

下刚果盆地古近系 Madingo 组含磷泥岩元素地球化学特征及成因

季少聪¹⁾, 杨香华²⁾, 朱红涛²⁾, 康洪全³⁾

1) 中国地质科学院岩溶地质研究所/自然资源部广西岩溶动力学重点实验室, 广西桂林, 541004;
2) 中国地质大学(武汉)资源学院, 武汉, 430074; 3) 中国海洋石油研究总院, 北京, 100027

内容提要:下刚果盆地古近系 Madingo 组发育一套富有机质含磷泥岩, 其上覆地层为 Paloukou 组粉砂质泥岩, 下伏地层为 Madingo 组普通泥岩。应用薄片鉴定、扫描电镜、能谱分析及面扫描等室内技术手段, 对含磷泥岩、普通泥岩及粉砂质泥岩样品进行了岩石学特征研究; 在样品主量、微量及稀土元素测试的基础上, 分析含磷泥岩、普通泥岩及粉砂质泥岩沉积时期古海洋水体的氧化还原条件; 通过相关性分析、聚类分析等数理统计的方法, 探讨研究区含磷泥岩沉积时期磷质来源及磷元素富集机制。研究结果表明: ①含磷泥岩中微体古生物发育, 以有孔虫为主, 磷酸盐颗粒主要以胶状集合体形式存在; ②含磷泥岩沉积时期为分层氧化海洋环境, 含磷泥岩 Ce 负异常特征主要与磷酸盐矿物有关, 携带 Ce 负异常特征的磷酸盐矿物形成于表层氧化水体并在底层水中沉淀, 而底层水为贫氧-缺氧环境, U 和 V 等氧化还原敏感元素富集; ③海相沉积岩中磷质来源包括陆源、热液来源、生物来源、空源和宇宙源等几种类型, 分析认为生物来源是研究区含磷泥岩中磷质的主要来源; ④生物在含磷泥岩磷元素富集过程中起到间接作用, 主要受生物量和氧化还原条件的影响。生物既是磷质来源, 又改变介质的氧化还原条件, 使磷元素从含磷有机化合物中释放出来并沉淀富集。

关键词:下刚果盆地; Madingo 组; 含磷泥岩; 成因; 沉积学

微量元素是一种重要的地球化学示踪剂, 对指示沉积环境及沉积物的物质来源等具有十分重要的示踪作用(Yang Jinghong et al., 2007)。对于海相沉积, 微量元素普遍认为是追踪水体氧化还原条件变化的良好工具, 可以利用沉积岩中氧化还原敏感微量元素含量、微量元素比值及稀土元素 Ce/Ce* 比值来重建古海洋沉积环境的氧化还原状态(Chang Huajin et al., 2009)。

关于磷块岩成因研究经历了以下几个阶段: ①“生物成因”说认为磷块岩由生物遗体堆积而成, 但由于论证不足, 处于假说和推理阶段(Dongye Maixing, 1992); ②“化学成因说”是 Kazakov 提出的, 认为富含 P₂O₅ 的深层水随洋流上升至浅海期间, 由于温度升高、压力降低, 磷酸盐溶解度降低而

以无机化学方式沉淀下来(Dongye Maixing, 1992; Mi Wentian, 2010); ③O'Brien et al. (1981) 和 Ye Lianjun et al. (1989) 等发展了 Kazakov 的洋流上升理论, 肯定了生物成磷作用, 而摒弃了无机成因。实验证明海水中磷酸钙是不饱和的, 而且 Mg²⁺ 的存在抑制磷灰石的沉淀(Nathan et al., 1976), 磷块岩难以从海水中直接沉淀。Батурио(1985) 通过实际观察现代上升洋流活动区的磷结核, 深入系统地分析了上升洋流对磷块岩形成作用的影响, 总结了“生物-成岩-成磷”模式, 认为磷块岩的形成包括生物吸收、沉积分解、成岩作用直至物理富集的过程。④随着 DSDP/ODP 在古海洋学领域取得的研究进展, 海洋磷循环的研究逐渐被重视, 系统地从 C-N-P-O 等元素循环来解释成磷现象成为趋势(Algeo

注: 本文为国家重点研发计划“古潜山和深部岩溶热储分布规律与成因机制”(编号 2018YFC0604301)、中国地质调查局地调项目“贵州凯里-都匀地区页岩气地质调查(岩溶所)”(编号 DD20190723)、“南方重点地区 1:5 万页岩气地质调查(岩溶所)”(编号 DD20190562) 和国家重大科技专项“西非-南美海域重点区烃源岩识别与预测技术研究”(编号 2017ZX05032-001-002) 资助的成果。

收稿日期: 2020-05-02; 改回日期: 2020-11-10; 网络发表日期: 2020-11-17; 责任编辑: 黄敏。

作者简介: 季少聪, 男, 1994 年生。硕士, 研究实习员, 主要从事沉积学与石油地质学研究。Email: jishaocong00@163.com。通讯作者: 杨香华, 男, 1964 年生。博士, 教授, 主要从事沉积学与石油地质学教学与研究工作。Email: xhyang111@vip.sina.com。

引用本文:季少聪, 杨香华, 朱红涛, 康洪全. 2021. 下刚果盆地古近系 Madingo 组含磷泥岩元素地球化学特征及成因. 地质学报, 95(4): 1128~1143, doi: 10.19762/j.cnki.dizhixuebao.2021020.
Ji Shaocong, Yang Xianghua, Zhu Hongtao, Kang Hongquan. 2021. Element geochemistry and genesis of phosphorus-containing mudstone of the Paleogene Madingo Formation in the Lower Congo Basin. Acta Geologica Sinica, 95(4): 1128~1143.

et al. , 2007; Mort et al. , 2007)。

下刚果盆地古近系 Madingo 组上段发育一套以含磷泥岩为主体的富有机质细粒岩,是下刚果盆地盐上海相烃源岩的主力层位。前人对该套海相烃源岩已进行了一定程度的研究,但研究内容主要集中于烃源岩的岩相特征、有机地球化学特征以及分析烃源岩发育的控制因素等几个方面(Cao Jun et al. ,2014; Ji Shaocong et al. ,2017),对于 Madingo 组上段含磷泥岩这套特殊地层的沉积环境及形成机制的研究较为欠缺。因此,本文通过分析研究区 Madingo 组含磷泥岩及其下伏 Madingo 组普通泥岩、上覆 Paloukou 组粉砂质泥岩的主量、微量和稀土元素地球化学特征,对该地区 Madingo 组含磷泥岩沉积时期水体氧化还原条件进行了研究,并探讨了 Madingo 组含磷泥岩磷质来源及磷元素富集机制。

1 区域地质概况

下刚果盆地位于南大西洋非洲西海岸,是西非被动大陆边缘系列含盐盆地之一,北部以马永巴高原与加蓬盆地相邻,南部以安布里什高原与宽扎盆

地相邻,东部以前寒武系基底露头和变质沉积物为界,西部边界以洋壳的出现为标志,A 井位于下刚果盆地中部(图 1)。晚侏罗世,随着冈瓦纳大陆的裂解,非洲和南美洲大陆开始分离。受南大西洋裂谷作用和持续漂移的控制,盆地经历了晚侏罗世-早白垩世 Aptian 期裂谷阶段、早白垩世 Aptian 期过渡阶段和早白垩世 Aptian 期以后的漂移拗陷阶段 3 个阶段。Aptian 期,受持续的海侵及干旱气候的影响,形成了广泛分布的盐岩层。受漂移拗陷阶段南大西洋不断扩张的影响,Madingo 组沉积时期,下刚果盆地过渡到半封闭的海洋环境,在陆架背景下发育高有机质丰度的海相泥岩,是下刚果盆地最重要的一套海相烃源岩。Paloukou 组沉积时期,西非陆上遭受抬升剥蚀,大量陆源碎屑搬运至深水盆地形成规模不等的深水浊积扇(Zheng Yingzhao, 2012)。

2 样品与实验

本次研究所需样品采自下刚果盆地 A 井 Madingo 组和 Paloukou 组,共 29 个岩屑样品,其中 Madingo 组普通泥岩 9 个样品,含磷泥岩 10 个样

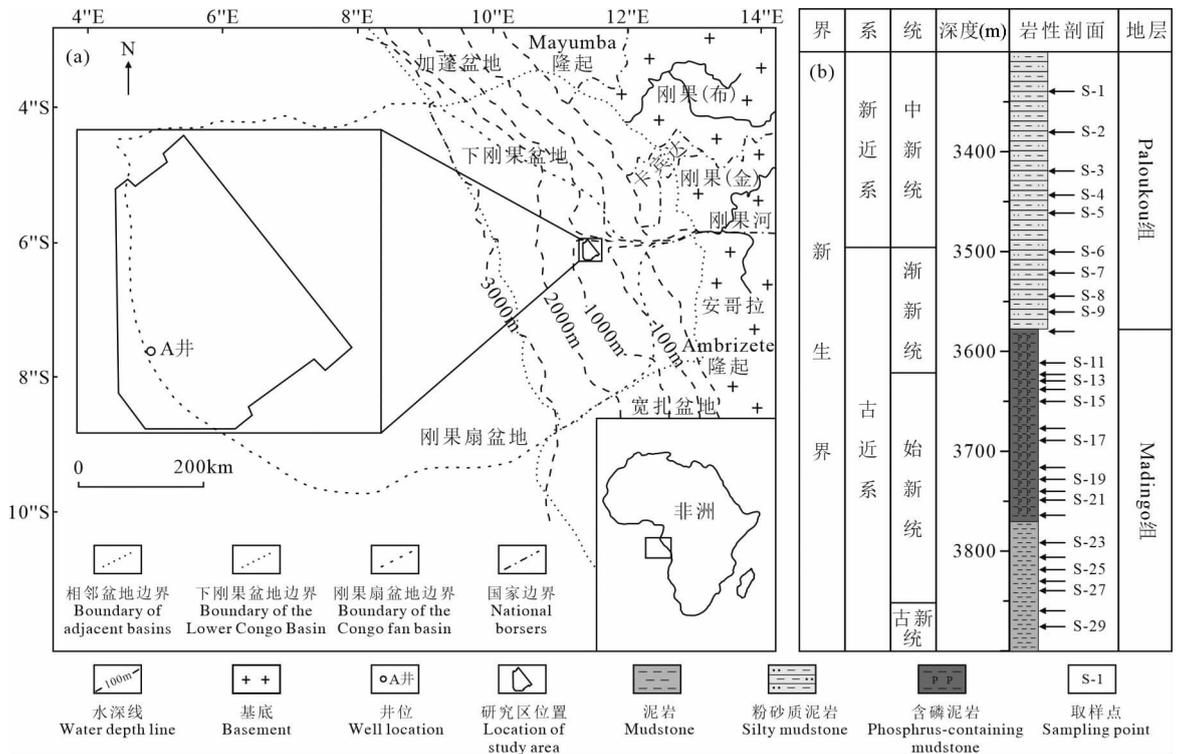


图 1 下刚果盆地位置及 A 井地层柱状图

Fig. 1 Location of Lower Congo Basin and stratigraphic column of well A

(a)—下刚果盆地位置;(b)—A 井地层柱状图

(a)—Location of the Lower Congo Basin; (b)—stratigraphic column of well A

品, Paloukou 组粉砂质泥岩 10 个样品。所有样品均用玛瑙研钵无污染粉碎至 200 目以上, 由中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室分别进行主量元素和微量元素(包括稀土元素)测试。所有样品均制作成普通薄片, 在光学显微镜下进行显微岩石构造、矿物组成及古生物分析。将典型样品制作成电子探针片, 通过背散射、能谱分析、面扫描等技术方法进行研究, 由中国地质大学(武汉)地质过程和矿产资源国家重点实验室完成。

主量元素含量由 XRF-1800 波长扫描 X 射线荧光光谱仪进行测定, 首先将样品在烘箱中 105℃ 下烘干 2 小时, 再以 $45\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{LiBO}_2 + 5\text{LiF}$ 为混合熔剂、 NH_4NO_3 和 LiBr 为分析纯试剂, 将烘干的样品在高频熔融炉 1000℃ 下熔融制片, 最后采用 XRF-1800 波长扫描 X 射线荧光光谱仪进行测定, 测试功率 2500W, 仪器恒温 35℃。

微量元素(包括稀土元素)含量由仪器 ICP-MS (Agilent 7700X) 进行测定。用于 ICP-MS 分析的样品处理如下: ①准确称取粉末样品 $50 \pm 1\text{mg}$ 置于 Teflon 坩埚中; ②用 1~2 滴高纯水润湿样品, 然后

