

ГОДИШНИК НА СОФИЙСКИЯ УНИВЕРСИТЕТ „СВ. КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ“
ГЕОЛОГО-ГЕОГРАФСКИ ФАКУЛТЕТ
Книга 1 – ГЕОЛОГИЯ
Том 104

ANNUAIRE DE L'UNIVERSITE DE SOFIA "ST. KLIMENT OHRIDSKI"
FACULTE DE GEOLOGIE ET GEOGRAPHIE
Livre 1 – GEOLOGIE
Tome 104

ПРИНОС КЪМ ЛИТОСТРАТИГРАФИЯТА И СЕДИМЕНТОЛОГИЯТА
НА ИСКЪРСКАТА КАРБОНАТНА ГРУПА (ДОЛЕН-ГОРЕН ТРИАС)
В ЕЛОВИШКАТА (МЕЛЯНСКАТА) АНТИКЛИНАЛА,
СЕВЕРОЗАПАДНА БЪЛГАРИЯ II. СЕДИМЕНТОЛОЖКА
ХАРАКТЕРИСТИКА НА ДОЛОМИТИТЕ

АТАНАС ЧАТАЛОВ

Катедра Минералогия, петрология и полезни изкопаеми

Athanas Chatalov. CONTRIBUTION TO THE LITHOSTRATIGRAPHY AND SEDIMENTOLOGY OF ISKAR CARBONATE GROUP (LOWER-UPPER TRIASSIC) IN THE ELOVITSA (MELYANE) ANTICLINE, NORTHWESTERN BULAGRIA. II. SEDIMENTOLOGY OF THE DOLOSTONES

The interpretation of recently obtained results from field works and newly performed laboratory studies reveals the occurrence of penecontemporaneous dolomites (Mogilata Fm) and postdepositional dolomites (Mogilata Fm, Babina Fm, Milanovo Fm). The former originated in an arid tidal flat environment through mimetic replacement and/or cementation of lime muds as Mg was supplied by evaporated seawater. The common preservation of dolomite non-stoichiometry (with Ca excess) suggests semi-closed diagenetic system although some rocks display solid evidence for subsequent recrystallization.

The late diagenetic dolomites are mainly fabric-destructive having coarser crystal size, predominantly non-planar crystal faces, nearly stoichiometric composition, higher degree of ordering, and lower Sr content. The precursor shallow subtidal limestones were replaced by modified seawater with high Mg/Ca ratio circulating in the subsurface. The recorded $\delta^{18}\text{O}$ values of the dolomites (from -6.10 to -8.11% V-PDB) indicate elevated temperatures (≈ 60 – 85°C) and intermediate burial depths of 1–2 km at the time of dolomitization. The presumable pumping mechanism was geothermal convection which was possibly favoured by fracture and fault systems.

The carbonate rocks of Rusinovdel Fm were pervasively dolomitized during the late burial diagenesis but some sediments show clear petrographic and geochemical evidence for near-surface dolomitization in a peritidal environment. Many of the recognized penecontemporaneous dolomites were affected by significant recrystallization. The proposed interpretations closely correspond to previously drawn conclusions for other exposures of Triassic carbonates across the Western Balkanides in terms of paragenetic sequence, controlling factors, diagenetic settings and general mechanisms of dolomitization.

Key words: dolomites, isotopes, penecontemporaneous, postdepositional, recrystallization, Triassic, Melyane.

УВОД

Във втората част на публикацията с общо заглавие са разгледани седиментоложки-те особености на доломитите от Искърската карбонатна група (долен-горен триас) в конкретния район, като на базата на комплексни лабораторни изследвания са направени изводи относно техните условия на образуване (фациална характеристика и диагенетична еволюция). За постигане на поставената цел са използвани и някои получени резултати от теренната работа, които бяха изложени и интерпретирани в първата част с оглед ревизия на литостратиграфската схема (Чаталов, Стефанов, 2012). Тези данни се отнасят до стратификацията, седиментните текстури, литоложкия състав и макроструктурните особености на доломитните скали.

В исторически план микропетрографски описания на доломити присъстват в редица български геоложки публикации, които са посветени най-вече на триаски седименти от повърхностни разкрития и сондажни разрези върху територията на страната (например: Гноевая, 1965; Боков, Венева, 1971; Чемберски и др., 1971; Венева, 1972; Ганев и др., 1973). Сред тях обаче се открояват само няколко примера, в които е направен опит и за допълнителна систематика на тези скали с помощта на една или друга класификация. Въпросните примери се свеждат предимно до докторски дисертации, изследващи палеозойски, триаски и неогенски карбонатни последователности (Чаталов, 1970; Беливанова, 1995; Янев, 1995; Колева-Рекалова, 1996; Чаталов, 1997; Андреева, 2010). В същия контекст следва да се отбележи и създадената от Чаталов (1972) петрографска класификация на доломитите, която е използвана фактически в повечето от цитираните работи. Наред с чисто описателния подход, доломитни скали са били дискутирани в генетичен аспект твърде рядко в нашата седиментоложка литература. В това отношение могат да се изброят само публикации на Чаталов (1997), Chatalov (1999b), Chatalov, Stanimirova (2001), Koleva-Rekalova (2001) и Andreeva et al. (2011), в които са приложени различни аналитични методи за интерпретацията на ранно- и къснодиагенетични доломити, имащи съответно триаска, юрска и девонска възраст.

Настоящото изследване представлява първа по рода си публикация в българската научна периодика, в която, на базата на комплексен методически подход, е направен опит за цялостна генетична интерпретация на доломити.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА

ЛАБОРАТОРНИ МЕТОДИ

По време на теренните изследвания бяха събрани 45 проби от доломитни скали на Искърската карбонатна група в очертанния район, като тяхното разпределение по разрези (вж. Чаталов, Стефанов, 2012) и литостратиграфски единици е показано в табл. 1.

От всички взети проби бяха изготвени стандартни дюншлифи за микроскопско наблюдение в проходяща светлина. След предварителен оглед по-голямата част от препаратите бяха оцветени според методиката на Dickson (1965) с цел диагностика на калцита и доломита, както и качествено определяне на съдържанието на желязо в двата карбонатни минерала. Тази методика се свежда най-общо до прилагането на комбиниран разтвор от калиев ферицианид и ализарин червен S в силно разрежена солна киселина, при което в оцветените дюншлифи могат да се диференцират следните четири минерални фази: калцит – розово до лилаво, ферокалцит – виолетово до

Таблица 1
Table 1

Разпределение на взетите проби по разрези и литостратиграфски единици
Distribution of the collected samples by sections and lithostratigraphic units

<i>Разрез/свита</i>	Могилска	Бабинска	Милановска	Русиновделска
„Калето“	15	–	–	–
„Меляне“	–	3	9	13
„Равна“	5	–	–	–

тъмносино, доломит – без оцветяване, феродоломит – тюркоазено сино. Самите микроскопски наблюдения бяха извършени с поляризационен микроскоп Amplival, а фотографското заснемане на обектите беше осъществено чрез автоматично дигитално устройство Olympus.

С помощта на рентгенодифрактометричен анализ бяха изследвани 22 прахово стрити проби от доломитни скали за определяне на стехиометрията и степента на подреденост в кристалната структура на доломита. За провеждане на анализа беше използван дифрактометър TUR M62, опериращ с филтрирано Co K_α лъчение, сила на тока 30 mA и напрежение 40 kV. Доломитната стехиометрия беше отчетена по изместването на рефлекса 104 (Goldsmith, Graf, 1958a) спрямо рефлекса 111 на вложен като вътрешен стандарт метален силиций с $d=3,135$. Излишъкът от калций беше изчислен емпирично с помощта на уравнението, предложено от Lumsden (1979): $\text{молни}\% \text{CaCO}_3 = \text{Md} + \text{B}$, където $\text{M} = 333,33$ и $\text{B} = -911,99$, при спазено условие пробите да не съдържат повече от 20% кварц. Степента на подреденост беше определена на базата на калкулираното съотношение между интегралните интензитети на пиковите 015 и 110 (Füchtbauer, Goldschmidt, 1965). С оглед на поставената конкретна цел пробите бяха сканирани в интервала $24-53^\circ 2\theta$. Известно е, че присъствието на изоморфно двувалентно желязо се явява като възможна алтернатива за заместването на магнезий от страна на калций в структурата на доломита вследствие на аналогичната способност на желязния катион да увеличава междуплоскостното разстояние на рефлекса 104 (Goldsmith, Graf, 1958b, Runnels, 1970, Al-Hashimi, Hemingway, 1974). Поради тази причина в дадения случай бяха подбрани проби, при които предварително приложените оцветителни реакции показваха наличие само на нежелезист доломит.

Валов химичен анализ беше извършен на същите 22 проби плюс една допълнителна в съответствие с методиката, предложена от Robinson (1980). Според нея в хода на анализа 1 g от прахово стрита проба се третира в продължение на 2 часа с 50 ml 1 M разтвор на HCl, като се разбърква периодично. След филтрирането и изплакването на неразтворимия остатък полученият филтрат се допълва до 100 ml с дистилирана вода. Впоследствие от него чрез обемен метод бяха определени съдържанията на Ca, Mg и Fe, а чрез атомно-абсорбционен анализ (спектрофотометър Perkin Elmer 3030) съдържанията на Mn и Sr. Преизчисленията на данните за главните оксиди (CaO , MgO , FeO , MnO) в карбонатни минерали (калцит и доломит) бяха направени, следвайки алгоритъма, посочен от Зальманзон и Страхов (1957). Конкретното използване на методиката на Robinson (1980) беше прието за целесъобразно поради следните нейни предимства: а) ниска степен на из-

лужване на микроелементите при декарбонизацията; б) приложимост при карбонатни скали с ниско съдържание на неразтворим остатък; в) сравнително бързо постигане на декарбонизацията; г) понижен риск от лабораторно замърсяване на филтратата; д) относително малко количество на използваната киселина. Авторът на методиката изброява и някои нейни недостатъци, един от които се свежда до по-силното излужване на желязото от неразтворимия остатък. При относително ниски стойности на последния обаче това излужване остава в незначителни граници, като рискът допълнително намалява при проба с повишено съдържание на желязо (1–3%).

Анализ на леките изотопи $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ (четири проби плюс три други, взети извън изследвания район за сравнение) беше осъществен чрез прилагането на комбиниран метод, който се основава на работите на McCrea (1950) и Rosenbaum, Sheppard (1986). Първоначално седемте проби от доломитни скали бяха прахово стрити непосредствено преди обработката им във вакуумна среда чрез 100% разтвор на H_3PO_4 при 25°C за 45 минути, за да бъде отстранен присъстващия в тях калцит. Впоследствие те бяха нагрети до 100°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) в продължение на 1 час, а полученият CO_2 беше пречистен криогенно на вакуумна линия. Самият газ беше анализиран с помощта на маспектрометър Finnigan Mat 253, работещ в т. нар. *dual inlet mode*. Получените резултати от анализа бяха коригирани спрямо стандарта V-PDB. В частност данните за $\delta^{18}\text{O}$ бяха коригирани с фактор 1,00913 (Rosenbaum, Sheppard, 1986) с цел компенсиране на ефекта от фракционирането на реакцията с H_3PO_4 при 100°C. Прецизността на анализа за изотопите и на двата елемента е $\pm 0,1\%$.

ИЗБОР НА КЛАСИФИКАЦИОННА СХЕМА

Приложението на подходяща класификация представлява фундаментална задача при провеждането на петрографски изследвания върху даден тип или клас седиментни скали. Един обстоен преглед на многобройните предложени схеми в литературата за варовици и доломити показва, че те са построени на базата на различни принципи – генетични, структурни, веществени и смесени. Все пак повечето частни класификации за доломитните скали са подчертано описателни, като в тях се използват различни микростроежни параметри (например: Теодорович, 1958; Friedman, 1965; Чаталов, 1972; Randazzo, Zachos, 1984; Sibley, Gregg 1987).

В настоящето изследване доломитите са характеризирани с помощта на публикувана наскоро микропетрографска класификация на автора (Chatalov, 2013). Въпросната схема използва отчасти подхода възприет при популярната в седиментоложката литература класификация на Sibley, Gregg (1987), но в нея са включени редица допълнителни параметри, касаещи главно минералния състав на скалите. Новата класификация има йерархичен характер (т. нар. тип *flow chart*), като отделните нейни стъпки са ориентирани най-общо от минераложки към чисто структурни параметри. Макар по същество предложената схема да е изцяло дескриптивна, в нея е вложен и съществен генетичен смисъл по отношение на някои първични и вторични характеристики на доломитите, които са свързани пряко с диагенетични процеси, като разтваряне, спояване, калцитизация на доломит, автогенно некарбонатно минералообразуване и др. За отбелязване е, че при описанието на доломитните скали свободно могат да бъдат използвани термини от частни класификации за варовици, когато се разпознава типът на структурно поддържане и/или са налице ясни количествени съотношения между главните строежни елементи (алохеми, матрикс, спойки).

СЕДИМЕНТОЛОЖКА ХАРАКТЕРИСТИКА НА ДОЛОМИТНИТЕ СКАЛИ

МИКРОПЕТРОГРАФИЯ И КЛАСИФИКАЦИЯ

В обхвата на Еловишката (Мелянската) антиклинала доломитни скали се установяват в обема на почти всички свити (Могилска, Бабинска, Милановска, Русиновделска) от Искърската карбонатна група, като изграждат изцяло третата и четвъртата от тези литостратиграфски единици (Чаталов, Стефанов, 2012, фиг. 2,3,4). Конкретно в рамките на Могилската свита те оформят отделни пластове в долната част от разреза на Оплетненския член и пачки с различна дебелина в неговите средни и горни нива. В обема на Бабинската свита доломити присъстват само в най-горната пачка на Згориградския член непосредствено под границата с Милановската свита. Последната се отличава с повсеместно дебелопластови до грубопластени скали, докато в Русиновделската свита се наблюдава преобладаващо среднопластова стратификация.

По-долу са изложени микропетрографските характеристики на триаските доломити според подялбата, възприета в класификацията на Chatalov (2013), като в определени случаи са изведени някои закономерности в тяхното разпределение, например по литостратиграфски единици и връзка с други параметри в схемата. Тъй като част от приложените микрофотоснимки във въпросната публикация и в статиите на Chatalov (1999a) и Чаталов (2001b) са илюстрирани с конкретни примери от изследвания район, те допълнително са цитирани в настоящия текст. При наличие на съхранена в различна степен протоструктура на заместените седименти, съответните доломитни скали са описани и посредством терминологията, която е използвана в класификацията на варовиците по Dunham (1962).

Чисти и варовити доломити

По отношение на първия параметър, а именно минералния състав на автогенните карбонати (калцит и доломит), се различават както чисти, така и варовити доломити, съответно със съдържание на калцит <5% и 5–50%. При сравнението на двата главни типа по относително количество в триаския разрез се установява, че варовитите доломити съставляват само незначителна част от общия брой проби, като са включени практически изцяло в обема на Могилската свита (само един дюншлиф произхожда от Бабинската свита). Сред тях се разпознават скали, възникнали чрез непълна доломитизация на варовици (Табл. IA, Б) и скали, образувани посредством частична калцитизация на чисти доломити (следователно към названието на вторите трябва да се прибави определението „рекалцитизиращи“ – вж. Чаталов, 1999; Chatalov, 1999a). Проявите на рекалцитизация са представени под формата на петнести участъци в скалната структура или селективно заместване по периферията на отделни доломитни кристали (вж. Chatalov, 1999a, Fig. 3f; Chatalov, 2013, Fig. 3i). В една проба се наблюдава и обратният случай, т. е. селективна калцитизация в централните зони на доломитни кристали (Табл. IB). В новообразувания калцит често присъстват диспергирани или зонално концентрирани железни оксиди, които са формирани при процеса на дедоломитизация. Само в отделни случаи този минерал е заместен на свой ред от по-късни доломитни ромбодри с микро- до дребнокристален размер. Следва да се отбележи, че проявите на рекалцитизация не показват зависимост спрямо кристалния размер или други микроструктурни характеристики на доломитните скали.

