

ОБРАЗОВАНИЕ ДОЛОМИТА В ЯПОНСКОМ МОРЕ

*П.Я. Тищенко, А.И. Свининников, Г.Ю. Павлова, Т.И. Волкова,
Е.М. Ильина*

Тихоокеанский океанологический институт ДВО РАН, г. Владивосток.

Приводятся факты обнаружения низкотемпературных аутигенных доломитов в Японском море. Получено уравнение для расчета растворимости доломита в морской воде в зависимости от температуры, давления и солености. Проведены термодинамические расчеты степени насыщенности морской и поровой воды по отношению к арагониту, кальциту и доломиту. Из термодинамических расчетов и наблюдаемых гидрохимических изменений морской и поровой воды предложена гипотеза низкотемпературного образования доломита в Японском море. Согласно этой гипотезе, разные минералогические и текстурные формы карбоната кальция доломитизируются в осадках под воздействием высокой концентрации углекислоты, которая образуется в результате распада органического вещества.

Ключевые слова: доломит, аутигенное минералообразование, Японское море.

ВВЕДЕНИЕ

Проблеме образования доломитов посвящено много книг, обзоров и статей. Несмотря на усилия исследователей разного профиля их генезис остается во многом загадочным. Основной круг вопросов, связанных с образованием и распространением доломитов, рассмотрен в работе Фридмана и Сенедерса [9]. Обычно формирование доломитов связывают с эвапоритовыми бассейнами, высоким содержанием солей и высокой температурой, поскольку синтетические доломиты были получены при температурах выше 100 °С [21]. Однако рентгеновские исследования современных известняков низкотемпературного морского происхождения показали существование в них вкраплений доломита. До настоящего времени нет успешных экспериментов по лабораторному низкотемпературному синтезу доломитов для состава раствора, близкого к морской воде, что осложняет интерпретацию геологических наблюдений. В этой работе мы приводим факты обнаружения низкотемпературных доломитов в Японском море и приводим гипотезу образования доломитов, в которой процессу разложения органического вещества отводится главная роль.

ДОЛОМИТ В КАЙНОЗОЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ ЯПОНСКОГО МОРЯ

Многочисленные находки известковистых песчаников, мергелей, обломков и глыб пелитоморфных известняков были обнаружены при драгировании подводных склонов Приморья и Сахалина в рей-

сах НИС “Каллисто”, “Первенец” и “Проф. Богоров” в 1974–1986 годах. Доломит присутствует в виде линз, конкреций и стяжений в вулканогенно-осадочной толще.

В 1974 г. в 1-м научном рейсе НИС “Каллисто” в районе подводного склона к северо-западу от о-ва Монерон произведено поинтервальное опробование драгированием по двум параллельным пересечениям склона в интервале глубин от 200 до 500 м ниже уровня моря [3]. Расстояние между профилями около 5 миль. Глубже 500 м крутизна склона уменьшается, и коренные породы перекрыты рыхлыми осадками. Оба пересечения выявили наличие на этом участке идентичных по составу и возрасту вулканических и вулканогенно-осадочных пород, составляющих единую формацию. Поднятые при драгировании породы представлены псаммитовыми и алевропелитовыми туффитами, туфопесчаниками, туфоалевролитами и туфодиаомитами, а также известковистыми конкрециями.

Биогенная составляющая описываемых вулканогенно-осадочных пород представлена остатками морских диатомовых водорослей и спикулами губок. Значительно реже встречаются фораминиферы. Часто наблюдается замещение выщелоченных створок диатомей и спикул губок карбонатным материалом. Есть остатки кремнистых скелетов организмов, которые замещены только частично или совершенно не замещены.

Цемент вулканогенно-осадочных пород базальный, глинисто-гидрослюдисто-карбонатный, сме-

шанный известково-доломитовый, в отдельных случаях кремнисто-глинистый, иногда с примесью пепла. В состав карбонатного цемента входят доломит и кальцит. Среди изученных образцов более распространен доломитовый и известково-доломитовый цемент, нежели доломитово-известковый. Для некоторых пород, по данным химического анализа, содержание MgO достигает 17,35% при количестве CaO 25,27%. Структура цемента пелитоморфная с раскристаллизацией в отдельных участках до микрозернистой. Карбонатный цемент обычно корродирует как пирокластический, так и терригенный материал. Кремнисто-глинистый пепловый цемент представлен мелкоизмельченным изотропным пирокластическим материалом, главным образом стеклом.

Аутигенные минералы представлены кальцитом, доломитом, глауконитом, хлоритом, кристобалитом и кварцем; в отдельных образцах в количестве 2–3% встречаются пирит и марказит. Кальцит пелитоморфный, реже микрозернистый и еще реже мелкозернистый. Мелкозернистым кальцитом выполнены органические остатки. В отдельных образцах встречен волокнистый друзовой кальцит, заполняющий пустоты. Доломит микрозернистый, форма его более правильная, приближается к ромбической. Наряду с описанными породами при драгировании были подняты многочисленные обломки и глыбы (размером до 0,5 м) пелитоморфных и мелкозернистых известняков и доломитов, которые находятся, вероятно, в виде линз, конкреций и стяжений в вулканогенно-осадочной толще. По минералогическому составу и структуре эти породы сходны с вышеописанным карбонатным цементом. Образование их, видимо, связано с полным замещением карбонатным веществом первичного обломочного и биогенного материалов. Замещение кремнисто-глинистого цемента происходит в первую очередь. Появляющиеся вначале по трещинам и вокруг крупных зерен тонкие каемки карбонатов постепенно замещают весь первичный цемент, кремнистые органические остатки (диатомовые водоросли и спикулы губок), частично стекло. При этом часто сохраняется органическая структура пород, которая исчезает уже при последующей раскристаллизации микрозернистого кальцита в мелкозернистый, при доломитизации. Для зерен полевого шпата, кварца, обломков пород характерны аналогичные изменения. Прослеживаются все стадии замещения, начиная от слабой коррозии зерен до появления кальцитовых псевдоморфоз с реликтами первичного материала. Вулканогенно-осадочные породы, изученные на подводном склоне о-ва Монерон, по составу и геологическому возрасту близки к распространенному на Южном Сахалине формационному комплексу позднего миоцена – плиоцена [5].

