

吴佳庆, 刘刚, 韩孝辉, 等. 珊瑚礁的成岩作用: 来自南海永兴岛珊瑚礁的原位地球化学研究[J]. 海洋地质前沿, 2021, 37(1): 31-44.

珊瑚礁的成岩作用: 来自南海永兴岛珊瑚礁的原位地球化学研究

吴佳庆^{1,2}, 刘刚³, 韩孝辉³, 赵彦彦^{1,2,4*}, 魏浩天^{1,2}, 杨俊^{1,2}

(1 中国海洋大学海底科学与探测技术教育部重点实验室, 青岛 266100; 2 中国海洋大学海洋地球科学学院, 青岛 266100;

3 海南省海洋地质资源与环境重点实验室, 海南省海洋地质调查研究院, 海口 5702063;

4 青岛海洋科学与技术国家实验室海洋地质过程与环境功能实验室, 青岛 266235)

摘要: 珊瑚礁的地球化学特征记录了其形成时周围海水的状况, 能够反映古海洋、古气候和古环境变化; 然而珊瑚礁形成过程中及其形成后, 容易受到成岩作用的影响, 导致其矿物组成和地球化学特征发生变化; 因此, 在对珊瑚礁的研究中, 首先要识别出保存原始沉积特征的组分, 并排除后期成岩改造的影响。以西沙群岛永兴岛的 SSZK1 珊瑚礁钻孔岩心为研究对象, 通过矿物学、岩相学和地球化学相结合的研究方法, 对不同层位的生物化石、碳酸盐胶结物进行原位地球化学分析, 探索成岩作用对不同形成阶段矿物的改造。SSZK1 井岩心的岩石类型主要为骨架灰岩和生物碎屑灰岩两大类; 岩心礁相碳酸盐岩沉积后主要受控于早期大气成岩作用, 成岩层段揭示的主要成岩作用类型有胶结作用、新生变形作用和溶解作用。电子探针和 LA-ICP-MS 的原位分析结果表明, 不同阶段的珊瑚礁碳酸盐岩的矿物成分较为单一, 主要是由方解石组成, 仅在局部的生物化石中保存了原始形成的文石。后期形成的碳酸盐胶结物 (低 Sr/Ca、低 Sr、高 Mg/Ca) 和原始的生物化石 (高 Sr/Ca、高 Sr、低 Mg/Ca) 具有明显不同的地球化学特征, 表明不同阶段的碳酸盐矿物受不同来源流体的制约。

关键词: 永兴岛; 珊瑚礁; 成岩作用; 地球化学特征

中图分类号: P736.4

文献标识码: A

DOI: 10.16028/j.1009-2722.2020.006

0 引言

造礁珊瑚能够有效地记录全球环境变化的诸多信息, 已成为研究过去 (如末次间冰期以来^[1]) 和近代 (如数十至数百年来^[2]) 气候—环境变化的重要材料, 是揭示全球变化过程与机制、探讨人类活动与环境变化相互关系的重要信息载体^[3-8]。COBB 等^[9] 通过多个珊瑚接合的方法, 重建了过去千年的

ENSO 变化。HENDY 等^[10] 通过珊瑚的 Sr/Ca、U/Ca 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值等地球化学指标重建了澳大利亚大堡礁附近小冰期以来表层海水盐度的变化, 发现该地区小冰期期间表层海水盐度比现代高。然而, 珊瑚礁碳酸盐岩在沉积后易受到成岩作用 (如胶结作用、新生变形作用、溶解作用、白云石化等) 的改造^[11-14], 破坏了珊瑚礁的原始地球化学记录, 降低了古海洋、古气候和古环境的重建精度。WEBB 等^[15] 对佛罗里达温德利礁更新世石珊瑚骨骼发生的新生变形作用进行了研究, 发现骨骼原生文石与新生方解石之间微量元素含量差异明显, 方解石中 Sr、Ba 和 U 的含量降低, Mn 的含量增加。此外, 文石的新生变形作用可能会导致碳酸盐的原始碳氧同位素发生明显改变^[16]。ALLISON 等^[17] 对夏威夷群岛珊瑚礁中化石滨珊瑚的地球化学分析表明, 1% 方解石的加入对原始文石骨骼的 Mg-SST 和 Sr-SST 估计值增加 1 °C 或更多。还有许多研究表明, 珊瑚礁的

收稿日期: 2020-01-18

资助项目: “海底透视” 创新团队建设项目 “南海全新世珊瑚礁高分辨率地球化学研究” (MGQNLMD201703); 海南省自然科学基金 “三沙市永兴岛东部海底滑坡类型分布和成因探讨” (418QN306); 国家自然科学基金 “华南新元古代盖帽白云岩沉积微相的镁硅同位素研究” (41873006)

作者简介: 吴佳庆 (1994—), 男, 在读硕士, 主要从事海洋沉积学方面的研究工作. E-mail: wujiaqing1994@163.com

* 通讯作者: 赵彦彦 (1978—), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事沉积岩石学及地球化学方面的研究工作. E-mail: zhaoyanyan@ouc.edu.cn

成岩作用对 Sr/Ca、Mg/Ca、 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 等化学指标重建古环境、古气候能够产生显著影响^[18-20]。因此,正确认识和评价珊瑚礁的成岩作用,是开展珊瑚礁研究的前提和关键。

中国南海西沙海域自中新世以来就形成了厚层的礁相碳酸盐岩,许多研究者已应用地球化学指标对其沉积环境、发育规律、流体来源进行了研究^[21-25]。然而,这些碳酸盐岩都不同程度地受到各种成岩作用的影响。一些学者通过岩心薄片、X射线衍射(XRD)分析、扫描电镜等物理方法对西沙礁区礁相碳酸盐岩的成岩作用特征及其成因机制进行了较为详细的研究^[14, 26-28]。例如,赵爽等^[14]采用薄片鉴定结合扫描电镜和矿物阴极发光特征探讨

了西科1井第四系礁相碳酸盐岩成岩作用类型及成岩环境;张海洋等^[26]则通过薄片鉴定、CT扫描等方法探讨了西永2井中新世白云岩层的成岩作用及储层特征;翟世奎等^[27]通过XRD分析了西科1井岩心不同深度的矿物组成特征,探讨了珊瑚礁白云岩化的成因机制。这些技术仅可定性判断珊瑚礁的成岩作用,而不能定量分析珊瑚礁成岩作用的程度。本文以西沙群岛宣德环礁永兴岛珊瑚礁的SSZK1钻孔岩心为研究对象(图1),通过矿物学、岩石学和地球化学相结合的研究方法,对不同层位的珊瑚礁运用电子探针和激光剥蚀技术(LA-ICP-MS)进行原位地球化学分析,定量分析了成岩作用对珊瑚礁原始地球化学记录的改造。

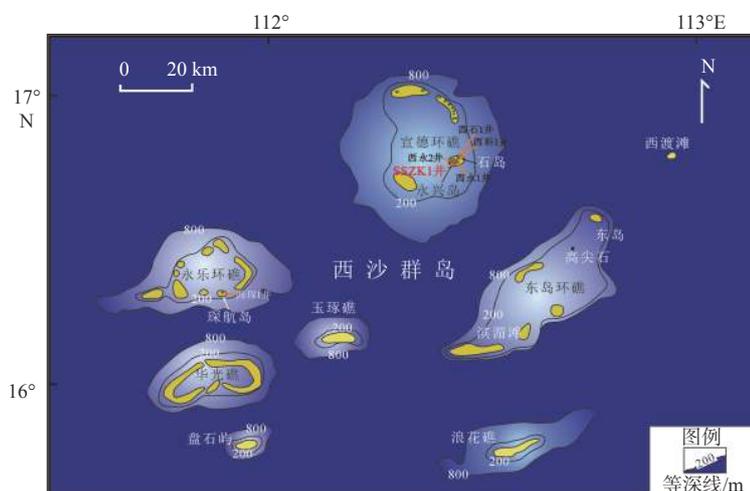


图1 南海永兴岛和SSZK1井位置图^[29]

Fig.1 The locations of Yongxing Island and well SSZK1 in the South China Sea^[29]

1 材料与方法

本文的样品于2016年采自南海西沙群岛宣德环礁的永兴岛(图1),属于SSZK1钻孔岩心,总长度为55.92 m。其中18.34 m处为不整合面(图2)。结合前人对西永1井^[30]和西永2井^[31]的研究,我们认为SSZK1井的18.34 m应为晚更新世与全新世之间的沉积间断。不整合面之上的岩性、矿物组成和类型都与之下的明显不同:0~18.34 m属于松散的灰砂,主要是由磨蚀、破碎的有孔虫、珊瑚骨骼及藻类等生物的壳体组成,由于其来源比较复杂,本次研究暂不讨论。不整合面之下为已经固结的珊瑚礁,包括以珊瑚灰岩和含藻珊瑚骨架灰岩为主的骨架灰岩和各种生物碎屑混合沉积的生屑灰岩(图3),受到各种成岩作用的影响较明显,是本研究的重点。

在研究过程中,首先采用XRD对不同层位珊瑚礁的矿物组分进行定性分析;在此基础上,对不同层位岩石手标本和薄片进行详细岩石学观察,识别出不同类型的成岩作用;然后选取记录了不同形成阶段、受成岩作用改造程度不同的岩石薄片进行原位的电子探针和LA-ICP-MS分析。着重挑选的是在不同层位(深度)中包含不同生物个体,如珊瑚、藻类、有孔虫等未经历成岩作用和已经历成岩作用改变的矿物薄片,并将这些矿物进行了地球化学特征对比。为了清楚起见,将这些薄片分别编号为S01(18.50 m)、S10(19.92 m)、S13(20.43 m)、S18(21.35 m)、S21(22.08 m)、S34(24.94 m)、S39(25.96 m)和S54(28.70 m)。矿物的XRD测试是在中国科学技术大学理化实验中心 Rigaku D/max-IIIa X射线衍射仪上完成的。测试使用Cu靶旋转靶辐射,管电压40 kV,管电流20 mA,步长 $0.02^\circ(2\theta)$,扫描角度范围为 $3^\circ\sim 70^\circ$ 。测试结果运用Jade5软