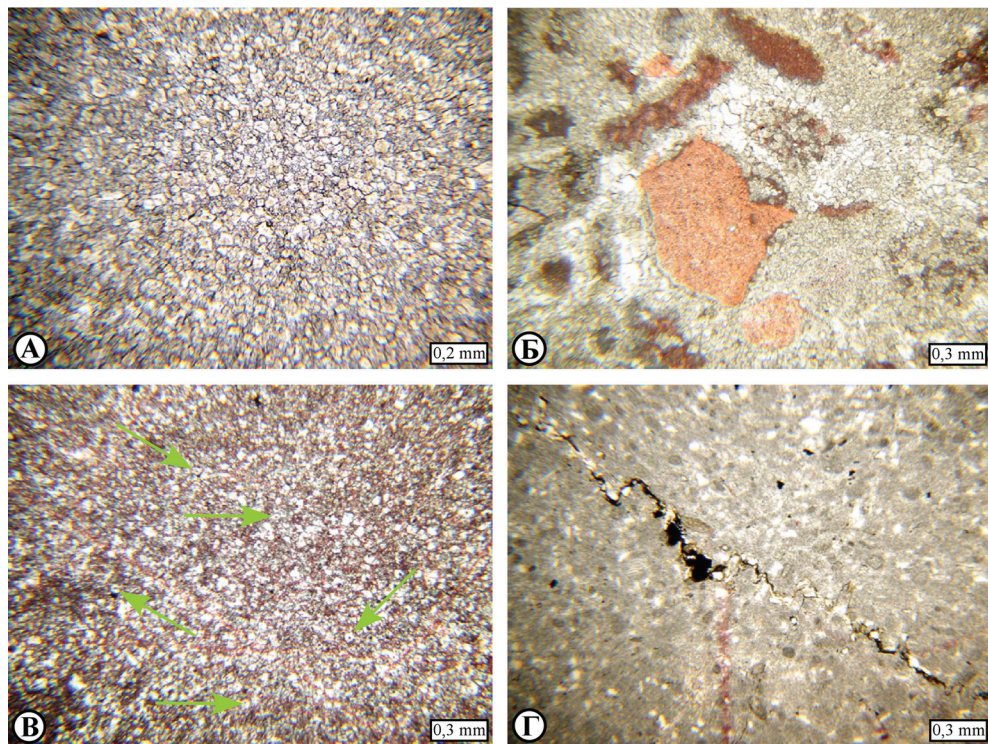


ТАБЛИЦА I

А – Варовит доломит с праволинейно-евхедрална структура. Могилска свита; Б – Варовит доломит, съдържащ незаместени алохеми. Бабинска свита; В – Рекалцитизиран варовит доломит със селективна калцитизация в централните зони на доломитните кристали (стрелки). Могилска свита; Г – Песъчливо-алевритов доломит пресечен от стилолит. Русиновделска свита. Забележка: Всички микрофотографии са заснети без анализатор, като дюншлифите са третираны с оцветителни реакции (калцит – розов до бледовиолетов, доломит – неоцветен).

PLATE I

A – Calcareous dolostone having planar-euhedral fabric. Mogilata Formation; B – Calcareous dolostone containing unreplaced allochems. Babina Formation; C – Recalcitized calcareous dolostone showing selective calcitization of dolomite crystal cores (arrows). Mogilata Formation; D – Sandy-silty dolostone crosscut by stylolite. Rusinovdel Formation. Note: All microphotographs are in plane light and all thin sections are stained (calcite – pink to pale purple, dolomite – unstained).

Подтипове доломити по състав (некарбонатни примеси)

Като цяло присъствието на некарбонатни примеси в изследваните скали е твърде ограничено. Те се свеждат най-вече до алевритни и псамитни по размер кварцови (спорадично фелдшпатови и слюдени) кластични зърна плюс автогенни кварц и пирит. Тези компоненти се срещат относително рядко в обемно количество над 5% и тогава доломитите следва да се дефинират съответно като песъчливи, алевритови (Табл. II), пирит-съдържащи и кварц-съдържащи подтипове (вж. също Chatalov, 2013, Fig. 2d,i). В частност кластичните примеси могат да бъдат концентрирани в отделни ламини или разпръснати хаотично в скалната структура. На свой ред сулфидизацията е развита предимно под формата на неправилни струпвания от пиритни кристали и агрегати. В част от скалите се проследяват малки гнезда с микрокристален кварц, за които може да се предположи, че запълват микропори или са продукт от заместване на карбонатни минерали. Специфичен компонент в някои доломити са фосфатните останки от гръбначни (най-вероятно зъби от риби).

Между съдържанието на некарбонатни примеси и съотношението калцит/доломит не се установява конкретна връзка. Същевременно изпъква известна закономерност спрямо преобладаващия кристален размер на доломита, в смисъл, че кластичните съставки и автогенният пирит са по-характерни за крипто-, микро- и твърде финокристалинните структури (вж. по-долу). По отношение на отделните литостратиграфски единици прави впечатление изявената привързаност на същите компоненти към доломитите на Могилската и Русиновделската свита.

Подялба по доминиращ кристален размер

Според преобладаващия кристален размер доломитите се разделят на криптокристалинни, микрокристалинни, твърде финокристалинни, финокристалинни, дребнокристалинни, среднокристалинни, едрокристалинни и грубокристалинни, т. е. включват всички обособени в използваната класификация класове. При сравнението на тяхното разпределение по литостратиграфски единици се очертават следните закономерности (табл. 2). Например, криптокристалинни доломити присъстват само в рамките на Могилската и Русиновделската свита, докато микрокристалинните скали обхващат най-много проби от даден клас (без Бабинската свита). На свой ред твърде финокристалинни и финокристалинни доломити се срещат във всички единици, а скали, отнасящи се към следващите три класа (дребно-, средно- и едрокристалинни), характеризират предимно Могилската и Милановската свита. Най-редки са грубокристалинните доломити (една проба от Могилската свита), чиито кристали имат седловидна форма и вълновидно потъмнение (вж. Chatalov, 2013, Fig. 3h,i).

Скалните структури биват както равномернокристалинни, така и хетерокристалинни, без едните или другите да показват забележимо доминиране в генерален план, за разлика от тяхното разпределение в отделните свити. Криптокристалинните доломити са главно едномодални и по-рядко полимодални, като при вторите се наблюдава максимално микрокристален размер, а дименсионните преходи имат ламинарен или петнист характер. Най-силно застъпените в триаския разрез микрокристалинни доломити в повечето случаи са хетерокристалинни, но в проби от Могилската и Русиновделската свита се срещат също така едномодални структури. При първите се установяват както малки, така и големи вариации в кристалния размер, изразяващи се нередко в почти рязък площен преход (Табл. IIА). Скалите от следващите три класа демонстрират по-

Таблица 2
Table 2

Разпределение на пробите от съответните класове доломитни скали с преобладаващ кристален размер по литостратиграфски единици
Distribution of the samples from different classes of dolostones with predominant crystal size by lithostratigraphic units

Клас доломити	Могилска свита	Бабинска свита	Милановска свита	Русинов-делска свита
<i>Криптокристалинни</i>	3	–	–	4
<i>Микрокристалинни</i>	4	–	1	4
<i>Твърде финокристалинни</i>	1	2	1	3
<i>Финокристалинни</i>	2	1	2	2
<i>Дребнокристалинни</i>	3	–	2	1
<i>Среднокристалинни</i>	4	–	1	–
<i>Едрокристалинни</i>	2	–	1	–
<i>Грубокристалинни</i>	1	–	–	–

често едномодално разпределение (Табл. ПБ), докато хетерокристалинните структури имат предимно смесен характер (Табл. ПВ), макар понякога в тях отчетливо да граничат сектори с различна кристална големина. Накрая средно-, едро- и грубокристалинните доломити се отличават с относително тесен диапазон на вариации в своя кристален размер (Табл. ПГ).

Една специфична разновидност при полимодалните структури се свежда до т. нар. порфиротопен микростроеж (*porphyrotopic fabric*). В този случай (проба от Могилската свита) големи доломитни кристали са разположени сред по-дребнозърнеста основна маса от доломит, която обаче не може да се дефинира като същински матрикс (вж. Chatalov, 2013, Fig. 3j).

Преобладаващ тип на междукристалните граници

Според доминиращата конфигурация на междукристалните граници сред изследваните скали преобладават т. нар. неправолінейни (*non-planar*) структури (Табл. ІБ, ПБ, ПВ, ППБ, ІVГ; вж. също Chatalov, 2013, Fig. 4c). На свой ред хомогенен праволинейно-субхедрален (*planar-S*) микростроеж се установява изключително рядко, но за сметка на това се наблюдават немалко примери със смесена характеристика (Табл. ПГ). Само в една проба от Могилската свита присъства ясно изразена праволинейно-евхедрална (*planar-E*) структура (Табл. ІА).

Степен и характер на заместване

В повечето чисти и рекалцитизирани варовити доломити строежните елементи на бившите варовици са изцяло заместени. Частично заместване се наблюдава само в много редките варовити доломити, които са образувани чрез непълна доломитизация

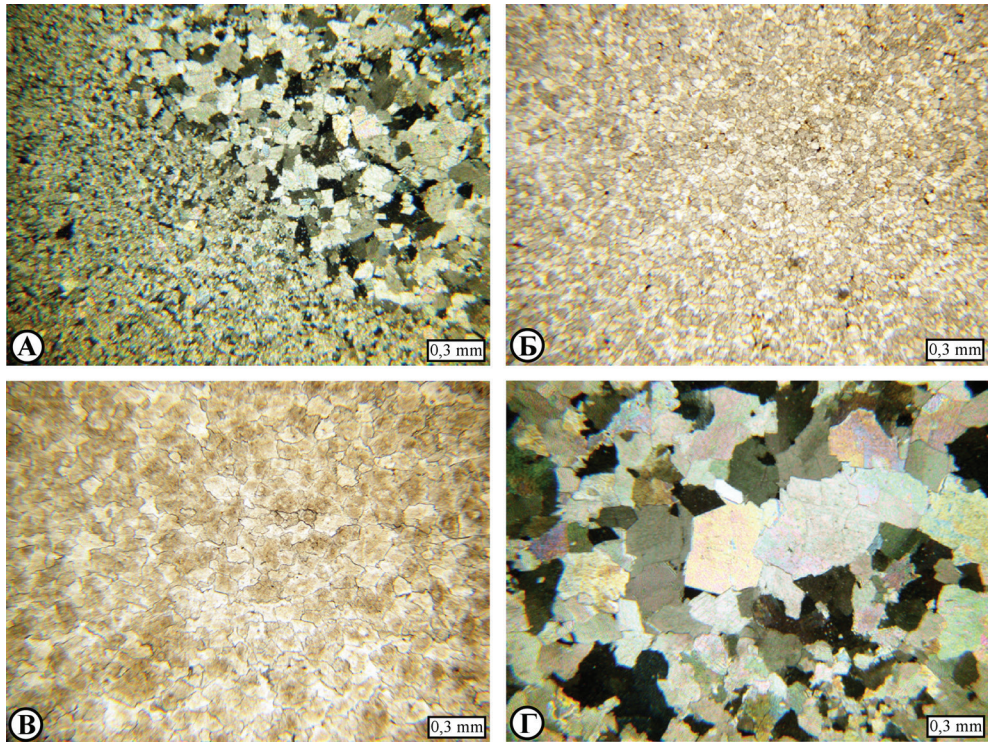


ТАБЛИЦА II

А – Микросталинен доломит с полимодална структура, изразяваща се в рязък площен преход към финокристален размер. Русиновделска свита; Б – Твърде финокристален доломит с едномодална структура. Могилска свита; В – Дребнокристален доломит със смесена структура по кристален размер и доминиращи неправолинейни междукристални граници. Милановска свита; Г – Среднокристален доломит със смесена структура по отношение на междукристалните граници и относително тесен диапазон на вариациите в кристалния размер. Милановска свита. Забележка: Кадри А и Г са заснети при кръстосани, а останалите при успоредни николи.

PLATE II

A – Microcrystalline dolostone having polymodal fabric with abrupt coarsening to very fine crystalline mosaic. Rusinovdel Formation; B – Extremely fine crystalline dolostone showing unimodal fabric. Mogilata Formation; C – Fine crystalline dolostone having mixed texture by crystal size and predominant non-planar crystal fabric. Milanovo Formation; D – Medium crystalline dolostone showing mixed fabric in terms of intercrystal boundaries and narrow range of crystal size variations. Milanovo Formation. Note: Microphotographs A and D are in polarized light and the rest are in plane light.

(Табл. IA, Б). При добра съхраненост на всички присъстващи в дадена скала варовикови строежни елементи (т. е. миметичен тип заместване) се разпознават протоструктури на биокластични мадстоуни, вакстоуни и пакстоуни. В други случаи обаче характерът на свързващата маса не може да се определи със сигурност (немиметично заместване), за разлика от ясно очертавания се тип на матриково или зърново структурно поддържане (Табл. IIIA). При някои доломитни скали се открояват само отделни запазени алохеми, но цялостният строеж на заместения варовик остава непознаваем (Табл. IIIB). Понякога чисти доломити не съдържат алохемни реликти, а изобилни следи (*ghosts*) от бивши пелоиди и/или ооиди, които са достатъчни за дефиниране до голяма степен на варовиковата протоструктура (вж. Chatalov, 2013, Fig. 4i).

Сред видовете алохеми се установяват интракласти, скелетни останки (криноиди, бивалвии, гастроподи, фораминифери, остракоди), ооиди и пелоиди. Първите се отличават с голямо разнообразие по отношение на големина, форма, степен на заобленост, сферичност, сортировка, разположение в скалната структура и вътрешен строеж. В частност миметично заместените интракласти произхождат от биокластични и пелоидни мадстоуни, вакстоуни и пакстоуни (Табл. IIIB). В крипто- и микрокристалинни доломитни скали от Могилската и Русиновделската свита се проследява често плоска и продълговата морфология, доминираща ориентация субпаралелно на напластяването плюс идентични кристален размер и структура спрямо околния матрикс (Табл. IIIG). От своя страна, интракластите в доломитизирани грейнстоуни на Могилската свита и Милановската свита са преобладаващо добре сортирани, заоблени и умерено сферични. Сред фосилите само криноидни фрагменти са заместени миметично от един доломитен кристал (Табл. IVA).

Разпознаваемият в скалите карбонатен матрикс показва крипто- или микрокристалинен строеж, с изключение на гореспоменатата порфиритопна структура. По състав той е изграден почти повсеместно от нежелезист доломит, но на места е представен и от феродоломит (Табл. IVB).

Сравнително рядко се установява заместване на бивши спойки от CaCO_3 , при което е възможно да се определи техния морфоложки тип (например, блоков цимент – Табл. IIIA, IVB). В единични проби от Могилската свита изпълващият бивши фенестрални пори карбонат се интерпретира като феродоломитна спойка (вж. Chatalov, 2013, Fig. 5h).

При някои скали се наблюдават ясно следи от диагенетични процеси, които са предхождали процеса на доломитизация, като например микробиална микритизация, механично уплътнение, спояване и неоморфизъм. Специфичен пример в това отношение са синтаксиалните обраствания около биокласти на бодлокожи, които представляват продукт или на cimentация или на неоморфизъм, но безспорно имат по-ранен произход спрямо протеклата доломитизация (Табл. IVG). От своя страна, установените прояви на химично уплътнение, като шевове на разтваряне (*dissolution seams*), сутурни контакти между алохеми (Табл. VA) и стилолити (Табл. IГ, VB) са възникнали очевидно след приключване на доломитизационното събитие.

В някои фино- и дребнокристалинни скали структурата е изградена изцяло от зонирани доломитни кристали, които притежават замътнени от включения централни части и бистра периферия (*cloudy cores clear rims*) (Табл. VB).

Допълнителни строежни характеристики

Наблюдаваните седиментационни и раннодиагенетични текстури в скалите включват хоризонтална ламинация, пукнатини на изсъхване и фенестри тип „птичи очи“

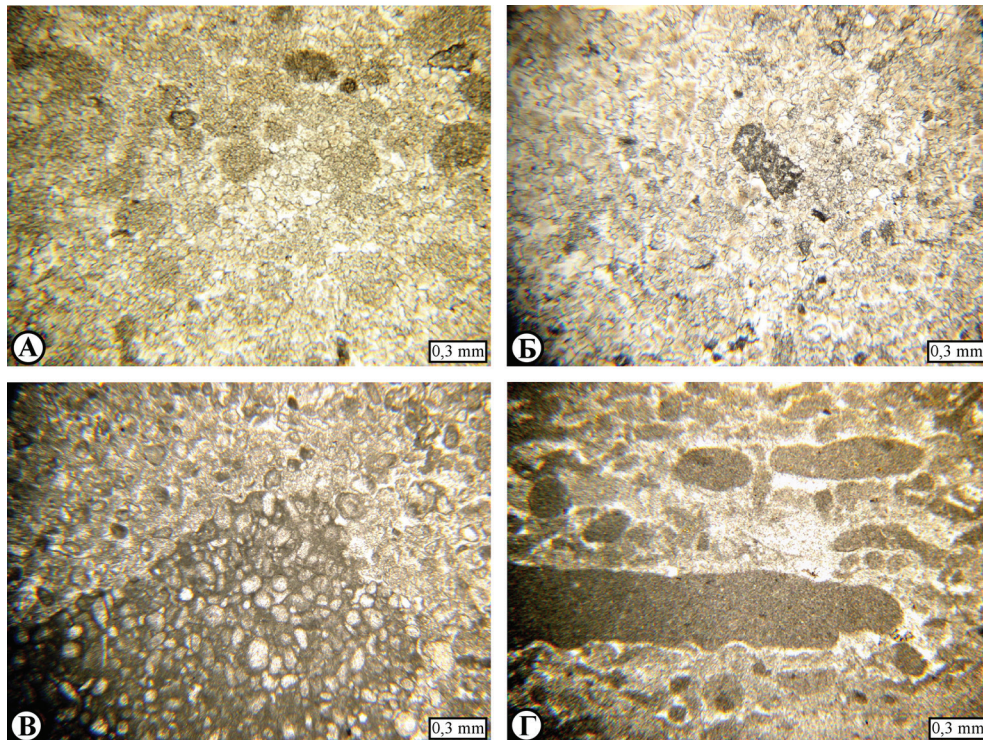


ТАБЛИЦА III

А – Немиметично доломитизиран пелоидно-ооиден грейнстоун или пакстоун. Милановска свита; Б – Разпознаваеми единични пелоиди и интракласти с немиметично заместване във финокристалинен доломит. Русиновделска свита; В – Миметично заместен рудитов интраклас от пелоиден пакстоун. Милановска свита; Г – Миметично доломитизирани интракласти с плоска заоблена форма и субпаралелна ориентация спрямо стратификацията. Русиновделска свита. Забележка: Всички микрофотографии са заснети без анализатор.

