonter og bore/gravegange; Horns Udde Fm ved manglende mergelhorisonter og Gillberga Fm ved et højt glaukonitindhold. Conodont biofacies modificeret efter Bagnoli & Stouge (1996). Udviklingen fra *Scalpellodus/Mikrozarkodina* til *Protopanderodus/Periodon* biofacies repræsenterer en stigende vanddybde. Chrono-, litho- and biostratigraphic nomenclature with $\delta^{18}\text{O}$ and Sr/Ca $\times 10^3$ variations. The line in the Sr/Ca variation represents a 3-point average. The lithological profile is simplified from Feilberg (1996). The Bruddesta Fm is characterised by marl horizons and bioerosion/bioturbation; Horns Udde by no marl horizons and the Gillberga Fm by a high glauconite content. Conodont biofacies analysis is modified from Bagnoli & Stouge (1997). The trend from the *Scalpellodus/Mikrozarkodina* biofacies to the *Protopanderodus/Periodon* biofacies represents an increasing water depth.

Qing & Veizer (1994) har postuleret, at den oprindelige $\delta^{18}\text{O}$ værdi i nedre ordoviciske marine karbonater var ca. -6% (PDB). Da $\delta^{18}\text{O}$ værdierne ved Horns Udde er nær identiske med denne oprindelige værdi, kan det konkluderes, at kalkbænkene ikke er sen-diagenetisk påvirket. Sr/Ca variationerne i palæoceanet kan derfor spores i karbonatgeochemien. Sr/Ca variationen på Fig. 2 afspejler analogt til Fig. 3C transgressive/regressive cykler, som kan identificeres fra *Microzarkodina* sp. A Zonen til *M. flabellum* Zonen, fra *M. flabellum* Zonen til *M. parva* Zonen samt

en regressiv tendens i toppen af *B. norrlandicus* Zonen.

Sr/Ca modellens relation til faunistiske data
Modellen er sat i relation til conodont biofacies analyse (Rasmussen & Stouge 1995), der er udført ved Horns Udde (Bagnoli & Stouge 1997) (Fig. 2). De enkelte conodont biofacies er karakteristiske for hvert sit palæomiljø på platformen: *Scalpellodus/Mikrozar-*