件进行矿物分析。电子探针分析是在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室的 JEOL JXA-8100 电子探针分析仪上完成。样品在上机测试之前先按照 ZHANG 等^[32] 提供的办法将样品镀碳, 然后放入样品腔进行测试。工作时为了减少样品损坏及计数的波动^[33], 所用的加速电压为 15 kV, 加速电流为 10 nA, 束斑直径为 10 μm。测试数据均进行 ZAF 校正处理, 其中矿物的 C 元

素含量是根据原子比 C:O=1:3 进行计算并参与 ZAF 校正。激光剥蚀微量元素含量分析是在中国科技大学壳幔物质循环与环境中国科学院重点实验室的 Agilent 7700e 上进行测试, 光斑尺寸为 32 μm, 烧蚀频率为 6 Hz, 束流能量为 10 J/cm²。分析过程中以同一位置上电子探针测的 Ca 元素的含量为内标、标准参考物质 MACS-3 为外标, 测试结果用实验室自编程序 latecalc.xlsm 进行处理。

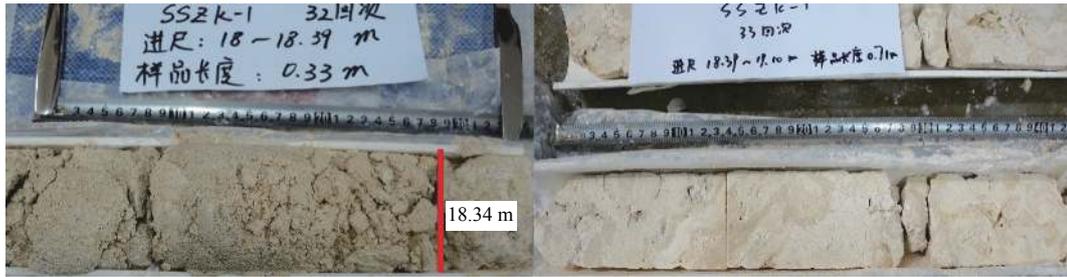
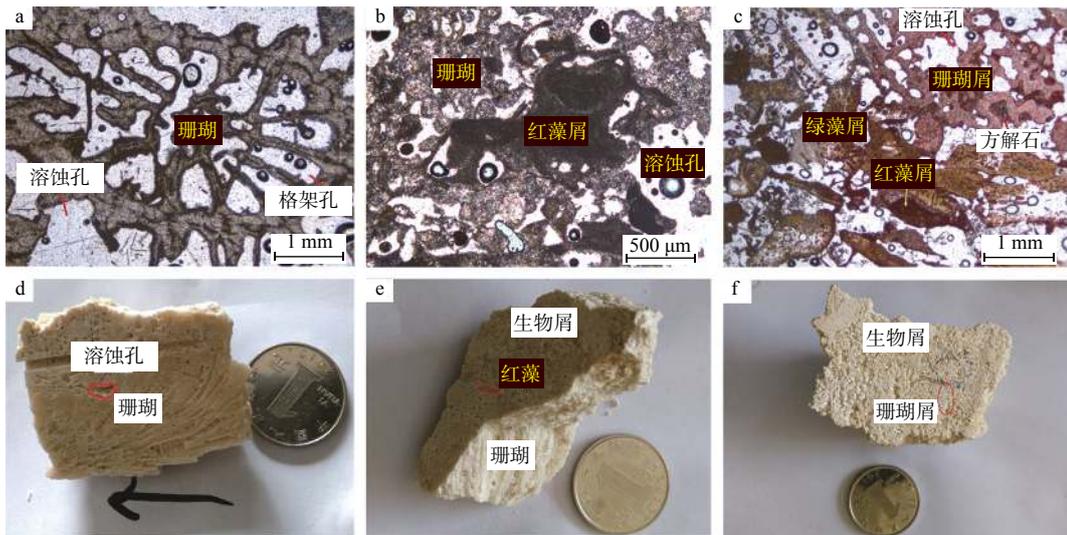


图 2 松散珊瑚砂和固结珊瑚礁之间的不整合面

Fig.2 The unconformity between the unconsolidated sands and the consolidated part.



(a) 珊瑚骨架灰岩, 单偏光; (b) 含藻珊瑚骨架灰岩, 单偏光; (c) 绿藻屑珊瑚屑灰岩, 单偏光; (d) 珊瑚骨架灰岩宏观照片; (e) 含藻珊瑚骨架灰岩宏观照片; (f) 生屑灰岩宏观照片

图 3 研究区珊瑚礁岩石类型镜下及宏观照片

Fig.3 The microscopic and macroscopic photos of the different types of coral reef rocks in the study area

2 结果

2.1 岩石类型及其特征

通过钻井岩心的手标本和 140 余块岩石薄片的鉴定, 结合前人对珊瑚礁岩相学、矿物学及岩石学的研究^[34-37], 识别出固结珊瑚礁层段主要是由骨架灰岩和生物碎屑灰岩两大类组成, 其中骨架灰岩又可细分为珊瑚骨架灰岩和含藻珊瑚骨架灰岩。

2.1.1 珊瑚骨架灰岩

研究区的珊瑚骨架灰岩基本是由原地生长的珊瑚组成(图 3a、d)。宏观手标本观察该类岩石通常为灰白色, 有时显示淡黄色。珊瑚的隔板结构明显, 隔板间孔隙大量发育, 部分格架孔被胶结物充填, 局部有溶蚀孔存在(图 3d)。镜下观察发现珊瑚形态基本保存完整, 大部分样品中珊瑚含量 > 85% (图 3a), 不含或少含生物碎屑, 主要是由滨珊瑚组成; 珊瑚体腔内发育大量的粒内孔隙, 即生物格架内孔隙, 孔径一般 < 1.00 mm。镜下有时可见局部珊瑚骨骼的隔板发生溶蚀, 形成次生孔隙。粒状方

解石胶结物发育且多充填于粒内孔隙中。珊瑚体腔壁边缘可见重结晶的方解石晶体。部分文石骨骼发生新生变形作用转化为低镁方解石。

2.1.2 含藻珊瑚骨架灰岩

含藻珊瑚骨架灰岩的特征与珊瑚骨架灰岩类似,但含藻珊瑚骨架灰岩不单是由珊瑚骨骼组成,还含有大量的红藻或绿藻。手标本观察发现岩石颜色通常为灰白色,主体是由珊瑚骨骼构成,其上常见红藻附着,还可见珊瑚格架内充填其他生物碎屑(图 3e)。镜下估算珊瑚骨骼和红藻的含量分别为 60%~80% 和 10%~30%(图 3b),部分层段绿藻含量较高,可达 10%。还含有少量生物屑(有孔虫屑、介形虫屑等),含量<10%。孔隙主要包括生物格架孔和部分溶蚀孔。格架孔部分被泥晶方解石填充,部分被粒状亮晶方解石填充。此外有部分格架孔未填充任何物质,是油气的良好通道。

2.1.3 生物碎屑灰岩

手标本上,生物碎屑灰岩通常呈灰白色,部分层段出现淡黄色,有明显的砂质感(图 3f)。生物碎

屑灰岩主要由大小不一、种类不同生物碎屑颗粒组成,有时可见少量灰泥充填。不同层段固结程度存在差异。前人认为生物碎屑的组合特征取决于所处的层段和沉积环境的变化,常见的生物碎屑有苔藓动物、钙藻类、有孔虫、棘皮类、软体动物等^[34],第四系中还常出现珊瑚碎块^[37]。本文研究的 SSZK1 井 18.34~55.92 m 层段岩心中生物碎屑主要由珊瑚碎块、藻屑、有孔虫壳体等组成(如图 3c、f)。镜下可发现多数生物碎屑颗粒已破碎,大小不一,以直径为 0.06~2 mm 的砂级生物碎屑为主,还含有少量直径为 2~10 mm 的砾级生物屑,分选性和磨圆度较差,呈不规则形状。生物碎屑间可见泥晶方解石充填,胶结了各种生物碎屑。

2.2 矿物组成

西沙永兴岛 SSZK1 井 18.34~55.92 m 岩心段为已经固结的珊瑚礁,根据 X 射线衍射分析,整段珊瑚礁岩心的矿物组分主要是由低镁方解石组成,还有少量文石和高镁方解石(图 4),与西沙永