Округлые и уплощенные известковистые конкреции, присутствующие в составе толщи плиоценовых отложений материкового склона Приморья (полигоны 1, 1а и 22), имеют размеры от первых сантиметров до 0,5–0,6 м в поперечнике. Их формирование также связано с цементацией, полным и частичным замещением первичных кремнистых органических остатков, обломочного и вулканогенного материала осадка пелитоморфным карбонатом кальция. Доломит встретился в форме веретенообразного стяжения, сложенного округло-ромбовидными монокристаллами величиной до 0,5 мм. Стенки и камеры раковин сильно перекристаллизованных фораминифер, встречающихся в доломитовых стяжениях, выполнены кальцитом [4].

Бурением в скв. 799 вскрыто 1084 м нижнемиоцен-голоценовых осадков [15]. На основе анализа литологического состава, изменчивости структур осадков и диагенетических изменений осадочный разрез разделен на пять литологических комплексов. Комплекс 1 (0–170 м; четвертичный до позднего плиоцена) состоит из диатомовой глины и ила, диатомистых глинистых смешанных осадков, глины, глинистого алевролита, алевролитистой глины, алевролита и прослоев витрокластического туфа. Диатомеи, спикулы губок, силикофлагелляты и радиолярии образуют биогенную компоненту осадков комплекса. Богатые фораминиферами осадки слагают редкие тонкие пласты и слойки в верхних 90 м толщи. Вниз по разрезу сохранность известковых остатков нанофоссилий и фораминифер постепенно снижается и резко падает глубже 110 м. Доломит впервые встречается на глубине 12,7 м, но обычно аутигенные карбонаты наблюдаются ниже 100 м. Комплекс 1 включает интервалы как массивных, так и слоистых осадков. Светлые и темные ритмы встречаются в верхних 117 м, они не однородны по природе и не могут, по-видимому, отождествляться с палеоокеанографическими – палеоклиматическими циклами. Визуально хорошо выделяются дебрисные потоки. Биотурбация обычна в комплексе 1. Комплекс 2 (170–457 м; поздний плиоцен – до позднего миоцена) состоит из диатомового ила, глинистого диатомового ила, глинисто-диатомового миктита и диатомово-глинистого миктита. Нанофоссилиевые и богатые карбонатом осадки, а также осадки, обогащенные спикулами губок, встречаются как подчиненный литологический тип в комплексе 2. Осадки в комплексе 2 состоят, в основном, из биогенного кремнезема и, в меньшей мере, из терригенных обломков и витрокластических пепловых прослоев. Биогенные кремнистые осадки, сложенные диатомеями – наиболее обычный тип в комплексе 2. Доломитовые пласты и конкреции отмечены между 247 и 394,6 м, эти отложения обычно сохраняют первичную структуру осадков. Карбона-

ты встречаются также в виде слоев мела, сложенных фораминиферами или обогащенных нанофоссилиями. Комплекс 2 внешне однородный, для него типичны признаки биотурбации и отсутствие существенной деформации рыхлых осадков. Комплекс 3 (457–800 м; поздний миоцен до среднего миоцена) состоит из кремнистого аргиллита и порцелланита, с включениями тел, слоев и конкреций аутигенного карбоната, присутствующего в основном в виде доломита, и вулканокластических прослоев. Верх комплекса 3 по существу совпадает с наиболее резко выраженной зоной диагенетической трансформации опала-А в опал-СТ. Комплексы 4 и 5 практически не содержат доломит.

СТЕПЕНЬ НАСЫЩЕННОСТИ МОРСКОЙ ВОДЫ ПО ОТНОШЕНИЮ К КАЛЬЦИТУ, АРАГОНИТУ И ДОЛОМИТУ

Во время российско-американской экспедиции в Японское море (R/V “R. Revelle”, 20 июня–17 июля, 1999 г. и НИС “Проф.Хромов”, 22 июля–13 августа, 1999 г.) были проведены гидролого-гидрохимические наблюдения. 203 океанографические станции сравнительно равномерно распределены на акватории, ограниченной на юге Корейским проливом, а на севере – параллелью 48° с. ш. Наблюдениями охвачен слой вод от поверхности до дна (максимальное удаление зонда от дна на станциях не превышало 4–10 метров). STD (Conductivity, Temperature, Depth) зондирование выполнялось с помощью зонда NBIS МКШВ. Отбор воды осуществлялся 10-тилитровыми полихлорвиниловыми батометрами Niskin, укрепленными в раме (rosette). На борту судна выполнялись измерения pH и щелочности. На девяти станциях были отобраны пробы на кальций для анализа в береговой лаборатории.

Щелочность анализировали сразу после отбора проб прямым титрованием в открытой ячейке по методу Бруевича [2]. Детальное описание методики дано в работе [7]. Титр HCl устанавливали ежедневно по стандартному раствору соды, приготовленному весовым способом с учетом вакуумной поправки, и по стандарту Диксона (Dickson’s CRM). Титрование осуществляли бюреткой Brinkman/Dosimat-665. Воспроизводимость анализа составила ± 0.0027 мг-экв/л. Для устранения эффектов разбавления или концентрирования, обусловленных дождями или испарением, была рассчитана нормализованная щелочность, т.е. приведенная к солёности 35‰ ($NTA = TA \cdot 35/S$). Распределение нормализованной щелочности по глубине показано на рис. 1.