PLATE III

A – Non-mimetically dolomitized peloidal-ooidal grainstone or packstone. Milanovo Formation; B – Recognized single peloids and intraclasts showing non-mimetic replacement in very fine crystalline dolostone. Rusinovdel Formation; C – Mimetically replaced rudite-sized intraclast from peloidal packstone. Milanovo Formation; D – Mimetically dolomitized intraclasts having flat rounded shape and subparallel orientation to bedding. Rusinovdel Formation. Note: All microphotographs are in plane light.

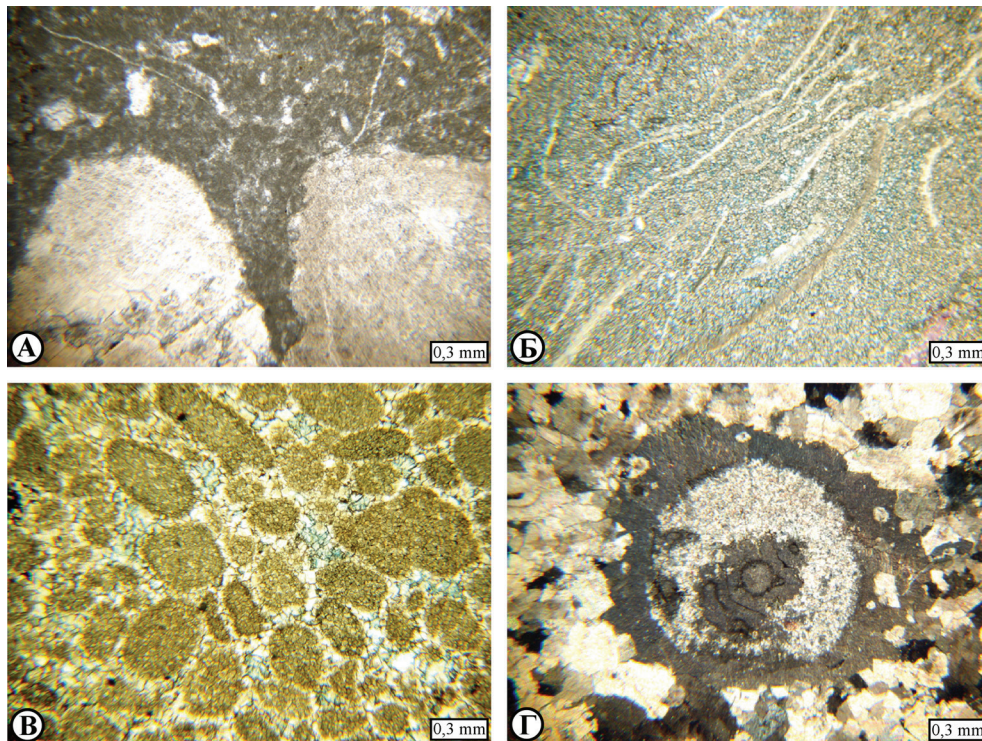


ТАБЛИЦА IV

А – Монокристални криноидни фрагменти с миметично заместване в биокластичен вакстоун. Могилска свита; Б – Микросталинен феродоломитен матрикс в бивалвиен пакстоун. Русиновделска свита; В – Напълно доломитизиран ооидно-интракластичен(?) грейнстоун с разпознаваема бивша блокова калцитна спойка. Могилска свита; Г – Синтаксиално обрастване на криноиден биокласт, образувано преди доломитизацията. Могилска свита. Забележка: Всички микрофотографии с изключение на Г са заснети без анализатор, като дюншлифите от кадри Б и В са третираны с оцветителни реакции (феродоломит – тюркоазено синьо).

PLATE IV

A – Monocrystalline crinoid fragments showing mimetic replacement in bioclastic wackestone. Mogilata Formation; B – Matrix consisting of microcrystalline ferroan dolomite in bivalve packstone. Rusinovdel Formation; C – Totally dolomitized ooid-intraclastic(?) grainstone with recognized former blocky calcite cement. Mogilata Formation; D – Pre-dolomitization syntaxial overgrowth of crinoid bioclast. Mogilata Formation. Note: All microphotographs are in plane light (except D) as the thin sections depicted in B and C are stained (ferroan dolomite – turquoise blue).

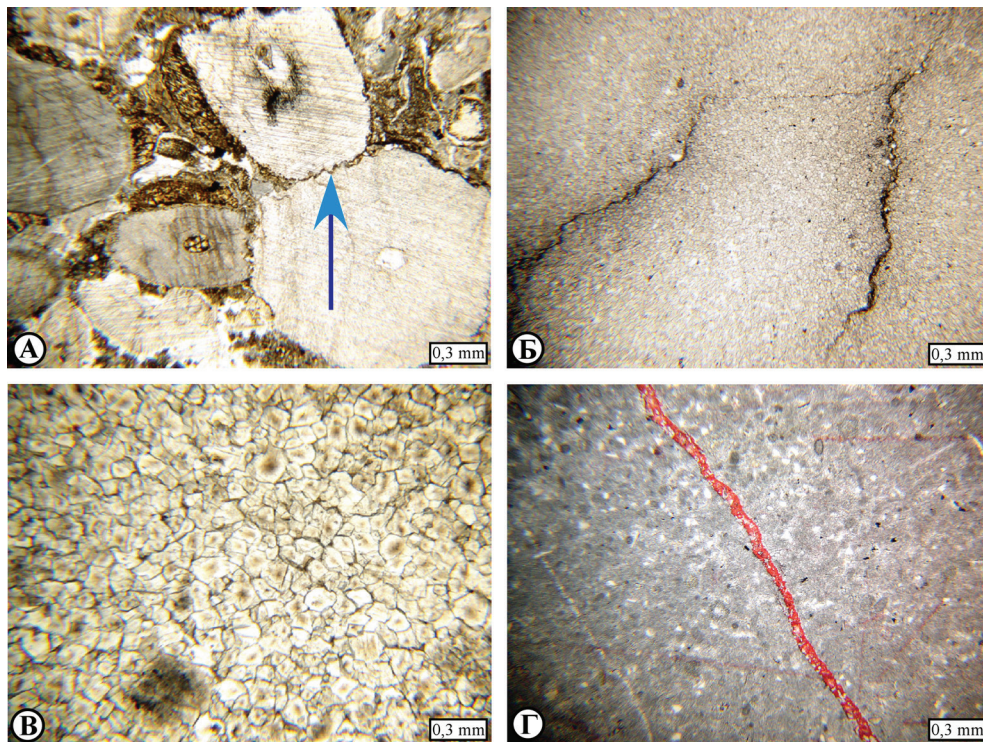


ТАБЛИЦА V

А – Сутурен контакт между криноидни фрагменти (*стрелка*), който е възникнал след доломитизационното събитие. Могилска свита; Б – Разклоняващи се ембрионални стилолити с постдоломитизационен произход в микрокристалинен доломит. Могилска свита; В – Дребнокристалинен доломит, изграден от зонирани кристали със замътнена централна част и бистра периферия. Русиновделска свита; Г – Калцитна жилка в криптокристалинен доломит. Могилска свита. Забележка: Всички микрофотографии са заснети без анализатор, като дюншлифтът от кадър В е третиран с оцветителни реакции (калцит – червено).

PLATE V

A – Suture contact between crinoid fragments (*arrow*) which postdates the dolomitization event. Mogilata Formation; B – Bifurcating embryonic stylolites having post-dolomitization origin in microcrystalline dolostone. Mogilata Formation; C – Fine crystalline dolostone consisting of zoned crystals with cloudy cores and clear rims. Rusinovdel Formation; D – Calcite veinlet in cryptocrystalline dolostone. Mogilata Formation. Note: All microphotographs are in plane light and the thin section depicted in C is stained (calcite – red).

(*bird's eyes*), които са привързани единствено към крипто- и микрокристалинни доломити на Могилската и Русиновделската свита (вж. Chatalov 2013, Fig. 5h). Подобно разпределение имат още къснодиагенетичните шевове на разтваряне и стилолити, с тази разлика, че те са характерни също така за фино- и дребнокристалинни доломити.

Голямо разнообразие демонстрират карбонатните жилки с мономинерален състав (изградени съответно от калцит, ферокалцит, доломит или феродоломит) по отношение на своята дебелина, форма, издържаност, кристален размер и заместване от некарбонатни минерали (например пирит). На фона на повечето от тях, образувани чрез запълване на бивши пукнатини в скалите (Табл. VI), спорадично се установяват и бистри реликтови жилки с неясен първичен минерален състав (калцит или доломит).

Свободни празнини в доломитите се наблюдават най-вече под формата на междукристални пори. С този тип вторична строежно-селективна порестост се отличават само дребно- до едрокристалинни структури на скали от Могилската свита (вж. Chatalov, 2013, Fig. 4i). Порите демонстрират често триъгълни очертания в дюншлифите, които най-вероятно са предопределени от тяхната триизмерна тетраедрична форма (вж. Чаталов, 2001б, фиг. 5).

ВАЛОВ ХИМИЧЕН СЪСТАВ, КРИСТАЛОХИМИЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА И СЪДЪРЖАНИЕ НА ЛЕКИ ИЗОТОПИ

Валовият химичен състав на триаските доломитни скали е анализиран по отношение на съдържанията на неразтворим остатък, както и на главните оксиди (CaO, MgO, FeO, MnO), плюс стронция в разтворимия компонент (табл. 3). Въз основа на преизчислени стойности за съответните карбонати (CaCO₃, MgCO₃, FeCO₃, MnCO₃) са определени нормативните съдържания на доломит и калцит, които се диагностицират като единствени карбонатни минерали при микропетрографските наблюдения върху изготвените оцветени дюншлифи. От показаните в таблицата данни се вижда, че отчитайки вариациите в съдържанието на калцита (0,53–19,82%), повечето скали (13 проби) се дефинират като чисти доломити, а останалите (10 проби) се класифицират като слабо до силно варовити доломити. Съответно преизчисленото минимално и максимално нормативно количество доломит възлиза на 76,19 и 98,23%, като с най-високо усреднено съотношение доломит/калцит се отличават карбонатните скали на Милановската свита. Според анализиранияте стойности на неразтворимия остатък доломитните скали имат различна характеристика – от почти чисти (0,14%), до алевритово-песъчливи (8,17%), като с относително най-ниско средно съдържание на некарбонатни примеси са отново пробите от Милановската свита. Следователно при сравнението между получените микропетрографски данни (вж. по-горе) и преизчисления нормативен състав се установява много добра корелация. На свой ред стойностите на FeCO₃ показват широки вариации (от 0,08 до 1,43%) без да проявяват някаква закономерност спрямо отделните литостратиграфски единици. Съдържанието на стронций се изменя от 11 до 213 g/t, като максимална стойност е регистрирана в единствената проба от Бабинската свита (варовит доломит), а относително най-ниски съдържания на този химичен елемент са характерни за скалите на Милановската свита.

Стехиометрията на доломитите варира в границите 50,0–54,0 молни % CaCO₃, докато степента на подреденост на тяхната кристална структура е в интервала от 0,63 до 0,93 (табл. 4). От корелативната диаграма с двата съпоставени параметъра се вижда, че между пробите от отделните свити съществува известно припокриване (фиг. 1).

Таблица 3
Table 3

Валов химичен състав на доломитни скали (съдържанието на неразтворим остатък и нормативно преизчислени минерали в тегловни проценти, на карбонати в молни проценти, на stronций в g/t)

Bulk chemical composition of dolostones (insoluble residue and normative minerals in weight %, carbonates in mole %, strontium in ppm)

Проба No	Нераз. ост.	CaCO ₃	MgCO ₃	FeCO ₃	MnCO ₃	Sr	Калцит	Доломит	Сума
11-Рв	2,11	58,80	41,34	0,21	0,02	72	9,26	89,01	100,37
13-Кл	5,60	57,81	41,88	0,50	0,03	119	7,11	87,51	100,22
15а-Кл	8,17	58,22	40,19	1,43	0,03	82	8,27	83,43	99,87
15б-Кл	1,30	55,60	44,14	0,14	0,02	62	2,96	95,64	99,90
24-Кл	0,31	57,30	42,52	0,32	0,02	29	6,43	93,42	100,16
25-Кл	0,14	57,12	42,99	0,08	0,01	48	5,95	94,11	100,20
26-Кл	0,59	63,49	36,17	0,56	0,02	73	19,82	79,83	100,24
28-Кл	0,38	55,42	44,91	0,16	0,01	24	1,89	98,23	100,50
66-Мл	4,42	63,92	36,07	0,37	0,02	213	19,77	76,19	100,38
75-Мл	3,82	56,07	43,35	0,37	0,02	23	4,02	91,97	99,81
78-Мл	2,60	55,38	43,99	0,39	0,02	22	2,64	94,54	99,78
83-Мл	2,39	54,32	44,96	0,35	0,02	21	0,53	96,73	99,65
87-Мл	2,42	55,56	43,99	0,29	0,02	24	2,92	94,52	99,86
89-Мл	0,82	56,20	43,91	0,21	0,02	40	3,77	95,75	100,34
94-Мл	1,37	54,74	44,81	0,11	0,01	11	1,61	96,69	99,67
97-Мл	4,71	56,79	43,20	0,43	0,03	72	4,78	90,96	100,45
98-Мл	1,01	55,48	44,71	0,11	0,01	22	2,46	96,84	100,31
102-Мл	6,73	57,81	42,15	0,19	0,02	77	7,02	86,42	100,17
105-Мл	7,43	58,96	40,54	0,71	0,04	47	9,31	83,51	100,25
108-Мл	1,55	54,84	44,83	0,64	0,04	50	0,89	97,91	100,35
109-Мл	4,25	56,56	42,86	0,69	0,05	44	4,69	91,22	100,16
110-Мл	6,63	58,06	41,59	0,50	0,03	11	8,57	84,98	100,18
112-Мл	2,56	56,22	43,39	0,16	0,02	40	4,73	92,50	99,79

Забележка: Пробите са разпределени по литостратиграфски единици, както следва: Могилска свита – 11-Рв, 13-Кл, 15а-Кл, 15б-Кл, 24-Кл, 25-Кл, 26-Кл, 28-Кл; Бабинска свита – 66-Мл; Милановска свита – 75-Мл, 78-Мл, 83-Мл, 87-Мл, 89-Мл, 94-Мл; Русиновделска свита – 97-Мл, 98-Мл, 102-Мл, 105-Мл, 108-Мл, 109-Мл, 110-Мл, 112-Мл. Проби 24-Кл, 25-Кл, 26-Кл са определени микропетрографски като рекалцитизирани варовити доломити, а проба 66-Мл – като варовит доломит.

Note: The samples originate from the following lithostratigraphic units: Mogilata Formation – 11-Рв, 13-Кл, 15а-Кл, 15б-Кл, 24-Кл, 25-Кл, 26-Кл, 28-Кл; Babina Formation – 66-Мл; Milanovo Formation – 75-Мл, 78-Мл, 83-Мл, 87-Мл, 89-Мл, 94-Мл; Rusinovdel Formation – 97-Мл, 98-Мл, 102-Мл, 105-Мл, 108-Мл, 109-Мл, 110-Мл, 112-Мл. Samples 24-Кл, 25-Кл, 26-Кл are classified micropetrographically as recalcitized calcareous dolostones, and sample 66-Мл is defined as calcareous dolostone.

Стехиометрия и степен на подреденост на доломитите по данни
от рентгенодифрактометричния анализ

Dolomite stoichiometry and degree of ordering based on XRD determination

Проба No	Молни % CaCO ₃	$\frac{I\ 015}{I\ 110}$	Проба No	Молни % CaCO ₃	$\frac{I\ 015}{I\ 110}$
11-Рв	54,0	0,65	87-Мл	50,7	0,93
15а-Кл	52,7	0,69	89-Мл	51,0	0,92
15b-Кл	51,0	0,75	94-Мл	51,0	0,90
24-Кл	51,0	0,79	97-Мл	51,7	0,74
25-Кл	51,0	0,71	98-Мл	50,3	0,90
26-Кл	50,0	0,92	102-Мл	51,3	0,75
28-Кл	50,0	0,82	105-Мл	51,0	0,72
66-Мл	52,3	0,70	108-Мл	53,0	0,63
75-Мл	51,0	0,81	109-Мл	50,0	0,77
78-Мл	51,0	0,72	110-Мл	50,3	0,85
83-Мл	51,0	0,77	112-Мл	50,0	0,82

Освен това ясно се очертава обратно пропорционална зависимост между доломитната стехиометрия и степента на подреденост, което е една добре известна закономерност (Goldsmith, Graf, 1958b; Füchtbauer, Goldschmidt, 1965; Richter, 1974; Hird et al., 1987; Banat et al., 1997; Chatalov, Stanimirova, 2001; Andreeva et al., 2011; Kaczmarek, Sibley, 2011). За отбелязване е също така, че доломитите във всички проби неизменно демонстрират на рентгенограмите отчетливо оформени рефлексии 021, 015 и 101, които представляват допълнителен индикатор за добра степен на подреденост на кристалната структура.