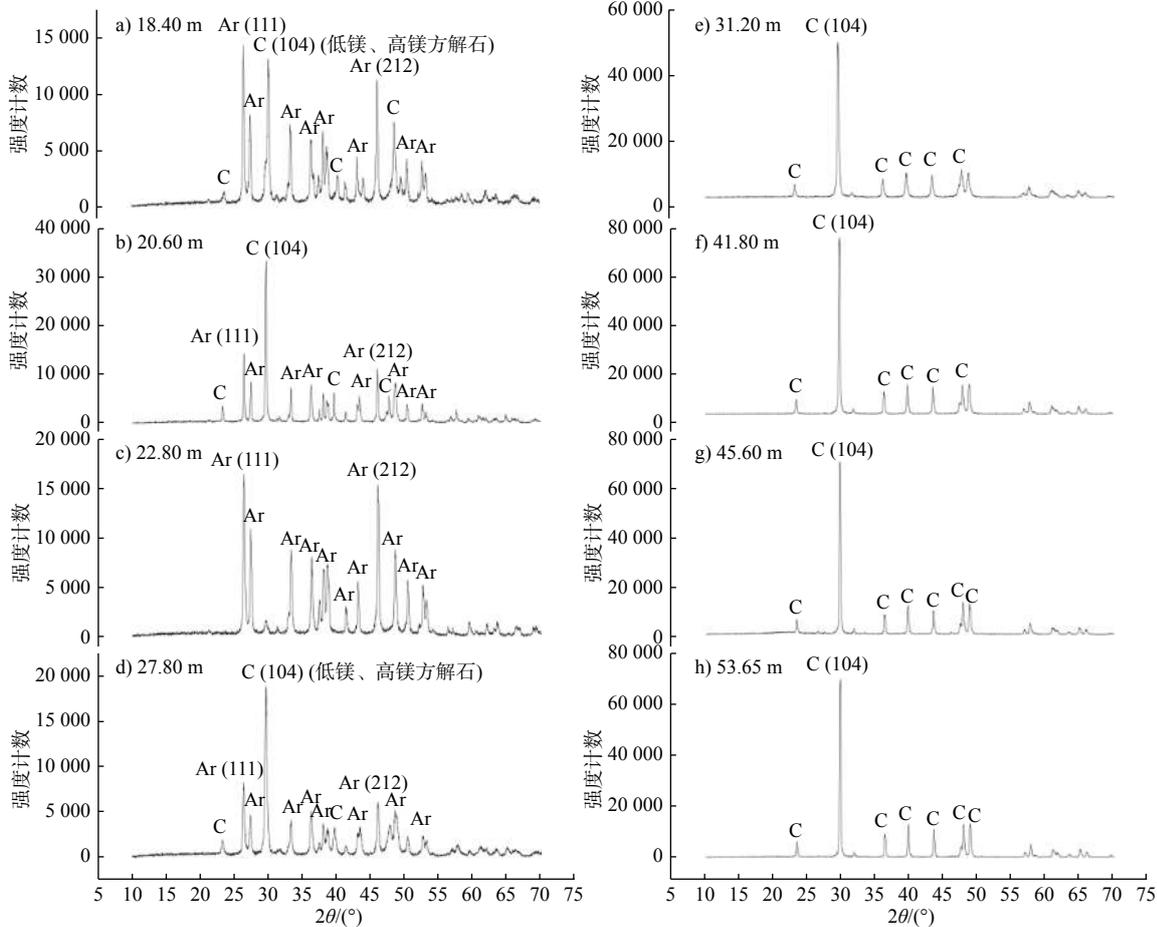


图 4 不同层位样品的 X 射线衍射图

Fig.4 X-ray diffraction patterns of samples in different layers

兴岛及相邻岛礁晚更新世地层矿物组成一致^[27,30,38]。在垂向上, 不同层位具有不同的矿物组成, 而且矿物组成随深度增加而发生变化。其中, 18.40 m 处的样品中矿物成分较为复杂, 文石、高镁方解石、低镁方解石同时存在(图 4); 从 18.40 m 到 22.80 m, 样品中含有相对较多的文石, 尤其是 22.80 m 处的珊瑚骨板主要由文石组成; 自 22.80 m 到 55.92 m 的岩心底部, 文石基本消失, 主要是由低镁方解石组成, 偶见高镁方解石(图 4)。因此, 判

断 22.80 m 之下的珊瑚礁已发生较为明显的成岩作用。

2.3 主量元素

电子探针数据显示, 珊瑚岩心中所有矿物的元素以 CaO 和 MgO 为主, 二者总量 > 52.37%(表 1)。其中: CaO 含量为 51.47%~56.04%, 平均约 54.07%(图 5, 表 1); MgO 含量为 0.02%~3.03%, 平均约 0.54%(表 1)。

表 1 中国南海西沙群岛永兴岛珊瑚礁 SSZK1 井岩心样品的电子探针分析结果

Table 1 The results of core samples by electron probe analysis for well SSZK1 in the coral reef of Yongxing Island, Xisha Islands, South China Sea

样品编号	MgO	K ₂ O	FeO	Al ₂ O ₃	CaO	MnO	SiO ₂	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O	TiO ₂	SrO	CO ₂	Total
S01-1	-	0.029	0.016	-	54.666	0.002	-	0.071	0.286	0.18	-	1.082	43.75	100.082
S01-2	0.065	0.051	-	-	54.326	-	0.011	0.077	-	0.165	-	1.113	43.868	99.676
S01-3	0.784	0.027	0.032	0.036	52.708	0.042	0.057	0.016	-	0.141	0.027	0.154	44.537	98.561
S10-1	0.054	0.022	-	-	54.845	-	-	0.038	0.032	0.322	0.024	0.908	43.785	100.03
S10-3	0.148	-	-	0.019	54.421	-	-	0.005	0.024	0.287	-	0.865	43.907	99.676
S10-4	0.112	0.015	0.002	-	53.774	0.015	-	0.06	-	0.302	-	0.816	44.076	99.172
S10-5	0.026	0.101	-	0.033	54.345	-	0.059	0.054	0.037	0.386	0.006	0.186	44.142	99.375
S10-6	0.019	0.027	-	0.001	54.734	0.006	0.024	0.022	-	0.268	0.023	0.154	44.123	99.401
S13-1	0.024	0.034	0.014	-	54.524	-	-	0.005	0.008	0.214	-	1.023	43.84	99.686
S13-2	0.04	0.029	-	-	55.491	-	0.006	-	0.011	0.095	-	1.022	43.655	100.349
S18-1	0.354	0.114	-	-	54.362	-	0.041	0.011	-	0.266	0.027	0.059	44.182	99.416
S18-2	-	0.078	0.016	0.028	50.447	-	0.050	0.022	0.048	0.228	-	0.839	44.228	96.625
S21-1	0.141	0.036	0.034	-	54.543	-	-	0.038	0.019	0.365	-	0.845	43.848	99.869
S21-2	0.15	0.126	0.018	-	52.221	0.004	0.033	-	0.037	0.425	-	0.791	44.362	98.167
S21-3	0.121	0.041	0.004	0.004	52.825	-	0.008	0.016	-	0.383	-	0.798	44.275	98.475
S21-4	0.089	0.038	0.028	0.008	51.855	-	-	0.088	0.013	0.281	-	0.773	44.547	97.720
S34-1	0.695	0.043	0.03	0.011	55.51	0.001	0.004	0.109	0.024	0.179	0.016	0.051	43.93	100.603
S34-2	0.686	-	0.028	0.022	54.862	0.001	0.011	-	0.179	0.021	0.023	0.172	44.049	100.054
S34-3	0.685	0.017	0.01	0.017	56.036	-	0.02	-	0.059	0.042	-	0.155	43.807	100.848
S39-1	1.104	0.099	0.042	-	53.02	0.05	0.015	0.022	-	0.095	-	0.219	44.385	99.051
S39-2	1.397	0.112	0.022	0.043	52.821	0.002	0.018	0.066	0.013	0.102	-	0.159	44.44	99.195
S39-3	0.129	0.057	-	0.007	54.605	0.012	-	0.033	-	0.249	-	0.775	43.894	99.761
S54-1	3.027	0.025	0.006	0.006	53.409	-	0.028	0.038	-	0.303	-	0.215	44.102	101.159
S54-2	1.625	0.024	-	0.003	51.468	-	0.011	0.022	-	0.046	-	0.256	44.758	98.213

注: 表中编号相应位置具体见图6蓝色标记; -表示未检测出。

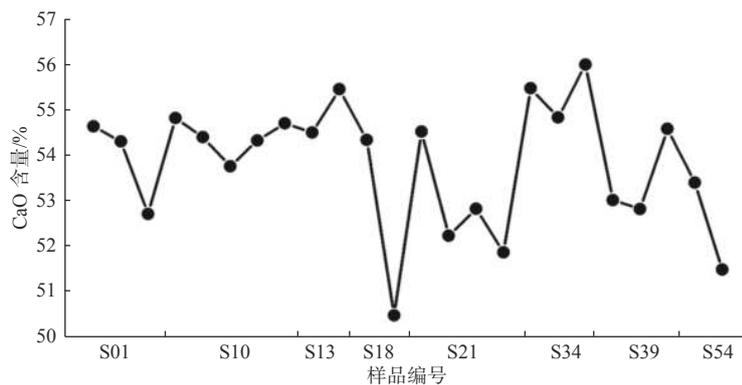


图5 电子探针测得样品 CaO 含量

Fig.5 The CaO contents of the different microfacies measured by electron probe

2.4 微量元素

2.4.1 Sr/Ca 比

不同层位的珊瑚礁岩心具有不同的矿物组成,而这些矿物的 Sr/Ca 比值呈规律性变化(表 2, 图 6)。样品 S10(图 6c)和 S21(图 6h、i)中珊瑚骨骼的 Sr/Ca 值相近,分别为 10.24 和 9.08 mmol/mol,而与 S39 样品的珊瑚骨骼(1.8 mmol/mol, 图 6k)相差明显(表 2)。绿藻与珊瑚的 Sr/Ca 比值特征相似,除 S39 样品中的绿藻屑(图 6l)出现异常低值(1.99 mmol/mol, 表 2)外,其余的都在 7.87~12.46 mmol/mol 之间变化(表 2)。红藻 Sr/Ca 比值变化最小,为 0.36~0.76 mmol/mol(表 2)。有孔虫 Sr/Ca 比值变化相对较大,范围为 1.10~7.72 mmol/mol(表 2)。28.70 m 处的一个棘皮类生物样品(图 6m)的 Sr/Ca 比值为 5.05 mmol/mol(表 2)。不同层段方解石胶结物 Sr/Ca 差异明显,最小值为 0.97 mmol/mol,最大可达 5.04 mmol/mol(表 2)。