Определение pH выполняли сразу же после отбора проб при 25°C методом прямой потенциометрии в закрытой проточной ячейке безжидкостного соединения с использованием стеклянных электро-

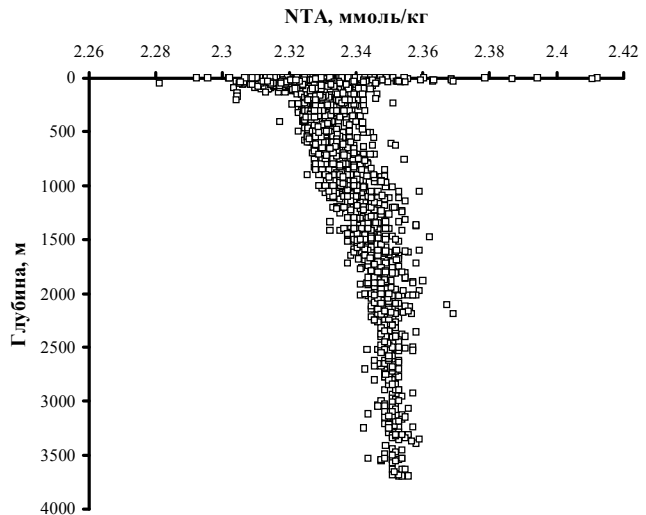


Рис. 1. Вертикальное распределение нормализованной щелочности в Японском море.

дов, обратимых к иону водорода (pH-электрод фирмы Orion Ross™) и к иону Na⁺ (стеклянный натровый электрод, ЭСЛ-051-Г). В качестве низкоомного электрода использовался хлорсеребряный электрод с двойным жидкостным соединением (внешнее соединение по типу “шлифа”, модель 900200, фирмы Orion). ЭДС регистрировали цифровым pH-метром (модель EA-940 фирмы Orion) с чувствительностью 0.1 мВ. Электродную пару стандартизировали в концентрационной шкале, используя TRIS-буфер в качестве стандарта [12]. Методика стандартизации ячейки безжидкостного соединения дана в работе [23]. Нами оценена ошибка измерений pH по этой методике, равная ± 0.0044 ед. pH.

Кальций анализировали комплексометрическим титрованием EGTA по методике [24]. Стандартный раствор готовился из навески предварительно прокаленной при 950°C окиси кальция, которую растворяли в соляной кислоте. Коррекционный фактор, учитывающий присутствие стронция, был равен 0.9946 [23]. Применение Brinkman/Dosimat-665 бюретки с ценой деления 0.001 мл обеспечивало точность анализа $\pm 0.1\%$. Профиль нормализованного кальция ($N_{Ca} = Ca \cdot 35/S$) приведен на рис. 2.

Растворимость кальцита и арагонита в морской воде изучена достаточно хорошо. Мы использовали уравнения для произведения растворимости кальцита, K_{sp} , и арагонита, K_{sp} , при разных P, T, S – условиях, рекомендованные Миллеро [18]. Подобное уравнение для доломита нами было получено из имеющихся термодинамических данных [16].

$$\log K_{dol} = 193.1251 - 0.0216851 \cdot T - 9653.242/T - 70.0018 \cdot \log(T) + (-1.10768 + 0.0048793 \cdot T + 291.916/T) \cdot S^{0.5} - 0.15422 \cdot S + 0.0082498 \cdot S^{1.5} \quad (1)$$

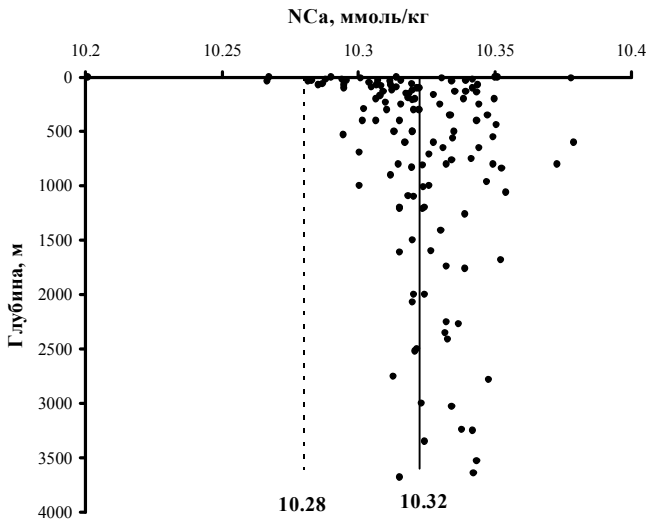


Рис. 2. Вертикальное распределение нормализованного кальция в Японском море.

В вышеприведенном уравнении член, содержащий соленость, был получен из соотношения

$$\log K_{\text{dol}} - \log K_{\text{dol}}^0 = 2 \cdot F(S)_{\text{Ca}} + \log(\gamma_{\text{Ca}} / \gamma_{\text{Mg}}) \quad (2)$$

где $F(S)_{\text{Ca}}$ – соленостный член в уравнении для растворимости кальцита. Логарифмы отношений коэффициентов активности кальция и магния (уравнение (2)) нами рассчитывались по методу Питцера [6] и затем аппроксимировались как функция температуры и солености. Изменение растворимости доломита с давлением определяется

$$RT \cdot (\partial \ln K_{\text{dol}} / \partial P) = -\Delta V_{\text{dol}} \quad (3)$$

где

$$\Delta V_{\text{dol}} = 2 \cdot V_{\text{CO}_3} + V_{\text{Mg}} + V_{\text{Ca}} - V_{\text{dol}} \quad (4)$$

Здесь парциальные мольные объемы ионов были взяты из работы [17], а мольный объем доломита равен $64.365 \text{ см}^3/\text{моль}$ [14]. Для 25°C мы нашли, что $\Delta V_{\text{dol}} = -53.14 \text{ см}^3/\text{моль}$. Это значение было использовано нами для учета влияния давления на растворимость доломита для всей области температур. Степень насыщенности морской воды по отношению к арагониту (L_a), к кальциту (L_c) и доломиту (L_{dol}) определяется соотношениями

$$L_a = [\text{Ca}] \cdot [\text{CO}_3] / K_a \quad (5)$$

$$L_c = [\text{Ca}] \cdot [\text{CO}_3] / K_c \quad (6)$$

$$L_{\text{dol}} = [\text{Ca}] \cdot [\text{Mg}] \cdot [\text{CO}_3]^2 / K_{\text{dol}} \quad (7)$$