依次加入 1mL HNO_3 和 1mL HF ; ③将 Teflon 坩埚放入钢套, 拧紧后置于烘箱中于 $190 \pm 5^\circ\text{C}$ 加热 48h 以上; ④待溶样弹冷却, 开盖后置于电热板上 (115°C) 蒸干, 然后加入 1mL HNO_3 并再次蒸干(保证 Teflon 坩埚壁无液体, 如有黑色悬浮物, 则蒸干后加入 1~2 滴 HClO_4 , 再次蒸干); ⑤加入 3mL 30% HNO_3 , 再次将 Teflon 坩埚放入钢套, 拧紧后置于烘箱中于 $190 \pm 5^\circ\text{C}$ 加热 12h 以上; ⑥将溶液转入聚乙烯料瓶中, 并用 2% HNO_3 稀释至约 100g 后, 密闭保存以备 ICP-TOF-MS 测试。

3 岩石学特征

镜下观察可知, 粉砂质泥岩颜色较浅, 以灰黄色、灰色为主。矿物成分以黏土矿物为主, 可见大量的粉砂级的陆源碎屑颗粒均匀分布(图 2a、b); 含磷泥岩中可见大量的微体古生物化石, 以有孔虫为主, 形状以圆形、椭圆形为主, 大小介于 $50 \sim 200\mu\text{m}$ 之间。可见少量的黏土-粉砂级的陆源碎屑石英、长石颗粒零星分布(图 2c)。磷酸盐颗粒主要以胶状集合体形式存在, 形状不规则, 大小介于 $100 \sim 200\mu\text{m}$

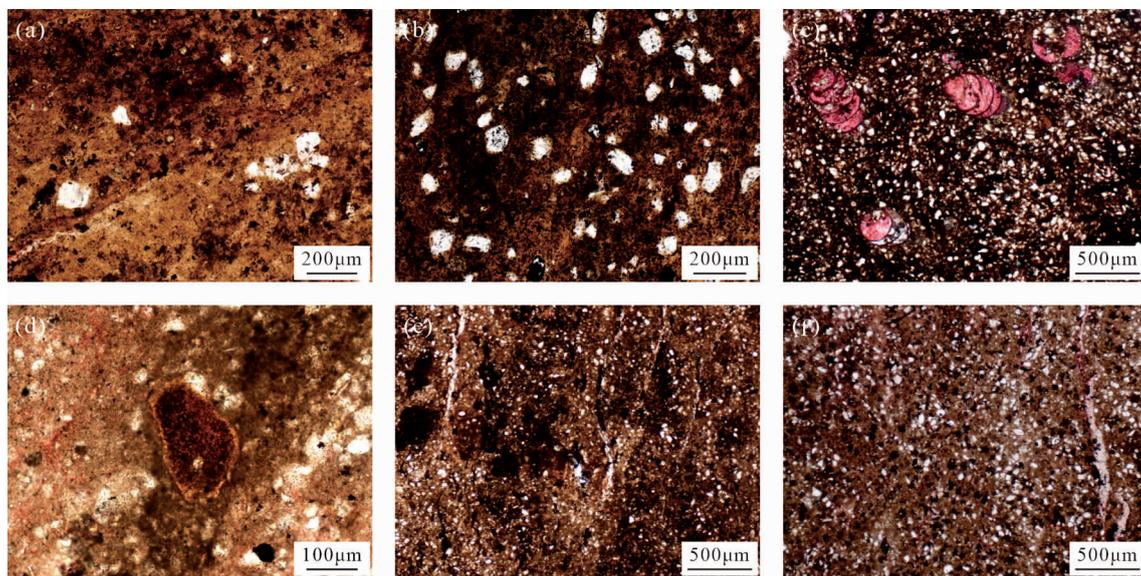


图 2 下刚果盆地 A 井粉砂质泥岩、含磷泥岩和普通泥岩显微特征

Fig. 2 Microscopic characteristics of silty mudstone, phosphorus-containing mudstone and ordinary mudstone of well A in Lower Congo Basin

(a) 粉砂质泥岩, A 井, Paloukou 组, 3500m; (b) 粉砂质泥岩, A 井, Paloukou 组, 3580m;

(c) 含磷泥岩, 有孔虫, A 井, Madingo 组, 3740m; (d) 含磷泥岩, 磷酸盐颗粒, A 井, Madingo 组, 3740m;

(e) 普通泥岩, A 井, Madingo 组, 3791m; (f) 普通泥岩, A 井, Madingo 组, 3806m

(a)—Silty mudstone, well A, the Paloukou Formation, 3500m; (b)—silty mudstone, well A, the Paloukou Formation, 3580m;

(c)—phosphorus-containing mudstone, Foraminifera, well A, the Madingo Formation, 3740m;

(d)—phosphorus-containing mudstone, phosphate granules, well A, the Madingo Formation, 3740m;

(e)—ordinary mudstone, well A, the Madingo Formation, 3791m; (f)—ordinary mudstone, well A, the Madingo Formation, 3806m

之间,缺少生屑磷酸盐颗粒(图 2d)。从能谱图可知,磷酸盐颗粒成分以磷、钙元素为主,氧元素次之,面扫描可知磷酸盐颗粒成分均匀(图 3);与粉砂质泥岩相比,普通泥岩颜色较深,以灰色、灰黑色为主。矿物成分以黏土矿物为主,可见黏土-粉砂级的陆源碎屑石英、长石颗粒均匀分布,未见古生物化石(图 2e、f)。

4 地球化学特征

4.1 主要元素

含磷泥岩的 P_2O_5 含量较高,介于 0.50%~1.42%之间,平均含量为 0.95%,且随着深度增加逐渐降低。而粉砂质泥岩和普通泥岩的 P_2O_5 含量均较低,平均含量分别为 0.27%和 0.35%;不同岩

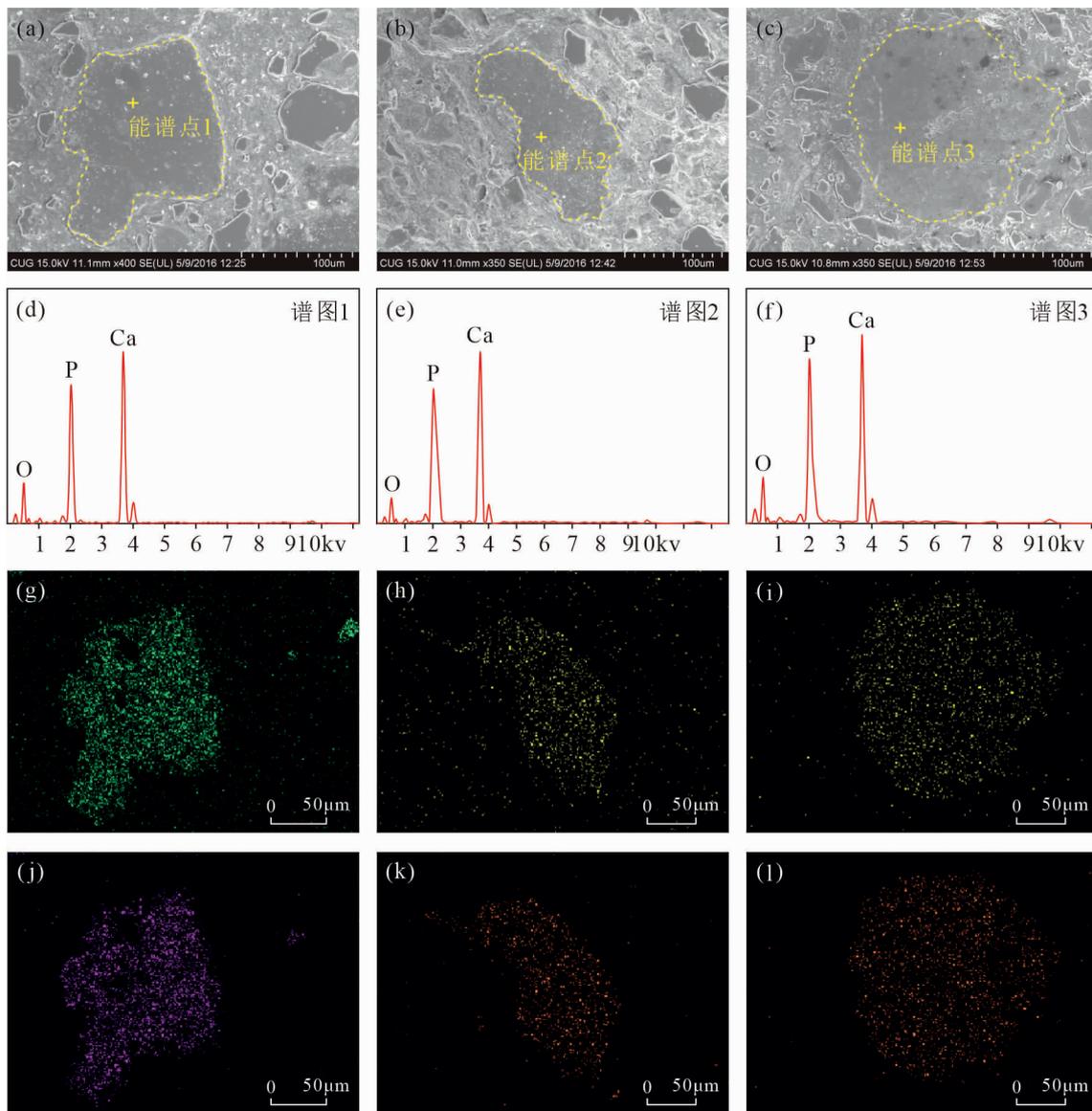


图 3 下刚果盆地 A 井含磷泥岩磷酸盐颗粒显微特征

Fig. 3 Microscopic characteristics of phosphate particles of the phosphorus-containing mudstone of well A in Lower Congo Basin

(a)-(c)—背散射照片,黄色虚线内为磷酸盐颗粒,A井,Madingo组,3740m;(d)-(f)—能谱图;

图(a)-(c)中“+”位置为能谱点;(g-i)—磷元素面扫描照片,图(a)-(c)为扫描底图;(j-l)—钙元素面扫描照片,图(a)-(c)为扫描底图

(a)-(c)—Backscatter photograph, phosphate particles are in the yellow dotted line, well A, the Madingo Formation, 3740m; (d)-(f)—energy spectrum; the “+” position in figure (a)-(c) is the energy spectral point; (g-i)—Phosphorus scanning photos, figure (a)-(c) is the scanning base map; (j-l)—calcium scanning photos, figure (a)-(c) is the scanning base map

性之间 TiO_2 、 Al_2O_3 和 CaO 含量也具有明显的差别,粉砂质泥岩的 TiO_2 含量(0.57%,平均含量,下同)高于含磷泥岩的 TiO_2 含量(0.35%)和普通泥岩的 TiO_2 含量(0.46%),粉砂质泥岩的 Al_2O_3 含量(18.80%)高于含磷泥岩的 Al_2O_3 含量(9.99%)和普通泥岩的 Al_2O_3 含量(10.52%),而粉砂质泥岩的 CaO 含量(1.57%)低于含磷泥岩的 CaO 含量(10.36%)和普通泥岩的 CaO 含量(5.60%)(表1)。

4.2 微量元素

微量元素富集系数计算公式为: $\text{EF}(\text{元素 X}) = (\text{元素 X}/\text{Al})_{\text{样品}} / (\text{元素 X}/\text{Al})_{\text{平均页岩}}$,若 $\text{EF} > 1$,表示元素 X 相对平均页岩富集,若 $\text{EF} < 1$,表示元素 X 相对平均页岩亏损。

计算结果表明,微量元素富集系数 EF 在不同岩性之间及含磷泥岩内均存在明显差异,其中 U、V、Cr、Ni、Cu 和 Zn 元素具有相似的变化规律,不同岩性之间表现为 $\text{EF}(\text{含磷泥岩}) > \text{EF}(\text{普通泥岩}) > \text{EF}(\text{粉砂质泥岩})$;在含磷泥岩内具有明显两分的特征,其中 S-11~S-17 样品 P_2O_5 含量相对较高,平均值为 1.12%,U、V、Cr、Ni、Cu、Zn 元素富集系数也相对较高,平均值分别为 5.34、13.97、3.99、2.76、3.11 和 8.38,而 S-18~S-20 样品 P_2O_5 含量相对较低,平均值为 0.56%,U、V、Cr、Ni、Cu、Zn 元素富集系数也相对较低,平均值分别为 2.97、3.38、2.88、