2.4.2 Mg/Ca 比

不同生物化石中的 Mg/Ca 比存在明显差异。样品 S10 和 S21 的珊瑚骨骼 Mg/Ca 值较低,分别为 2.82 和 3.20 mmol/mol,而 S39 样品中珊瑚骨骼 Mg/Ca 值高达 45.91 mmol/mol(表 2, 图 6)。浅部 S01 和 S13 样品中绿藻的 Mg/Ca 值明显比珊瑚骨骼的低,不超过 0.71 mmol/mol;而位于较深层 S18 和 S39 样品中绿藻的 Mg/Ca 值则较高,分别为 5.70 和 27.91 mmol/mol(表 2, 图 6)。红藻的 Mg/Ca 值范围为 19.52~31.88 mmol/mol(表 2, 图 6)。有孔虫的 Mg/Ca 值差异较大,低者 < 2.0 mmol/mol,高者可达 25.07 mmol/mol(表 2, 图 6)。棘皮类生物的 Mg/Ca 值为 20.04 mmol/mol。除 S01 样品中方解石胶结物的 Mg/Ca 值(65.18 mmol/mol, 表 2)比较高外,其余样品中方解石胶结物的 Mg/Ca 值均 < 36 mmol/mol(表 2)。

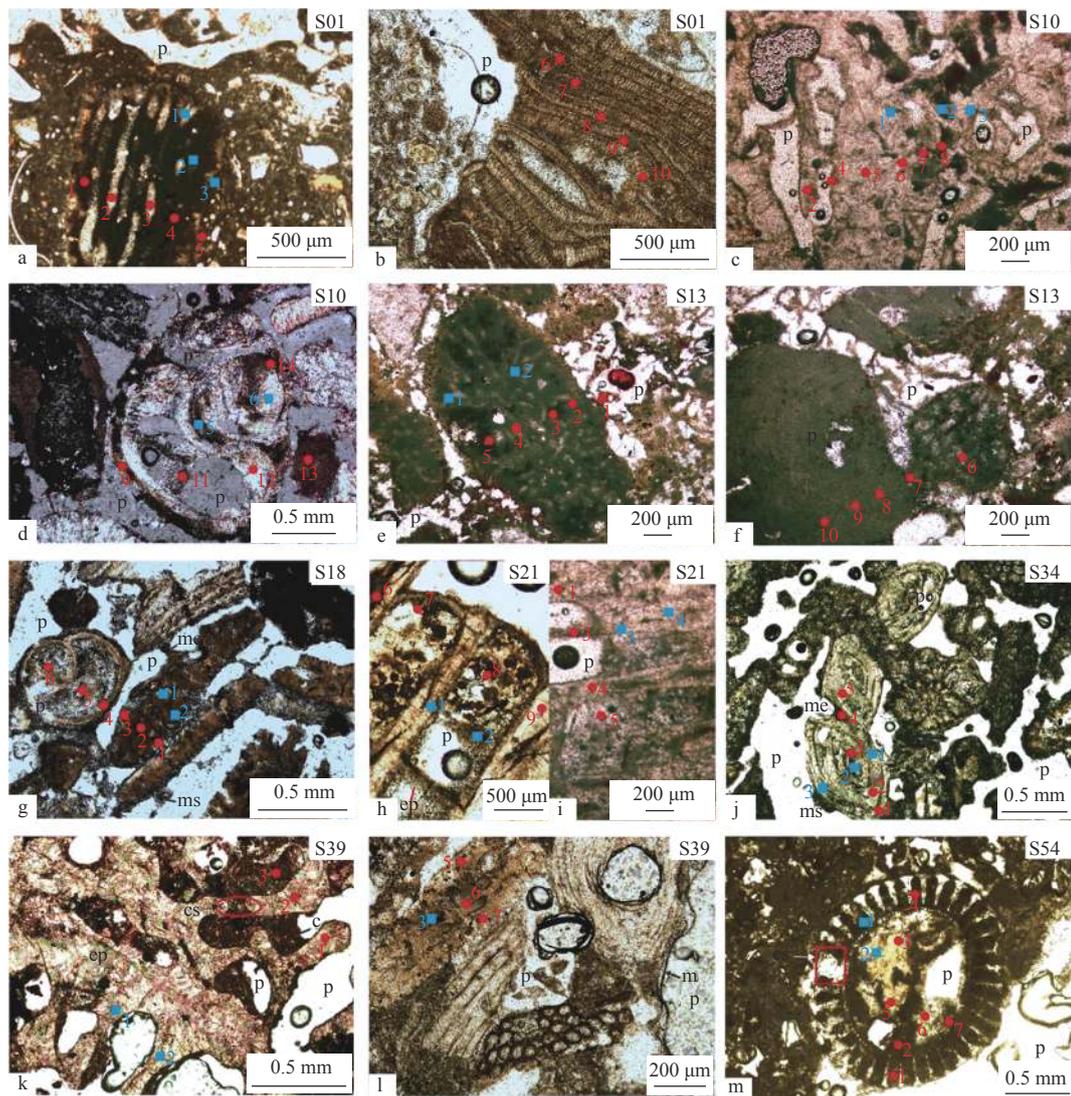
表 2 LA-ICP-MS 测定 SSZK1 井岩心样品中不同组分的地球化学组成

Table 2 Geochemical composition of different components by LA-ICP-MS for core samples of well SSZK1

样品	Sr/Ca/ (mmol/mol)	Mg/Ca/ (mmol/mol)	U/Ca/ (μ mol/mol)
珊瑚			
S10	10.24	2.82	1.61
S21	9.08	3.20	0.97
S39	1.83	45.91	0.23
绿藻			
S01	12.47	0.61	1.04
S13	11.98	0.71	1.07
S18	7.82	5.70	1.06
S39	1.99	27.92	0.37
红藻			
S01	0.76	31.88	0.44
S10	0.36	19.52	0.26
S13	0.56	22.80	0.30
有孔虫			
S10	3.98	1.62	1.07
S18	7.72	1.83	1.31
S34	1.10	25.07	0.31
棘皮类			
S54	5.05	20.04	0.63
方解石胶结物			
S01	0.97	65.18	0.45
S13	1.14	24.00	0.59
S34	1.77	30.32	0.29
S39	5.04	35.37	0.38

2.4.3 U/Ca 比

不同生物化石中的 U/Ca 值差异相对较小(表 2)。珊瑚和绿藻样品 U/Ca 值变化范围一致,基本为 0.97~1.61 μ mol/mol,但 S39 样品中的生物化石具有异常低的 U/Ca 值:珊瑚为 0.23 μ mol/mol;绿藻为 0.37 μ mol/mol。红藻、棘皮类生物和方解石胶结



(a)绿藻屑(S01), 单偏光; (b)大型红藻(S01), 单偏光; (c)珊瑚骨骼(S10), 单偏光; (d)有孔虫和红藻屑(S10), 有孔虫房室壁和内部发生溶解, 正交光; (e)生屑灰岩(S13), 单偏光; (f)生屑灰岩(S13), 单偏光; (g)绿藻屑生物灰岩(S18), 有孔虫壳壁发生溶解, 正交光; (h)珊瑚骨架灰岩(S21), ep: 隔板结构, 单偏光; (i)珊瑚骨架灰岩(S21), 单偏光; (j)生物碎屑灰岩(S34), me: 新月形方解石, ms: 悬垂形方解石, 正交光; (k)发生溶蚀和新生变形的珊瑚骨骼(S39), ep: 发生新生变形的隔板, cs: 发生溶蚀的珊瑚骨骼, c: 方解石, 单偏光; (l)新生变形绿藻屑(S39), m: 泥晶套, 单偏光; (m)新生变形棘皮类生物(S54), es: 溶解消失的棘刺, 单偏光。每幅图中: p 为孔隙, 包括粒内孔, 粒间孔和溶蚀孔; 红色、蓝色标记分别为激光剥蚀、电子探针位置, 数字为相应的点号

图 6 中国南海西沙群岛永兴岛珊瑚礁 SSZK1 井岩心的碳酸盐岩显微照片

Fig.6 Microscopic photos of the samples from well SSZK1 in the coral reef of Yongxing Island, Xisha Islands, South China Sea

物的 U/Ca 值均 $< 0.7 \mu\text{mol/mol}$ 。有孔虫壳体 U/Ca 比值变化范围较大, S10 和 S18 样品中有孔虫壳体的 U/Ca 值均 $> 1 \mu\text{mol/mol}$, 变化范围一致, 而 S34 样品的 U/Ca 值较低, 为 $0.31 \mu\text{mol/mol}$ 。

3 讨论

3.1 地球化学特征

3.1.1 Sr/Ca 比

文石和方解石的 Sr/Ca 比值受晶格组织差异的

控制, 具有大的晶格空间的文石的分配系数有利于吸收离子半径大于 Ca 的元素, 如 Sr、Ba 和 U^[39]。相反, 方解石的晶格倾向于吸收离子半径小于钙的元素, 如 Mg、Mn 和 Cd, 从而导致较低的 Sr/Ca 比^[40]。

S10 和 S21 样品中珊瑚骨骼的 Sr/Ca 比值变化较小, 分别为 10.24 和 9.08 mmol/mol(表 2, 图 6), 与大堡礁南部 Heron 礁^[41]的现代滨珊瑚原生文石($9.9 \pm 1.2 \text{ mmol/mol}$)以及夏威夷群岛^[17]的更新世化石滨珊瑚原生文石($8.9 \sim 9.5 \text{ mmol/mol}$)Sr/Ca 比值一致。这表明 SSZK1 岩心靠近不整合面的样品中的珊瑚骨骼基本未受成岩作用的改造, 仍保留了

原始的地球化学记录。相比之下,绿藻(S01和S13)的Sr/Ca比平均值分别为12.47和11.98 mmol/mol,明显高于珊瑚文石骨骼(S10和S21)的Mg/Ca值,但与BRAITHWAITE等^[18]和ALLISON等^[17]报道的珊瑚文石胶结物的Sr/Ca值(分别为10.8~13.5和10.57~14.62 mmol/mol)类似(表2,图6)。