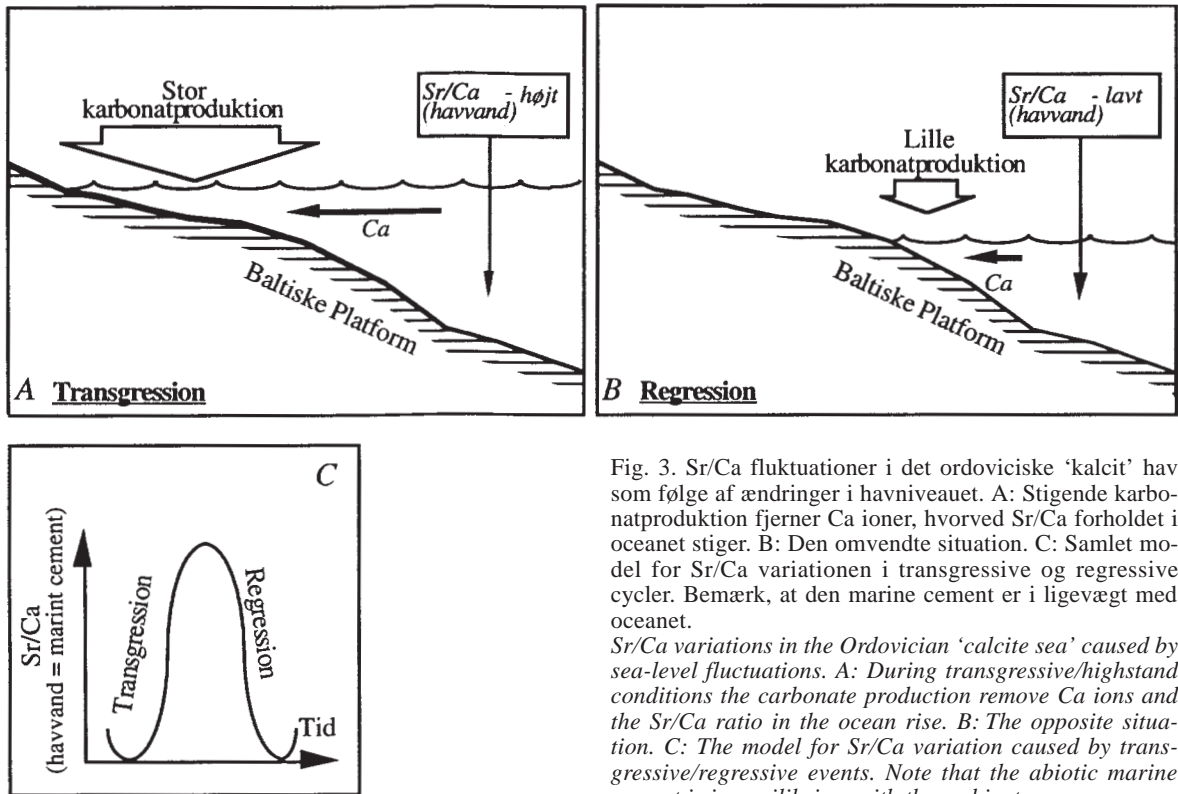


Fig. 3. Sr/Ca fluktuationer i det ordoviciske 'calcite sea' som følge af ændringer i havniveauet. A: Stigende karbonatproduktion fjerner Ca ioner, hvorved Sr/Ca forholdet i oceanet stiger. B: Den omvendte situation. C: Samlet model for Sr/Ca variationen i transgressive og regressive cykler. Bemærk, at den marine cement er i ligevægt med oceanet.

Sr/Ca variations in the Ordovician 'calcite sea' caused by sea-level fluctuations. A: During transgressive/highstand conditions the carbonate production remove Ca ions and the Sr/Ca ratio in the ocean rise. B: The opposite situation. C: The model for Sr/Ca variation caused by transgressive/regressive events. Note that the abiotic marine cement is in equilibrium with the ambient sea.

kodina biofacies repræsenterer et lavt subtidalt marint miljø, *Baltoniodus* biofacies svarer til *Scalpellodus/Mikrozarkodina* biofacies (men ved en noget større vanddybde), *Drepanoistodus* biofacies et åbent marint miljø og *Protopanderodus/Periodon* biofacies karakteristisk ved et dybt marint miljø ækvivalent til de marginale dele af platformen (Rasmussen & Stouge 1995, Bagnoli & Stouge 1997).

Den Sr/Ca indikerede transgressive/regressive cyklus ved *Microzarkodina sp. A/M. flabellum* conodont zonerne stemmer overens med biofacies analysen. Udviklingen i *B. navis* Zonen er markant, specielt i niveauet +230 til +250 cm og karakteristisk for begge modeller. Den transgressive biofacies indikation i niveau +440 til +450 cm, korresponderer ikke med Sr/Ca modellen. Diskrepansen kan skyldes en manglende fuld marin lithificering, da $\delta^{18}\text{O}$ værdien i niveauet er forarmet i forhold til det resterende profil (Fig. 2). Dette tyder på, at elementerne har været remobiliseret før den endelige lithificering. Remobiliseringen understøttes af en $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ diskrepans i niveauet (Feilberg 1996).

Konklusion

Havniveaukurven konstrueret på basis af ændringer i kalciumkarbonatens Sr/Ca forhold udviser synkrone tendenser med conodont biofacies analysen. Denne observation underbygger Sr/Ca modellen, da de kemiske og faunistiske parametre er uafhængig af hinanden. $\delta^{18}\text{O}$ værdier indikerer, hvorvidt geokemien udviser oprindelige marine- eller diagenetiske/remobiliserede værdier. Kalciumkarbonatens geokemi giver således en ny angrebsvinkel til etableringen af havniveaukurver i Orthoceratitkalken.