В этих уравнениях квадратные скобки указывают концентрации элементов, образующих минерал. Концентрацию карбонат иона мы рассчитывали по

общепринятой схеме из значений pH и щелочности [18], а магния – из $\text{NMg} = 53.28 \text{ ммоль/кг}$ [11]. Для каждого горизонта кальций получали из нашего среднего значения $\text{N}_{\text{Ca}} = 10.32 \text{ ммоль/кг}$ (рис. 2), которое немного отличается от рекомендуемого Миллеро ($\text{N}_{\text{Ca}} = 10.28 \text{ ммоль/кг}$ [18]). Константу растворимости для доломита мы рассчитывали с помощью уравнений (1)–(4). Рисунок 3 показывает, что морская вода Японского моря становится недосыщенной по отношению к арагониту и кальциту глубже 300 и 1600 м, соответственно, и всегда пересыщена по отношению к доломиту.

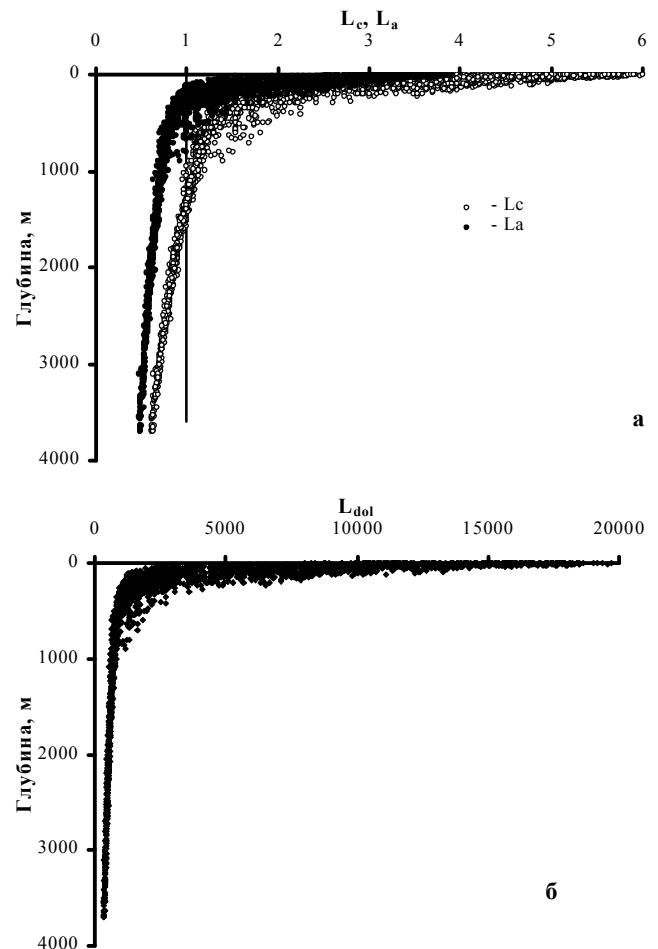


Рис. 3. Степень насыщенности морской воды Японского моря по отношению к кальциту, арагониту (а) и доломиту (б).

Для скважины 799 имеются необходимые гидрохимические параметры (рис. 4) для расчета степени насыщенности поровой воды, исключая данные по температуре [15]. Температурный профиль скважины мы вычислили из измерений теплового потока. Результаты расчета степени насыщенности показаны на рис. 5.