1.56、1.75 和 4.16。

另外,微量元素比值 U/Th 、 Ni/Co 和 V/Cr 与 U、V 等元素富集系数的变化规律一致,不同岩性之间含磷泥岩元素比值最高、普通泥岩次之、粉砂质泥岩最低,在含磷泥岩内与 S-18~S-20 样品相比,S-11~S-17 样品的元素比值明显较高(表2)。

4.3 稀土元素

稀土元素分析结果表明,不同岩性样品的 $\sum\text{REE}$ (稀土元素总量)差别很大,粉砂质泥岩的 $\sum\text{REE}$ 最高,介于 $194.10 \times 10^{-6} \sim 240.54 \times 10^{-6}$,平均值为 214.37×10^{-6} ,普通泥岩次之,介于 $160.03 \times 10^{-6} \sim 180.25 \times 10^{-6}$,平均值为 169.92×10^{-6} ,含磷泥岩的 $\sum\text{REE}$ 变化较大,介于 $111.26 \times 10^{-6} \sim 195.88 \times 10^{-6}$ (表3)。由稀土元素配分曲线图可以看出,粉砂质泥岩轻稀土(LREE)富集,重稀土(HREE)亏损,无或具有弱的 Ce 负异常, Eu 正异常明显(图4a);含磷泥岩具有明显的 Ce 负异常和 Eu 正异常(图4b-c);普通泥岩 Ce 无明显异常, Eu 正异常明显(图4d)。

本文采用的 Ce 异常和 Eu 异常定量计算的公式(Yao Chunyan, 2009)分别为: $\text{Ce}/\text{Ce}^* = 3\text{Ce}_N / (2\text{La}_N + \text{Nd}_N)$, $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 2\text{Eu}_N / (\text{Sm}_N + \text{Gd}_N)$,式中 N 指北美页岩标准化值(Haskin et al., 1966), $\text{Ce}/\text{Ce}^* (\text{Eu}/\text{Eu}^*) > 1$ 指示 Ce(Eu) 正异常, $\text{Ce}/\text{Ce}^* (\text{Eu}/\text{Eu}^*) < 1$ 指示 Ce(Eu) 负异常。

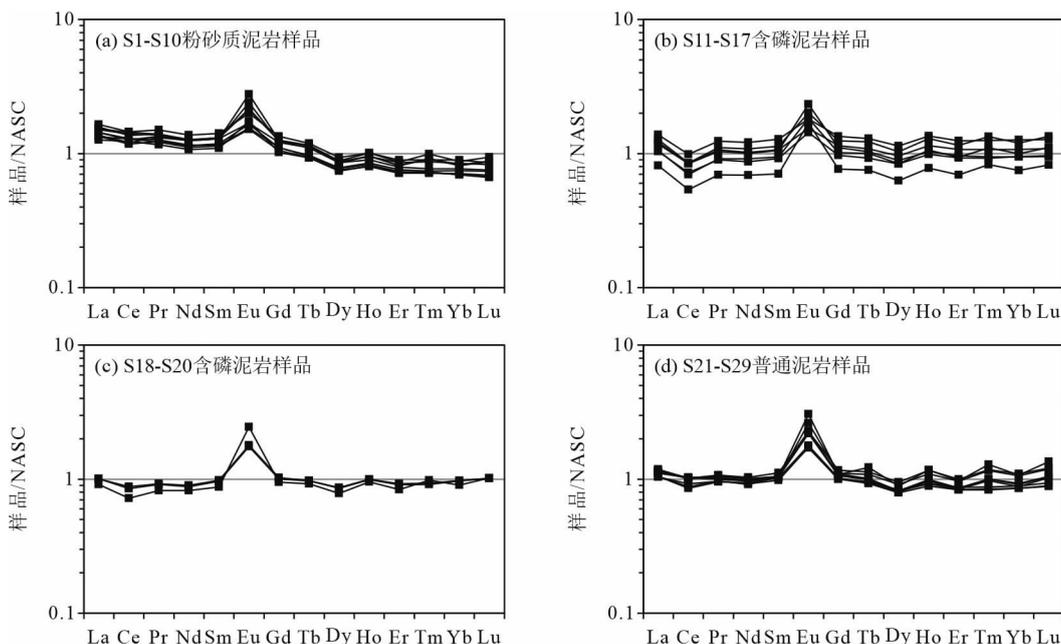


图4 下刚果盆地 A 井粉砂质泥岩、含磷泥岩和普通泥岩北美页岩标准化稀土元素配分曲线图

Fig. 4 NASC-normalized REE distribution pattern of silty mudstone, phosphorus-containing mudstone and ordinary mudstone of well A in Lower Congo Basin

表 1 下刚果盆地 A 井粉砂质泥岩、含磷泥岩和普通泥岩主要元素测试结果及计算结果
 Table 1 Analytical and calculated results of major elements of silty mudstone, phosphorus-containing mudstone and ordinary mudstone of well A in Lower Congo Basin

编号	深度(m)	岩性	主量元素测试结果(%)													主量元素计算结果			
			SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI	Al/(Al+Fe+Mn)	P _{EF}	M _{NEF}			
S-1	3340	粉砂质泥岩	50.74	0.71	20.08	7.65	0.01	1.64	1.16	1.05	1.67	0.20	14.66	0.66	1.04	0.09			
S-2	3380	粉砂质泥岩	46.97	0.67	20.37	7.98	0.01	1.68	1.09	1.10	1.55	0.23	13.54	0.66	1.18	0.09			
S-3	3419	粉砂质泥岩	45.37	0.41	19.14	7.31	0.01	1.60	2.20	1.09	1.29	0.25	14.68	0.66	1.36	0.10			
S-4	3443	粉砂质泥岩	50.98	0.73	19.35	7.82	0.02	1.68	1.67	1.14	1.57	0.26	14.17	0.65	1.40	0.19			
S-5	3461	粉砂质泥岩	50.36	0.62	19.20	6.61	0.01	1.67	1.31	1.13	1.60	0.30	13.76	0.69	1.63	0.10			
S-6	3500	粉砂质泥岩	50.21	0.60	18.73	7.57	0.01	1.62	1.47	1.15	1.36	0.23	13.44	0.65	1.28	0.10			
S-7	3521	粉砂质泥岩	49.81	0.37	16.96	7.86	0.01	1.59	1.52	1.24	1.26	0.19	13.27	0.62	1.17	0.11			
S-8	3545	粉砂质泥岩	49.32	0.73	19.74	8.80	0.02	1.61	1.42	1.00	1.82	0.24	14.84	0.63	1.27	0.19			
S-9	3560	粉砂质泥岩	49.87	0.53	17.01	7.56	0.01	1.16	2.08	1.39	1.64	0.42	14.13	0.63	2.58	0.11			
S-10	3580	粉砂质泥岩	49.61	0.33	17.38	7.22	0.01	1.10	1.75	1.36	1.28	0.33	14.52	0.65	1.98	0.11			
S-11	3611	含磷泥岩	59.54	0.44	12.16	4.18	0.01	1.60	3.74	2.06	2.01	1.37	12.33	0.69	11.76	0.15			
S-12	3623	含磷泥岩	52.37	0.42	10.47	3.59	0.01	1.50	8.21	1.86	1.88	1.42	15.93	0.69	14.16	0.18			
S-13	3629	含磷泥岩	50.61	0.43	10.96	3.96	0.01	1.31	9.54	1.68	1.82	1.29	17.93	0.68	12.29	0.17			
S-14	3638	含磷泥岩	44.20	0.23	9.60	3.68	0.01	1.30	10.69	1.68	1.56	1.07	18.69	0.66	11.63	0.19			
S-15	3650	含磷泥岩	43.58	0.30	8.84	3.09	0.01	1.20	13.83	1.60	1.51	1.10	21.91	0.68	12.99	0.21			
S-16	3677	含磷泥岩	50.90	0.37	9.94	3.24	0.01	1.65	11.96	1.42	1.81	0.83	17.48	0.70	8.72	0.19			
S-17	3689	含磷泥岩	41.73	0.22	7.74	2.53	0.01	1.46	17.62	1.47	1.40	0.77	21.86	0.70	10.38	0.24			
S-18	3716	含磷泥岩	48.20	0.38	10.17	3.43	0.03	1.83	13.99	1.43	1.82	0.64	17.65	0.69	6.57	0.55			
S-19	3728	含磷泥岩	56.26	0.27	9.78	3.09	0.03	1.73	7.93	1.55	2.12	0.50	12.64	0.70	5.34	0.57			
S-20	3740	含磷泥岩	60.52	0.40	10.20	3.45	0.03	1.50	6.04	1.67	2.42	0.55	12.82	0.69	5.63	0.55			
S-21	3749	普通泥岩	64.51	0.40	10.04	3.05	0.02	1.40	3.67	1.74	2.54	0.44	9.50	0.71	4.57	0.37			
S-22	3764	普通泥岩	55.83	0.43	10.54	3.44	0.04	1.76	8.76	2.33	2.22	0.57	14.43	0.70	5.64	0.70			
S-23	3791	普通泥岩	59.58	0.47	10.69	3.65	0.03	1.85	5.06	1.56	2.53	0.37	11.55	0.69	3.61	0.52			
S-24	3806	普通泥岩	57.61	0.51	11.40	4.45	0.03	1.97	5.47	1.62	2.67	0.33	13.58	0.66	3.02	0.49			
S-25	3818	普通泥岩	61.71	0.53	11.23	3.86	0.03	2.02	3.06	1.59	2.76	0.24	10.27	0.69	2.23	0.50			
S-26	3830	普通泥岩	54.95	0.51	11.25	4.63	0.03	2.04	6.36	1.55	2.64	0.29	15.33	0.65	2.69	0.49			
S-27	3839	普通泥岩	60.84	0.36	9.65	3.23	0.02	1.52	5.01	1.62	2.41	0.41	10.79	0.69	4.43	0.38			
S-28	3860	普通泥岩	57.31	0.49	10.21	4.11	0.04	2.19	7.31	1.69	2.61	0.25	13.40	0.65	2.56	0.73			
S-29	3875	普通泥岩	60.95	0.45	9.65	3.23	0.03	2.08	5.71	1.73	2.48	0.22	11.34	0.69	2.38	0.58			

表 2 下刚果盆地 A 井粉砂质泥岩、含磷泥岩和普通泥岩微量元素测试结果及计算结果
 Table 2 Analytical and calculated results of trace elements of silty mudstone, phosphorus-containing mudstone and ordinary mudstone of well A in Lower Congo Basin