Tak

Denne artikel er baseret på specialearbejde udført i perioden 1994–1996. I forbindelse med udfærdigelsen af dette arbejde og denne artikel takkes Bjørn Buchardt (GI) og Svend Stouge (GEUS) for inspirerende samtaler, gennemgribende og konstruktiv kritik samt gennemlæsning af manuskripter. Sidst, men ikke mindst, en tak for deres introduktion til det nedre palæozoiske scenarium.

Referencer

- Bagnoli, G. & Stouge, S. 1997: Lower Ordovician (Billingenian–Kundan) conodont zonation and provinces based on sections from Horns Udde, north Öland, Sweden. *Bulletin della Società Paleontologica Italiana* 35, 109–163.
- Buchardt, B., Nielsen, A. T. & Schovsbo, N. H. 1997: Alun Skiferen i Skandinavien. *Geologisk Tidsskrift* 3, 1–30.
- Dronov, A. V., Koren, T. N., Popov, L. E., Tolmacheva, T. J. & Holmer, L. E. 1995: Uppermost Cambrian and Lower Ordovician in northwestern Russia: Sequence stratigraphy, sea level changes and bio-events. In Cooper, J. D., Drosser, M. L. & Finney, S. C. (eds): *Ordovician Odyssey. Short papers for the seventh international symposium on the Ordovician system*. Las Vegas, Nevada, USA. 319–322.
- Epstein, S., Buchsbaum, R., Lowenstam, H. A. & Urey, H. C. 1951: Carbonate-water isotopic temperature scale. *Bulletin of the Geological Society America* 62, 417–425.
- Feilberg, F. 1996: Karbonatgeokemiske analyse af Orthoceratitkalken (Volkhov etage), baseret på lokaliteter fra Öland og Bornholm, sydlige Skandinavien. *Geologisk Institut, Københavns Universitet, København*. Upubliceret cand.scient. afhandling. 95 pp.
- Jaanusson, V. 1972: Aspects of carbonate sedimentation in the Ordovician of Baltoscandia. *Lethaia* 6, 11–34.
- Lindström, M. 1984: The Ordovician climate based on the study of carbonate rocks. In Bruton, D. L. (ed): *Aspect of the Ordovician System. Palaeontological Contributions from the University of Oslo* 295, 81–88.
- Nielsen, A. T. 1996: Trilobite biostratigraphy, palaeoecology and systematics of the Komstad Limestone and Huk Formations (Lower Ordovician), southern Scandinavia. *Fossils and Strata* 38, 374 pp.
- Nordlund, U. 1989: Lithostratigraphy and sedimentology of a Lower Ordovician limestone sequence at Hälludden, Öland, Sweden. *Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar* 111, 65–94.
- Qing, H. & Veizer, J. 1994: Oxygen and carbon isotopic composition of Ordovician Brachiopods: implications for coeval seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 4429–4442.
- Rasmussen, J. A. & Stouge, S. 1995: Late Arenig–Early Llanvirn conodont biofacies across the Iapetus ocean. In Cooper, J. D., Drosser, M. L. & Finney, S. C. (eds): *Ordovician Odyssey. Short papers for the seventh international symposium on the Ordovician system*. Las Vegas, Nevada, USA. 443–447.
- Renard, M. 1986: Pelagic carbonate chemostratigraphy (Sr, Mg, ¹⁸O, ¹³C). *Marine Micropalaeontology* 10, 117–161.
- Sandberg, P. A. 1975: New interpretations of Great Salt Lake ooids and nonskeletal carbonate mineralogy. *Sedimentology* 22, 497–537.
- Sandberg, P. A. 1983: An oscillating trend in Phanerozoic non-skeletal carbonate mineralogy. *Nature* 305, 19–22.
- Scotese, C. R. & Mckerrow, W. S. 1990: Revised world maps and introduction. In Mckerrow, W. S. & Scotese, C. R. (eds): *Palaeozoic Palaeogeography and Biogeography*. *Geological Society of London* 12, 1–21.
- Vejbæk, O. V., Stouge, S. & Poulsen, K. D. 1994: Palaeozoic tectonic and sedimentary evolution and hydrocarbon prospectivity in the Bornholm area. *Danmarks Geologiske Undersøgelse Serie A*, no. 34. 23 pp.