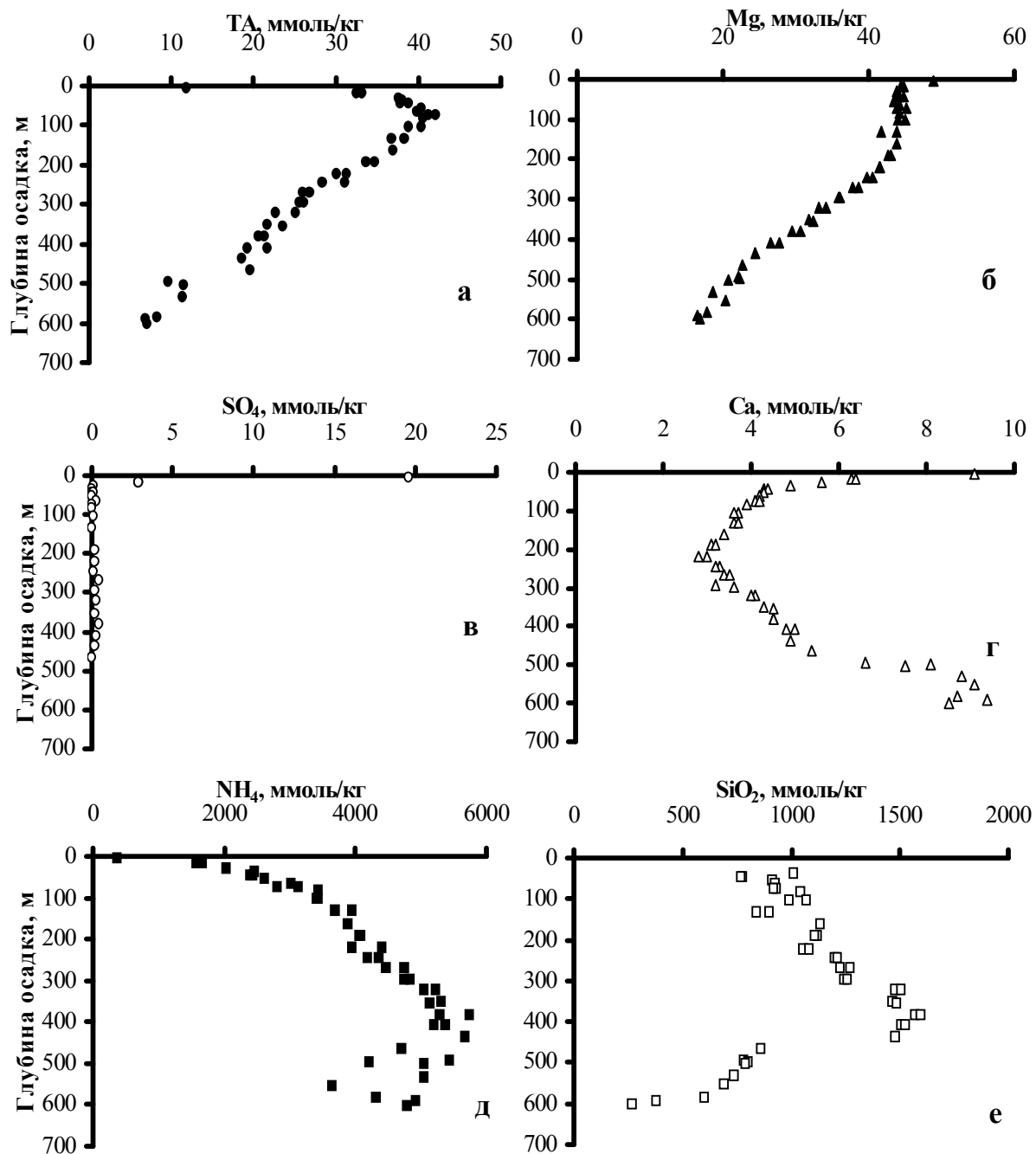


Рис. 4. Гидрохимические свойства поровой воды, скв.799 [15].

ОБСУЖДЕНИЕ

Из приведенных расчетов следует, что состав морской воды является метастабильным по отношению к минералу доломиту. Пересыщение столь велико (рис. 3), что этот вывод можно распространить на любую океанскую и морскую воду. Однако до настоящего времени не обнаружены какие-либо заметные изменения магний/соленостных отношений морской воды, которые бы указывали на образование доломита. Мы полагаем, что ни карбонат кальция, ни доломит не образуются в Японс-

ком море хемогенным путем из морской воды. Образование доломита идет в поровой воде, причем оно тесным образом связано с карбонатообразованием. Для поровой воды характерны значительные изменения в химическом составе (рис. 4). Рисунок 4б показывает, что концентрация иона магния уменьшается на 25 ммоль/кг по глубине осадка. Возникает вопрос, откуда берется карбонат ион, поскольку современный состав морской воды может связать только 1 ммоль/кг иона магния? Мы полага-

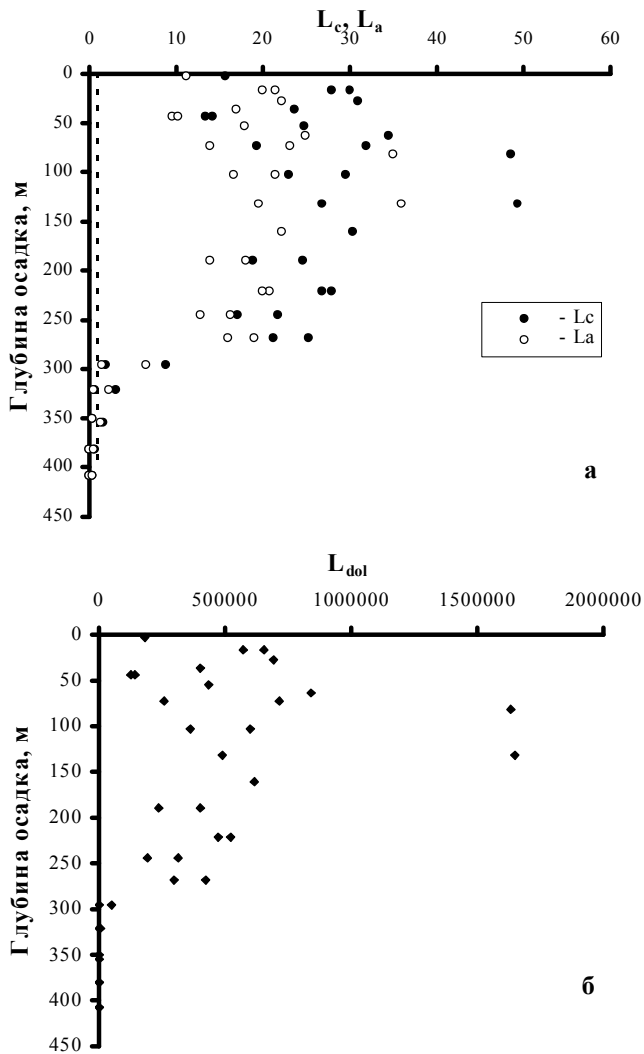


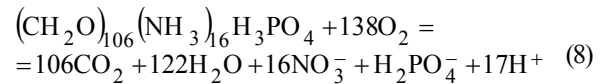
Рис. 5. Степень насыщенности поровой воды (скв.799) по отношению к кальциту, арагониту (а) и доломиту (б), рассчитанная из измеренных значений рН и щелочности.

ем, что отчасти он берется из карбоната кальция, имеющего биогенное происхождение, который осаждается из верхних горизонтов морской воды. Действительно, профиль распределения нормализованного кальция (рис. 2) таков, что для верхних горизонтов концентрация, как правило, меньше средней величины 10.32 ммоль/кг. Эта тенденция более заметным образом подтверждается профилем нормализованной щелочности (рис. 1). Т.е. в верхних горизонтах Японского моря происходит биологическое изъятие CaCO_3 . Умершие организмы, осаждаясь, частично растворяются, а частично попадают в осадок, являясь материалом для доломитообразования. Однако ключевым процессом образования доломита является распад органического вещества. Благодаря органическому веществу происходят те

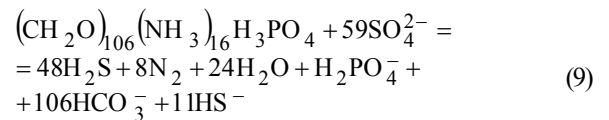
существенные изменения в составе поровой воды, которые в конечном итоге приводят к образованию доломита.