编号	深度(m)	岩性	微量元素测试结果($\times 10^{-6}$)														微量元素计算结果									
			V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ba	Th	U	Sr	U/Th	Ni/Co	V/Cr	Ba/Sr	V _{EF}	C _{TrF}	C _{OEf}	Ni _{EF}	Cu _{EF}	Zn _{EF}	U _{EF}			
S-1	3340	粉砂质泥岩	250.94	189.55	13.60	62.13	54.66	88.80	3835.76	17.75	4.75	263.92	0.27	4.57	1.32	14.53	1.61	1.75	0.60	0.76	1.01	0.78	1.07			
S-2	3380	粉砂质泥岩	271.74	204.78	15.63	71.32	59.21	107.08	4664.96	16.76	4.39	295.47	0.26	4.56	1.33	15.79	1.71	1.87	0.67	0.86	1.08	0.92	0.97			
S-3	3419	粉砂质泥岩	250.64	198.92	13.28	73.71	61.55	194.19	6397.20	16.51	4.99	356.45	0.30	5.55	1.26	17.95	1.68	1.93	0.61	0.95	1.19	1.78	1.18			
S-4	3443	粉砂质泥岩	205.73	193.61	13.60	66.83	53.99	148.81	3513.95	14.94	4.81	312.55	0.32	4.91	1.06	11.24	1.37	1.86	0.62	0.85	1.04	1.35	1.12			
S-5	3461	粉砂质泥岩	241.67	201.74	13.36	71.40	60.21	192.00	3545.06	13.57	5.87	293.49	0.43	5.34	1.20	12.08	1.62	1.95	0.61	0.91	1.16	1.76	1.38			
S-6	3500	粉砂质泥岩	203.21	163.29	12.27	59.95	52.92	150.61	3263.51	14.81	4.45	277.59	0.30	4.88	1.24	11.76	1.39	1.62	0.58	0.79	1.05	1.41	1.07			
S-7	3521	粉砂质泥岩	199.38	157.66	10.63	50.19	46.58	134.68	5073.41	13.90	4.06	312.15	0.29	4.72	1.26	16.25	1.51	1.72	0.55	0.73	1.02	1.40	1.08			
S-8	3545	粉砂质泥岩	237.40	164.97	16.56	67.12	50.12	121.38	4933.95	15.93	10.22	339.41	0.64	4.05	1.44	14.54	1.54	1.55	0.74	0.84	0.94	1.08	2.34			
SV9	3560	粉砂质泥岩	241.36	149.78	18.44	61.28	44.28	177.84	3842.46	13.39	7.10	336.03	0.53	3.32	1.61	11.43	1.82	1.63	0.95	0.88	0.97	1.84	1.88			
S-10	3580	粉砂质泥岩	157.88	122.95	20.67	48.32	30.87	98.66	6454.55	14.04	3.26	414.89	0.23	2.34	1.28	15.56	1.17	1.31	1.05	0.68	0.66	1.00	0.85			
S-11	3611	含磷泥岩	812.96	227.73	8.76	67.79	83.94	258.72	4012.56	9.78	11.01	362.37	1.13	7.74	3.57	11.07	8.59	3.48	0.63	1.37	2.56	3.74	4.08			
S-12	3623	含磷泥岩	1162.51	224.50	7.34	135.98	96.19	546.94	3584.00	9.90	15.47	466.14	1.56	18.52	5.18	7.69	14.26	3.98	0.62	3.19	3.41	9.18	6.67			
S-13	3629	含磷泥岩	1221.13	225.74	7.12	146.34	93.45	614.11	3572.78	8.40	13.95	524.40	1.66	20.55	5.41	6.81	14.31	3.82	0.57	3.28	3.16	9.85	5.74			
S-14	3638	含磷泥岩	1118.66	211.71	7.72	129.25	86.64	476.79	9229.71	7.59	10.94	647.64	1.44	16.75	5.28	14.25	14.97	4.09	0.71	3.31	3.35	8.73	5.14			
S-15	3650	含磷泥岩	1045.85	234.09	6.00	124.71	90.20	483.62	3674.00	8.49	13.97	600.83	1.64	20.77	4.47	6.11	15.20	4.91	0.60	3.46	3.79	9.62	7.13			
S-16	3677	含磷泥岩	884.80	196.81	6.41	81.94	69.71	328.84	3906.01	8.07	7.60	532.11	0.94	12.78	4.50	7.34	11.43	3.67	0.57	2.02	2.60	5.82	3.45			
S-17	3689	含磷泥岩	1145.35	164.53	5.57	85.60	60.91	516.24	3985.94	6.99	8.80	622.79	1.26	15.35	6.96	6.40	19.01	3.94	0.63	2.72	2.92	11.72	5.13			
S-18	3716	含磷泥岩	194.30	174.95	9.31	58.57	41.43	89.85	6296.62	7.75	4.99	483.43	0.64	6.29	1.11	13.02	2.45	3.19	0.80	1.41	1.51	1.55	2.22			
S-19	3728	含磷泥岩	238.35	152.21	10.20	64.69	45.81	182.98	5641.86	7.28	5.78	432.73	0.79	6.34	1.57	13.04	3.13	2.89	0.92	1.62	1.74	3.29	2.67			
S-20	3740	含磷泥岩	361.33	141.46	9.03	68.28	55.36	443.56	5760.17	7.12	9.09	401.81	1.28	7.56	2.55	14.34	4.55	2.57	0.78	1.64	2.01	7.64	4.02			
S-21	3749	普通泥岩	268.39	136.62	8.68	52.89	53.51	493.94	6070.21	8.75	8.28	343.84	0.95	6.09	1.96	17.65	3.43	2.53	0.76	1.29	1.98	8.65	3.72			
S-22	3764	普通泥岩	251.62	153.74	9.98	66.21	44.07	215.85	6494.51	8.32	6.97	413.63	0.84	6.64	1.64	15.70	3.07	2.71	0.83	1.54	1.55	3.60	2.98			
S-23	3791	普通泥岩	342.63	141.57	11.86	70.30	55.01	246.23	4381.61	9.89	7.24	382.03	0.73	5.93	2.42	11.47	4.12	2.46	0.98	1.62	1.91	4.05	3.06			
S-24	3806	普通泥岩	320.33	116.51	12.20	72.64	52.26	298.13	4817.12	9.62	5.84	353.53	0.61	5.95	2.75	13.63	3.61	1.90	0.94	1.56	1.70	4.60	2.31			
S-25	3818	普通泥岩	246.65	103.81	11.89	57.88	46.57	156.29	4930.91	8.69	3.83	330.78	0.44	4.87	2.38	14.91	2.82	1.72	0.93	1.27	1.54	2.45	1.54			
S-26	3830	普通泥岩	399.01	125.55	12.16	83.91	53.10	437.41	4834.41	9.27	7.13	373.28	0.77	6.90	3.18	12.95	4.56	2.07	0.95	1.83	1.75	6.83	2.86			
S-27	3839	普通泥岩	287.51	130.97	9.58	63.18	54.35	300.89	5404.61	7.76	6.53	366.50	0.84	6.60	2.20	14.75	3.83	2.52	0.87	1.61	2.09	5.48	3.05			
S-28	3860	普通泥岩	205.88	84.71	13.12	69.88	46.04	180.08	5083.15	9.23	3.29	363.22	0.36	5.33	2.43	13.99	2.59	1.54	1.13	1.68	1.67	3.10	1.45			
S-29	3875	普通泥岩	193.05	80.02	12.17	61.30	44.72	125.40	5437.07	8.20	2.96	374.07	0.36	5.04	2.41	14.53	2.57	1.54	1.11	1.56	1.72	2.28	1.39			

表 3 下刚果盆地 A 井粉砂质泥岩、含磷泥岩和普通泥岩稀土元素测试结果及计算结果
 Table 3 Analytical and calculated results of REE of silty mudstone, phosphorus-containing mudstone and ordinary mudstone of well A in Lower Congo Basin

编号	深度(m)	岩性	稀土元素测试结果($\times 10^{-6}$)														稀土元素计算结果				
			La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Σ REE($\times 10^{-6}$)	Ba/Sm	Pr/Pr*	Ce/Ce*	Eu/Eu*
S-1	3340	粉砂质泥岩	49.15	100.26	11.03	39.53	7.46	2.63	6.53	0.97	4.98	1.00	2.76	0.45	2.52	0.42	229.69	514.45	1.03	0.99	1.66
S-2	3380	粉砂质泥岩	52.84	101.61	11.83	42.59	8.03	2.48	6.99	1.01	5.43	1.05	3.04	0.45	2.77	0.41	240.54	580.66	1.06	0.93	1.46
S-3	3419	粉砂质泥岩	48.29	97.93	10.83	38.61	7.37	3.43	6.56	0.98	5.12	1.05	2.94	0.50	2.71	0.45	226.77	867.45	1.04	0.98	2.17
S-4	3443	粉砂质泥岩	50.38	95.83	11.01	39.10	7.36	2.08	6.30	0.94	5.08	0.99	2.90	0.44	2.63	0.40	225.44	477.44	1.06	0.93	1.35
S-5	3461	粉砂质泥岩	45.90	90.42	10.01	35.94	6.56	1.93	5.78	0.81	4.50	0.86	2.49	0.37	2.14	0.32	208.02	540.78	1.03	0.96	1.38
S-6	3500	粉砂质泥岩	42.47	90.00	9.59	34.46	6.49	1.88	5.48	0.79	4.36	0.83	2.42	0.36	2.17	0.32	201.63	502.81	1.01	1.02	1.38
S-7	3521	粉砂质泥岩	40.43	86.23	9.20	33.28	6.24	2.16	5.32	0.79	4.29	0.84	2.45	0.36	2.19	0.33	194.10	813.23	1.01	1.03	1.64
S-8	3545	粉砂质泥岩	43.80	84.69	10.38	38.81	7.34	2.97	6.35	0.95	4.96	0.99	2.77	0.46	2.55	0.42	207.43	672.03	1.07	0.91	1.91
S-9	3560	粉砂质泥岩	42.97	82.33	9.71	35.57	6.76	2.06	5.74	0.83	4.53	0.88	2.57	0.37	2.31	0.35	197.00	568.15	1.06	0.92	1.45
S-10	3580	粉砂质泥岩	45.88	88.37	10.60	38.94	7.50	2.68	6.49	0.94	4.97	0.94	2.69	0.38	2.39	0.36	213.11	860.43	1.07	0.92	1.69
S-11	3611	含磷泥岩	44.30	69.22	9.77	37.53	7.30	2.25	6.99	1.10	6.62	1.40	4.24	0.63	3.92	0.61	195.88	549.62	1.13	0.75	1.38
S-12	3623	含磷泥岩	40.71	59.51	8.76	33.55	6.46	2.49	6.49	1.04	5.98	1.35	3.93	0.67	3.71	0.64	175.29	554.77	1.15	0.70	1.69
S-13	3629	含磷泥岩	38.98	59.01	8.44	31.70	6.09	1.92	5.97	0.92	5.56	1.19	3.65	0.53	3.32	0.52	167.79	586.80	1.15	0.73	1.40
S-14	3638	含磷泥岩	37.71	58.88	8.21	31.09	5.99	2.90	5.77	0.88	5.16	1.07	3.28	0.47	2.92	0.46	164.79	1540.05	1.13	0.75	2.17
S-15	3650	含磷泥岩	33.82	48.82	7.23	28.37	5.38	2.27	5.29	0.85	4.88	1.11	3.19	0.55	3.10	0.53	145.38	682.78	1.13	0.69	1.87
S-16	3677	含磷泥岩	33.14	50.29	7.10	26.88	5.23	1.78	5.04	0.78	4.84	1.03	3.16	0.46	2.94	0.46	143.13	747.32	1.13	0.73	1.52
S-17	3689	含磷泥岩	26.01	37.70	5.49	21.36	4.02	2.10	4.00	0.64	3.64	0.81	2.36	0.41	2.32	0.39	111.26	992.52	1.13	0.70	2.30
S-18	3716	含磷泥岩	29.26	50.37	6.49	25.44	4.99	3.04	4.96	0.79	4.54	0.99	2.84	0.49	2.80	0.49	137.48	1262.46	1.07	0.81	2.68
S-19	3728	含磷泥岩	32.25	59.58	7.20	27.22	5.49	2.18	5.21	0.83	5.01	1.04	3.14	0.47	3.03	0.49	153.13	1028.10	1.05	0.88	1.79
S-20	3740	含磷泥岩	32.14	61.58	7.30	27.80	5.61	2.23	5.34	0.83	4.96	1.03	3.09	0.46	3.00	0.49	155.85	1027.45	1.04	0.91	1.79
S-21	3749	普通泥岩	33.50	61.63	7.68	28.36	5.95	3.79	5.65	1.04	5.15	1.22	3.30	0.64	3.32	0.65	161.87	1019.37	1.08	0.88	2.87
S-22	3764	普通泥岩	33.51	59.91	7.53	29.17	5.80	3.25	5.77	0.92	5.29	1.14	3.28	0.58	3.29	0.57	160.03	1118.86	1.06	0.85	2.47
S-23	3791	普通泥岩	37.98	70.93	8.49	31.99	6.36	2.81	6.06	0.96	5.51	1.21	3.39	0.59	3.39	0.58	180.25	688.49	1.05	0.89	1.99
S-24	3806	普通泥岩	37.43	71.25	8.35	31.33	5.98	2.73	5.70	0.86	4.75	1.03	2.92	0.50	2.88	0.50	176.22	805.19	1.04	0.91	2.05
S-25	3818	普通泥岩	35.97	72.16	8.09	30.49	5.85	2.13	5.23	0.79	4.59	0.93	2.83	0.41	2.65	0.43	172.55	842.18	1.02	0.96	1.69
S-26	3830	普通泥岩	37.34	70.36	8.30	31.21	5.92	2.73	5.52	0.84	4.64	1.00	2.85	0.49	2.72	0.49	174.41	816.86	1.04	0.90	2.10
S-27	3839	普通泥岩	33.20	64.50	7.62	28.61	5.59	2.15	5.20	0.81	4.83	0.96	2.95	0.44	2.76	0.45	160.08	967.30	1.05	0.92	1.76
S-28	3860	普通泥岩	36.00	70.83	8.00	30.23	5.90	2.82	5.56	0.85	4.72	1.02	2.89	0.50	2.83	0.50	172.64	861.83	1.02	0.94	2.16
S-29	3875	普通泥岩	35.37	71.88	7.90	29.95	5.81	2.21	5.30	0.80	4.71	0.96	2.84	0.42	2.65	0.42	171.23	936.54	1.00	0.97	1.75