Изотопният състав на кислорода и въглерода е определен за четири проби от Могилската свита и три проби от Милановската свита (табл. 5). В част от съответните доломитни скали под микроскоп се откроява оолитна протоструктура, докато останалите имат кристалнозърнест характер с непознаваем микростроеж на заместените варовици (вж. дискусията по-долу). При сравнението на въпросните седем проби правят впечатление относително близките отрицателни стойности за кислородния изотоп (от -4,92 до -8,11‰ V-PDB) и положителни стойности за въглеродния изотоп (0,16-2,11‰ V-PDB).

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ НА РЕЗУЛТАТИТЕ

Доломитите, които участват в триаския разрез от изследвания район, могат да бъдат дефинирани по произход съответно като раннодиагенетични (*pencontemporaneous*) и

Изотопни данни за доломитите
Isotope signatures of the dolomites

Проба No	$\delta^{13}\text{C}$ (‰V-PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰V-PDB)	Доминиращ кристален размер в скалната структура
24-Кл	2.11	-8.11	дребнокристален
25-Кл	1.57	-6.10	среднокристален
1-Сф	1.24	-4.92	среднокристален
5-Сф	0.89	-7.70	дребнокристален
75-Мл	1.50	-7.73	дребнокристален
78-Мл	0.16	-6.41	финокристален
11-Сф	1.52	-7.63	среднокристален

Забележка: Проби 1-Сф, 5-Сф (Могилска свита) и 11-Сф (Милановска свита) произхождат от типовите разрези на двете литостратиграфски единици в Искърския пролом.

Note: Samples 1-Сф, 5-Сф (Mogilata Formation) and 11-Сф (Milanovo Formation) were collected from the type sections of the two lithostratigraphic units in the Iskar River gorge.

седиментация. Вторият тип доломитизация е протекла след приключване на утайко-натрупването чрез заместване на погребани в дълбочина варовици в свършено нова диагенетична среда. На свой ред доломитите, изграждащи Русиновделската свита, дават основания да се допусне налагане на всеобхватна къснодиагенетична доломитизация върху карбонатни седименти, част от които са били доломитизирани през ранната диагенеза.

По-нататък в текста е направен опит за тълкуване въз основа на получените данни на общите параметри, контролиращите фактори и конкретните механизми на доломитизация, като са дискутирани в частност потенциалните източници на магнезий. Отбелязани са също така специфични изменения в строежа и състава на предходните варовити седименти, проследена е еволюцията на някои доломитни характеристики (кристален размер, стехиометрия, подреденост на структурата, съдържание на стронций и желязо, изотопни стойности) и са посочени редица примери от литературата, в които е предложена сходна генетична интерпретация спрямо изследваните триаски скали. На фона на възприетите модели на доломитизация са разгледани и някои алтернативни хипотези относно настъпилите промени през късната диагенеза и по-специално възможния ефект от т. нар. доломитен неоморфизъм (прекристализация).

РАННОДИАГЕНЕТИЧНИ (PENECONTEMPORANEOUS) ДОЛОМИТИ

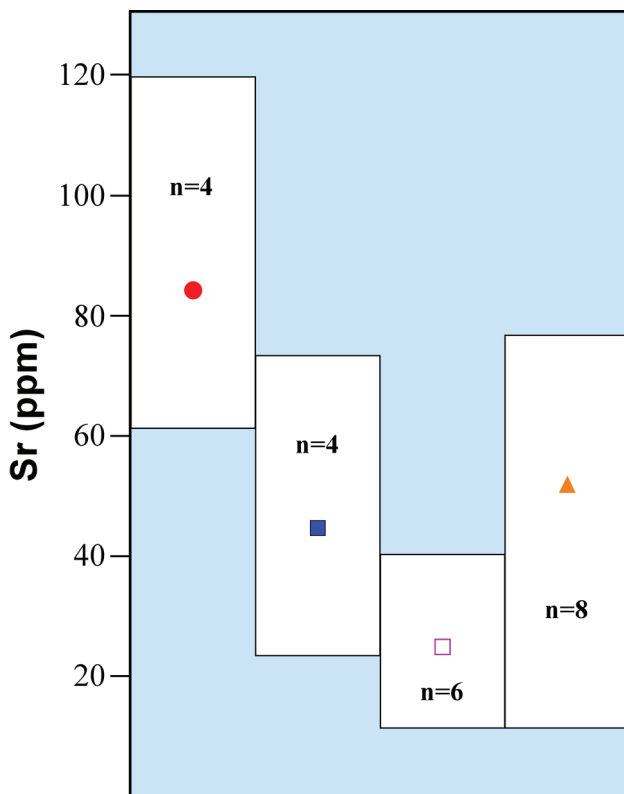
Доломитите от долните нива в седиментната последователност на Могилската свита имат стратификационни, макроскопски и микростроежни характеристики, които ги определят съвсем ясно като раннодиагенетични по произход. На първо място тези скали присъстват под формата на издържани пластове, имащи относително малка дебели-

на (от порядъка на няколко дециметра) и субпаралелни граници (Чаталов, Стефанов, 2012, Табл. ІВ, ІVБ). Друг по-убедителен диагностичен белег се свежда до факта, че някои от варовиковите скали, които покриват доломитните пластове, съдържат интракласти с идентичен на тях цвят, литоложки състав и микроструктура, или с други думи, свидетелстват за дезинтеграция на полулитифицирани утайки след приключване на доломитизацията (Чаталов, Стефанов, 2012, Табл. ІVА). Сред установените петрографски доказателства под микроскоп, водещо значение имат малката големина на доломитните кристали и доброто съхранение (т. е. чрез миметично заместване) на седиментационни и раннодиагенетични текстури и структури (вж. Moggow, 1982; Shinn, 1983; Bullen, Sibley, 1984). Според приложената класификационна схема доломитните скали са крипто- и микрокристалини (Табл. ІА, ІВ, VБ, VГ) с изключение на една проба, показваща твърде финокристалнна структура (Табл. ІІБ). Следователно те надобавят по кристален размер съвременните раннодиагенетични доломити от различни обстановки (Deffeyes et al., 1965; Illing et al., 1965; Behrens, Land, 1972; Von der Borch, 1976; Gunatilaka et al., 1984; Deckker, Last, 1988; Last et al., 2012), както и многобройни примери с техни древни аналози разгледани литературата (Hird et al, 1987; Fischer, 1988; Spötl, Burns, 1991; Zengzhao et al., 1998; Al-Aasm, Packard, 2000; García Del Cura et al., 2001). Към споменатото дотук може да се добави наличието на специфични текстури в част от скалите, като хоризонтална ламинация, пукнатини на изсъхване и фенестри, а така също изключително бедната и еднообразна фауна представена от скелетни останки на остракоди и тънкочерупчести бивалвии. В частност появата на доломитна спойка, която запълва бивши фенестрални пори, е важен индикатор за хомогенно отлагане (precipitation) предхождащо механичното уплътнение (вж. Shinn, Robbin, 1983; Moggow, 1990). От своя страна непрекъснатите навсякъде стилолити, шевове на разтваряне и калцитни жилки доказват неоспоримо, че доломитизацията е протекла преди умерено до дълбоко погребване на скалите (вж. Machel, 1999, Fig. 1).

В кристалохимично отношение четирите анализирани проби (11-Рв, 13-Кл, 15а-Кл, 15б-Кл) се характеризират неизменно с излишък от калций в доломитната кристална структура (достигащ 54 молни % CaCO_3) и по-слаба степен на подреденост в сравнение с тези доломити, които са интерпретирани по-долу като къснодиагенетични (фиг. 1). На свой ред съдържанието на стронций също се отличава с повишени стойности (62–119 g/t) на фона на останалите проби (фиг. 2). По този начин въпросните параметри кореспондират на публикувани в литературата данни за съвременни и древни раннодиагенетични доломити (Veizer et al., 1978; Gebelein et al., 1980; Mazzullo et al., 1987; Fischer, 1988; Rosen et al., 1988; Spötl, Burns, 1991; Perkins et al., 1994; Banat et al., 1997; Zengzhao et al., 1998; Al-Aasm, Packard, 2000; García Del Cura et al., 2001; Last et al., 2012).

Към изброените в конкретния случай диагностични белези следва да се прибави и голямото сходство спрямо макроскопските, микропетрографските, кристалохимичните и геохимичните характеристики на доломити от Оплетненския член на Могилската свита, които са описани от други райони на Западните Балканиди и аналогично са интерпретирани като доказателства за раннодиагенетичен произход (Ассерето, Чаталов, 1983; Chatalov, 1994; Чаталов, 1997; Chatalov, 2000; Chatalov, Stanimirova, 2001).

Относно конкретния механизъм на доломитизация може да се предположи, че първичните утайки са претърпели т. нар. почти едновременна (*penecontemporaneous*) промяна посредством заместване на варовита тиня (вж. Patterson, Kinsman, 1982) и/или чрез директно отлагане на доломит в нейните свободни микропори (вж. Hardie, 1987; Lasemi et al., 1989; Gunatilaka, 1991; Wenk et al., 1993), при което доставчик на маг-



Фиг. 2. Съдържание на стронций в отделните генетични групи доломити по литостратиграфски единици
 Забележка: Правоъгълниците очертават интервали с минимални и максимални стойности (n е броят проби), а съответните символи във вътрешността им (същите като на фиг. 1) показват средноаритметичните стойности

Fig. 2. Strontium content in the separate genetic groups of dolomites by lithostratigraphic units
 Note: The rectangles outline intervals with minimum and maximum values (n is number of samples), and the respective symbols inside (same as in Fig. 1) designate the mean values

незиеви катиони е била изцяло морската вода. Самият процес на автогенно доломитообразуване е бил подпомогнат от добрата проникваемост на седиментите, техният метастабилен минерален състав, доминиран от арагонит (Chatalov, 2007), и наличието на многобройни зародишни центрове (вж. McKenzie, 1981; Morrow, 1982; Sibley, 1982; Bullen, Sibley, 1984; Sibley et al., 1994). Същевременно съвкупността от изброените погоре характеристики на скалите (стратификация, текстури, кристален размер, фосилна асоциация, миметична структура, стехиометрия и подреденост на доломита, съдържание на стронций), съчетана с присъствието на доломитни интракласти в покриващите ги варовикови пластове, доказва протичането на субаерална (*near-surface*) доломитизация, която е засегнала главно междуприливни (*intertidal*) отложения в рамките

на един перитайдълен комплекс при условия на ариден климат (вж. също: Ассерето, Чаталов, 1983; Чаталов, 1997; Chatalov, 2000; Chatalov, Stanimirova, 2001). Най-вероятно въпросният раннодиагенетичен процес се е осъществил посредством един от двата евапоритни модела, които са известни в литературата съответно под названията себхов (*sabkha model*) и просмукване-оттичане (*reflux model*) (вж. за подробна справка: Morrow, 1982; Land, 1985; Machel, Mountjoy, 1986; Hardie, 1987; Tucker, Wright, 1990; Waggen, 2000; Machel, 2004). Главната предпоставка за образуването на доломит при тези модели се свежда до концентриране на морската вода чрез изпарение, което има за резултат нарастване на съотношението Mg/Ca, относително бърз кристален растеж на минерала и миметично съхранение на седиментационните текстури и структури от предходните варовити утайки. В същия контекст не трябва да се изключва и евентуалното влияние на т. нар. бактериална сулфатна редукция, която може да играе важна роля при раннодиагенетичната доломитизация (вж. Vasconcelos et al., 1995; Chafetz et al., 1999; Mazzullo, 2000; van Lith et al., 2003). В подкрепа на такова допускане е и често срещаният в изследваните скали автогенен финокристален пирит (вж. Baker, Kastner, 1981; Rickard, et al., 1995; Machel, 2001).

Нестехиометричният състав на т. нар. калциеви доломити се тълкува принципно като резултат от малко по-ниско съотношение Mg/Ca и понижени нива на соленост в доломитизиращите флуиди (Goldsmith, Graf, 19586; Füchtbauer, Goldschmidt, 1965; Lumsden, Chimahusky, 1980; Morrow, 1982; Patterson, Kinsman, 1982; Sperber et al., 1984; Sass, Bein, 1988; Sibley et al., 1994; Kaczmarek, Sibley, 2011). В конкретния случай получените данни за доломитната стехиометрия следва да се интерпретират със съществуването на по-мек ариден климат в перитайдълната обстановка към края на оленекския и началото на анизкия век (Чаталов, 1997; Chatalov, 2000; Chatalov, Stanimirova, 2001). Първоначално образуваните доломити са имали слабо подредена кристална структура по аналогия със съвременните примери от различни седиментационни среди, като хумидни и аридни приливно-отливни равнини, крайбрежни евапоритни езера и хиперсолени лагуни (вж. цитатите по-горе). За разлика обаче от настъпилата положителна промяна в степента на подреденост през по-нататъшната диагенеза, която е била главно функция от времето (вж. Land, 1980; Spötl, Burns, 1991; Gregg et al., 1992; Kaczmarek, Sibley, 2011), запазването на нестехиометричния състав предполага наличието на една полузатворена (*semi-closed*) диагенетична система с ниско съотношение вода/скала (вж. Lumsden, Chimahusky, 1980; Sperber et al., 1984; Al-Aasm, Packard, 2000).

Установените по-ниски стойности на стронций спрямо перитайдълни доломити в Могилската свита от други части на Западните Балканиди (вж. Чаталов, 1997) биха могли да намерят обяснение в по-силно редуциране (*depletion*) на неговото съдържание след доломитизационното събитие. Евентуалните причини за това се свеждат до въздействие на метеорни води в рамките на самата приливно-отливна равнина и/или настъпила по-късно прекристализация (*sensu* Machel, 1997) по време на плиткото до дълбоко погребване на доломитните скали (Land, 1985; Hardie, 1987; Zenger, Dunham, 1988; Mazzullo, 1992; Montanez, Read, 1992; Banner, 1995; Ambers, Petzold, 1996; Balog et al., 1997; Fu et al., 2006). Като солидно доказателство в подкрепа на втората хипотеза е проба 156-Кл, в която се регистрират близка до идеалната стехиометрия (51 молни % CaCO₃) и най-висока степен на подреденост среди всички четири проби. За разлика от останалите доломити, които са интерпретирани като раннодиагенетични, въпросната скала показва едномодална твърде финокристалинна структура (Табл. ПБ) и се отличава с най-ниско съдържание на стронций. Следователно за нея е логично да се до-

пусне протичането на т. нар. значителна прекристализация (*significant recrystallization* – Machel, 1997), която е засегнала първично нестехиометричен и слабо подреден калциев доломит, оформящ криптокристалинен строеж (вж. за сравнение: M^cRabet, 1981; Carballo et al., 1987; Ghazban et al., 1992; Gregg et al., 1992; Chafetz, Rush, 1994; Kupecz, Land, 1994; Banat et al., 1997; Schauer, Aigner, 1997; Al-Aasm, Packard, 2000; Rahimpour-Bonab et al., 2010; Turpin et al., 2012). Макар в литературата да са публикувани редица резултати от извършени актуалистични наблюдения и експериментални изследвания, които доказват, че нарастването на кристалния размер може да започне още през ранната диагенеза (McKenzie, 1981; Carballo et al., 1987; Gregg et al., 1992; Gregg, Shelton, 1990), повечето автори приемат, че този процес има изявен къснодиагенетичен характер. Според Gregg, Sibley (1984) главни предпоставки за прекристализацията на ранно-диагенетични доломити са тяхната термодинамична нестабилност и високата повърхностна енергия обусловена от малкия кристален размер.

КЪСНОДИАГЕНЕТИЧНИ (POSTDEPOSITIONAL) ДОЛОМИТИ

Останалата част от доломитите на Могилската свита и всички доломити в обема на Бабинската и Милановската свита имат макро- и микроскопски характеристики, които ги дефинират съвсем ясно като къснодиагенетични по произход. На първо място следва да се отбележи, че тези скали присъстват в триаския разрез единствено под формата на пачки с относително голяма дебелина от порядъка на няколко до десетки метри, макар че никъде не се наблюдават секущи граници спрямо отдолулежащи или покриващи ги варовици (вж. Чаталов, Стефанов, 2012, Табл. IB, IIIГ, VIБ, VIВ). Същевременно, всички доломити се отличават с масивен изглед без отчетливо съхранени седиментационни или раннодиагенетични текстури освен слабо изразена коса слоестост. В сравнение с описаните по-горе скали на Могилската свита, доломитите имат значително по-голям кристален размер, като техните структури варират преобладаващо от фино- до среднокристалинни. На свой ред липсата на конкретна фациална привързаност към приливно-отливна обстановка се подчертава от голямото разнообразие на разпознаваеми варовикови протоструктури (включително промити), а така също от относително богатата фауна, включваща най-вече криноиди, фораминифери и дебелочерупчести молюски (Табл. IB, IIIА, IIIВ, IVА, IVВ, VA). Всичко това, заедно с наличието на коса слоестост, свидетелства за отлагане на първичните утайки в подотливна (*subtidal*) среда с нормална морска соленост и променлива придънна хидродинамика. Сред микропетрографските критерии за интерпретация на къснодиагенетичен доломитизационен процес следва да се изтъкнат още доминирането на неправилнейни кристалнозърнести (т. е. заличаващи предходните варовикови характеристики) структури (Табл. IIВ, IIIГ, IVГ), локалната поява на заместващ седловиден доломит с вълновидно потъмнение (Chatalov, 2013, Fig. 3h,i), както и наблюдаваната промяна на късни калцитни спойки (блокова и синтаксиална – Табл. IIIА, IVВ, IVГ). Едно косвено, но твърде значимо, доказателство произтича от факта, че доломитите в средните и горните нива на Могилската свита от разрез „Калето“ и разкритията източно от село Меляне не са представени в разрез „Равна“, за разлика от издържаните пластове раннодиагенетични доломити в долната част на същата литостратиграфска единица (вж. Чаталов, Стефанов, 2012, фиг. 3). Тази латерална закономерност подчертава променливия пространствен обхват на къснодиагенетичната доломитизация, при което съществени различия в карбонатната литология изпъкват в отстоящи само на няколко

километра едно от друго разкрития (Чаталов, Стефанов, 2012, фиг. 1). Накрая трябва да се отбележи и липсата във въпросните скали на каквито и да било макро- и микро-скопски белези, които биха индикирали раннодиагенетичен произход на засегналата ги доломитизация (вж. по-горе).

