

Das Dolomitproblem - quo vadis?

The Dolomite Problem - quo vadis?

Von

HANS G. MACHEL

mit 14 Abbildungen
with 14 figures

Schlüsselwörter:

Dolomit
Chemische Bildungsbedingungen
Massenbilanz
Porosität und Permeabilität
Gefüge
Geochemie
Modelle
Erdgeschichtliche Verteilung

Key words:

Dolomite
Chemical conditions of formation
Mass balance
Porosity and permeability
Textures
Geochemistry
Models
Secular Distribution

Anschrift des Verfassers, address of the author:
HANS G. MACHEL
Department of Earth and Atmospheric Sciences
University of Alberta
Edmonton, AB T6G 2E3
Canada.

Mitt. Ges. Geol. Bergbaustud. Österr.

46

S. 111-136

Wien 2003

Inhalt

Zusammenfassung.....	111
Abstract.....	111
1. Einleitung.....	111
2. Chemische Bildungsbedingungen.....	112
3. Massenbilanz.....	113
4. Porosität und Permeabilität.....	114
5. Gefüge.....	116
6. Geochemie.....	118
7. Modelle.....	120
7.1. Penekontemporäre Dolomite und das Mikrobielle/Organogene Modell.....	121
7.2. Hyposaline Milieus und das Mischungsmodell.....	122
7.3. Hypersalinare Milieus - Refluxmodell und Sabkhamodell.....	124
7.3.1. Refluxmodell.....	124
7.3.2. Sabkhamodell.....	125
7.4. Meerwassermodelle.....	126
7.5. Versenkungsmilieus und Modelle.....	126
7.5.1. Kompaktionsmodell.....	127
7.5.2. Thermisches Konvektionsmodell.....	127
7.5.3. Topographie-getriebenes Modell.....	128
7.5.4. Tektonisches Modell.....	128
7.5.5. Hydrothermale Dolomitisierung.....	128
8. Erdgeschichtliche Verteilung von Dolomit.....	130
9. Schlussfolgerungen.....	130
Dank.....	131
Literatur.....	131

Contents

Zusammenfassung.....	111
Abstract.....	111
1. Introduction.....	111
2. Chemical conditions of formation.....	112
3. Mass balance.....	113
4. Porosity and permeability.....	114
5. Textures.....	116
6. Geochemistry.....	118
7. Models.....	120
7.1. Penecontemporaneous dolomite and the microbial/organogenic model.....	121
7.2. Hyposaline environments and the mixing model.....	122
7.3. Hypersaline environments - reflux and sabkha models.....	124
7.3.1. Reflux model.....	124
7.3.2. Sabkha model.....	125
7.4. Seawater models.....	126
7.5. Burial environments and models.....	126
7.5.1. Compaction model.....	127
7.5.2. Thermal convection model.....	127
7.5.3. Topography-driven model.....	128
7.5.4. Tectonic model.....	128
7.5.5. Hydrothermal dolomitization.....	128
8. Secular distribution of dolomite.....	130
9. Conclusions.....	130
Acknowledgements.....	131
References.....	131

Zusammenfassung

Dolomit ist in der Erdkruste, besonders in sedimentären/diagenetischen Milieus, weit verbreitet und kommt in Gesteinen von präkambrischem bis rezentem Alter vor. Trotz intensiver Forschung über mehrere Jahrzehnte ist der Ursprung des Minerals Dolomit und von Dolomitgesteinen immer noch recht umstritten. Fast jedes neue Dolomitmodell wurde ein Modetrend, bis es sich als irgendwie „unvollkommen“ erwies. Diese Arbeit enthält einen kritischen Abriss der wichtigsten Dolomitmodelle einschliesslich der geochemischen und hydrologischen Bedingungen, die diesen Modellen zugrunde liegen, sowie eine Einschätzung, welche Fortschritte bei der Untersuchung des sogenannten „Dolomitproblems“ in den letzten 40 Jahren gemacht wurden bzw. noch zu erwarten sind. Es ist jedenfalls klar, dass Dolomitisierung immer von Fall zu Fall einzeln untersucht werden muss, und man sollte erwarten, dass verschiedene und manchmal mehrere Modelle ein Dolomitvorkommen erklären können. Die genetische Interpretation durchgreifend dolomitierter Karbonatplattformen ist die wohl schwierigste verbleibende Aufgabe.