计算结果表明,粉砂质泥岩 Ce/Ce^* 值介于 $0.91 \sim 0.99$, Eu/Eu^* 值介于 $1.66 \sim 2.17$, Ce 异常不明显, Eu 正异常明显;含磷泥岩 Ce/Ce^* 值介于 $0.69 \sim 0.88$, Eu/Eu^* 值介于 $1.69 \sim 2.87$, 具有明显的 Ce 负异常和 Eu 正异常,并且随着深度增加 Ce/Ce^* 值逐渐增大;普通泥岩 Ce/Ce^* 值介于 $0.90 \sim 0.94$, Eu/Eu^* 值介于 $2.10 \sim 2.16$, Ce 异常不明显, Eu 正异常明显。而各样品 Ba 含量较高(介于 $3584.00 \times 10^{-6} \sim 6494.51 \times 10^{-6}$),同时 Eu/Eu^* 与 Ba/Sm 、 Ba 含量之间具有非常好的线性相关关系(图 5a-b), Eu/Eu^* 比值与 Ba/Sm 比值之间相关系数 R 为 0.71 , Eu/Eu^* 比值与 Ba 含量之间相关系数 R 为 0.59 ,所以样品 Eu 异常可能是在测试过程中由高 Ba 含量干扰引起的(Jiang Shaoyong et al., 2007),本文将不讨论样品的 Eu 异常。

5 讨论

5.1 沉积水体氧化还原条件

根据生物化学过程及水体中含氧量可以将沉积水体氧化还原状态分为氧化环境、贫氧环境和缺氧环境三种类型。缺氧环境又可进一步划分为缺氧铁化(富含 Fe^{2+})和缺氧硫化(含游离的 H_2S)环境(Tyson et al., 1991; Canfield et al., 2009)。

5.1.1 氧化还原敏感元素

沉积岩中自生(自生矿物及铁、锰氢氧化物吸附和结合的)微量元素含量受沉积时水体氧化还原条件的控制,其富集或亏损程度是判断古氧化还原环境的重要指标(Tribovillard et al., 2006; Chang Huajin et al., 2009)。通常以平均页岩微量元素含量作为参考标准(Wedepohl, 1971),通过计算 Al 元素标准化后的富集系数来反映微量元素的富集或亏损程度。 Al 元素来自于陆源且在成岩过程中稳

定,其作为标准化值可以消除陆源成分的干扰以及碳酸盐等矿物对沉积物的稀释作用(Tribovillard et al., 2006; Chang Huajin et al., 2009)。计算公式为: $EF(\text{元素 } X) = (\text{元素 } X/Al)_{\text{样品}} / (\text{元素 } X/Al)_{\text{平均页岩}}$,若 $EF > 1$,表示元素 X 相对平均页岩富集,若 $EF < 1$,表示元素 X 相对平均页岩亏损。

U 和 V 元素具有多种化学价态,其在水体中溶解度明显受水体氧化还原条件控制,氧化条件下, $U(+6 \text{ 价})$ 和 $V(+5 \text{ 价})$ 在海水中稳定存在;还原条件下, $U(+4 \text{ 价})$ 和 $V(+4 \text{ 或 } +3 \text{ 价})$ 易沉淀,在沉积物中富集(Algeo et al., 2004; Chang Huajin et al., 2009)。而且沉积物中 U 和 V 元素多为自生来源,成岩过程中稳定,是判断古氧化还原条件的理想指标(Chang Huajin et al., 2009)。另外,微量元素比值 U/Th 、 Ni/Co 和 V/Cr 也常用来判断古氧化还原条件(Jones et al., 1994),其判别参数见表 4。

表 4 氧化还原环境的微量元素判别参数

Table 4 Trace element discrimination parameters in redox condition

沉积环境 判别指标	氧化环境	贫氧环境	缺氧环境	
			缺氧铁化	缺氧硫化
游离 H_2S	无			有
U/Th	< 0.75	$0.75 \sim 1.25$	> 1.25	
Ni/Co	< 5	$5 \sim 7$	> 7	
V/Cr	< 2	$2 \sim 4.25$	> 4.25	

由图 6 及表 2 可知,普通泥岩、含磷泥岩及粉砂质泥岩的 U 、 V 元素富集系数与微量元素比值 U/Th 、 Ni/Co 和 V/Cr 具有一致的变化趋势。其中普通泥岩样品(S-21~S-29)的 U 、 V 元素轻微富集, U 元素富集系数介于 $1.39 \sim 3.72$, 平均值为 2.49 , V 元素富集系数介于 $2.57 \sim 4.56$, 平均值为 3.40 , U/Th 比值介于 $0.36 \sim 0.95$, 平均值为 0.65 , Ni/Co 比

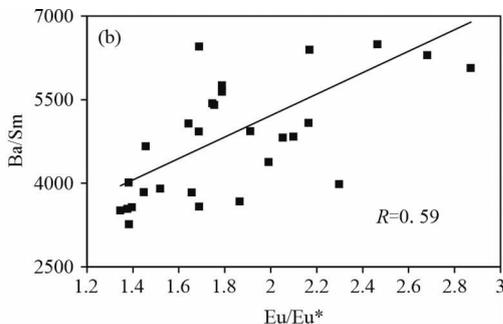
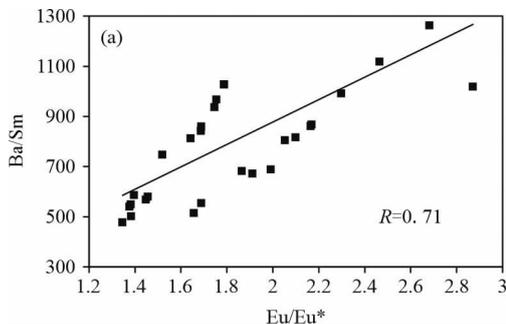


图 5 下刚果盆地 A 井粉砂质泥岩、含磷泥岩和普通泥岩 Ba/Sm 、 Ba 与 Eu/Eu^* 相关性

Fig. 5 The correlation between Ba/Sm , Ba and Eu/Eu^* of silty mudstone, phosphorus-containing mudstone and ordinary mudstone of well A in Lower Congo Basin

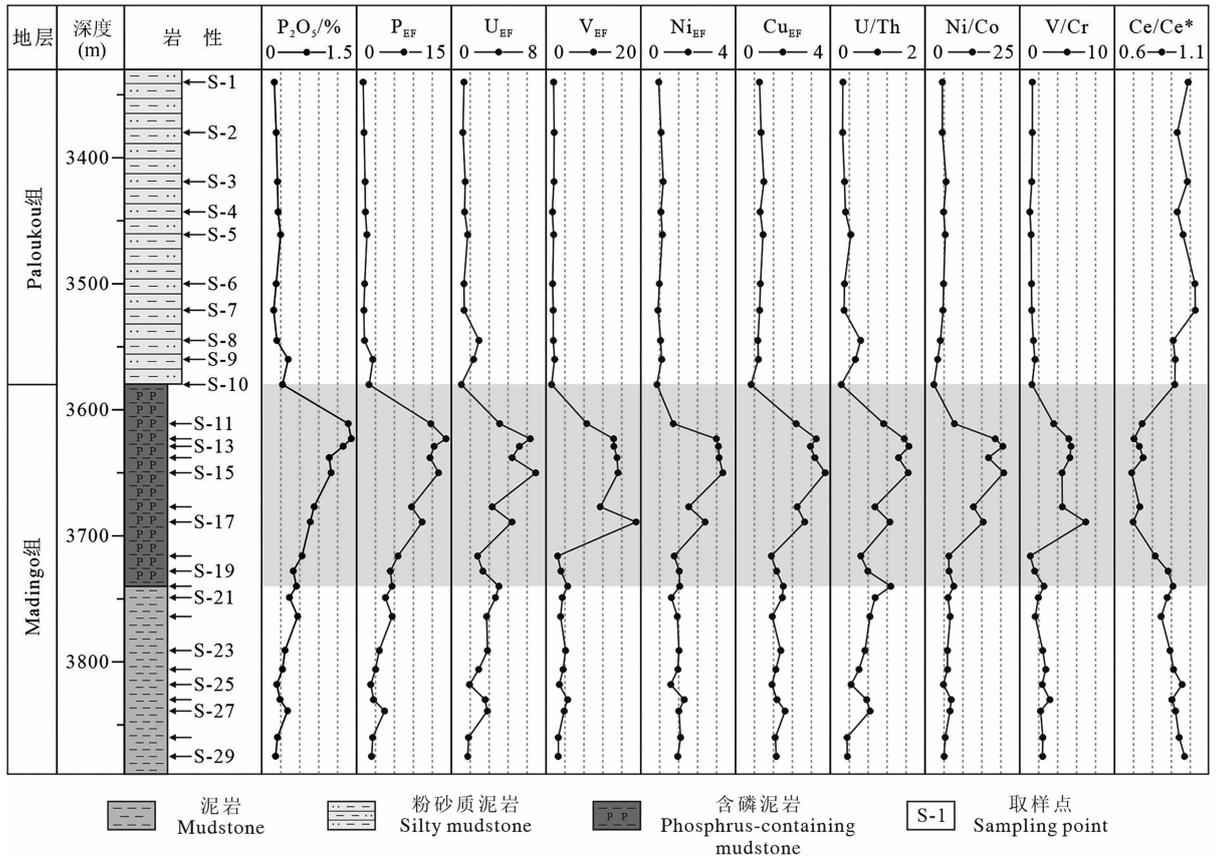


图 6 下刚果盆地 A 井微量元素富集系数、微量元素比值及 Ce/Ce* 纵向变化特征

Fig. 6 Variation characteristics of enrichment factors of trace elements, trace elements ratio and Ce/Ce* of well A in Lower Congo Basin

值介于 4.87~6.90, 平均值为 5.93, V/Cr 比值介于 1.64~3.18, 平均值为 2.37, 均指示氧化-贫氧环境; 含磷泥岩下部样品(S-18~S-20)的 U、V 元素轻微富集, U 元素富集系数介于 2.22~4.02, 平均值为 2.97, V 元素富集系数介于 2.45~4.55, 平均值为 3.38, U/Th 比值分别为 0.64、0.79 和 1.28, 指示氧化-贫氧-缺氧环境, Ni/Co 比值分别为 6.29、6.34 和 7.56, 指示贫氧-缺氧环境, V/Cr 比值为 1.11、1.57 和 2.55, 指示氧化-贫氧环境; 含磷泥岩上部样品(S-11~S-17)的 U、V 元素强烈富集, U 元素富集系数介于 3.45~7.13, 平均值为 5.34, V 元素富集系数介于 8.59~19.01, 平均值为 13.97, U/Th 比值介于 0.94~1.66, 平均值为 1.38, 指示贫氧-缺氧环境, Ni/Co 比值介于 7.74~20.77, 平均值为 16.07, 指示缺氧环境, V/Cr 比值介于 3.57~6.96, 平均值为 5.05, 指示贫氧-缺氧环境; 粉砂质泥岩样品(S-1~S-10)的 U、V 元素无明显富集, U 元素富集系数介于 0.85~2.34, 平均值为 1.29, V 元素富集系数介于 1.17~1.82, 平均值为 1.54, U/Th 比值介于 0.23~0.64, 平均值为 0.36, Ni/Co 比

值介于 2.34~5.55, 平均值为 4.43, V/Cr 比值介于 1.06~1.61, 平均值为 1.30, 除样品 S-3、S-5 的 Ni/Co 比值为 5.55、5.34, 指示贫氧环境外, 其余各样品的 U/Th、Ni/Co 和 V/Cr 比值均指示氧化环境。

综上所述, Madingo 组沉积时期氧化还原条件变化较大, 普通泥岩及含磷泥岩下部可能沉积在氧化-贫氧环境下, 之后还原程度逐渐增加, 含磷泥岩上部沉积在稳定的缺氧环境下; Paloukou 组沉积时期氧化还原条件过渡为氧化环境, 发育一套粉砂质泥岩。

5.1.2 Ce/Ce*

自然界中稀土元素主要以 +3 价存在, 而由于电子构型的差别 Ce 还具有 +4 价态。海相氧化环境中, Ce³⁺ 氧化为 Ce⁴⁺ (CeO₂) 并易被 Fe、Mn 的氧化物吸附而沉淀, 从而与其它稀土元素发生分离, 造成海水中 Ce 的亏损; 而缺氧海水中无明显 Ce 异常 (Yang Xinglian et al., 2008; Yao Chunyan, 2009)。海相泥岩主要包含两类物质来源, 一类是陆源细粒碎屑物质, 稀土元素主要被碎屑物质结合而进入海洋; 另一类是海相生物或化学沉积物(碳酸