В кристалохимично отношение изследваните четири проби от Могилската свита (24-Кл, 25-Кл, 26-Кл, 28-Кл) и шест проби от Милановската свита демонстрират неизменно близък до идеалния стехиометричен състав на доломита (50–51 молни % CaCO_3), както и отчетливо по-висока степен на структурна подреденост в сравнение с предходната генетична група (фиг. 1). Същевременно, съдържанието на стронций в тях (фиг. 2) е значително по-ниско (в интервала 11–48 g/t), с изключение на проба 26-Кл (73 g/t), която е дефинирана под микроскоп като рекалцитизиран варовит доломит (с около 20% нормативен калцит). Тези данни се корелират добре със съответните характеристики на болшинството къснодиагенетични доломити, които са описани в седиментоложката литература (вж. например: Mattes, Mountjoy, 1980; Hird et al., 1987; Zenger, Dunham, 1988; Barnaby, Read, 1992; Balog et al., 1997; Nielsen et al., 1998; Gasparini, 2003; Fu, Qing, 2011; Azomani et al., 2013).

Единствената анализирана проба (66-Мл) в рамките на Бабинската свита произхожда от вертикален интервал в триаския разрез, който маркира възходящ литоложки преход от варовици към къснодиагенетични доломити (Милановска свита). За въпросната скала може да се допусне известна зависимост между доломитната стехиометрия и цялостната степен на доломитизация (вж. von Langbein et al., 1984; Sperber et al., 1984; Sibley et al., 1994; Chatalov, Stanimirova, 2001; Kaczmarek, Sibley, 2011; Turpin et al., 2012), в смисъл, че наблюдаваното непълно заместване (варовит доломит) е евентуална причина за отклонение (52,3 молни % CaCO_3) от идеалната стехиометрия на минерала. От своя страна, най-високото регистрирано съдържание на стронций (213 g/t) сред целия набор от изследвани проби (табл. 3) логично би следвало да се обвърже с относително голямото количество незаместен калцит (около 20% по преизчислени данни от химичния анализ). Структурата на тази скала нагледно илюстрира също така един от постулатите, формулирани от Sibley et al. (1994), че доломитът замества селективно микрозърнест калциев карбонат (вж. също Machel, 2004), т. е. варовиковия матрикс в дадения случай (Табл. ІВ).

Установените значително по-ниски съдържания на стронций при изследваните къснодиагенетични доломити в сравнение с раннодиагенетичните потвърждават една добре известна закономерност от много други седиментоложки обекти, където анализираните стойности при доломити образувани по време на дълбокото погребване са от порядъка на няколко десетки g/t (Veizer et al., 1978; Morrow, 1982; Land, 1985; Zenger, Dunham, 1988; Tucker, Wright, 1990; Vahrenkamp, Swart, 1990; Barnaby, Read, 1992; Banner, 1995; Balog et al., 1997; Warren, 2000; Fu et al., 2006). Този факт е свързан най-вероятно с пониженото съдържание на самия химичен елемент в нискомагнезиалния калцит, изграждащ заместените варовици (спрямо това в метастабилния CaCO_3 на първичните утайки), като не трябва да се изключва и възможността за по-късното му допълнително редуциране в резултат от прекристализация на доломита (вж. по-долу).

Практически всички изброени дотук макроскопски, микропетрографски, кристалохимични и геохимични характеристики на доломитните скали са установени по-рано за други разкрития на Могилската (Оплетненски член и Лакатнишки член), Бабинската (Згориградски член) и Милановската свита в Западна Стара планина и Западното Средногорие, където са интерпретирани по аналогичен начин, т. е. като съвкупност от доказателства за протекла къснодиагенетична доломитизация на бивши варовици

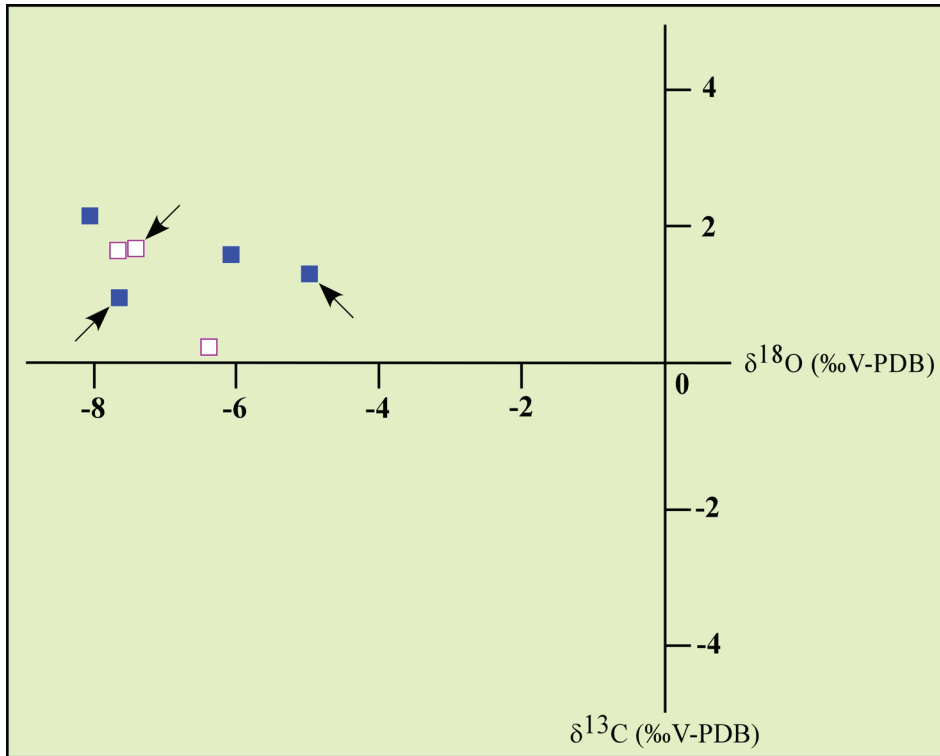
(Чаталов, 1997; Чаталов, Бенатов, 2000; Чаталов, 2001a; Chatalov, Stanimirova, 2001; Харалампиева, 2011¹).

За разлика от безспорните диагностични белези на раннодиагенетичните доломити, които принципно спомогат да се очертае и техния конкретен механизъм на образуване, прецизната интерпретация на късни доломитизационни процеси (източник на магнезий, контролиращи фактори и диагенетична среда) представлява далеч по-сложна задача и изисква комплексен аналитичен подход с допълнително използване на изотопен анализ и други специални лабораторни методи. В дадения случай приложената методика и получените на нейна база резултати позволяват да се направят следните общи изводи. Доломитизационното събитие е протекло под формата на кристализационен процес на заместване, най-вероятно при умерени дълбочини на погребване (*intermediate burial* – Machel, 1999, Fig. 1), в условия на отворена диагенетична система, повишена температура и високо съотношение Mg/Ca на доломитизиращите флуиди. В частност интерпретираната умерена дълбочина на погребване намира доказателство в повсеместно изявения постдоломитизационен характер на проявите на химично уплътнение в скалите (Табл. VA). От своя страна, образуването на чисти доломити с почти идеален стехиометричен състав, висока степен на структурна подреденост и относително ниски съдържания на стронций свидетелства за наличието на високо съотношение Mg/Ca в доломитизиращите разтвори (вж. обобщението и цитатите в Kaczmarek, Sibley, 2011) и отворена диагенетична система (вж. Land, 1980; Veizer, 1983). На трето място, преобладаването на неправолинейни междукристални граници, съчетано с локалната поява на заместващ седловиден доломит в скалите, може да се приеме като надежден индикатор за повишени температурни стойности ($\geq 50\text{--}60^\circ\text{C}$) в средата на доломитизация (вж. Radke, Mathis, 1980; Gregg, Sibley, 1984; Machel, 1987; Sibley, 1987; Spötl, Pitman, 1998).

В подкрепа на изказаната генерална хипотеза се явяват и получените данни от анализа на леките изотопи $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$. Както е известно, изотопният състав на карбонатните минерали се представя като съотношение между $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$, които са сравнени респективно с даден стандарт (V-PDB за CaCO_3 или V-SMOW за океанска вода). Кислородният изотопен състав на доломита е изцяло функция от изотопната стойност и температурата (с обратна зависимост) на доломитизиращите флуиди, докато неговият въглероден изотопен състав зависи в голяма степен от изотопната стойност на заместената фаза CaCO_3 (Land, 1980; Veizer, 1983).

Измерените умерено отрицателни стойности на $\delta^{18}\text{O}$ (от $-6,10\%$ до $-8,11\%$ V-PDB) за четирите проби от изследвания район (табл. 5, фиг. 3) следва да се тълкуват като резултат от повишени температури в доломитизационната среда. Прилагайки калибрираните палеотермометри на Land (1985) и Vasconcelos et al. (2005) при хипотетична стойност за кислородния изотоп на доломитизиращия разтвор 0% V-SMOW, се установява, че тези температури са били приблизително в интервала $65\text{--}80^\circ\text{C}$. Освен че това заключение съответства на изброените микропетрографски доказателства, конкретните данни се корелират добре с многобройни примери от литературата, при които въз основа на аналогични стойности за $\delta^{18}\text{O}$ е интерпретиран процес на висо-

¹ Харалампиева, С. 2011. Седиментоложка характеристика на част от анизките карбонатни скали (Теребратулни пластове и Згориградски член на Бабинската свита) в Искърския пролом и Врачанския Балкан: нови данни за характера на триаската карбонатна платформа. Дипл. теза, С., СУ „Св. К. Охридски“, ГГФ, 50 с.



Фиг. 3. Сравнителна диаграма за изотопните стойности $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$

Забележка: Със стрелки са посочени проби от типите разрези на Могилската свита и Милановската свита. Използваните символи са като на фиг. 1

Fig. 3. Cross-plot of the isotope values $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$

Note: Arrows designate samples from the type sections of Mogilata Formation and Milanovo Formation. The used symbols are as in Fig. 1

котемпературна доломитизация при погребване (вж. Mattes, Mountjoy, 1980; Gregg, 1985; Lee, Friedman, 1987; Coniglio et al., 1994; Drivet, Mountjoy, 1997; Zengzhaoh et al., 1998; Boni et al., 2000; Gasparrini, 2003; Varol, Matsumoto, 2005; Fu et al., 2006; Fu, Qing, 2011; Turpin et al., 2012). В същия контекст може да се спомене обобщаващият извод, направен от Tucker, Wright (1990), според който доломитите формиращи в такава диагенетична среда (*burial dolomites*) се характеризират с вариации на кислородния изотоп най-често в диапазона от -5 до -10‰ V-PDB . От друга страна, регистрираните в дадения случай стойности са значително по-ниски спрямо теоретично преизчислените за нискотемпературни доломити, отложени от триаска морска вода (вж. Schauer, Aigner, 1997, Fig. 5; Turpin et al., 2012, Fig. 7), и следователно, свидетелстват за минералообразуване от циркулиращи флуиди по време на погребването. Ако се приемат условна температура от 20°C на земната повърхност и нормален геотермален градиент

(30°C/km), това означава, че дълбочината на протеклата доломитизацията е била от порядъка на 1500–2000 m.

Получените данни за $\delta^{13}\text{C}$ (0,16–2,11‰ V-PDB) от четирите проби попадат в интервала 0–4‰ V-PDB, който включва типични стойности за доломитизирани морски седименти (Tucker, Wright, 1990). Същевременно те кореспондират на въглеродния изотопен състав на морската вода през раннотриаската и среднотриаската епоха, който е бил предимно в границите от 0 до 2‰ V-PDB (Korte et al., 2005). Тук следва да се подчертае още веднъж обстоятелството, че половината от подбраните за изследване проби обхващат целенасочено доломити с разпознаваеми оолитни протоструктури, т. е. бившите варовикови скали са били изградени от преобладаващи морски хемогенни компоненти. С други думи, получените стойности показват, че $\delta^{13}\text{C}$ на доломита е бил наследен до голяма степен от заместения калциев карбонат. От това произтича важният извод, че доломитизиращите флуиди са представлявали най-вероятно модифицирана морска вода с близки изотопни характеристики до тези на водата, от която са били отложени варовитите алохеми и морските фреатични спойки. Така или иначе, установеният сравнително постоянен състав на $\delta^{13}\text{C}$ отхвърля възможността за доставката на органичен въглерод по време на доломитизацията, защото доломитите, свързани с диагенетична промяна на органично вещество, демонстрират широки вариации и екстремни стойности на въпросния параметър (вж. Tucker, Wright, 1990). Също така необосновано изглежда допускането за влияние на метеорни води (липсват и съответни петрографски доказателства за това), тъй като разтвореният в тях въглерод се отличава по правило с отрицателни стойности. В заключение следва да се подчертае фактът, че получените данни са аналогични на тези публикувани в литературата за други долно- и среднотриаски доломити от различни части на света, които са интерпретирани именно като наследили изотопната характеристика на въглерода от заместени морски варовици (Balog et al., 1997; Török, 2000; Carmichael et al., 2008; Rahimpour-Bonab et al., 2010; Turpin et al., 2012). Особено показателни в това отношение са среднотриаските варовити микрити (мадстоуни) от сондажи в Северна България, чиито стойности на $\delta^{13}\text{C}$ се вменстват в съвсем тесен диапазон от 1,4–2,3‰ V-PDB (Martin Emery, устно съобщение).

Към направеното обобщение на изотопните данни може да се прибави добрата корелация между дискутираните четири проби от района на Еловишката (Мелянската) антиклинала и допълнително анализирани три проби от типовия разрез на карбонатния триас в Западните Балканиди (при махала Сфражен в Искърския пролом). В този смисъл близките стойности съответно за изотопите на кислорода и въглерода (табл. 5, фиг. 3) предполагат еднотипна къснодиагенетична доломитизация на предходните варовици в двата локалитета.

Един принципно очертаващ се проблем при интерпретацията на къснодиагенетични доломити е свързан с потенциалната възможност те да са претърпели в различна степен прекристализация (вж. например: Montanez, Read, 1992; Malone et al., 1994; Machel, 1997; Reinhold, 1998; Durocher, Al-Aasm, 1997; Gregg et al., 2001; Swart et al., 2005), която да е изменила една или повече от характеристиките на по-рано образувани доломити, например кристален размер, стехиометрия, изотопен състав, съдържание на елементи-следи и др. В дадения случай не се откриват микропетрографски индикации за предходна доломитизация, прилагайки критериите, посочени от Mazzullo (1992) и Kurecz et al. (1993). Освен това относително близките стойности на $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, Fe, Mn, Sr, доломитната стехиометрия и степента на подреденост на кристалната структура по-скоро свидетелстват за еднократно доломитизационно събитие. В същия контекст

следва да се припомни важният извод, направен от Machel (2004), според който доломитите, формирани при дълбокото погребване, са твърде слабо податливи на по-нататъшна прекристализация поради простото обстоятелство, че те самите възникват като стабилни, добре подредени фази, с близка до идеалната стехиометрия.