Распад органического вещества осуществляется с помощью жизнедеятельности бактерий и может идти по разному пути в зависимости от внешних условий.

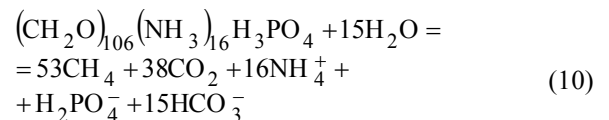
Аэробное окисление:



Анаэробное окисление (сульфатредукция):

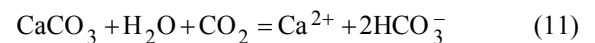


Метаногенное разложение органического вещества:



При записи этих уравнений в качестве “формулы” органического вещества была принята модель Редфилда.

Очевидно, что для первых сантиметров осадка идет аэробное окисление, которое приводит к большому выделению углекислоты (реакция 8). Выделившаяся углекислота будет способствовать растворению CaCO_3 в соответствии с реакцией



Действительно, такой процесс наблюдался в некоторых исследованиях [10]. В более глубоких горизонтах, куда не проникает кислород морской воды, окисление органического вещества идет посредством сульфатредукции. В результате протекания реакции (9) сульфат ион практически исчезает из состава поровой воды (рис. 4в). При этом происходит то необходимое концентрирование по бикарбонат иону, которое через равновесие с карбонат ионом может связать 25 ммоль/кг растворенного магния. Вслед за сульфатредукцией происходит метаногенное разложение органического вещества, которое приводит к росту концентрации аммония (рис. 4д). Согласно реакции (10) продолжается концентрирование поровой воды ионом HCO_3^- , но не так интенсивно, как в случае сульфатредукции. Важной особенностью реакции (10) является то, что она приводит к насыщению поровой воды газами CH_4 и CO_2 . Такова общая схема деградации органического вещества в осадке.

Степень насыщенности поровой воды по отношению к кальциту, арагониту и доломиту (рис. 5) была рассчитана из результатов измерения щелочности и рН [15]. Мы не поверили результатам расчета, по-

сколькo измерения pH считаем ошибочными по двум причинам. Во-первых, при измерении pH применялась электрохимическая ячейка с жидкостным соединением. Даже для морской воды жидкостное соединение приводит к грубым ошибкам порядка 0.1–0.2 ед. pH [23]. В случае измерения pH в осадке на границе жидкостного соединения может возникнуть потенциал Донанного типа, который зависит от конструкции жидкостного соединения и ионообменных свойств осадка. Он будет вносить дополнительную ошибку в измерения. Однако главная проблема измерения pH состоит в насыщенности поровой воды газами. В соответствии со стехиометрией реакций (9) и (10) мы рассчитали концентрацию метана по уравнению

$$[\text{CH}_4] = \frac{53}{16} \cdot [\text{NH}_4] \quad (12)$$

Из данных по растворимости метана в морской воде [11] мы нашли, что парциальное давление метана в поровой воде изменяется от нескольких матм. до 25 атм. Это означает, что в осадке в условиях *in situ* метаногенез не дает пузырьков метана, поскольку внешнее давление более 200 атм. Однако при поднятии керна на поверхность он должен покрываться пузырьками метана. Согласно закону Генри, в эти пузырьки будет уходить углекислый газ, и, соответственно, будет повышаться pH поровой воды, что в конечном итоге приведет к неверным измеренным величинам. Поэтому мы использовали расчетный путь установления pH поровой воды, как это было предложено в работе [8].

В соответствии со стехиометрией реакций (9), (10), мы рассчитали общее содержание неорганического углерода (TCO_2) в поровой воде по уравнению

$$[\text{TCO}_2] = \frac{\text{NTCO}_2}{35} \cdot S + \left(\frac{\text{NSO}_4}{35} \cdot S - [\text{SO}_4] \right) \cdot \frac{106}{59} + [\text{NH}_4] \cdot \frac{53}{16} \quad (13)$$

Здесь, $\text{NSO}_4 = 28.24$ ммоль/кг – концентрация сульфат иона в морской воде для солености 35‰; NTCO_2 – нормализованный общий неорганический углерод, для придонной воды Японского моря принятый равным 2.33 ммоль/кг. Из найденного таким образом общего неорганического углерода и измеренной щелочности мы рассчитали pH поровой воды и сравнили с результатами измерений (рис. 6). Уменьшение измеренных значений pH в области 400 м никакo образом не комментируется. Мы полагаем, что для этих горизонтов измерения проводились с наименьшей потерей углекислого газа. Поэтому результаты измерений и расчетов для этой области достаточно хорошо согласуются между собой.

Используя данные по щелочности и рассчитанные значения TCO_2 (уравнение (13)), мы получили профили

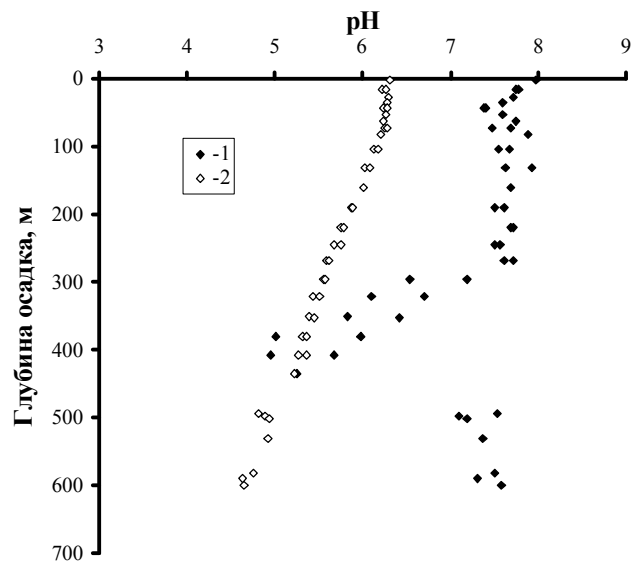


Рис. 6. Значение pH осадка (скв.799).