S39样品中珊瑚骨骼和绿藻发生新生变形作用转变为低镁方解石,均表现出Sr/Ca异常低值,分别为1.83和1.99 mmol/mol,与SAYANI等^[19]利用SIMS测得珊瑚方解石化后Sr/Ca比值(大多为1.96~2.65 mmol/mol)相似。此外,NOTHDURFT等^[41]发现现代滨珊瑚中低镁方解石胶结物中的Sr/Ca值明显不同于原始的珊瑚文石,且存在较大变化,范围为4.1~8.5 mmol/mol。低镁方解石胶结物S13、S34、S35的Sr/Ca比值与上述文献中的数据相比具有较大差异,可能反映了成岩作用期间孔隙水化学的变化或所用技术的校准差异^[17,40]。有研究表明,碳酸盐岩Sr/Ca比值主要取决于Sr的分配系数和形成胶结物沉淀的孔隙水的Sr/Ca和pH值^[17,39]。此外,红藻、有孔虫、棘皮类生物均受到成岩作用不同程度的改造,均表现出低镁方解石的Sr/Ca比值特征(表2,图6)^[15,17,19],其中不同生物间的比值差异,可能反映了遭受成岩作用的程度不同以及生物个体差异^[18]。

3.1.2 Mg/Ca 和 U/Ca

样品S10和S21中珊瑚骨骼的Mg/Ca值平均约为3 mmol/mol(表2,图6),与GRIFFITHS等^[40]所测的原生珊瑚文石的Mg/Ca值吻合较好,但低于HENDY等^[42]的记录(3.8~4.8 mmol/mol)。S01和S13样品中绿藻的Mg/Ca比平均值为0.66 mmol/mol,明显低于珊瑚文石骨骼的值,与ALLISON等和GRIFFITHS等^[17,40]报道的胶结物Mg/Ca值的类似(表2)。因此,我们认为S10和S21样品中的珊瑚骨骼及S01和S13样品中绿藻的Mg/Ca比值可能未受成岩作用的影响,仍保存了原始沉积文石的特征。NOTHDURFT等^[41]发现现代滨珊瑚中低镁方解石胶结物Mg/Ca比值变化较大,范围为5.0~23.7 mmol/mol;而高镁方解石的Mg/Ca比值相对较大,为44.0~50.5 mmol/mol^[40],甚至高于52.2 mmol/mol^[17]。方解石胶结物中仅S01样品具有高的Mg/Ca比值(65.18 mmol/mol,表2),属于高镁方解石,其他样品中的方解石胶结物(24.00~35.37 mmol/mol)与红藻(均值为24.73 mmol/mol)、有孔虫壳体(1.10~7.72 mmol/mol)、棘皮类

(20.04 mmol/mol)等生物的Mg/Ca比值都比较低(表2),属于典型的低镁方解石。然而,这些低镁方解石的Ma/Ca比与NOTHDURFT等^[41]低镁方解石Mg/Ca比明显不同,这可能要归因于中新世以来海水Mg/Ca的长期变化、环境条件的总体变化(例如SST)、孔隙流体分布的变化、以及不同生物的个体差异^[18,40,43]。例如,S10和S18样品中有孔虫的Mg/Ca比与S34样品中有孔虫的明显不同,S10样品中红藻与有孔虫的Mg/Ca比明显不同,可能均反映了个体差异的影响。不同阶段形成的方解石胶结物的Mg/Ca比值差异(表2),可能受到不同流体来源的制约。SSZK1岩心所有样品的U/Ca比值与GRIFFITHS等^[40]和ALLISON等^[17]记录的原生珊瑚文石的值差异很小,这可能与U元素本身含量少有关,使得其对成岩作用的改造不敏感。

3.2 主要成岩作用类型及成岩阶段

珊瑚礁中各类型的生物骨骼、胶结物主要是由文石、低镁方解石和高镁方解石等矿物组成,它们的初始分布受控于生物体在珊瑚礁系统内所占比例^[44]。造礁石珊瑚几乎完全由文石组成,含少量菱铈矿和低镁方解石^[44-46]。钙藻可分为红藻和绿藻2类,红藻类分泌高镁方解石,绿藻类分泌针状文石晶体^[44]。此外,棘皮类生物中Mg含量高达20 mol%,有孔虫类也以分泌高镁方解石为主;而苔藓动物主要分泌低镁方解石^[18,44,47]。文石和高镁方解石都是亚稳态矿物,沉积后易受成岩作用改造(如在饱和和水的情况下,CO₂的加入和大气降水的稀释)转化为更加稳定的低镁方解石^[44,47-48]。南海西沙群岛永兴岛珊瑚礁中的生物格架、生物碎片、藻类化石等主要由文石、低镁方解石和高镁方解石构成^[47]。

南海自中新世以来广泛发育珊瑚礁,国内学者基于大量岩心资料,已对西沙群岛珊瑚礁中发育的碳酸盐岩所经历的成岩环境及其成岩作用类型进行了讨论^[14,38,49-51]。在前人研究的基础上,通过对珊瑚礁手标本和岩石薄片进行详细的岩石学观察,并应用电子探针和LA-ICP-MS进行微区主微量元素分析,本文可识别出以下几种主要的成岩作用类型。

3.2.1 胶结作用

胶结作用是孔隙流体中碳酸盐含量相对于文石、方解石(有时还包括白云石和磷酸盐类)过饱和而在沉积物孔隙(包括粒间孔和粒内孔)内沉淀形成胶结物,进而固结成岩的过程^[36,44]。珊瑚礁内水体流速与温度的变化、CO₂气体释放与孔隙水pH

的改变、生物与微生物活动等, 都能促使孔隙内沉淀不同类型的胶结物(文石、方解石等), 促使沉积物发生固结^[44, 47, 52]。西沙永兴岛及邻近区域新生代生物礁的早期海相胶结物主要为针状文石和高镁方解石^[38, 53-54]。这种早期胶结物的形成使得珊瑚礁能够快速成岩, 是珊瑚礁能够广泛发育的基础^[55]。此外, 其他地区的全新世和更新世珊瑚礁中都广泛发育同沉积期的文石(主要为针状, 葡萄状少见)和高镁方解石胶结物, 如百慕大群岛珊瑚礁、巴哈马霍格斯蒂礁和穆鲁瓦环礁等^[18, 56-57]。BOGGS^[58]指出文石和高镁方解石的溶解可能使水中的碳酸钙相对于低镁方解石达到过饱和, 从而容易沉淀低镁方解石胶结物。

本文所关注珊瑚礁岩心的上限年龄属于晚更新世, 早期的文石和高镁方解石胶结物已广泛受成岩作用的改造而消失。通过微区分析, 仅在 18.50 m 处发现仍残留少量的高镁方解石胶结物。镜下可发现颗粒间广泛充填低镁方解石, 主要为颗粒状、块状, 少数呈短柱状。也有的低镁方解石呈块状泥晶构成的新月形胶结物(分布于颗粒接触处)和重力悬垂形胶结物(常附着于颗粒下端)(图 6g、j), 可能与大气渗流带内吸附水和束缚水在颗粒间的作用有关^[55]。此外, 粒内溶蚀孔中也常被微亮晶低镁方解石充填(图 6d)。西沙群岛的西琛 1 井和西科 1 井中同样发育了多期次的粒状低镁方解石, 被认为记录了更新世时期西沙各岛礁在海平面频繁升降的影响下礁体不同程度的暴露^[14, 38]。

3.2.2 新生变形作用

新生变形作用由 FOLK^[59] 提出, 用来描述沿着薄的溶液薄膜发生“离子逃逸”^[60], 文石在分子尺度上的溶解, 并立即被方解石的沉淀所取代。原始文石毫米级甚至亚毫米级微结构的残留体可能会被纳入新生方解石晶体中^[61-63], 原来晶体的结构成分甚至颜色可能被纳入新生晶体中, 形成类似“固态”过程的假象^[44, 63]。MONTAGGIONI 等^[44] 进一步将珊瑚礁的新生变形作用细分为文石新生变形作用和高镁方解石新生变形作用, 且一般与大气淡水成岩作用有关^[47]。SSZK1 岩心中, 不同层位的新生变形作用主要表现为生物骨骼的方解石化。有孔虫(图 6d、g、j)、红藻(图 6b、f)、棘皮类(图 6m)骨骼等基本上已全部转变为低镁方解石, 还有部分绿藻屑(图 6g、l)方解石化后以微亮晶方解石形式产出并保留绿藻的原生纤维结构信息。此外, 还观察到新生变形的方解石可能交代了珊瑚文石并保

留其隔板结构的痕迹(图 6k)。新生变形作用在各地珊瑚礁中广泛发育。BRAITHWAITE 等^[18] 对穆鲁瓦环礁不同生物碎屑的镜下观察, 同样发现类似的新生变形作用, 如棘皮类的部分新生变形和珊瑚的完全新生变形。WEBB 等^[15] 对佛罗里达温德利礁更新世石珊瑚骨骼的地球化学分析后认为, 在渗流环境下文石珊瑚骨骼发生新生变形作用转变为方解石。薄片的镜下观察无法分辨文石、低镁方解石和高镁方解石的组构特征方面的显著差别, 结合地球化学数据可以清晰的看出部分有孔虫(图 6j)和棘皮类生物(图 6m)的原生结构保存较为完整, 但化学成分已发生改变, Mg^{2+} 均发生不同程度的丢失(表 1)。此外, 已经发生新生变形作用的生物骨骼 Sr/Ca、Mg/Ca 比值均表现出典型的低镁方解石特征(表 2)。

3.2.3 溶解作用

溶解作用是指碳酸盐矿物不饱和的孔隙流体使不稳定的碳酸盐颗粒、胶结物等发生溶解的过程^[36]。溶解作用与新生变形作用最大的差别在于溶解作用能够显著改变矿物的原生结构^[44, 55]。珊瑚礁的溶解作用通常是珊瑚礁在形成后进入冷的海水环境、有淡水渗入的海水环境或直接暴露在淡水环境下发生的^[47, 55]。SSZK1 岩心段的生物碎屑发育广泛的溶解作用, 形成广泛的晶洞孔隙, 且经常与新生变形作用同时作用于同一生物, 如方解石棘皮动物板的部分溶解和完全新生变形(图 6m)。