Други два фундаментални проблема се свеждат до източника на магнезий и движещия (т. нар. изпомпващ) механизъм на доломитизиращите разтвори (Morrow, 1982; Land, 1985; Machel, Mountjoy, 1986; Hardie, 1987; Tucker, Wright, 1990; Warren, 2000; Machel, 2004). Според повечето от цитираните автори единствените флуиди, които са способни да осигурят изобилен приток на магнезиеви йони и да осъществят масова доломитизация в дълбочина под земната повърхност, представляват солени формационни води (*subsurface brines*) и погребана в седиментите морска вода (*trapped seawater*). На сегашния етап от изследването не е възможно да се даде категоричен отговор на този въпрос, върху който по-голяма светлина биха хвърлили допълнително извършени анализи на флуидните включения (вж. например: Gasparini et al., 2006) и на съотношението между стронциевите изотопи $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в доломита (вж. например: Mountjoy, Qing, 1992). Въпреки това интерпретираните по-горе стойности за въглеродния изотоп следва да се приемат до голяма степен като показателни за доломитизация от частично видоизменена (*modified*) при погребването морска вода. Колкото до възможния движещ механизъм, той би могъл да се търси сред предложените в литературата модели на доломитизация, които са построени върху различни хидроложки режими на флуидния поток (Machel, 2004). Най-вероятен кандидат в конкретния случай е т. нар. геотермална конвекция (вж. Machel, Anderson, 1989; Wilson et al., 1990; Morrow, 1998; Sanford et al., 1998; Wilson et al., 2001; Machel, 2004; Whitaker et al., 2004; Jones, Xiao, 2006; Lavoie, Chi, 2010; Whitaker, Xiao, 2010). Същността на последната се свежда до наличието на контрастни различия в температурата с пространствен характер, които имат за резултат промени в плътността на поровите разтвори и появата на силно хидравлично налягане. За разлика от останалите модели, геотермалната конвекция се счита за особено ефективен изпомпващ механизъм, тъй като чрез него обогатените на магнезий флуиди могат да бъдат многократно рециклирани през заместваните варовици и по този начин да осигурят достатъчно количество катиони на споменатия химичен елемент за широкомащабна доломитизация (Morrow, 1998). Същевременно, въпросният модел е в състояние да обясни образуването на доломити при плитки до умерени дълбочини на погребване (до 2000–3000 m), т.е. в условия на повишени температури от порядъка на 50–80°C при нормален геотермален градиент (Machel, 2004; Whitaker et al., 2004). В конкретния случай са налице няколко предпоставки и факти, които подкрепят хипотезата за къснодиагенетична доломитизация на изследваните карбонатни скали под влиянието на геотермална конвекция. Така например, тяхното заместване е протекло при умерени дълбочини на погребване, т. е. такива, които се определят като най-благоприятни по отношение на комбинацията от добра проницаемост на предходните варовици и подходящи температурни условия (вж. Machel, 2004). На второ място, избирателно доломитизирани са най-проницаемите варовикови скали в триаския разрез, а именно вертикални интервали доминирани от оолитни и други грейстоуни. Тази две закономерности могат да се възприемат като пряко потвърждение на изказания постулат, че проницаемостта играе водеща роля при осъществяване на доломитизация посредством разглеждания механизъм (вж. Wilson et al., 2001). Трето, в триаската карбонатна последователност липсват дебели литоложки екрани от рода на глини или евапорити, които биха били пречка за функционирането на самата геотермална конвекция, но за сметка на това присъства дебела покривка от сили-

цикластични седименти (горнотриаската Мизийска група плюс долно- и средноюрски скали). Накрая, следва да се отбележи, че въпросният хидроложки модел е приложим за карбонатни рампи, при които оптимални условия за доломитизация са налице във вътрешната зона на рампата (Jones et al., 2004), а в дадения случай доломитизираните фазиеси имат именно вътрешнорампов произход (Chatalov, 2000; Чаталов, 2002).

Едно важно предположение относно изследвания геоложки обект е, че циркулирането на доломитизиращи разтвори в дълбочина е било контролирано от развитието на разломни и пукнатинни системи, тъй като последните имат голямо значение за движението на естествените флуиди (Knipe, 1993; Odling, 1997), включително при геотермалната конвекция (Simms, Garven, 2004). Като конкретно доказателство в тази посока може да се изтъкне установената поява и съответно липса на доломитизация в латерално близки и стратиграфски корелируеми интервали от разреза на Могилската свита. В чисто литоложки аспект друга евентуално благоприятна предпоставка за протеклото пълно заместване представлява относително чистият състав на предходните варовици (вж. за сравнение: Gasparini, 2003), който се подчертава от съдържащото се малко количество некарбонатни примеси в новообразуваните доломитни скали (табл. 3).

ДОЛОМИТИ НА РУСИНОВДЕЛСКАТА СВИТА

По-голямата част от макро- и микроскопските характеристики на скалите, изграждащи Русиновделската свита, дават основание да се приеме раннодиагенетичен произход на засегнатата ги доломитизация. Сред тях се откроява доминирането на крипто- и микрокристалинни миметични структури, съдържащи оскъдни фосилни останки предимно от остракоди (Табл. II). Други диагностични белези се свеждат до честото присъствие на запазена хоризонтална ламинация и плоски заоблени интракласти с различна големина (Табл. III), в някои от които се наблюдават пукнатини на изсъхване. Следователно са налице достатъчни доказателства за приповърхностно (*near-surface*) образуване на доломит в първичните варовити утайки от междуприливната (и евентуално надприливната) зона на една перитайдълна обстановка, отличаваща се с повишена соленост на морската вода.

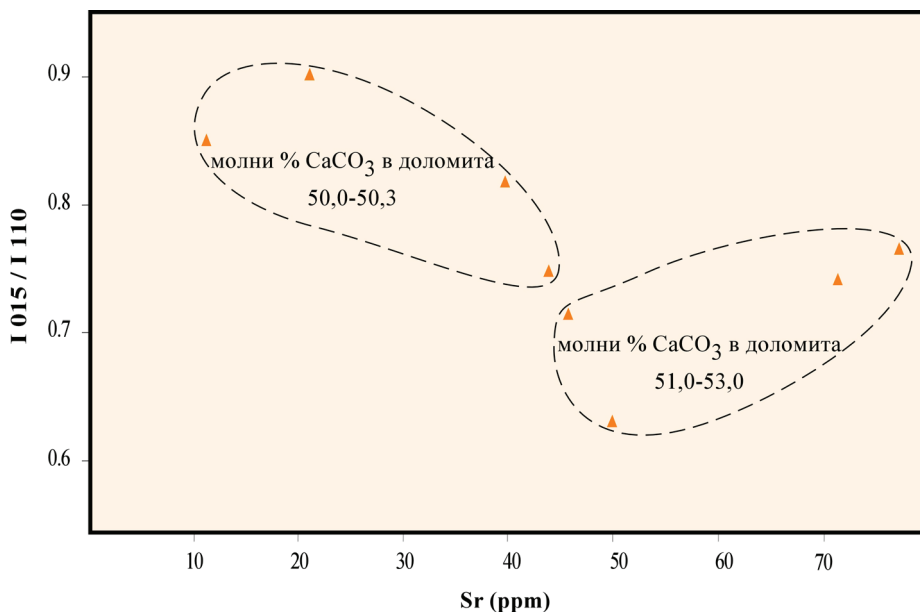
На фона на изброените ясни индикации за протекла доломитизация през ранната диагенеза, в останалите скали се установяват твърде различни микропетрографски характеристики. Те включват забележимо по-голям кристален размер достигаш до оформяне на дребнокристалинна мозайка, частично или напълно заличени прото-структури, както и появата на неправолнейни междукристални граници и феродолмит (Табл. IIIБ, IVБ). Същевременно наличието на по-богата фосилна асоциация плюс разнообразни интракласти и пелоиди свидетелства за отлагане на заместените варовити седименти в плитка подотливна среда. Всичко това дава основание за допускането на второ по-късно доломитизационно събитие, което е довело до повсеместна промяна (*pervasive dolomitization*) на карбонатните скали в обема на Русиновделската свита. Конкретно доломитизацията на бивши варовици се доказва от присъствието на микроструктури, чиито зонирани доломитни кристали имат наситена с включения централна част и бистра периферия (Табл. VБ). Макар и дискусионен, този специфичен микростроеж се приема от повечето изследователи като резултат от заместване, а не от прекристализация на по-рано образувани доломити (Sibley, 1982; Warren, 2000; Machel, 2004; Nagy et al., 2004; Boggs, 2009). Едно косвено потвърждение в тази посока

е присъствието на къснодиагенетични доломити с идентична зоналност на кристалите в Могилската свита (вж. също Чаталов, 1997).

В контекста на предложената интерпретация твърде показателна се явява литоложката корелация със съседни райони, в които се разкриват скали на Русиновделската свита. Така например, за разлика от повечето разрези изградени изцяло от доломити, в пределите на Западна Стара планина и Западното Средногорие са известни и редица локалитети, където присъстват в една или друга степен варовици (Тронков и др., 1965; Тронков, 1981; Бенатов и Чаталов, 2000; Чаталов и Бенатов, 2000; Чаталов, 2011). Когато доломитните скали не са представени самостоятелно в даден разрез, те неизменно демонстрират макроскопски диагностични характеристики за раннодиагенетичен произход (включително някои допълнителни белези като микробиална ламинация, пукнатини на изсъхване, образувания *tepee* и фенестрална текстура), който е свързан с приливно-отливна обстановка (вж. Чаталов, Бенатов, 2000). Именно този установен от цитираните автори факт им дава основание първи да изкажат предположението за наложена късна доломитизация в случаите, където се наблюдава изцяло доломитна литология.

Възприемането на същата хипотеза в настоящето изследване намира по-нататъшно потвърждение чрез получените резултати от химичните и рентгенодифрактометричните анализи. Така например, съдържанието на стронций в осемте проби от Русиновделската свита варира между 11 и 77 g/t, т. е. налице е припокриване със съответните интервали от стойности за интерпретираните по-горе ранно- и къснодиагенетични доломити (табл. 3, фиг. 2). От друга страна, при сравнение с микропетрографските данни се очертава закономерност, че по-високите стронциеви съдържания са присъщи за скалите, които имат ясни белези за раннодиагенетична доломитизация, докато най-ниски стойности се регистрират при доломитите с фино- и дребнокристална структура (проби 98-Мл и 110-Мл). При общото съпоставяне на кристалохимичните характеристики и стронциевото съдържание се оформя обратно пропорционална зависимост, като с нарастване на количеството стронций в скалите намалява степента на подреденост на доломита (фиг. 4). Същевременно диференцираните на въпросната диаграма две групи проби допълнително се различават по отношение на калциевия излишък в доломитната структура, като тези с нестехиометричен състав наподобяват по всички параметри раннодиагенетичните доломити от Могилската свита (вж. по-горе). На свой ред, останалите проби демонстрират близко сходство в микропетрографско (Табл. ПВ, VB), геохимично (табл. 3) и кристалохимично (фиг. 1) отношение спрямо къснодиагенетичните доломити в триаския разрез.

В заключение следва да се отбележи, че в част от доломитните скали на Русиновделската свита, които са интерпретирани като раннодиагенетични по произход, се откриват безспорни доказателства за протекла постдоломитизационна прекристализация. Сред тях изпъкват появата на преходни микроструктури по отношение на кристалния размер (Табл. IIА), както и наличието на хомогенни или полимодални микроструктури и твърде финокристални доломитни мозайки (вж. за сравнение: Mazzullo, 1992; Reinhold, 1998; Al-Aasm, Packard, 2000; Gregg et al., 2001; Chen et al., 2004; Nader et al., 2004; Fu et al., 2006; Rahimpour-Bonab et al., 2010). В същия контекст е необходимо да се уточни, че при споменатия площен преход няма индикации за упражнен контрол от страна на кристалния размер в първичната варовита утайка. Към изброените микропетрографски белези могат да се прибавят още повишената степен на структурна подреденост, по-малкият излишък от калций и редуцираното съдържание на стронций в сравнение с криптокристалинните миметични доломити (включи-



Фиг. 4. Корелативна диаграма за доломити от Русиновделската свита, съпоставяща техните кристалохимични характеристики и определеното съдържание на стронций във валовите проби
Забележка: Обособените две групи с проектирани проби показват различни петрографски характеристики, които са сходни съответно с ранно- и къснодиагенетичните доломити от другите три литостратиграфски единици (вж. текста)

Fig. 4. Correlation diagram for dolomites of the Rusinovdel Formation comparing their crystallochemical characteristics and recorded strontium content in the bulk samples

Note: The differentiated two groups of plotted samples show contrasting petrographic features which are akin to the early and late diagenetic dolomites of the other three lithostratigraphic units, respectively (see text)

телно тези от Могилската свита), което ги доближава до съответните характеристики на описаните по-горе къснодиагенетични доломити.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Главните изводи, произтичащи от интерпретацията на получените резултати, могат да бъдат формулирани накратко както следва:

- Разкриващите се в обхвата на Еловишката (Мелянската) антиклинала долно- и среднотриаски доломити се дефинират по произход съответно като раннодиагенетични (Могилска свита) и къснодиагенетични (Могилска, Бабинска и Милановска свита). Тази генерална подялба се основава на ясно очертаващи се макроскопски, микропетрографски, кристалохимични и геохимични различия между двата генетични типа.

- Раннодиагенетичните доломити се отличават с малка пластова дебелина, съхранени първични текстури и структури, крипто- до микрокристален размер, бедна фосилна асоциация, излишък от калций и сравнително ниска степен на структурна подреденост, както и повишено съдържание на стронций. Те следва да се интерпретират като продукт от миметично заместване и/или спояване на варовити тини в аридна приливно-отливна обстановка, при което основен доставчик на магнезиеви катиони е била концентрирана чрез изпарение морска вода. Запазеният нестехиометричен състав предполага една полузатворена диагенетична система, макар че част от доломитите показват някои белези на по-късна прекристализация.

- Къснодиагенетичните доломити се характеризират с относително голяма дебелина на доломитизираните интервали, липса на съхранени текстури, по-едър кристален размер, главно непознаваеми протоструктури, преобладаващи неправолинейни междукристални граници, близък до стехиометричния състав, висока степен на структурна подреденост и понижено съдържание на стронций. Предходните подотливни варовици са били заместени по време на погребването посредством циркулацията на модифицирана морска вода с повишено съотношение Mg/Ca, като избирателно са били засегнати най-проницаемите скали (грейнстоуни). Предполагаемият изпомпващ механизъм е била геотермална конвекция, която е била подпомогната от пукнатинни и разломни системи.

- Ниските стойности на кислородния изотоп съчетани с някои микропетрографски характеристики на къснодиагенетичните доломити са доказателство за повишени температури в средата на доломитизация ($\approx 65\text{--}80^\circ\text{C}$), като последната се е осъществила при умерени дълбочини на погребване приблизително между 1500 m 2000 m. От своя страна, получените резултати за $\delta^{13}\text{C}$ показват, че въглеродният изотопен състав е бил наследен до голяма степен от заместения калциев карбонат. Въпреки че наличните данни свидетелстват за една отворена диагенетична система, доломитите от този генетичен тип не са претърпели съществена прекристализация.

- Възприетата на сегашния етап хипотеза относно ладинско-карнските доломити, изграждащи Русиновделската свита, се свежда до налагане на късна доломитизация върху варовици и раннодиагенетични доломити по време на погребването. Част от приповърхностно формираните в приливно-отливна обстановка доломити демонстрират ясни индикации за последвала значителна прекристализация.

- Макар и базирани върху нови данни и приложена по-комплексна методика, предложените интерпретации кореспондират на някои по-рано направени изводи относно триаски доломити, разкриващи се в други части на Западните Балканиди, по отношение на диагенетична последователност, контролиращи фактори, конкретни среди и механизми на протеклата доломитизация.

Бъдещите седиментоложки изследвания е целесъобразно да бъдат ориентирани в следните две направления. На първо място, допълнително извършени анализи на флуидни включения и стронциеви изотопи в къснодиагенетичните доломити биха спомогнали да се прецизира температурата, солеността, кислородният изотопен състав и произходът на доломитизиращите флуиди. Друга конкретна задача се свежда до комплексно и детайлно изучаване на скалите на Русиновделската свита, които представляват особен интерес на фона на възприетата понастоящем хипотеза. Очертаните цели следва да бъдат постигнати в контекста на по-широкомащабно изследване, което да обхване разкритията с триаски карбонатни скали от южните части на Западните Балканиди и евентуално пределите на Западното Средногорие.

Благодарности. Авторът изказва своята благодарност на колегите Я. Стефанов и Ц. Петкова за тяхното съдействие по време на теренните изследвания, а така също и на специалистите в катедра „Минералогия, петрология и полезни изкопаеми“ Б. Попова (Шлифова лаборатория), В. Георгиева, Т. Стоилкова, П. Ботева (Химическа лаборатория) и В. Накова (Рентгенографска лаборатория) за проявената експедитивност и акуратност при лабораторната обработка на скалния материал. Аналитичната работа по определяне на изотопния състав на доломитните скали е дело на С. Аркадакски (Isobrine Solutions Inc., Едмънтън, Канада), на когото авторът изразява своята признателност за оказаната колегиална услуга и своевременно изпратените резултати.