盐、磷酸盐等),后者能够继承海水的稀土元素特征,其Ce异常程度可以作为古海洋氧化还原条件的判别指标(Liu Yingjun et al., 1987; Shields et al., 2001)。

(1) La 异常对 Ce 异常的干扰

在应用 Ce/Ce^* 值判断古沉积环境之前需排除 La 异常对 Ce 异常的影响(Bau et al., 1996)。由图 7a 可知,粉砂质泥岩 5 个样品(S-2、S-4、S-8~S-10)、含磷泥岩 9 个样品(S-11~S-19)及普通泥岩 3 个样品(S-21~S-23)落在“真正的 Ce 负异常”区域,粉砂质泥岩 5 个样品(S-1、S-3、S-5~S-7)、普通泥岩 2 个样品(S-25、S-29)落在“La、Ce 均无异常”区域,含磷泥岩 1 个样品(S-20)、普通泥岩 4 个样品(S-24、S-26~S-28)落在“La 正异常导致 Ce 出现负异常”区域。因此,在下文中应用 Ce 异常进行沉积环境解释时,只能用落在“真正的 Ce 负异常”区域的样品(S-2、S-4、S-8~S-19、S-21~S-23)。

(2) 对样品陆源碎屑影响的评价

在应用 Ce/Ce^* 值判断古沉积环境之前需分析样品是否受到陆源碎屑影响。通过比较样品 Y/Ho 比值与 Th 元素含量相关性可以判断海相泥岩是否受到陆源碎屑影响,如果 Y/Ho 比值与 Th 元素含量之间无明显相关性,指示该泥岩样品没有或仅受到少量陆源碎屑的影响(Yao Chunyan, 2009)。通

过计算可知,粉砂质泥岩 Y/Ho 比值与 Th 元素含量之间具有明显的负相关关系, R^2 高达 0.90。而含磷泥岩和普通泥岩 Y/Ho 比值与 Th 元素含量之间无明显相关性, R^2 分别为 0.17 和 0.23(图 7b、c)。因此,粉砂质泥岩样品受到大量陆源输入的影响,而陆源碎屑对含磷泥岩和普通泥岩样品影响很小,其 Ce/Ce^* 值可以用来判断沉积环境。

含磷泥岩和普通泥岩样品 P_2O_5 含量和 Ce/Ce^* 值具有明显的负相关关系,相关系数为 -0.82(图 7d)。推测含磷泥岩样品的 Ce 负异常可能与磷酸盐矿物有关,磷酸盐矿物为正常海水成因,其继承了氧化海水的稀土元素特征,而陆源碎屑成分起到稀释作用。然而微量元素分析结果认为含磷泥岩沉积时期水体为贫氧-缺氧环境,与 Ce 负异常指示的氧化环境矛盾。因此,推测含磷泥岩沉积时期水体可能是分层的,磷酸盐矿物形成于表层氧化水体中,从而继承了氧化海水 Ce 负异常的特征,而底层水为贫氧-缺氧环境,U 和 V 等氧化还原敏感元素富集。

5.2 含磷泥岩成因

5.2.1 磷质来源

海相沉积岩中磷质来源主要有以下几种(Wu Chaodong et al., 1999):①陆源含磷碎屑物质输入;②深部热源或热液来源,包括海底火山喷发物质中的磷质和热液流体所提供的磷质;③生物来源(或

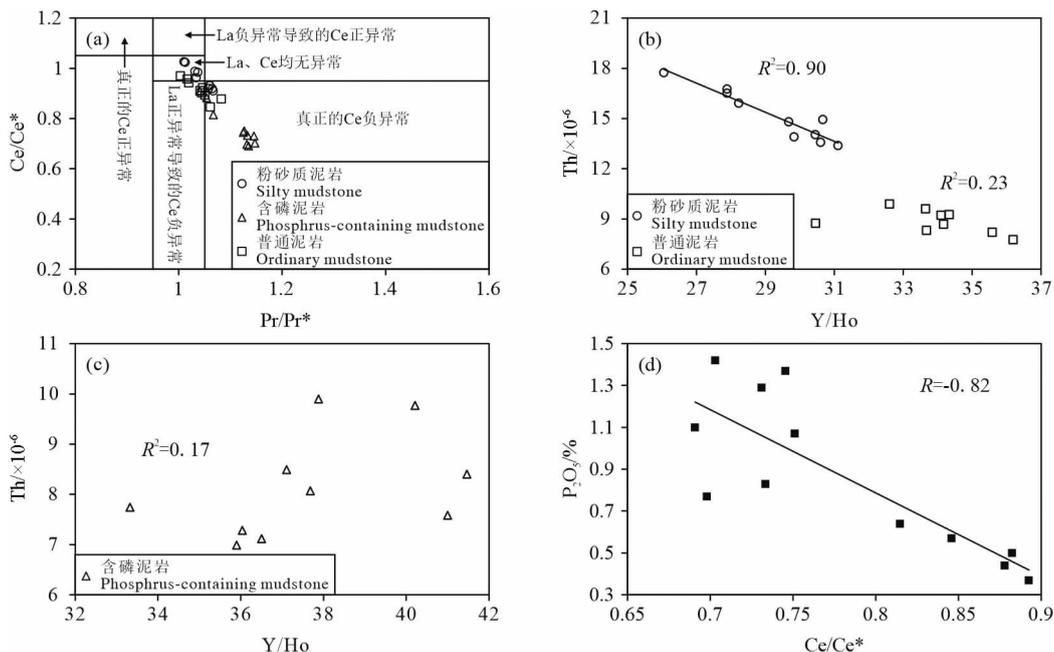


图 7 下刚果盆地 A 井粉砂质泥岩、含磷泥岩和普通泥岩 Ce/Ce^* 与 Pr/Pr^* 、Th 与 Y/Ho 、 P_2O_5 与 Ce/Ce^* 相关性

Fig. 7 The correlation between Ce/Ce^* and Pr/Pr^* , Th and Y/Ho , P_2O_5 and Ce/Ce^* of silty mudstone, phosphorus-containing mudstone and ordinary mudstone of well A in Lower Congo Basin

海洋自生来源),生物对沉积物中磷的富集起着关键作用(Chen Qiying, 1995; Chen Qiying et al., 2000);④空源或宇宙源。

由图 6 可知,粉砂质泥岩、含磷泥岩和普通泥岩的 P_2O_5 含量与 P 元素富集系数在纵向上具有相同的变化特征,同时分别比较所有样品的 P_{EF} 与 P_2O_5 含量、 Al_2O_3 含量之间的相关性, P_{EF} 与 P_2O_5 含量 R^2 高达 0.95,而与 Al_2O_3 含量 R^2 只有 0.41(图 8a、b),可知 P_2O_5 含量是影响 P 元素富集的重要因素,而 Al_2O_3 含量贡献较小。

Al 和 Ti 元素活性差,在搬运、沉积及成岩过程中稳定,其含量可以作为陆源输入强弱的指标(Murray, 1994)。含磷泥岩样品的 Al_2O_3 和 TiO_2 含量之间具有明显的正相关关系,相关系数为 0.83(图 8c),而二者与 P_2O_5 含量的相关性较差,其中 Al_2O_3 与 P_2O_5 含量之间相关系数为 0.44(图 8d), TiO_2 与 P_2O_5 含量之间相关系数为 0.40(图 8e)。因此,陆源碎屑物质不是含磷泥岩中磷质的主要来源。

$Al/(Al+Fe+Mn)$ 、 Ba/Sr 比值是衡量海相沉

积物中热液组分含量的重要指数, $Al/(Al+Fe+Mn)$ 比值随着热液组分的增加而减小, Ba/Sr 比值随着热液组分的增加而增加(Magenheim et al., 1992; Chen Jianfa et al., 2004)。计算结果表明,粉砂质泥岩、含磷泥岩和普通泥岩样品的 Ba 含量均明显高于 Sr 含量,粉砂质泥岩 Ba/Sr 比值介于 11.24~17.95 之间,平均值为 14.11,含磷泥岩 Ba/Sr 比值介于 6.11~14.34 之间,平均值为 10.01,普通泥岩 Ba/Sr 比值介于 11.47~17.65 之间,平均值为 14.40,指示沉积时期可能有热液的参与(Magenheim et al., 1992; Chen Jianfa et al., 2004)。然而,含磷泥岩样品的 P_2O_5 含量与 $Al/(Al+Fe+Mn)$ 、 Ba/Sr 比值均呈负相关关系(图 8f、g),因此,热液来源不是含磷泥岩中磷质的主要来源。

Ni 和 Cu 元素与有机质关系密切,主要靠有机质输送到沉积物中。Ni 和 Cu 元素与有机质形成络合物会加速它们从水体中清除而在沉积物中富集,随着有机质的降解 Ni 和 Cu 元素被释放出来,是沉积物中有机质通量的理想指示(Algeo et al., 2004;

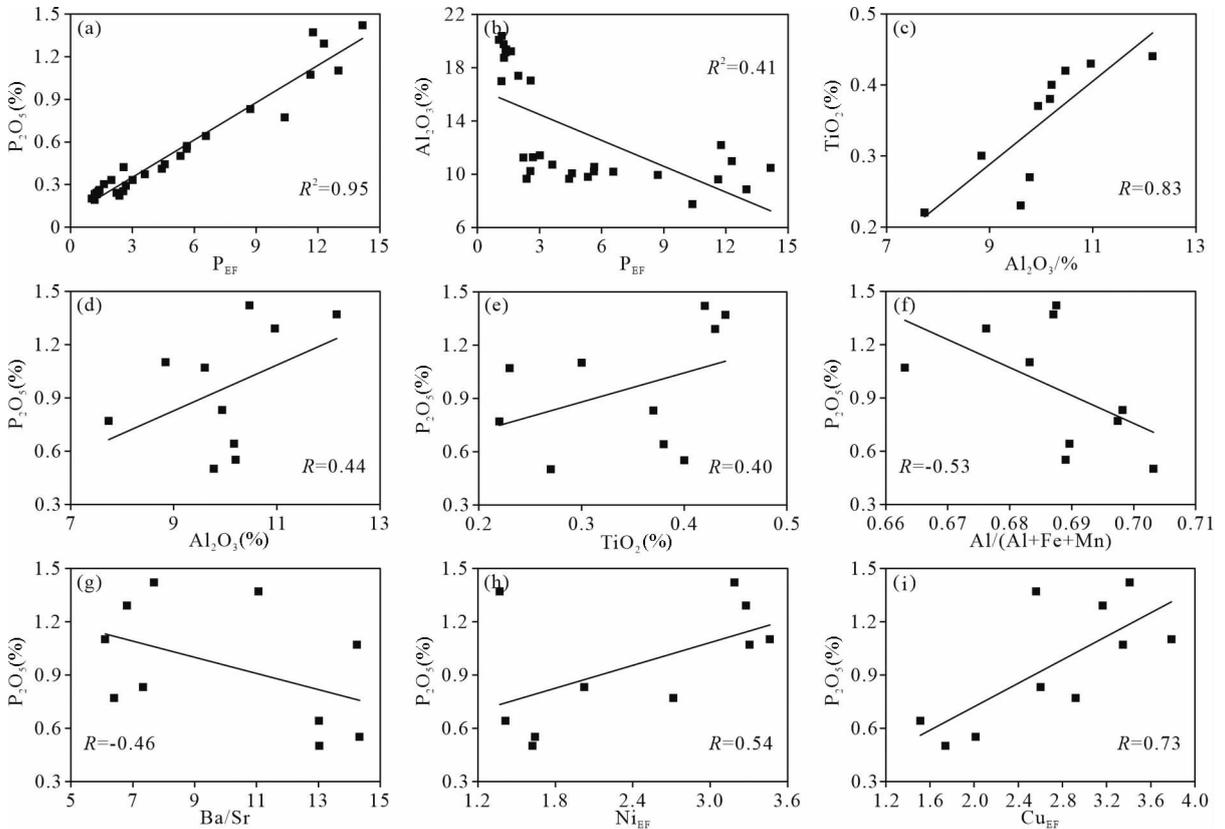


图 8 下刚果盆地 A 井粉砂质泥岩、含磷泥岩和普通泥岩 P_2O_5 和 P_{EF} 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $Al/(Al+Fe+Mn)$ 、 Ba/Sr 、 Ni_{EF} 、 Cu_{EF} 相关性

Fig. 8 The correlation between P_2O_5 , P_{EF} , Al_2O_3 , TiO_2 , $Al/(Al+Fe+Mn)$, Ba/Sr ,