西沙永兴岛珊瑚礁灰岩与邻近区域琛航岛^[38]、石岛^[64] 等珊瑚礁自第四纪以来, 在沉积初期多以不稳定的文石质骨骼和高镁方解石胶结物为主, 然后在海水和淡水环境下向低镁方解石转化过程中, 随着成岩流体的渗入, 生物骨骼的发生选择性溶解和胶结物溶解^[18, 65]。SSZK1 井中最为明显的溶解作用出现在生物碎屑上, 表现为粒间胶结物大量溶蚀消失和部分生物铸模孔的发育, 生物碎屑颗粒破碎、大小不一。同时还可观察到珊瑚(图 6k)和有孔虫(图 6d、g)不同程度的溶蚀现象。类似的溶解现象在西沙群岛各岛礁的生物礁中普遍存在, 魏喜等^[66] 发现琛航岛生物礁中普遍发育溶解作用形成的骨骼铸模孔、粒内与粒间溶孔、藻类溶蚀孔等大量溶蚀孔洞; 赵爽等^[14] 对石岛西科 1 井第四系生物礁的成岩作用研究同样有类似的溶蚀孔隙存在。

3.2.4 成岩阶段与成岩环境

不同的成岩环境会对成岩作用的类型及性质等产生直接影响, 制约成岩阶段各种作用的发生。

碳酸盐岩的成岩阶段主要是依据成岩环境来划分的。TUCKER等^[67]将碳酸盐岩沉岩环境划分为海洋成岩环境(海洋潜流带和渗流带)、混合带(海水和淡水混合影响的区域)、近地表大气成岩环境(大气渗流带和潜流带)、埋藏成岩环境4种。西沙珊瑚礁区成岩环境可以划分为海洋成岩环境、大气成岩环境和混合成岩环境^[50]。对西沙群岛4口钻井岩心的研究发现,西沙群岛珊瑚礁属于早期成岩阶段,成岩作用发生在近地表的常温、常压成岩环境中^[50]。更新世时期海平面频繁的升降运动^[38],使得西沙群岛珊瑚礁多次暴露于海面之上,从而遭受大气淡水的淋溶。

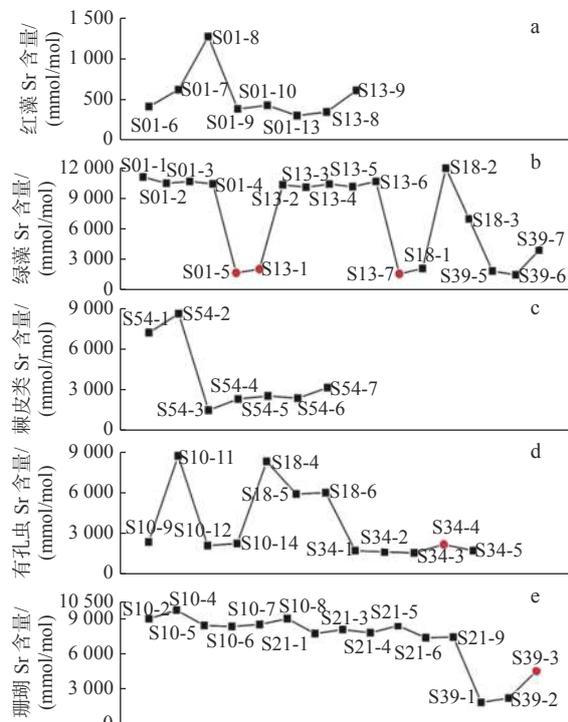
SSZK1井岩心中广泛分布不均匀的溶蚀孔洞,反映了珊瑚礁沉积后在较长的地质历史时期里遭受过沉积后成岩流体的影响发生溶解作用,形成了大量次生溶蚀孔洞。而颗粒间分布的新月形和重力悬垂形低镁方解石胶结物则被认为是大气渗流带的特征标志^[14]。XRD分析则表明,30 m以深层段文石和高镁方解石受大气淡水的影响全部转变为低镁方解石^[27]。因此,我们认为SSZK1井礁相碳酸盐岩主要受控于早期成岩阶段的大气成岩作用,从而发生不同程度的胶结作用、溶解作用和新生变形作用。

3.3 原始组分与成岩作用的影响

由于周围流体性质的变化,不同阶段形成的碳酸盐具有不同的地球化学特征。如不同层位、不同时期形成的珊瑚礁中文石、低镁方解石和高镁方解石的Sr元素含量差异明显,其中文石中的Sr元素含量最高,可达7 000~9 400 mmol/mol,与正常海水环境的Sr元素含量接近^[39]。当文石向低镁方解石转变时,要排出大量的Sr离子,使矿物中Sr元素含量可降低至1 000 mmol/mol,低镁方解石中的Sr在遭受淡水淋溶作用后还可进一步流失^[68]。

SSZK1岩心中不同层位的不同生物化石表现出明显不同的特征,除上述Sr/Ca、Mg/Ca比值变化的差异外,Sr元素含量同样变化明显(图7)。相较于其他生物化石,珊瑚骨骼(图7e)和绿藻屑(图7a)受成岩作用的影响较小,研究层段浅部Sr元素含量较高,可达7 000 mmol/mol甚至更高,保存了原始文石的Sr含量特征;随深度的增加,成岩作用逐渐加强,文石向低镁方解石转变,珊瑚骨骼和绿藻屑Sr元素含量也明显下降,如S39样品中珊瑚骨骼和绿藻屑Sr元素含量平均值为1 588 mmol/mol。不

论浅部还是深部,红藻屑(图7a)和有孔虫壳体(图7d)受成岩作用影响较大,均已经转变为低镁方解石。在各种生物中,红藻的Sr元素含量最低,变化范围较小,均<1 000 mmol/mol(图7a)。有孔虫壳体除个别高值外,大多<6 000 mmol/mol,均值为3 359 mmol/mol(图7d)。同一样品中绿藻与周围胶结物的Sr元素含量差异明显(图7b),可能反映了流体来源的不同^[18];而同一样品中有孔虫壳体(图7d)和珊瑚骨骼(图7e)的Sr元素含量与后期低镁方解石胶结物的差异则小得多,可能是对后期成岩作用的响应^[40]。



(a)红藻的Sr含量最低,基本上<1 000 mmol/mol;(b)绿藻的Sr含量高,均值为7 895 mmol/mol,呈浅部高、深部低的特征;(c)棘皮类生物的Sr含量整体偏低,一般<3 400 mmol/mol,个别值相对较大;(d)有孔虫壳体的Sr含量均值为3 359 mmol/mol,S10样品内部差异明显,S34样品中的Sr含量明显下降,呈稳定的低值;(e)珊瑚骨骼的Sr均值为7 236 mmol/mol,呈缓慢下降的趋势,随深度增加Sr含量显著降低,在2 000 mmol/mol以下

红点代表方解石胶结物

图7 SSZK1井岩心样品中不同生物的Sr元素含量变化

Fig.7 Sr content of different organisms in core samples of well SSZK1

镜下薄片鉴定结合地球化学数据分析表明,研究区珊瑚礁的矿物成分较为单一,主要是由低镁方解石组成,高MgO含量<4%(表1),未发生白云岩化(图4),含部分文石质的珊瑚和绿藻屑(图4、6,表2)。XRD分析表明,不整合面之下到22.80 m以上的位置有相对较多的文石存在,再向深部基本都

是由低镁方解石组成(图 4), 指示了随深度增加, 成岩作用程度越明显。薄片的原位主微量分析表明, 18.50 m 处 S01 样品、20.43 m 处 S13 样品中的绿藻与 19.92 m 处 S10 样品、22.08 m 处 S21 样品中的珊瑚均由文石组成(表 2, 图 6)。二者的 Sr/Ca 比值与其他方解石质生物骨骼的 Sr/Ca 比值差异明显(图 8), 表明其他原始组分相对于珊瑚和绿藻可能更易受成岩作用的影响。而文石质的珊瑚和绿藻与后期方解石胶结物之间的 Sr/Ca 比值差异(图 8), 可能指示了成岩流体来源的不同^[18]。21.35 m 处的 S18 样品中绿藻屑开始发生新生变形作用, Sr/Ca 比值下降明显(图 8), 不同位置 Sr 元素含量差异显著(图 7b)。从 25.96 m 开始向深部不同生物均转变为低镁方解石, 原始组分与后期方解石胶结物的 Sr/Ca 比值特征基本一致。S39 样品中的珊瑚文石骨骼方解石化后, Sr/Ca 比值显著降低(1.83 mmol/mol),

Mg/Ca 比值则有所升高(图 6k, 表 2)。且此处绿藻(图 6l)有同步响应, 其 Sr 含量明显降低(图 7), Sr/Ca 和 Mg/Ca 比值为典型的低镁方解石特征(表 2), 反映了绿藻屑发生新生变形作用由文石基本转变为方解石。同样, 在 28.70 m 处的 S39 样品中, 棘皮类生物屑由高镁方解石转化为低镁方解石(图 6m, 表 2), 其中 MgO 含量的变化可能反映内部在后期成岩过程中受成岩流体的影响 Mg 离子含量进一步降低(图 6m, 表 1), 而 Sr 含量变化较为混乱, 但大体呈现出外部含量大于内部的特征(图 6m, 7c)。因此, 研究区珊瑚礁浅部受成岩改造微弱, 珊瑚和绿藻基本保留了原始的地球化学信息, 大约从 25.96 m 开始向深部, 珊瑚礁受大气淡水的影响成岩作用明显, 不同生物均受到不同程度的成岩改造, 文石、高镁方解石均转变为稳定的低镁方解石, Mg、Sr 等元素含量变化明显。