ЛИТЕРАТУРА

- Андреева, П. 2010. Микрофациален анализ на девонски карбонатни и евапоритни скали от някои дълбоки сондажи в Североизточна България. Автореф. Докт. дисерт., С., Геол. инст. БАН, 31 с.
- Ассерето, Р., Г. Чаталов. 1983. Могилска свита (нижний-средний триас) и литостратиграфические реперы в триасовой системе Северозападной Болгарии. – *Geologica Balc.*, 13, 29–36.
- Беливанова, В. 1995. Литология на триаса в част от планината Голо Бърдо. Автореф. Канд. дисерт., С., Геол. инст. БАН, 31 с.
- Бенатов, С., А. Чаталов. 2000. Нови данни за стратиграфията и литологията на Искърската карбонатна група (долен-среден триас) в областта Забърде, Западна България. – *Год. Соф. Унив. „Св. Климент Охридски“*, *Геол-геогр. фак.*, 93, кн. 1 – геология, 83–106.
- Боков, П. Г., Р. С. Венева. 1971. О рифогенной природе нефтегазоносных доломитов Долнодыбникского месторождения. – *Докл. БАН*, 24, 909–912.
- Венева, Р. 1972. Литоложки особености на среднотриаските карбонатни колектори от Горнодыбнишкото нефтено находище. – *Изв. Геол. инст.*, 21, сер. нефт. възл. геол., 65–74.
- Ганев, М., С. Стефанов, Г. Чаталов. 1973. Стратиграфия и литология на средния триас в сондажите при Кнежа. – *Изв. Геол. инст.*, 22, сер. страт. литол., 99–117.
- Гноевая, Н. 1965. Минералого-петрографска характеристика на триаса в Северозападна България. – *Изв. Геол. инст.*, 14, 293–323.
- Зальманзон, З. С., Н. М. Страхов. 1957. Задачи химического изучения осадочных пород и принципы их рационального анализа. – В: *Методы изучения осадочных пород*. Т. II. (под ред. Н. М. Страхова). М., Госнаучтехиздат, 5–29.
- Колева-Рекалова, Е. 1996. Седиментология на сармата в част от Североизточна България. Автореф. Докт. дисерт., С., Геол. инст. БАН, 36 с.
- Теодорович, Г. И. 1958. Учение об осадочных пород. Л., Гостоптехиздат, 345 с.
- Тронков, Д. 1981. Стратиграфия триасовой системы в части Западного Средногорья (Западная Болгария). – *Geologica Balc.*, 11, 3–20.
- Тронков, Д., М. Енчева, Е. Трифонова. 1965. Стратиграфия на триаската система в Северозападна България. – *Изв. геол. инст.*, 14, 261–292.
- Чаталов, А. 1997. Седиментология на карбонатните скали от Могилската свита (спат-аниз) в Западните Балканиди. Автореф. Докт. дисерт. С., Соф. Унив. „Св. Климент Охридски“, 46 с.
- Чаталов, А. 1999. Относно класификационното място на рекалцитизираниите (деломитизирани) варовици. – *Сп. Бълг. геол. д-во*, 60, 55–60.
- Чаталов, А. 2001а. Върху диагнезата на ладинските варовици северно от гара Лакатник, Искърски пролом. – *Год. Соф. Унив. „Св. Климент Охридски“*, *Геол-геогр. фак.*, 94, кн. 1 – геология, 155–170.
- Чаталов, А. 2001б. Типове порестост в скалите на Искърската карбонатна група (долен-горен триас) от Западнобалканската структурна зона. – *Геол. минер. рес.*, 8, 9–14.
- Чаталов, А. 2002. Вътрешнорампови карбонатни плитчини от средния триас в Северозападна България. – *Сп. Бълг. геол. д-во*, 63, 1-3, 3–20.
- Чаталов, А. 2011. Коментар върху триаската стратиграфия и литология на Западна Стара планина и Западно Средногорие в новата „Геоложка карта на Република България 1:50 000“. – *Сп. Бълг. геол. д-во*, 72, 141–157.
- Чаталов, А., С. Бенатов. 2000. Нови данни за Годечката литостратиграфска единица (среден триас) в Западните Балканиди. – *Год. Соф. Унив. „Св. Климент Охридски“*, *Геол-геогр. фак.*, 93, кн. 1 – геология, 65–82.
- Чаталов, А., Я. Стефанов. 2012. Принос към литостратиграфията и седиментологията на Искърската карбонатна група (долен-горен триас) в Еловишката (Мелянската) антиклинала, Северозападна България. I. Ревизия на литостратиграфската схема. – *Год. Соф. Унив. „Св. Климент Охридски“*, *Геол-геогр. фак.*, 103, кн. 1 – геология, 5–35.

- Чаталов, Г. 1970. Литология на триаските карбонатни комплекси в Тетевенския антиклинорий. Автореф. Канд. дисерт., С., Геол. инст. БАН, 33 с.
- Чаталов, Г. 1972. Петрографическа класификация доломитов. – *Докл. БАН*, 25, 103–106.
- Чемберски, Х., А. Вапцарова, И. Монахов. 1971. Литостратиграфия и литология на триаските седименти от Северозападна и Централна Северна България. – *Изв. Геол. инст., сер. нефт. възл. геол.*, 20, 31–57.
- Янев, С. 1995. Седиментология на палеозойската ератема в България. Автореф. Докт. Дисерт., С., Геол. инст. БАН, 67 с.
- Al-Aasm, I. S., J. J. Packard. 2000. Stabilization of early-formed dolomite: a tale of divergence from two Mississippian dolomites. – *Sedim. Geol.*, 131, 97–108.
- Al-Hashimi, W. S., J. E. Hemingway. 1974. Recent dedolomitization and the origin of the rusty crusts of Northumberland, England: a reply. – *Jour. Sedim. Petr.*, 44, 271–274.
- Ambers, C. P., D. D. Petzold. 1996. Geochemical and petrologic evidence of the origin and diagenesis of a Late Mississippian, supratidal dolostone. – *Carb. Evap.*, 11, 42–58.
- Andreeva, P., V. Stoilov, O. Petrov. 2011. Application of X-ray diffraction analysis for sedimentological investigation of Middle Devonian dolomites from Northeastern Bulgaria. – *Geologica Balc.*, 40, 31–38.
- Azomani, E., K. Azmy, N. Blamey, U. Brand, I. Al-Aasm. 2013. Origin of Lower Ordovician dolomites in eastern Laurentia: controls on porosity and implications from geochemistry. – *Mar. Petrol. Geol.*, 40, 99–114.
- Baker, P. A., M. Kastner. 1981. Constraints on the formation of sedimentary dolomite. – *Science*, 213, 214–216.
- Banat, K. M., M. H. Basyoni, R. H. Zeidan. 1997. Late Jurassic-Late Permian dolomites in Central Saudi Arabia: Ca:Mg stoichiometry and Sr-content. – *Carb. Evap.*, 12, 117–124.
- Banner, J. J. 1995. Application of the trace element and isotope geochemistry of strontium to studies of carbonate diagenesis. – *Sedimentology*, 42, 805–824.
- Barnaby, R. J., J. F. Read. 1992. Dolomitization of a carbonate platform during late burial: Lower to Middle Cambrian Shady Dolomite, Virginia Appalachians. – *Jour. Sedim. Petr.*, 62, 1023–1043.
- Behrens, E. W., L. S. Land. 1972. Subtidal Holocene dolomite, Baffin Bay, Texas. – *Jour. Sedim. Petr.*, 42, 155–161.
- Boggs, S. Jr. 2009. Petrology of sedimentary rocks (2nd ed.). Cambridge, University Press, 600 p.
- Boni, M., G. Parente, T. Bechstädt, T., B. De Vivo, A. Iannace. 2000. Hydrothermal dolomites in SW Sardinia (Italy): evidence for a widespread late-Variscan fluid flow event. – *Sedim. Geol.*, 131, 181–200.
- Bullen, S. B., D. F. Sibley. 1984. Dolomite selectivity and mimic replacement. – *Geology*, 12, 655–658.
- Carballo, J. D., L. S. Land, D. E. Miser. 1987. Holocene dolomitization of supratidal sediments by active tidal pumping, Sugarloaf Key, Florida. – *Jour. Sedim. Petr.*, 57, 153–165.
- Carmichael, S. K., J. M. Ferry, W. F. McDonough. 2008. Formation of replacement dolomite in the Latemar carbonate buildup, Dolomites, N Italy: Part 1. Field relations, mineralogy, and geochemistry. – *Am. Jour. Sci.*, 308, 851–884.
- Chafetz, H. S., A. A. Imerito-Tetzlaff, J. L. Zhang. 1999. Stable isotope and elemental trends in Pleistocene sabkha dolomites: descending meteoric water vs. sulfate reduction. – *Jour. Sedim. Res.*, 69A, 256–266.
- Chafetz, H. S., P. F. Rush. 1994. Diagenetically altered sabkha-type Pleistocene dolomite from the Arabian Gulf. – *Sedimentology*, 41, 409–421.
- Chatalov, A. 1994. Cryptalgal laminated dolomicrites and related flat-pebble conglomerates in the Mogila Formation (Lower-Middle Triassic). – *Ann. Univ. Sofia St. Kliment Ohridski, Fac. Geol. Geogr.*, 86, 1 – geologie, 77–94.
- Chatalov, A. 1999a. Calcitization of dolomite in the Spathian and Anisian carbonate rocks from the Western Balkanides, Bulgaria. – *N. Jb. Geol. Paläont. Mh.*, 1999, 10, 614–640.
- Chatalov, A. 1999b. Mimetic dolomitization of allochems from the Svidol Formation (Spathian) in the Iskar river valley, Northwestern Bulgaria. – *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, 52, 63–66.
- Chatalov, A. 2000. The Mogila Formation (Spathian-Anisian) in the Western Balkanides of Bulgaria – ancient counterpart of an arid peritidal complex. – *Zbl. Geol. Paläont.*, Teil I, 1123–1135.
- Chatalov, A. 2007. Physicochemical precipitation of fine-grained carbonate in seawater – an example of Triassic marine micrites from the Western Balkanides, Bulgaria. – *N. Jb. Geol. Paläont. Abh.*, 243, 149–167.
- Chatalov, A. 2013. Flow chart for micropetrographic description and classification of dolostones. – *Carb. Evap.*, 28, 447–456.
- Chatalov, A., T. Stanimirova. 2001. Diagenesis of Spathian and Anisian dolomites from the Western Balkanides, Bulgaria. – *N. Jb. Geol. Paläont. Mh.*, 2001, 5, 301–320.
- Chen, D., H. Qing, C. Yang. 2004. Multistage hydrothermal dolomites in the Middle Devonian (Givetian) carbonates from the Guilin area, South China. – *Sedimentology*, 51, 1029–1051.
- Coniglio, M., R. Sherlock, A. E. Williams-Jones, K. Middleton, S. K. Frapé. 1994. Burial and hydrothermal diagenesis of Ordovician carbonates from the Michigan Basin, Ontario, Canada. – In: Dolomites: A volume in honour of Dolomieu (ed. by Purser, B. H. et al.). *Int. Assoc. Sedim. Spec. Publ.*, 21, 231–254.
- Deckker, P. De, W. M. Last. 1988. Modern dolomite deposition in continental, saline lakes, western Victoria, Australia. – *Geology*, 16, 29–32.

- Deffeyes, K. S., F. J. Lucia, P. K. Weyl. 1965. Dolomitization of Recent and Plio-Pleistocene sediments by marine evaporite waters on Bonaire, Netherlands Antilles. – In: Dolomitization and limestone diagenesis. A symposium. (ed. by Pray, L. C., R. C. Murray). *Soc. Econ. Paleont. Miner. Spec. Publ.*, 13, 71–88.
- Dickson, J. A. D. 1965. A modified staining technique for carbonates in thin section. – *Nature*, 205, p. 587.
- Drivet, E., E. W. Mountjoy. 1997. Dolomitization of the Leduc Formation (Upper Devonian), southern Rimbey-Medowbrook reef trends, Alberta. – *Jour. Sedim. Res.*, 67, 411–423.
- Dunham, R. J. 1962. Classification of carbonate rocks according to depositional texture. – In: Classification of carbonate rocks (ed. by Ham, W. E.). *Am. Assoc. Petrol. Geol. Mem.*, 1, 108–121.
- Durocher, S., I. S. Al-Aasm. 1997. Dolomitization and neomorphism of Mississippian (Visean) Upper Debolt Formation, Blueberry Field, northeastern British Columbia: geologic, petrologic, and chemical evidence. – *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, 81, 954–977.
- Fischer, H. J. 1988. Dolomite diagenesis in the Metalline Formation, northeastern Washington state. – In: Sedimentology and geochemistry of dolostones (ed. by Shukla, V.). *Soc. Econ. Paleont. Miner. Spec. Publ.*, 43, 209–219.
- Friedman, G. M. 1965. Terminology of crystallization textures and fabrics in sedimentary rocks. – *Jour. Sedim. Petr.*, 35, 643–655.
- Füchtbauer, H., H. Goldschmidt. 1965. Beziehungen zwischen Calciumgehalt und Bildungsbedingungen der Dolomite. – *Geol. Rdsch.*, 55, 29–40.
- Fu, Q., H. Qing. 2011. Medium and coarsely crystalline dolomites in the Middle Devonian Ratner Formation, southern Saskatchewan, Canada: origin and pore evolution. – *Carb. Evap.*, 26, 111–125.
- Fu, Q., H. Qing, K. M. Bergman. 2006. Dolomitization of the Middle Devonian Winnipegosis carbonates in southern Saskatchewan, Canada. – *Sedimentology*, 53, 825–848.
- García Del Cura, M. A., J. P. Calvo, S. Ordóñez, B. F. Jones, J. C. Cañaveras. 2001. Petrographic and geochemical evidence for the formation of primary, bacterially induced lacustrine dolomite: La Roda “white earth” (Pliocene, central Spain). – *Sedimentology*, 48, 897–915.
- Gasparrini, M. 2003. Large-scale hydrothermal dolomitisation in the southwestern Cantabrian Zone (NW Spain): causes and controls of the process and origin of the dolomitising fluids. Dokt. Dissert. Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 193 p.
- Gasparrini, M., R. J. Bakker, T. Bechstedt. 2006. Characterization of dolomitizing fluids in the Carboniferous of the Cantabrian zone (NW Spain): a fluid-inclusion study with cryo-Raman spectroscopy. – *Jour. Sedim. Res.*, 76, 1304–1322.
- Gebelein, C. D., R. P. Steinen, P. Garrett, E. J. Hoffman, M. J. Queen, L. N. Plummer. 1980. Subsurface dolomitization beneath the tidal flats of central-west Andros Island, Bahamas. – In: Concepts and models of dolomitization (ed. by Zenger D. H. et al.). *Soc. Econ. Paleont. Min. Spec. Publ.*, 28, 31–49.
- Ghazban, F., H. P. Schwarcz, D. C. Ford. 1992. Multistage dolomitization in the Society Cliffs Formation, northern Baffin Island, Northwest Territories, Canada. – *Can. Jour. Earth Sci.*, 29, 1459–1473.
- Goldsmith, J. R., D. L. Graf. 1958a. Relations between lattice constants and compositions of the Ca-Mg carbonates. – *Am. Miner.*, 43, 84–101.
- Goldsmith, J. R., D. L. Graf. 1958b. Structural and compositional variations in some natural dolomites. – *Jour. Geol.*, 66, 678–693.
- Gregg, J. M. 1985. Regional epigenetic dolomitization in the Boneterre Dolomite (Cambrian), southeastern Missouri. – *Geology*, 13, 503–506.
- Gregg, J. M., S. A. Howard, S. J. Mazzullo. 1992. Early diagenetic recrystallization of Holocene (<3000 years old) peritidal dolomite, Ambergris Cay, Belize. – *Sedimentology*, 39, 143–160.
- Gregg, J. M., K. L. Shelton. 1990. Dolomitization and dolomite neomorphism in the back-reef facies of the Boneterre and Davis Formation (Cambrian), southeastern Missouri. – *Jour. Sedim. Petr.*, 60, 549–562.
- Gregg, J. M., K. L. Shelton, A. W. Johnson, I. D. Somerville, W. R. Wright. 2001. Dolomitization of the Waulsortian Limestone (Lower Carboniferous) in the Irish Midlands. – *Sedimentology*, 48, 745–766.
- Gregg, J. M., D. F. Sibley. 1984. Epigenetic dolomitization and the origin of xenotopic texture. – *Jour. Sedim. Petr.*, 54, 907–931.
- Gunatilaka, A. 1991. Dolomite formation in coastal Al-Khiran, Kuwait Arabian Gulf – a re-examination of the sabkha model. – *Sedim. Geol.*, 72, 35–53.
- Gunatilaka, A., A. Saleh, A. Al-Temeemi, N. Nasser. 1984. Occurrence of subtidal dolomite in a hypersaline lagoon, Kuwait. – *Nature*, 311, 450–452.
- Hardie, L. A. 1987. Dolomitization: a critical view of some current views. – *Jour. Sedim. Petr.*, 57, 166–183.
- Hird, K., M. E. Tucker, R. A. Waters. 1987. Petrography, geochemistry and origin of Dinantian dolomites from south-east Wales. – In: European Dinantian environments (ed. by Miller, J. et al.). Chichester, John Wiley, 359–377.