Ni_{EF} and Cu_{EF} of silty mudstone, phosphorus-containing mudstone and ordinary mudstone of well A in Lower Congo Basin

Nameroff et al., 2004; Tribovillard et al., 2006)。含磷泥岩样品的 P_2O_5 含量和 Ni、Cu 元素含量及富集系数关系密切,其中 P_2O_5 含量和 Ni 元素富集系数 Ni_{EF} 相关系数为 0.54(图 8h),和 Cu 元素富集系数 Cu_{EF} 相关系数为 0.73(图 8i),反映了生物有机质在磷元素富集过程中的密切作用。

对含磷泥岩主量元素 P_2O_5 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 MnO ,微量元素 U、V、Ni、Cu 富集系数以及元素比值 Ba/Sr 测试结果进行 R 型聚类分析。在谱系图上,相关系数为 0.4 时可以把 9 个变量分为三类(图 9)。第一类由 Cu_{EF} 、 U_{EF} 、 Ni_{EF} 、 V_{EF} 和 P_2O_5 组成,第二类由 TiO_2 和 Al_2O_3 组成,与陆源碎屑输入有关(Murray, 1994; Kato et al., 2002),第三类由 Ba/Sr 比值和 MnO 组成,与热液来源有关(Magenheim et al., 1992)。

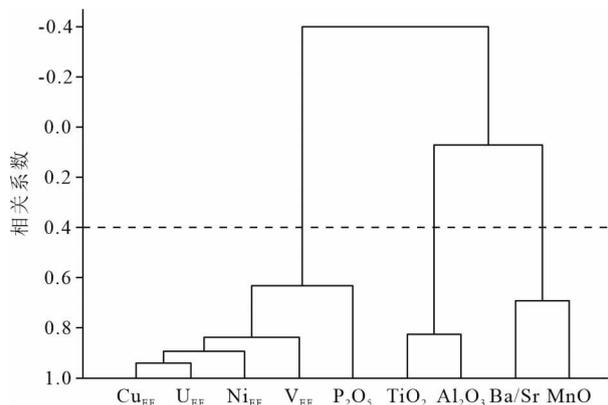


图9 下刚果盆地 A 井含磷泥岩特征元素 R 型聚类分析谱系图

Fig. 9 R-clustering spectrum diagram of characteristic elements of phosphorus-containing mudstone of well A in Lower Congo Basin

由于受油基泥浆污染,研究区 A 井泥岩样品通过岩石热解分析获取的 TOC 含量数据误差较大。结合前人研究成果, Madingo 组富有机质泥岩是下刚果盆地主力烃源岩,有机碳含量较高,在刚果(布)地区, Madingo 组 TOC 含量介于 0.88%~4.30% 之间,平均值为 2.31%(Cao Jun et al., 2014)。含磷泥岩岩矿及古生物学研究表明,含磷泥岩中微体古生物发育,以有孔虫为主(图 2c)。另外,尚未发现研究区具有明确的火山活动记录,而宇宙物质可以忽略,因此推测生物来源为研究区含磷泥岩中磷质的主要来源。

5.2.2 形成机制

前人研究认为生物聚磷作用存在两种成因机

制,一种是生物的直接作用,即生物对海水中磷的直接吸收浓集的结果,形成磷质壳体而在沉积物保存;另一种是生物的间接作用,主要受生物量和氧化还原条件的影响,在此过程中生物既是磷质来源,又改变介质的氧化还原条件,使磷从含磷有机化合物中释放出来并沉淀富集(Chen Qiying et al., 2000)。

含磷泥岩 P、U、V、Ni 和 Cu 元素均富集(图 6),指示底水缺氧环境和高的有机质通量,而 Cu_{EF} 、 U_{EF} 、 Ni_{EF} 、 V_{EF} 和 P_2O_5 在 R 型聚类分析中分为一类(图 9),指示磷的富集与缺氧环境和有机质通量密切相关,推测生物在含磷泥岩磷聚集过程中起到间接作用。扫描电镜及能谱分析研究表明,含磷泥岩中磷酸盐颗粒主要以胶状集合体形式存在,缺少生屑磷酸盐颗粒(图 2d、图 3),反映了生物的间接聚磷作用。

上升流沉积物通常具有富 Cd、P,贫 Co、Mn 的特征(Brumsack, 2006),研究区 Madingo 组含磷泥岩 P 元素富集,富集系数介于 5.34~14.16 之间(表 1),Co 和 Mn 元素亏损,Co 元素富集系数介于 0.57~0.92 之间(表 2),Mn 元素富集系数介于 0.15~0.57 之间(表 1)。从含磷泥岩各元素的富集系数与现代上升流环境(Brumsack, 2006)、现代热液环境(Dias et al., 2008)的对应元素的富集系数比较来看,含磷泥岩 Mn、Co、Ni、Cu、Cr、U、Zn、P 和 V 元素富集系数的分布范围和均值均接近于现代上升流环境各对应元素富集系数的分布范围和均值。含磷泥岩 Mn、Cu、Zn、P 元素富集系数的分布范围与现代热液环境各对应元素富集系数的分布范围相差较大,无重叠部分,Co、Ni、Cr、U、V 元素富集系数的分布范围与现代热液环境各对应元素富集系数的分布范围有部分重叠,但是其分布范围主体明显倾向于现代上升流环境各对应元素。含磷泥岩 Ba 元素富集系数的分布范围与现代热液环境 Ba 元素富集系数的分布范围接近,而与现代上升流环境 Ba 元素富集系数的分布范围相差较大(表 5,图 10)。因此,研究区 Madingo 组含磷泥岩沉积时期存在上升流活动,而含磷泥岩岩相、古生物学研究也证明了这一假设(Ji Shaocong et al., 2017)。同时, Madingo 组含磷泥岩沉积时期,海相沉积物也受到一定程度的热流体活动的影响。

因此,研究区 Madingo 组含磷泥岩沉积时期,海水分层,上升流活动强烈,上升流将海底富含磷酸盐等营养盐的水体带入浅层水体中,促使生物大量发育,生物吸收磷形成含磷的有机化合物,并且保存

表 5 现代上升流环境和现代热液环境微量元素富集系数

Table 5 Enrichment factors of major and trace elements of modern upwelling sediments and modern hydrothermal sediments

岩性 编号	现代上升流环境				现代热液环境						
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
P/Al	0.10	0.17	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn/Al	52.00	28.00	41.00	202.00	6.31	3.28	3.13	2.75	2.81	2.90	5.19
V/Al	38.00	126.00	21.50	139.00	49.36	43.81	43.16	40.89	40.45	47.36	46.33
Cr/Al	24.40	72.00	9.40	28.30	43.82	46.64	45.45	50.10	63.03	53.97	22.36
Co/Al	1.20	2.90	1.40	17.40	2.85	2.20	2.45	2.87	3.47	3.55	7.59
Ni/Al	20.20	41.00	8.10	54.60	7.49	5.79	6.61	7.21	7.24	7.85	20.36
Cu/Al	11.60	32.00	5.80	33.10	319.27	261.46	798.44	438.41	475.71	978.43	437.90
Zn/Al	24.00	29.00	18.70	25.00	1628.92	1413.27	1348.71	1181.71	1207.38	1246.40	1339.16
U/Al	2.30	28.60	1.21	4.10	1.08	1.10	1.29	1.51	1.70	1.87	1.38
P _{EF}	12.15	21.52	2.78	2.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn _{EF}	0.54	0.29	0.43	2.10	3.36	2.98	2.93	2.78	2.75	3.22	3.15
V _{EF}	2.58	8.57	1.46	9.45	4.30	4.58	4.46	4.92	6.19	5.30	2.20
Cr _{EF}	2.40	7.07	0.92	2.78	1.33	1.03	1.14	1.34	1.61	1.65	3.53
Co _{EF}	0.56	1.35	0.65	8.09	0.97	0.75	0.86	0.94	0.94	1.02	2.65
Ni _{EF}	2.63	5.33	1.05	7.10	62.70	51.35	156.81	86.11	93.43	192.17	86.01
Cu _{EF}	2.28	6.28	1.14	6.50	151.54	131.48	125.47	109.94	112.33	115.96	124.59
Zn _{EF}	2.23	2.70	1.74	2.33	264.85	180.34	102.41	30.95	56.98	59.09	55.69
U _{EF}	5.49	68.32	2.89	9.79	0.07	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.05

注:编号 I-IV 为现代上升流环境,分别为 I:Perumargin,II:Namibianmud lens,III:Gulf of California,IV:Mediterraneansapropels;编号 V-XI 为 Lucky Strike(L151)热液环境,分别为取样位置距海底 0~2、3~4、5~6、7~8、9~10、11~12、13~16cm 处。

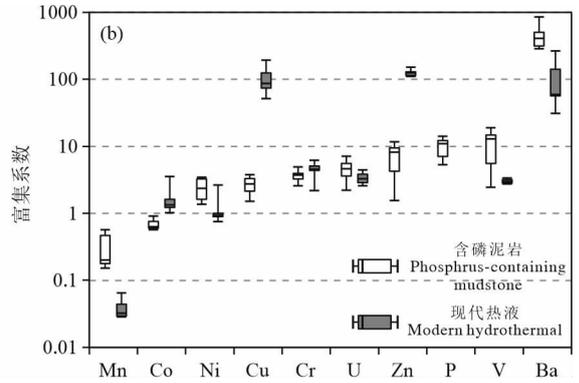
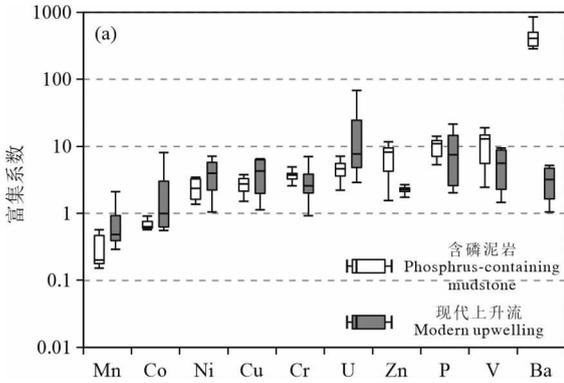


图 10 下刚果盆地 A 井含磷泥岩元素富集系数与现代上升流环境、热液环境的对比

Fig. 10 Comparison of enrichment factors of elements of phosphorus-containing mudstone of well

A in Lower Congo Basin with those of modern upwelling sediments and modern hydrothermal sediments

了浅层氧化水体 Ce 负异常的特征。生物死亡后,大量有机质在沉积物中聚集,同时有机质分解过程中对氧的消耗导致沉积物表面形成一种还原环境,使得 U、V 等氧化还原敏感元素富集。微生物在沉积层表面对含磷有机质的分解,可造成 P、Ni 和 Cu 元素的释放、沉淀。

6 结论

(1)Madingo 组含磷泥岩沉积时期,海水分层,浅层水为氧化环境,底层水为贫氧-缺氧环境。磷酸盐等矿物形成于浅层氧化水体中,继承了 Ce 负异常的特征,陆源碎屑成分起到稀释作用。

(2)生物来源是 Madingo 组含磷泥岩磷质的主要来源,含磷泥岩沉积时期存在上升流活动,促使浅层水体生物繁盛,生物的间接聚磷作用是含磷泥岩主要形成机制,生物吸收磷形成含磷的有机化合物,并且改变介质的氧化还原条件,造成磷元素释放、富集。

References

Algeo T J, Maynard J B. 2004. Trace-element Behavior and Redox Facies in Core Shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type Cyclothems. *Chemical Geology*, 206(3~4): 289~318.
 Algeo T J, Ingall E. 2007. Sedimentary C_{org}:P Ratios, Paleocan Ventilation, and Phanerozoic Atmospheric P_{o2}. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 256(4):130~155.