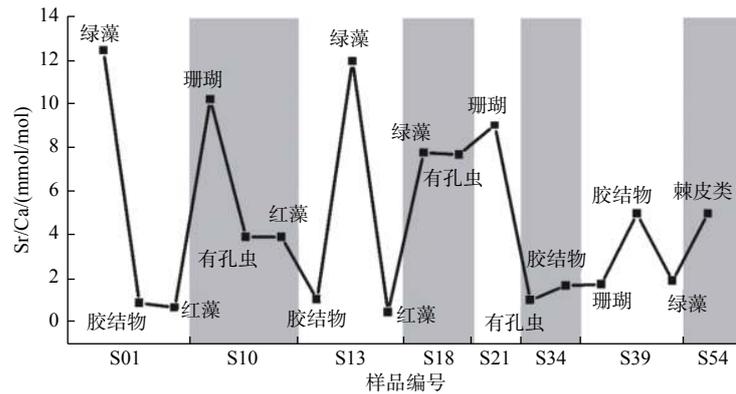


图 8 SSZK1 井岩心样品中不同碳酸盐组分的 Sr/Ca 比值变化

Fig.8 The variation of Sr/Ca ratio of different carbonate components in core samples of well SSZK1

4 结论

通过对永兴岛的 SSZK1 井钻孔所取得的珊瑚礁岩心进行详细的镜下鉴定、电子探针和激光剥蚀分析, 对研究区生物礁碳酸盐岩的沉积相、地球化学和成岩作用特征进行了综合研究, 得出以下认识和结论:

(1) 通过岩心资料、水深分布、手标本和岩石薄片的镜下观察分析, 可以识别出 SSZK1 井岩心主要的岩石类型为骨架灰岩和生物碎屑灰岩两大类, 其中骨架灰岩又可细分为珊瑚骨架灰岩和含藻珊瑚骨架灰岩。

(2) X 射线衍射结合地球化学数据分析表明, 研究区该层段珊瑚礁碳酸盐岩的矿物成分较为单

一, 主要是由方解石(主要是低镁方解石)组成, 部分未受成岩作用改造的绿藻、珊瑚还有文石存在, 未发生白云岩化。

(3) 不同生物骨骼在成岩后受后期作用的改造不同, 研究区红藻、有孔虫壳体等基本转化为低镁方解石, Sr 元素含量低, Sr/Ca 比低, Mg/Ca 比高; 上部的绿藻和珊瑚受成岩作用较为微弱, 大多有文石组成, Sr 元素含量高, 高 Sr/Ca 比, 低 Mg/Ca 比, 随深度往下均受到不同程度的成岩改造变为低镁方解石, Sr 元素含量和 Sr/Ca 比明显降低, Mg/Ca 比明显上升。且大多数生物骨骼受到不同程度的溶解作用。

(4) 进一步成岩作用分析认为 SSZK1 井岩心成岩段珊瑚礁主要受控于早期成岩阶段的大气成岩作用, 成岩作用类型主要为胶结作用、新生变形

作用和溶解作用。初步认为岩心自 25.96 m 以深遭受成岩作用的改造明显。

致谢：感谢中国科学院深海科学与工程研究所吴时国研究员和陈万利博士对样品采集的帮助！感谢中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室杨水源教授和中国科学技术大学地球和空间科学学院侯振辉高级工程师的帮助！

参考文献：

- [1] MELTZNER A J, SWITZER A D, HORTON B P, et al. Half-metre sea-level fluctuations on centennial timescales from mid-Holocene corals of Southeast Asia[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 14387.
- [2] YAN H, SOON W, WANG Y H. A composite sea surface temperature record of the northern South China Sea for the past 2500 years: a unique look into seasonality and seasonal climate changes during warm and cold periods[J]. *Earth-Science Reviews*, 2015, 141: 122-135.
- [3] YU K F, ZHAO J X, LIU T S, et al. High-frequency winter cooling and reef coral mortality during the Holocene climatic optimum[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 224(1/2): 143-155.
- [4] 黄德银, 施祺, 张叶春. 海南岛鹿回头珊瑚礁与全新世高海平面[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2005, 25(4): 1-7.
- [5] 余克服, 陈特固, 黄鼎成, 等. 中国南沙群岛滨珊瑚 $\delta^{18}\text{O}$ 的高分辨率气候记录[J]. *科学通报*, 2001, 46(14): 1199-1204.
- [6] 余克服, 钟晋梁, 赵建新, 等. 雷州半岛珊瑚礁生物地貌带与全新世多期相对高海平面[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2002, 22(2): 27-33.
- [7] 修淳, 罗威, 杨红君, 等. 西沙石岛西科1井生物礁碳酸盐岩地球化学特征[J]. *地球科学: 中国地质大学学报*, 2015, 40(4): 645-652.
- [8] JIANG W, YU K F, SONG Y X, et al. Coral trace metal of natural and anthropogenic influences in the northern South China Sea[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 607-608: 195-203.
- [9] COBB K M, CHARLES C D, CHENG H, et al. El Niño/Southern Oscillation and tropical Pacific climate during the last millennium[J]. *Nature*, 2003, 424(6946): 271-276.
- [10] HENDY E J, GAGAN M K, ALIBERT C A, et al. Abrupt decrease in Tropical Pacific Sea surface salinity at end of little ice age[J]. *Science*, 2002, 295(5559): 1511-1514.
- [11] EL-SOROBY A S, NOUR H, ESSA E, et al. Quaternary coral reefs of the Red Sea coast, Egypt: diagenetic sequence, isotopes and trace metals contamination[J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 2013, 6(12): 4981-4991.
- [12] EL-SOROBY A S, ALMADANI S A, AL-DABBAGH M E. Microfacies and diagenesis of the reefal limestone, Callovian Tuwaiq Mountain Limestone Formation, central Saudi Arabia[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 2016, 115: 63-70.
- [13] EL-YAMANI M S, AL-RAMADAN K, MUNNECKE A, et al. Microfacies, depositional environments and meter-scale cycles of the middle Jurassic Tuwaiq Mountain formation, central Saudi Arabia[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 2018, 145: 80-101.
- [14] 赵爽, 张道军, 刘立, 等. 南海西沙海域西科1井第四系生物礁: 碳酸盐岩成岩作用特征[J]. *地球科学: 中国地质大学学报*, 2015, 40(4): 711-717.
- [15] WEBB G E, NOTHDURFT L D, KAMBER B S, et al. Rare earth element geochemistry of scleractinian coral skeleton during meteoric diagenesis: a sequence through neomorphism of aragonite to calcite[J]. *Sedimentology*, 2009, 56(5): 1433-1463.
- [16] MCGREGOR H V, GAGAN M K. Diagenesis and geochemistry of *porites* corals from Papua New Guinea: implications for paleoclimate reconstruction[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(12): 2147-2156.
- [17] ALLISON N, FINCH A A, WEBSTER J M, et al. Palaeoenvironmental records from fossil corals: the effects of submarine diagenesis on temperature and climate estimates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(19): 4693-4703.
- [18] BRAITHWAITE C J R, CAMOIN G F. Diagenesis and sea-level change: lessons from Moruroa, French Polynesia[J]. *Sedimentology*, 2011, 58(1): 259-284.
- [19] SAYANI H R, COBB K M, COHEN A L, et al. Effects of diagenesis on paleoclimate reconstructions from modern and young fossil corals[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(21): 6361-6373.
- [20] RIBAUD-LAURENTI A, HAMELIN B, MONTAGGIONI L, et al. Diagenesis and its impact on Sr/Ca ratio in Holocene *Acropora* corals[J]. *International Journal of Earth Sciences*, 2001, 90(2): 438-451.
- [21] 王国忠, 吕炳全, 全松青. 永兴岛珊瑚礁的沉积环境和沉积特征[J]. *海洋与湖沼*, 1986, 17(1): 36-44.
- [22] 冯杨伟, 张功成, 屈红军. 南海新生代生物礁发育规律与油气勘探潜力[J]. *中国石油勘探*, 2016, 21(6): 18-25.
- [23] MA Y B, WU S G, LV F L, et al. Seismic characteristics and development of the Xisha carbonate platforms, northern margin of the South China Sea[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2011, 40(3): 770-783.
- [24] 许红, 蔡峰, 王玉净, 等. 西沙中新世生物礁演化与藻类的造礁作用[J]. *科学通报*, 1999, 44(13): 1435-1439.
- [25] TIAN J, WU S G, LV F L, et al. Middle Miocene mound-shaped sediment packages on the slope of the Xisha carbonate platforms, South China Sea: Combined result of gravity flow and bottom current[J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2015, 122: 172-184.
- [26] 张海洋, 许红, 赵新伟, 等. 西永2井中新世白云岩储层特征及成岩作用[J]. *海洋地质前沿*, 2016, 32(3): 41-47.
- [27] 翟世奎, 米立军, 沈星, 等. 西沙石岛生物礁的矿物组成及其环境指示意义[J]. *地球科学: 中国地质大学学报*, 2015, 40(4): 597-605.
- [28] 蔡峰, 许红, 郝先锋, 等. 西沙—南海北部晚第三纪生物礁的比