1-измеренные значения; 2 – рассчитанные из измеренной щелочности и модельного (уравнение (13)) общего неорганического углерода.

степени насыщенности поровой воды по отношению к кальциту, арагониту и доломиту (рис. 7). Из рисунка следует, что поровая вода недосыщена по отношению к первым двум карбонатам и пересыщена к доломиту. Для нижних горизонтов $L_{\text{dol}} \approx 1$.

Мы предлагаем следующий сценарий образования доломита в Японском море. Главным источником доломита является арагонит и кальцит, которые доломитизируются, а также растворенный в поровой воде магний и бикарбонат ион, образующийся в результате сульфатредукции и метаногенеза. Механизм образования хемогенного карбоната кальция предложен в работе [8]. Однако в ней ничего не говорится о кристаллической структуре. Здесь мы предполагаем, что первичным хемогенным образованием является арагонит. Это предположение обосновывается общеизвестным “Правилom Оствальда” [20], которое утверждает: “If a reaction can result in several products, it is not the stable state with the least amount of free energy that is initially obtained but the least stable one, lying nearest to the original state in free energy” [19]. Действительно, кристаллография синтетического карбоната кальция показывает, что это арагонит [1]. После того как образовался арагонит, он подвергается диагенезу, превращаясь в кальцит, затем в магниезальный кальцит и, наконец, в доломит. Примерно такая же последовательность уже была предложена ранее [13, 19]. Мы считаем, что переход одной кристаллографической формы в другую происходит только в том случае, когда первая становится неустойчивой по отношению к раствору, а вторая стабильна относи-

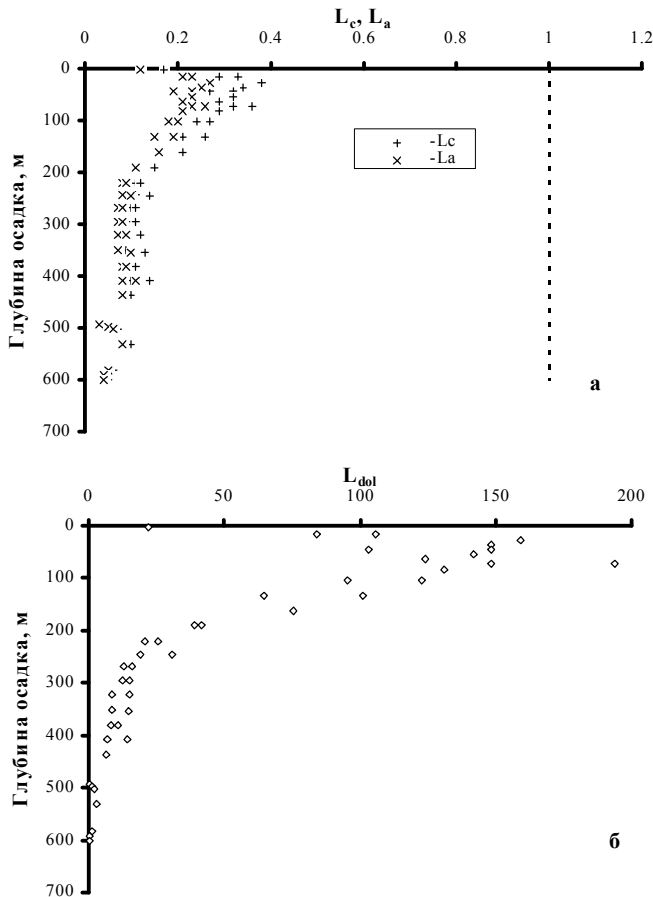


Рис. 7. Степень насыщенности поровой воды (скв.799) по отношению к кальциту, арагониту (а) и доломиту (б), рассчитанная из измеренной щелочности и модельного общего неорганического углерода (уравнение (13)).

тельно этого же раствора. Т.е. происходит растворение одной формы и в тот же момент осаждение другой формы. Именно такой механизм был установлен экспериментально в работе [22]. Исследования кинетики доломитизации показали, что она зависит от температуры, Mg/Ca отношения в растворе и концентрации углекислого газа (парциального давления CO_2). Мы считаем, что для низкотемпературной доломитизации решающее значение имеет концентрация углекислого газа, которая, в свою очередь, зависит от концентрации и скорости деградации органического вещества. Очевидно, что локальная концентрация органического вещества в колонке, в непосредственной близости от карбоната кальция, обеспечивает многообразие диагенетических превращений арагонита. В том случае, если осадок сильно обогащен органическим веществом, возможно непосредственное превращение арагонита в доломит. Однако, как правило, доломитизация идет через превращения арагонита в кальцит и в магниезиальный кальцит.

В итоге мы пришли к выводу, что условием низкотемпературной доломитизации является высокая концентрация органического вещества в осадке. Распад органического вещества (реакции 9, 10) приводит к высокой концентрации углекислого газа в поровой воде, в результате чего арагонит и кальцит становятся неустойчивыми и превращаются в доломит. К сожалению, мы не располагаем гидрохимическими данными скв. 799 для расчета степени насыщенности поровой воды доломитом для глубин более 600 м. Как уже упоминалось выше, для самых нижних горизонтов L_{dol} достигает единицы. Если предположить, что тенденция к уменьшению степени насыщенности с глубиной сохраняется, то на каком-то горизонте поровая вода становится недосыщенной уже по отношению к доломиту. Этим мы объясняем тот факт, что в комплексах 4 и 5 скв. 799 не были обнаружены доломиты. Таким образом, высокая концентрация углекислоты в результате распада органического вещества не только способствует доломитизации карбоната кальция, но будет приводить к его растворению при парциальном давлении CO_2 выше ~ 3 атм.