- Bau P, Dulski P. 1996. Distribution of Yttrium and Rare-earth Elements in the Penge and Kuruman Iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Research*, 79(1~2): 37~55.
- БаруиоГ·Н. 1985. Submarine Phosphorite. Translated by Dongye Changzheng. Geological Publishing House, Beijing (in Chinese).
- Brumsack H J. 2006. The Trace Metal Content of Recent Organic Carbon-rich Sediments: Implications for Cretaceous Black Shale Formation. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 232(2):344~361.
- Canfield D E, Thamdrup B. 2009. Towards a consistent classification scheme for geochemical environments, or, why we wish the term 'suboxic' would go away. *Geobiology*, 7(4): 385~392.
- Cao Jun, Zhong Ningning, Deng Yunhua, Kang Hongquan, Sun Yumei, Liu Yan, Dai Na, Huang Xiaoyan, Zhu Shunling. 2014. Geochemical Characteristics, Origin and Factors Controlling Formation of Marine Source Rock in Lower Congo Basin. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 36(4):87~98 (in Chinese with English abstract).
- Chang Huajin, Chu Xuelei, Feng Lianjun, Huang Jing, Zhang Qirui. 2009. Redox and Sensitive Trace Elements as Paleoenvironments Proxies. *Geological Review*, 55(1): 91~99 (in Chinese with English abstract).
- Chen Jianfa, Sun Shengli, Liu Wenhui, Zheng Jianjing. 2004. Geochemical Characteristics of Organic Matter-rich Strata of Lower Cambrian in Tarim Basin and Its Origin. *Science China Earth Sciences*, 34(S1): 107~113 (in Chinese).
- Chen Qiyang. 1995. Microbiological Processes in Genesis of Phosphorite Deposits. *Scientia Geologica Sinica*, 30(2): 153~158 (in Chinese with English abstract).
- Chen Qiyang, Chen Menge, Li Juying. 2000. Microbial-organic Effects on Formation of the Sedimentary Apatite. *Scientia Geologica Sinica*, 35(3): 316~324 (in Chinese with English abstract).
- Dias AS, Mills R A, Taylor R N, Ferreira P, Barriga F G A S. 2008. Geochemistry of A Sediment Push-core from the Lucky Strike Hydrothermal Field, Mid-Atlantic Ridge. *Chemical Geology*, 247(3~4):339~351.
- Dongye Maixing. 1992. Genetic Theory Evolution and Development Trend of Marine Phosphate Rock. *Chemical Geology*, 14(3):3~7 (in Chinese with English abstract).
- Haskin M A, Haskin L A. 1966. Rare Earths in European Shales; A Redetermination. *Science*, 154(3748): 507~509.
- Ji Shaocong, Yang Xianghua, Zhu Hongtao, Deng Yunhua, Kang Hongquan, Wangbo, Wei Xiaosong. 2017. Lithofacies and Organic Matter Enrichment in Madingo Formation of Block M, Lower Congo Basin. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 37(3):157~168 (in Chinese with English abstract).
- Jiang Shaoyong, Zhao Haixiang, Chen Yongquan, Yang Tao, Yang Jinghong, Ling Hongfei. 2007. Trace and Rare Earth Element Geochemistry of Phosphate Nodules from the Lower Cambrian Black Shale Sequence in the Mufu Mountain of Nanjing, Jiangsu Province, China. *Chemical Geology*, 244(3~4): 584~604.
- Jones B, Manning D A C. 1994. Comparison of Geochemical Indices Used for the Interpretation of Palaeoredox Conditions in Ancient Mudstones. *Chemical Geology*, 111(111): 111~129.
- Kato Y, Nakao K, Isozaki Y. 2002. Geochemistry of Late Permian to Early Triassic Pelagic Cherts from Southwest Japan: Implications for An Oceanic Redox Change. *Chemical Geology*, 182(1): 15~34.
- Liu Yingjun, Cao Liming. 1987. The Isotope Geochemistry. Geological Publishing House, Beijing (in Chinese).
- Magenheim A J, Gieskes J M. 1992. Hydrothermal Discharge and Alteration in Near-surface Sediments from the Guaymas Basin, Gulf of California. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(56): 2329~2338.
- Mi Wentian. 2010. Phosphorites' Sedimentary Event in Sinian Doushantuo Period, West Yangtze Area—the Cases Study of Weng'an Phosphorite in Guizhou and Yichang Phosphorite in Hubei (Dissertation). Chengdu University of Technology, Chengdu, 3 (in Chinese with English abstract).
- Mort H P, Adatte T, Föllmi K B, Keller J, Steinmann P, Matera V, Berner Z, Stüben D. 2007. Phosphorus and the Roles of Productivity and Nutrient Recycling During Oceanic Anoxic Event 2. *Geology*, 35(6):483~486.
- Murray R W. 1994. Chemical Criteria to Identify the Depositional Environment of Chert; General Principles and Applications. *Sedimentary Geology*, 90(3~4): 213~232.
- Nameroff T J, Calvert S E, Murray J W. 2004. Glacial-interglacial Variability in the Eastern Tropical North Pacific Oxygen Minimum Zone Recorded by Redox-sensitive Trace Metals. *Palaeoceanography*, 19(1): 373~394.
- Nathan Y, Lucas J. 1976. Expériences Sur La Précipitation Directe De L'apatite Dans L'eau De Mer; Implication Dans La Genèse Des Phosphorites. *Chemical Geology*, 18(3):181~186.
- O'Brien G W, Harris J R, Milnes A R, Veeh H H. 1981. Bacterial Origin of East Australian Continental Margin Phosphorites. *Nature*, 294(5840):442~444.
- Shields D, Stille P. 2001. Diagenetic Constraints on the Use of Cerium Anomalies as Palaeoseawater Redox Proxies: An Isotopic and REE Study of Cambrian Phosphorites. *Chemical Geology*, 175(1~2): 29~48.
- Tribouillard N, Algeo T J, Lyons T, Riboulleau A. 2006. Trace Metals as Paleoredox and Paleoproductivity Proxies: An Update. *Chemical Geology*, 232(1~2): 12~32.
- Tyson R V, Pearson T H. 1991. Modern and ancient continental shelf anoxia: An overview. *Modern & Ancient Continental Shelf Anoxia*, 58: 1~24.
- Wedepohl K H. 1971. Environmental Influence on the Chemical Composition of Shales and Clays. *Physical and Chemistry of the Earth*, 8(71):305~333.
- Wu Chaodong, Chen Qiyang. 1999. The Genesis and Geochemistry Characteristics of Phosphates of Upper Sinian - Lower Cambrian, West Hunan. *Scientia Geologica Sinica*, 34(2): 213~222.
- Yang Jinghong, Wang Ying, Zhang Zhenke, Guilbault J P, Mao Longjiang, Wei Ling, Guo Wei, Li Shuheng, Xu Jun, Ji Xiaomei. 2007. Geochemical Characteristics Trace Elements in Baoying Borehole Sediments and Their Implications for Depositional Environments. *Quaternary Sciences*, 27(5):735~749 (in Chinese with English abstract).
- Yang Xinglian, Zhu Maoyan, Zhao Yuanlong. 2008. REE Geochemical Characteristics of the Ediacaran-Lower Cambrian Black Rock Series in Eastern Guizhou. *Geological Review*, 54(1): 3~15 (in Chinese with English abstract).
- Yao Chunyan. 2009. Stratigraphic Geochemistry of the Late Ediacaran-Early Cambrian in Akesu-Wushen Area of Xinjiang: Stratigraphic Correlation and Paleo-environment Reconstruction (Dissertation). Nanjing University, Nanjing, 107 (in Chinese with English abstract).
- Ye Lianjun, Chen Qiyang, Zhao Dongxu, Chen Zhiming, Chen Youming, Liu Kuiwu. 1989. Chinese Phosphorite. Science Press, Beijing (in Chinese).
- Zheng Yingzhao. 2012. Petroleum Geology Features and Exploration Potential Analysis in the Coastal Basins of West Africa (Dissertation). China University of Geosciences (Beijing), Beijing, 69 (in Chinese with English abstract).

参 考 文 献

- 巴图林. 1985. 海底磷块岩. 东野长峰, 译. 北京: 地质出版社.
- 曹军, 钟宇宇, 邓运华, 康洪全, 孙玉梅, 刘岩, 戴娜, 黄小艳, 朱顺玲. 2014. 下刚果盆地海相烃源岩地球化学特征、成因及其发育的控制因素. *地球科学与环境学报*, 36(4):87~98.
- 常华进, 储雪蕾, 冯连君, 黄晶, 张启锐. 2009. 氧化还原敏感微量元素对古海洋沉积环境的指示意义. *地质论评*, 55(1): 91

~99.

- 陈践发, 孙省利, 刘文汇, 郑建京. 2004. 塔里木盆地地下寒武统底部富有机质层段地球化学特征及成因探讨. 中国科学: 地球科学, 34(S1): 107~113.
- 陈其英. 1995. 磷块岩形成过程中的生物作用. 地质科学, 30(2): 153~158.
- 陈其英, 陈孟莪, 李菊英. 2000. 沉积磷灰石形成中的生物有机质因素. 地质科学, 35(3): 316~324.
- 东野脉兴. 1992. 海相磷块岩成因理论的沿革与发展趋势. 化工地质, 14(3): 3~7.
- 季少聪, 杨香华, 朱红涛, 邓运华, 康洪全, 王波, 魏小松. 2017. 下刚果盆地 M 区块 Madingo 组烃源岩的岩相特征与有机质富集机制. 海洋地质与第四纪地质, 37(3): 157~168.
- 刘英俊, 曹励明. 1987. 元素地球化学导论. 北京: 地质出版社.
- 密天文. 2010. 上扬子地区震旦纪陡山沱期成磷事件研究(博士学位

- 论文). 成都: 成都理工大学, 3.
- 吴朝东, 陈其英. 1999. 湘西磷块岩的岩石地球化学特征及成因. 地质科学, 34(2): 213~222.
- 杨競红, 王颖, 张振克, Guilbault JP, 毛龙江, 魏灵, 郭伟, 李书恒, 徐军, 季小梅. 2007. 宝应钻孔沉积物的微量元素地球化学特征及沉积环境探讨. 第四纪研究, 27(5): 735~749.
- 杨兴莲, 朱茂炎, 赵元龙. 2008. 黔东震旦系一下寒武统黑色岩系稀土元素地球化学特征. 地质论评, 54(1): 3~15.
- 姚春彦. 2009. 新疆阿克苏—乌什地区晚埃迪卡拉纪—早寒武世地层地球化学研究: 化学地层对比及古海洋环境重建(博士学位论文). 南京: 南京大学, 107.
- 叶连俊, 陈其英, 赵东旭, 陈志明, 陈友明, 刘魁梧. 1989. 中国磷块岩. 北京: 科学出版社.
- 郑应钊. 2012. 西非海岸盆地带油气地质特征与勘探潜力分析(博士学位论文). 北京: 中国地质大学(北京), 69.

Element geochemistry and genesis of phosphorus-containing mudstone of the Paleogene Madingo Formation in the Lower Congo Basin

Ji Shaocong¹⁾, YANG Xianghua^{*2)}, ZHU Hongtao²⁾, KANG Hongquan³⁾

1) Institute of Karst Geology, CAGS/Key Laboratory of Karst Dynamics, MNR&GZAR, Guilin, Guangxi, 541004;

2) Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan, 430074;

3) CNOOC Research Institute, Beijing, 100027

* Corresponding author: xhyang111@vip.sina.com

Abstract

The Paleogene Madingo Formation in the Lower Congo Basin developed a set of phosphorus-containing mudstone rich in organic matter. The overlying strata is silty mudstone of the Paloukou Formation, and the underlying strata is ordinary mudstone of the Madingo Formation. The petrological characteristics of phosphorus-containing mudstone, ordinary mudstone and silty mudstone are studied using thin sections, scanning electron microscope, energy spectrum and surface scanning. Redox conditions of paleo-ocean during the sedimentary period of the phosphorus-containing mudstone, ordinary mudstone and silty mudstone are analyzed based on the test of primary, trace and rare earth elements. The phosphorus source and the mechanism of phosphorus enrichment during the sedimentary period of the phosphorus-containing mudstone are evaluated by mathematical statistical methods such as correlation analysis and cluster analysis. The results show that the microflora, mainly foraminifera, are well developed in the phosphorus-containing mudstone. Phosphate particles mainly exist in the form of colloidal aggregates in phosphorus-containing mudstone. The water body was stratified and oxidized during the sedimentary period of the phosphorus-containing mudstone. Cerium anomaly of the phosphorus-containing mudstone was mainly related to phosphate minerals. The phosphate minerals with Cerium anomaly formed in the surface oxidation water and precipitated in the bottom water. The bottom water was hypoxic-anoxic, resulting in the enrichment of redox sensitive elements such as U and V. Phosphorus sources in the marine sedimentary rocks include terrestrial sources, hydrothermal sources, biological sources, air sources and cosmic sources. It is considered that the biological source is the main source of phosphorus in the phosphorus-containing mudstone in the study area. Organisms play an indirect role in the process of phosphorus enrichment in the phosphorus-containing mudstone, which is mainly affected by biomass and redox conditions. Biology is not only the source of phosphorus, but also changes the redox conditions of the medium to release and precipitate phosphorus from phosphorus-containing compounds.

Key words: Lower Congo Basin; Madingo Formation; phosphorus-containing mudstone; geochemistry; sedimentology