- 较沉积学研究[J]. 沉积学报, 1996, 14(4): 62-70.
- [29] 朱伟林, 王振峰, 米立军, 等. 南海西沙西科1井层序地层格架与礁生长单元特征[J]. 地球科学: 中国地质大学学报, 2015, 40(4): 677-687.
- [30] 张明书, 何起祥, 业治铮, 等. 西沙生物礁碳酸盐沉积地质学研究[M]. 北京: 科学出版社, 1989: 1-128.
- [31] 赵焕庭, 王丽荣, 宋朝景. 南海诸岛灰沙岛淡水透镜体研究述评[J]. 海洋通报, 2014, 33(6): 601-610.
- [32] ZHANG R X, YANG S Y. A mathematical model for determining carbon coating thickness and its application in electron probe microanalysis[J]. *Microscopy and Microanalysis*, 2016, 22(6): 1374-1380.
- [33] ZHANG X, YANG S Y, ZHAO H, et al. Effect of beam current and diameter on electron probe microanalysis of carbonate minerals[J]. *Journal of Earth Science*, 2019, 30(4): 834-842.
- [34] 李晓, 刘娜, 吴仕玖, 等. 南海西沙群岛西科1井上新统-全新统碳酸盐岩微相分析[J]. 科技导报, 2016, 34(7): 103-110.
- [35] 孙志鹏, 尤丽, 李晓, 等. 西沙西科1井第四系生物礁-碳酸盐岩的岩石学特征[J]. 地球科学: 中国地质大学学报, 2015, 40(4): 653-659.
- [36] FLÜGEL E. *Microfacies of Carbonate Rocks, Analysis, Interpretation and Application*[M]. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010: 1-488.
- [37] 解习农, 谢玉洪, 李绪深, 等. 南海西科1井碳酸盐岩生物礁储层沉积学: 层序地层与沉积演化[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 2016: 1-135.
- [38] 刘健, 韩春瑞, 吴建政, 等. 西沙更新世礁灰岩大气淡水成岩的地球化学证据[J]. 沉积学报, 1998, 16(4): 71-77.
- [39] VEIZER J. Trace elements and isotopes in sedimentary carbonates[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 1983, 11(1): 265-299.
- [40] GRIFFITHS N, MÜLLER W, JOHNSON K G, et al. Evaluation of the effect of diagenetic cements on element/Ca ratios in aragonitic Early Miocene (~16 Ma) Caribbean corals: implications for 'deep-time' palaeo-environmental reconstructions[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2013, 369: 185-200.
- [41] NOTHDURFT L D, WEBB G E, BOSTROM T, et al. Calcite-filled borings in the most recently deposited skeleton in live-collected *Porites* (Scleractinia): implications for trace element archives[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(22): 5423-5438.
- [42] HENDY E J, GAGAN M K, LOUGH J M, et al. Impact of skeletal dissolution and secondary aragonite on trace element and isotopic climate proxies in *Porites* corals[J]. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 2007, 22(4): PA4101.
- [43] STANLEY S M, HARDIE L A. Secular oscillations in the carbonate mineralogy of reef-building and sediment-producing organisms driven by tectonically forced shifts in seawater chemistry[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1998, 144(1/2): 3-19.
- [44] MONTAGGIONI L F, BRAITHWAITE C J R. Chapter eight reef diagenesis[J]. *Developments in Marine Geology*, 2009, 5: 323-372.
- [45] GREGOR R B, PINGITORE JR N E, LYTLE F W. Strontianite in coral skeletal aragonite[J]. *Science*, 1997, 275(5305): 1452-1454.
- [46] HOUCK J E, BUDDEMEIER R W, CHAVE K E. Skeletal low-magnesium calcite in living scleractinian corals[J]. *Science*, 1975, 189(4207): 997-999.
- [47] 王瑞, 余克服, 王英辉, 等. 珊瑚礁的成岩作用[J]. *地球科学进展*, 2017, 32(3): 221-233.
- [48] 赵强, 许红, 吴时国, 等. 西沙石岛风成碳酸盐沉积的早期成岩作用[J]. 沉积学报, 2013, 31(2): 220-236.
- [49] 孙启良, 马玉波, 赵强, 等. 南海北部生物礁碳酸盐岩成岩作用差异及其影响因素研究[J]. *天然气地球科学*, 2008, 19(5): 665-672.
- [50] 赵强. 西沙群岛海域生物礁碳酸盐岩沉积学研究[D]. 青岛: 中国科学院大学(中国科学院海洋研究所), 2010: 1-170.
- [51] 张明书, 刘健, 李绍全, 等. 西沙群岛西琛一井礁序列成岩作用研究[J]. 地质学报, 1997, 71(3): 236-244.
- [52] PERRY C T, HEPBURN L J. Syn-depositional alteration of coral reef framework through bioerosion, encrustation and cementation: taphonomic signatures of reef accretion and reef depositional events[J]. *Earth-Science Reviews*, 2008, 86(1/4): 106-144.
- [53] 赵新伟, 许红. 中新世礁相碳酸盐岩沉积构成及成礁模式: 以西沙海域为例[J]. 科技导报, 2016, 34(18): 194-202.
- [54] 王崇友, 何希贤, 裘松余. 西沙群岛西永一井碳酸盐岩地层与微体古生物的初步研究[J]. *石油实验地质*, 1979, 1: 23-38.
- [55] 余克服. 珊瑚礁科学概论[M]. 北京: 科学出版社, 2018: 1-399.
- [56] SCHROEDER J H. Fabrics and sequences of submarine carbonate cements in Holocene Bermuda cup reefs[J]. *Geologische Rundschau*, 1972, 61(2): 708-730.
- [57] PIERSON B, SHINN E. Cement distribution and carbonate mineral stabilization in Pleistocene limestones of Hogsty Reef, Bahamas[M]//SCHNEIDERMAN N, HARRIS P M. *Carbonate Cements*. Tulsa: The Society 1985: 153-168.
- [58] BOGGS S. *Principles of Sedimentology and Stratigraphy: International Edition*[M]. 5th ed. Boston: Pearson, 2012: 1-600.
- [59] FOLK R L. Some aspects of recrystallization in ancient limestones[M]//PRAY LC, MURRAY R C. *Dolomitization and Limestone Diagenesis*. Tulsa: Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, 1965: 14-48.
- [60] FOLK R L, ASSERETO R. Comparative fabrics of length-slow and length-fast calcite and calcitized aragonite in a Holocene Speleothem, Carlsbad Caverns, New Mexico[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1976, 46(3): 486-496.
- [61] SANDBERG P A, SCHNEIDERMAN N, WUNDER S J. Aragonitic ultrastructural relics in calcite-replaced Pleistocene skeletons[J]. *Nature Physical Science*, 1973, 245(148): 133-134.
- [62] SANDBERG P A, HUDSON J D. Aragonite relic preservation in Jurassic calcite-replaced bivalves[J]. *Sedimentology*, 1983,

- 30(6): 879-892.
- [63] MALIVA R G, MISSIMER T M, DICKSON J A D. Skeletal aragonite neomorphism in Plio-Pleistocene sandy limestones and sandstones, Hollywood, Florida, USA [J]. *Sedimentary Geology*, 2000, 136(1/2): 147-154.
- [64] 赵新伟, 许红, 孙志鹏. 西沙海域新生代生物礁序列的沉积构成: 以西科1井为例 [J]. *现代地质*, 2016, 30(4): 852-862.
- [65] JAMES N P. Diagenesis of scleractinian corals in the subaerial vadose environment [J]. *Journal of Paleontology*, 1974, 48(4): 785-799.
- [66] 魏喜, 贾承造, 孟卫工, 等. 南海西沙海域西琛1井生物礁的性质及岩石学特征 [J]. *地质通报*, 2008, 27(11): 1933-1938.
- [67] TUCKER M E, WRIGHT V P. *Carbonate Sedimentology* [M]. Oxford: Blackwell Publishing Company, 1990: 314-364.
- [68] 何起祥, 张明书. 西沙群岛新第三纪白云岩的成因与意义 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 1990, 10(2): 45-55.

DIAGENESIS OF CORAL REEFS: AN IN-SITU GEOCHEMICAL STUDY OF CORAL REEFS AT THE YONGXING ISLAND, SOUTH CHINA SEA

WU Jiaqing^{1,2}, LIU Gang³, HAN Xiaohui³, ZHAO Yanyan^{1,2,4*}, WEI Haotian^{1,2}, YANG Jun^{1,2}

(1 Key Laboratory of Submarine Geosciences and Prospecting Technique, Ocean University of China, Ministry of Education, Qingdao 266100, China;

2 College of Marine Geosciences, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 3 Marine Geological Survey Institute of Hainan Province,

Key Laboratory of Marine Geological Resources and Environment of Hainan Province, Haikou 570206, China; 4 Laboratory for Marine

Mineral Resources, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266237, China)

Abstract: The geochemistry of coral reefs provides evidence for surrounding seawater conditions and may reflect the paleoceanographic, paleoclimatic and paleoenvironmental variations at the time of deposition. However, coral reefs are apt to be altered by diagenesis during and after their formation, which can lead to substantial changes in mineralogy, geochemistry and biological characteristics. In such a circumstance, the geochemistry of coral reefs is not able to reflect the characteristics of the surrounding water. Therefore, the influences of diagenesis must be excluded before the geochemical indicators are applied to coral reef research if the surrounding water conditions are studied. Our study this time focuses on the cores from the well SSZK1 drilled at the Yongxing Island, Xisha Islands. Microfacies with different fossils and carbonate cements are studied *in-situ* based on mineralogy, petrography and geochemistry of the reef so as to explore the history of diagenesis. Observation of hand specimens and thin sections suggests that, the carbonate rock types from the well SSZK1 core are mainly composed of branching coral skeleton, bioclast and others fossils, such as calcareous algae, gastropod and foraminifera, dominated by aragonite, high-magnesium calcite and low-magnesium calcite. Early atmospheric diagenesis, which includes cementation, neomorphism and dissolution, play critical roles in determination of the composition of reef rocks. The *in-situ* analysis with electronic probe and LA-ICP-MS suggests that the diagenetic minerals in different diagenetic stages are extensively dominated by low-magnesium calcite. Diagenetic aragonite is only observed in some local fossils. The primary fossils are characterized by high Sr/Ca and Sr, with low Mg/Ca, while the diagenetic cements characterized by low Sr/Ca and Sr, with high Mg/Ca. It indicates that the coral reefs have been reformed by the diagenetic fluids of different origin, which controlled the mineralogy and geochemical characteristics of the coral reef in different stages.

Key words: Yongxing Island; coral reef; diagenesis; geochemical characteristics