Авторы признательны профессору Lynne Talley (Скриппсовский институт океанографии, США) за благожелательное отношение к данной работе и за всестороннюю помощь при получении гидрохимических данных по Японскому морю во время экспедиций на НИС "R. Revelle" и "Проф. Хромов" летом 1999 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алекин О.А., Ляхин Ю.И. К вопросу о причинах пересыщения морской воды карбонатом кальция // Докл. АН СССР. 1968. Т.178, № 1. С. 191–194.
2. Бруевич С.В. Инструкция по производству химических исследований морской воды. М.: Изд-во Главсевморпути, 1944. 83 с.
3. Евланов Ю.Б., Свининников А.И., Калишевич Т.Г. Неогеновые вулканогенно-осадочные отложения подводного склона шельфа острова Монерон (Японское море) // Геологические исследования в окраинных морях северо-западной части Тихого океана. Владивосток: Изд-во ДВНЦ АН СССР, 1977. С. 97–103.
4. Липкина М.И. Типы пород неогеновых отложений материкового склона Японского моря у берегов Южного Приморья // Геология окраинных морей Тихого океана. Владивосток: Изд-во ДВНЦ АН СССР, 1975. С. 46–61.
5. Маргулис Л.С., Савицкий В.О., Маргулис Е.А. Кайнозойские вулканогенные формации Южного Сахалина и их место в геологической истории региона // Эволюция вулканизма в истории Земли. М.: Изд-во АН СССР, 1973. С. 146–148.
6. Тищенко П.Я. Химическая модель морской воды рассчитанная по методу Питцера // Океанология. 1994. Т.34, вып. 1. С. 45–51.
7. Тищенко П.Я., Павлова Г.Ю., Салюк А.Н., Бычков А.С. Карбонатная система и растворенный кислород Японского

- моря. Анализ биологического и температурного фактора // Океанология. 1998. Т.38, №5. С. 678–684.
8. Тищенко П.Я., Деркачев А.Н., Павлова Г.Ю., Зюсс Э., Вальман К., Борман Г., Грайнерт Й. Образование карбонатных конкреций в местах выделения метана // Тихоокеан. геология, в печати.
 9. Фридман Дж.М., Сендерс Дж.И. Генезис и распространение доломитов // Карбонатные породы. М.: Мир, 1970. С. 249–319.
 10. Archer D., Emerson S., Reimers C. Dissolution of calcite in deep-sea sediments: pH and O₂ microelectrode results // Geochim. Cosmochim. Acta. 1989. V.53. P. 2831–2845.
 11. Cleg S.L., Whitfield M. Activity coefficients in natural waters // Activity coefficients in electrolyte solutions, Boca Raton, Ann Arbor, Boston, London: "CRC Press", 1991. P. 279–434.
 12. Dickson A.G., Goyet C. Handbook of Methods for the Analysis of the Various Parameters of the Carbon Dioxide System in Sea Water. Version 2, September, 1994, SOP-6. P. 1–8.
 13. Feary D., Hine A.C., Malone M.J., Baldauf J., Great Australian Bight: Cenozoic cool-water carbonates // ODP Leg 182, preliminary report, 1999.
 14. Helgeson H.C., Delany J.M., Nesbitt H.W., Bird D.K. Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals // Amer.J.Sci. 1978. V.278-A. 229 p.
 15. Ingle J.C., Jr., Suyehiro, K., von Breyman, M.T., et al. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports, 1990. V. 128.
 16. Kounigsberger E., Kounigsberger L.-C., Gamsjager H. Low-temperature thermodynamic model for the system Na₂CO₃-MgCO₃-CaCO₃-H₂O // Geochim. Cosmochim. Acta. 1999. V. 63, N 19/20. P. 3105–3119.
 17. Millero F.J. Effects of pressure and temperature on activity coefficients // Activity coefficients in electrolytes/ Ed. R.M.Pytkowicz. Boca Raton, Ann Arbor, Boston, London, CRC Press, 1979. P. 63–151.
 18. Millero F.J. Thermodynamics of the carbon dioxide system in the ocean // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. V. 59, N 4. P. 661–677.
 19. Morse J.W., Casey W.H. Ostwald processes and mineral paragenesis in sediments // Amer.J.Sci. 1988. V. 288, N 6. P. 637–560.
 20. Nordeng S.H., Sibley D.F. Dolomite stoichiometry and Ostwald's Step Rule // Geochim. Cosmochim. Acta. 1994. V.58. P. 191–196.
 21. Silbey D.F., Bartlett T.R. Kinetics of dolomitization // Geology. 1987. V.15, N 12. P. 1112–1114.
 22. Sibley D.F. Unstable to stable transformation during dolomitization // J. Geol. 1990. V. 98. P. 739–748.
 23. Tishchenko P.Ya., Pavlova G.Yu. Standardization pH measurements of seawater by Pitzer's method // CO₂ in the Oceans. Tsukuba, 1999. P. 385–393.
 24. Tsunogai S., Nishimura M., Nakaya S. Complexometric titration of calcium in the presence of larger amounts of magnesium // Talanta. 1968. V. 15. P. 385–390.

Поступила в редакцию 21 июня 2000 г.

Рекомендована к печати Г.Л. Кирилловой

P. Ya. Tishchenko, A.I. Svininnikov, G.Yu. Pavlova, T.I. Volkova, Ye.M. Il'ina

Dolomite formation in the Sea of Japan

Evidences for low temperature formations of dolomite in the Sea of Japan are presented in this paper. Equation of dolomite solubility as function temperature, salinity and pressure have been obtained for application to seawater. Thermodynamic calculations of saturation degrees of aragonite, calcite and dolomite were carried out. From thermodynamic calculations and hydrochemical observations of sea and pore water, a hypothesis of low temperature dolomite formation is suggested. According to this hypothesis, different mineralogical and textural forms of calcium carbonate are dolomitized in the sediments under high concentrations of carbon dioxide resulted from the degradation of organic matter in the sediments.