- Illing, L. V., A. J. Wells, J. C. M. Taylor. 1965. Penecontemporary dolomite in the Persian Gulf. – In: Dolomitization and limestone diagenesis. A symposium. (ed. by Pray, L. C., R. C. Murray). *Soc. Econ. Paleont. Miner. Spec. Publ.*, 13, 89–111.
- Jones, G. D., Y. Xiao. 2006. Geothermal convection in the Tengiz carbonate platform, Kazakhstan: reactive transport models of diagenesis and reservoir quality. – *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, 90, 1251–1272.
- Kaczmarek, S. E., D. F. Sibley. 2011. On the evolution of dolomite stoichiometry and cation order during high-temperature synthesis experiments: an alternative model for the geochemical evolution of natural dolomites. – *Sedim. Geol.*, 240, 30–40.
- Knipe, R. J. 1993. The influence of fault zone processes and diagenesis on fluid flow. – In: Diagenesis and basin development (ed. by Horbury, A. D., A. Robinson). *Am. Assoc. Petrol. Geol. Studies in Geology*, 36, 135–151.
- Koleva-Rekalova, E. 2001. Burial dolomitization of some Upper Jurassic-Lower Cretaceous limestones (Glozhene Formation) in the Western Balkanides, Bulgaria. – *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, 54, 81–84.
- Korte, C., H. W. Kozur, J. Veizer. 2005. $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of Triassic brachiopods and carbonate rocks as proxies for coeval seawater and palaeotemperature. – *Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol.*, 226, 287–306.
- Kupez, J. A., L. S. Land. 1994. Progressive recrystallization and stabilization of early-stage dolomite: Lower Ordovician Ellenburger Group, west Texas. – In: Dolomites. A volume in honour of Dolomieu (ed. by Purser, B. et al.). *Int. Assoc. Sedim. Spec. Publ.*, 21, 255–279.
- Kupez, J. A., I. P. Montanez, G. Gao. 1993. Recrystallization of dolomite with time. – In: Carbonate microfabrics. (ed. by Rezak, R., D. L. Lavoie). New York, Springer-Verlag, 187–194.
- Land, L. S. 1980. The isotopic and trace element geochemistry of dolomite. – In: Concepts and models of dolomitization (ed. by Zenger, D. H. et al.). *Soc. Econ. Paleont. Miner. Spec. Publ.*, 28, 87–110.
- Land, L. S. 1985. The origin of massive dolomite. – *Jour. Geol. Educ.*, 33, 112–125.
- Lasemi, Z., M. R. Boardman, P. A. Sandberg. 1989. Cement origin of supratidal dolomite, Andros Island, Bahamas. – *Jour. Sedim. Petr.*, 59, 249–257.
- Last, F. M., W. M. Last, N. M. Halden. 2012. Modern and late Holocene dolomite formation: Manito Lake, Saskatchewan, Canada. – *Sedim. Geol.*, 281, 222–237.
- Lavoie, D., G. Chi. 2010. Lower Paleozoic foreland basins in eastern Canada: tectono-thermal events recorded by faults, fluids and hydrothermal dolomites. – *Bull. Can. Petrol. Geol.*, 58, 17–35.
- Lee, Y. I., G. M. Friedman. 1987. Deep-burial dolomitisation in the Ordovician Ellenburger Group carbonates, western Texas and southeastern New Mexico. – *Jour. Sedim. Petr.*, 57, 544–557.
- Lumsden, D. N. 1979. Discrepancy between thin section and X-ray estimates of dolomite in limestone. – *Jour. Sedim. Petr.*, 49, 429–436.
- Lumsden, D. N., J. S. Chimahusky. 1980. Relationship between dolomite nonstoichiometry and carbonate facies parameters. – In: Concepts and models of dolomitization. (ed. by Zenger, D. H. et al.). *Soc. Econ. Paleont. Miner. Spec. Publ.*, 28, 123–137.
- Machel, H. G. 1987. Saddle dolomite as a by-product of chemical compaction and thermochemical sulfate reduction. – *Geology*, 15, 936–940.
- Machel, H. G. 1997. Recrystallization versus neomorphism, and the concept of “significant recrystallization” in dolomite research. – *Sedim. Geol.*, 113, 161–168.
- Machel, H. G. 1999. Effects of groundwater flow on mineral diagenesis, with emphasis on carbonate aquifers – *Hydrogeol. Jour.*, 7, 94–107.
- Machel, H. G. 2001. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings – old and new insights. – *Sedim. Geol.*, 140, 143–175.
- Machel, H. G. 2004. Concepts and models of dolomitization: a critical reappraisal. – In: The geometry and petrogenesis of dolomite hydrocarbon reservoirs (ed. by Braithwaite, C. J. R. et al.). *Geol. Soc. London Spec. Publ.*, 235, 6–63.
- Machel, H. G., J. H. Anderson. 1989. Pervasive subsurface dolomitization of the Nisku Formation in Central Alberta. – *Jour. Sedim. Petr.*, 59, 891–911.
- Machel, H. G., E. W. Mountjoy. 1986. Chemistry and environments of dolomitization: a reappraisal. – *Earth Sci. Rev.*, 23, 175–222.
- Malone, M. J., P. A. Baker, S. J. Burns. 1994. Recrystallization of dolomite: evidence of from the Monterey Formation (Miocene), California. – *Sedimentology*, 41, 1223–1239.
- Mattes, B. W., E. W. Mountjoy. 1980. Burial dolomitization of the Upper Devonian Miette buildup, Jasper National Park, Alberta. – In: Concepts and models of dolomitization (ed. by Zenger, D. H. et al.). *Soc. Econ. Paleont. Miner. Spec. Publ.*, 28, 259–297.
- Mazzullo, S. J. 1992. Geochemical and neomorphic alteration of dolomite: a review. – *Carb. Evap.*, 7, 21–37.
- Mazzullo, S. J. 2000. Organogenic dolomitization in peritidal to deep-sea sediments: perspectives. – *Jour. Sedim. Res.*, 70A, 10–23.

- Mazzullo, S. J., A. M. Read, J. M. Gregg. 1987. Dolomitization of Holocene Mg-calcite supratidal deposits, Ambergis Cay, Belize. – *Bull. Geol. Soc. Am.*, 98, 224–231.
- McCrea, J. M. 1950. On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. – *Jour. Chem. Phys.*, 18, 849–857.
- McKenzie, J. A. 1981. Holocene dolomitization of calcium carbonate sediments from coastal sabkhas of Abu Dhabi, UAE: stable isotope study. – *Jour. Geol.*, 89, 185–198.
- Montanez, I. P., J. F. Read. 1992. Fluid-rock interaction history during stabilization of early dolomites, Upper Knox Group (Lower Ordovician), U. S. Appalachians. – *Jour. Sedim. Petr.*, 62, 753–778.
- Morrow, D.W. 1982. Diagenesis 2. Dolomite – Part 2: Dolomitization models and ancient dolostones. – *Geosci. Canada*, 9, 95–107.
- Morrow, D. W. 1990. Synsedimentary dolospar cementation: a possible Devonian example in the Cansell Formation, Northwestern Territories, Canada. – *Sedimentology*, 37, 763–773.
- Morrow, D. W. 1998. Regional subsurface dolomitization: models and constraints. – *Geosci. Canada*, 25, 57–70.
- Mountjoy, W., H. Qing. 1992. Strontium isotopic composition of Devonian dolomites, Western Canada Sedimentary Basin: significance of sources of dolomitizing fluids. – *Appl. Geochem.*, 7, 59–75.
- M'Rabet, A. 1981. Differentiation of environments of dolomite formation, Lower Cretaceous, Central Tunisia. – *Sedimentology*, 28, 331–352.
- Nader, F. H., R. Swennen, R. Ellam. 2004. Reflux stratabound dolostone and hydrothermal volcanism-associated dolostone: a two-stage dolomitization model (Jurassic, Lebanon). – *Sedimentology*, 51, 339–360.
- Nagy, Z. R., J. M. Gregg, K. L. Shelton, S. P. Becker, D. Somerville, W. Johnson. 2004. Early dolomitization and fluid migration through the Lower Carboniferous carbonate platform in the SE Irish Midlands: implications for reservoir attributes. – In: The geometry and petrogenesis of dolomite hydrocarbon reservoirs (ed. by Braithwaite, C. J. R. et al.). *Geol. Soc. London Spec. Publ.*, 235, 367–392.
- Nielsen, P., R. Swennen, P. Muechez, E. Keppens. 1998. Origin of Dinantian zebra-dolomites south of the Brabant-Wales Massif, Belgium. – *Sedimentology*, 45, 727–743.
- Odling, N. E. 1997. Fluid flow in fractured rocks at shallow levels in the Earth's crust: an overview. – In: Deformation enhanced fluid transport in the Earth's crust and mantle (ed. by Holness, M.B.). London, Chapman & Hall, 289–320.
- Patterson, R. J., D. J. J. Kinsman. 1982. Formation of diagenetic dolomite in coastal sabkhas along the Arabian (Persian) Gulf. – *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, 66, 28–43.
- Perkins, R. D., G. S. Dwyer, D. B. Rosoff, J. Fuller, P. A. Baker, R. M. Lloyd. 1994. Salina sedimentation and diagenesis: West Caicos, British West Indies. – In: Dolomites. A volume in honour of Dolomieu (ed. by Purser, B. et al.). *Int. Assoc. Sedim. Spec. Publ.*, 21, 37–54.
- Radke, B. M., R. L. Mathis. 1980. On the formation and occurrence of saddle dolomite. – *Jour. Sedim. Petr.*, 50, 1149–1168.
- Rahimpour-Bonab, H., B. Esrafil-Dizaji, V. Tavakoli. 2010. Dolomitization and anhydrite precipitation in Permian-Triassic carbonates at the South Pars gasfield, offshore Iran: controls on reservoir quality. – *Jour. Petrol. Geol.*, 33, 43–66.
- Randazzo, A. F., L. G. Zachos. 1984. Classification and description of dolomite fabrics of rocks from the Floridan aquifer, USA. – *Sedim. Geol.*, 37, 151–162.
- Reinhold, C. 1998. Multiple episodes of dolomitization and dolomite recrystallization during shallow burial in Upper Jurassic shelf carbonates: eastern Swabian Alb, southern Germany. – *Sedim. Geol.*, 121, 71–95.
- Richter, D. K. 1974. Entstehung und Diagenese der devonischen und permotriassischen Dolomite in der Eifel. – *Contrib. Sedim.*, 2, 101 pp.
- Rickard, D., M. A. A. Schoonen, G. W. Luther III. 1995. Chemistry of iron sulfides in sedimentary environments. – In: Geochemical transformations of sedimentary sulfur (ed. by Vairavamurthy, M. A., M. A. A. Schoonen). *ACS Symp. Ser.*, 612, 168–193.
- Robinson, P. 1980. Determination of calcium, magnesium, manganese, strontium, sodium and iron in the carbonate fraction of limestones and dolomites. – *Chem. Geol.*, 28, 135–146.
- Rosen, M. R., D. E. Miser, J. K. Warren. 1988. Sedimentology, mineralogy, and isotopic analysis of Pellet Lake, Coorong region, South Australia. – *Sedimentology*, 35, 105–122.
- Rosenbaum, J., S. M. F. Sheppard. 1986. An isotopic study of siderites, dolomites and ankerites at high temperatures. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 1147–1150.
- Runnels, D. D. 1970. Errors in X-ray analysis of carbonates due to solid solution variation in the composition of component minerals. – *Jour. Sedim. Petr.*, 40, 1156–1166.
- Sanford, W. E., F. F. Whitaker, P. L. Smart, G. Jones. 1998. Numerical analysis of seawater circulation in carbonate platforms: I. Geothermal convection. – *Am. Jour. Sci.*, 298, 801–828.
- Sass, E., A. Bein. 1988. Dolomites and salinity: a comparative study. – In: Sedimentology and geochemistry of dolostones (ed. by V. Shukla). *Soc. Econ. Paleont. Miner. Spec. Publ.*, 43, 223–233.

- Schauer, M., T. Aigner. 1997. Cycle stacking pattern, diagenesis and reservoir geology of peritidal dolostones, Trigonodus-Dolomite, Upper Muschelkalk (Middle Triassic, SW Germany). – *Facies*, 37, 99–114.
- Shinn, E. A. 1983. Tidal flat environment. – In: Carbonate depositional environments (ed. by Scholle, P. A. et al.). *Am. Assoc. Petrol. Geol. Mem.*, 33, 173–210.
- Shinn, E. A., D. M. Robbin. 1983. Mechanical and chemical compaction in fine-grained shallow-water limestones. – *Jour. Sedim. Petr.*, 53, 595–618.
- Sibley, D. F. 1982. The origin of common dolomite fabrics: clues from the Pliocene. – *Jour. Sedim. Petr.*, 52, 1087–1100.
- Sibley, D. F., J. M. Gregg. 1987. Classification of dolomite rock textures. – *Jour. Sedim. Petr.*, 57, 967–975.
- Sibley, D. F., S. H. Nordeng, M. L. Borkowski. 1994. Dolomitization kinetics in hydrothermal bombs and natural settings. – *Jour. Sedim. Res.*, 64A, 630–637.
- Simms, M. A., G. Garven. 2004. Thermal convection in faulted extensional sedimentary basins: theoretical results from finite-element modeling. – *Geofluids*, 4, 109–130.
- Sperber, C. M., B. H. Wilkinson, D. R. Peacor. 1984. Rock composition, dolomite stoichiometry and rock/water reactions in dolomite carbonate rocks. – *Jour. Geol.*, 92, 609–622.
- Spötl, C., S. J. Burns. 1991. Formation of ^{18}O -depleted dolomite within a marine evaporitic sequence, Triassic Reichenhall Formation, Austria. – *Sedimentology*, 38, 1041–1057.
- Spötl, C., J. K. Pitman. 1998. Saddle (baroque) dolomite in carbonates and sandstones: a reappraisal of a burial-diagenetic concept. – In: Carbonate cementation in sandstones (ed. by Morad, S.). *Int. Assoc. Sedim. Spec. Publ.*, 26, 437–460.
- Swart, P. K., D. L. Cantrell, H. H. Westphal, C. R. Hanford, C. G. Kendall. 2005. Origin of dolomite in the Arab-D reservoir from the Ghawar Field, Saudi Arabia: evidence from petrographic and geochemical constraints. – *Jour. Sedim. Res.*, 75, 3, 476–491.
- Török, A. 2000. Formation of dolomite mottling in the Middle Triassic ramp carbonates (Southern Hungary). – *Sedim. Geol.*, 131, 131–145.
- Tucker, M. E., V. P. Wright. 1990. Carbonate sedimentology. Oxford, Blackwell, 482 p.
- Turpin, M., F. H. Nader, E. Kohler. 2012. Empirical calibration for dolomite stoichiometry calculation: application on Triassic Muschelkalk-Lettenkohle carbonates (French Jura). – *Oil & Gas Sci. Techn. Rev. IFP En. nouv.*, 67, 77–95.
- Vahrenkamp, V. C., P. K. Swart. 1990. New distribution coefficient for the incorporation of strontium into dolomite and implications for the formation of ancient dolomite. – *Geology*, 18, 387–391.
- van Lith, Y., R. Warthmann, C. Vasconcelos, J. A. McKenzie. 2003. Sulphate-reducing bacteria induce low-temperature Ca-dolomite and high Mg-calcite formation. – *Geobiology*, 1, 71–79.
- Varol, B., R. Matsumoto. 2005. Early and late dolomites in the carbonate platform: an example from Middle Devonian carbonates of the Taurus Mountains, South-Central Turkey. – *N. Jb. Miner. Abh.*, 181, 135–145.
- Vasconcelos, C., J. A. Mackenzie, S. Bernasconi, D. Grujic, A. J. Tien. 1995. Microbial mediation as a possible mechanism for natural dolomite formation at low temperatures. – *Nature*, 377, 220–222.
- Vasconcelos, C., J. A. McKenzie, R. Warthmann, S. M. Bernasconi. 2005. Calibration of the $\delta^{18}\text{O}$ paleothermometer for dolomite precipitated in microbial cultures and natural environments. – *Geology*, 33, 317–320.
- Veizer, J. 1983. Trace elements and isotopes in sedimentary carbonates. – In: Carbonates: mineralogy and chemistry (ed. by Reeder, R. J.). *Miner. Soc. Am., Rev. Mineral.*, 11, 265–300.
- Veizer, J., J. Lemieux, B. Jones, M. R. Gibling, J. Savelle. 1978. Paleosalinity and dolomitization of a Lower Paleozoic carbonate sequence, Somerset and Prince of Wales Islands, Arctic Canada. – *Can. Jour. Earth Sci.*, 15, 1449–1461.
- Von der Borch, C. C. 1976. Stratigraphy and formation of Holocene dolomitic carbonate deposits of the Coorong area, South Australia. – *Jour. Sedim. Petr.*, 46, 952–966.
- von Langbein, R., K. F. Landgraf, E. Milbrodt. 1984. Calcium Überschusse im Dolomit als Indikator des Sedimentationsmilieus in devonischen Karbonatgesteinen. – *Chem. Erde*, 43, 217–227.
- Warren, J. 2000. Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations. – *Earth Sci. Rev.*, 52, 1–81.
- Wenk, H. R., M. Hu, S. Frisia. 1993. Partially disordered dolomite: microstructural characterization of Abu Dhabi sabkha, carbonates. – *Am. Miner.*, 78, 769–774.
- Whitaker, F. F., P. L. Smart, G. D. Jones. 2004. Dolomitization: from conceptual to numerical models. – In: The geometry and petrogenesis of dolomite hydrocarbon reservoirs (ed. by Braithwaite, C. J. R. et al.). *Geol. Soc. London Spec. Publ.*, 235, 99–139.
- Whitaker, F. F., Y. Xiao. 2010. Reactive transport modeling of early burial dolomitization of carbonate platforms by geothermal convection. – *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, 94, 889–917.
- Wilson, E. N., L. A. Hardie, O. M. Phillips. 1990. Dolomitization front geometry, fluid flow patterns and the origin of massive dolomite: the Triassic Latemar buildup, Northern Italy. – *Am. Jour. Sci.*, 290, 741–796.

- Wilson, A. M., W. E. Sanford, F. A. Whitaker, P. L. Smart. 2001. Spatial patterns of diagenesis during geothermal circulation in carbonate platforms. – *Am. Jour. Sci.*, 301, 727–752.
- Zenger, D. H., J. B. Dunham. 1988. Dolomitization of Siluro-Devonian limestones in a deep core (5.350 m), southeastern New Mexico. – In: Sedimentology and geochemistry of dolostones (ed. by V. Shukla). *Soc. Econ. Paleont. Miner. Spec. Publ.*, 43, 161–173.
- Zengzhao, F., Z. Yongsheng, J. Zhenkui. 1998. Type, origin, and reservoir characteristics of dolostones of the Ordovician Majiagou Group, Ordos, North China Platform. – *Sedim. Geol.*, 118, 127–140.

Постъпила февруари 2015 г.