Abstract

Dolomite is widely distributed in the Earth's crust, especially in sedimentary/diagenetic settings, in rocks that range in age from the Precambrian to the Recent. Despite intensive research for several decades, the origin of dolomites and dolostones still is subject to considerable controversy. Almost every time a new model was proposed, it became a bandwagon until the next popular model arose because the previous one proved to be "deficient" in one way or another. This paper contains a critical summary of the most important dolomite models, the geochemical and hydrologic conditions that form the basis of these models, and an assessment of the progress made over the last 40 years, and where this may lead us in our understanding of the so-called „dolomite problem“. At this time it is certain that dolomitization has to be examined on a case-by-case basis, and one should expect different, sometimes multiple, models to apply to a given dolomite occurrence. Platform-wide, pervasive dolomitization probably is the most vexing remaining aspect of the „dolomite problem“.

1. Einleitung

Das Mineral Dolomit, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, kommt in der Erdkruste in vielen sedimentären/diagenetischen Milieus vor, von oberflächennah bis in tiefe Versenkung von mehreren Kilometern. In all diesen Milieus sind zwei Arten der Dolomitbildung weit verbreitet, und zwar Dolomitisierung, d. h. die Verdrängung von CaCO_3 durch $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, sowie Dolomitization, wobei sich Dolomit aus wässriger Lösung in primären oder sekundären Hohlräumen als Zement ausscheidet. Der Begriff Dolomitisierung wird allerdings oft – und fälschlicherweise – auch auf Dolomitization angewendet. Eine dritte Art der Dolomitbildung ist, wenn sich Dolo-

mit direkt aus einer Lösung ausscheidet und eine sedimentäre Ablagerung bildet.

Die weitaus meisten Dolomitgesteine (Gesteine mit mehr als 75 % Dolomit) sind „sekundär“, d. h. entstanden durch Verdrängung von Kalkgesteinen, die ursprünglich in flachmarinen Milieus mit normaler Salinität abgelagert wurden. Dies ist durch Relikte primärer sedimentärer Gefüge belegt, wie z. B. Rippelmarken, Riffossilien, Grabgänge usw., welche durch den Verdrängungsvorgang nicht zerstört worden sind. In rezenten marinen Karbonatsedimenten kommt Dolomit allerdings so gut wie gar nicht vor, obwohl Meerwasser bezüglich Dolomit mehrfach übersättigt ist. Dies ist einer der Hauptgründe, warum seit den späten fünfziger Jahren eine ganze Reihe von Modellen entwickelt wurden, welche die Bildung von diesen „Verdrängungsdolomiten“ erklären sollen. Andererseits sind „primäre“ Dolomite bzw. Dolomitgesteine, die sich ähnlich wie Sulfat- und Halitgesteine als chemische Präzipitate bilden, sehr selten und vornehmlich auf Salinas bzw. hochsalinaren Lagunen und Seen beschränkt. Zudem kommt Dolomit auch recht häufig, wenn auch in meist nur geringen Mengen, als Zement in Kalksteinen und Sandsteinen vor.

Das Potential von natürlichen Milieus Dolomit und/oder Dolomitgesteine zu bilden kann mithilfe von thermodynamischen und kinetischen Betrachtungen sowie hunderten von Fallstudien, die in den letzten fünf Jahrzehnten publiziert worden sind (s. Zusammenstellungen in ZENGER et al. 1980, SHUKLA & BAKER 1988, PURSER et al. 1994), eingeschätzt und/oder eingegrenzt werden. Genetisch können die in der Natur gebildeten Dolomite in zwei Familien eingeteilt werden (BUDD 1997):

1. *Synsedimentäre bzw. penekontemporäre Dolomite* ('penecontemporaneous dolomites' sensu BUDD 1997) bilden sich während sich ein Kalksediment bzw. -gestein noch in seinem ursprünglichen sedimentären Milieu befindet. Solche Dolomite werden auch als *primär* (z. B. DEFFEYES et al. 1965) oder *frühdiagenetisch* bezeichnet, obwohl diese Ausdrücke strikt genommen nicht mit den zuerst genannten Begriffen synonym sind. Zum einen können selbst diese Dolomite „sekundär“ (Verdrängungen von Kalziumkarbonat) sein, zum anderen ist es möglich, wenn auch nicht sehr wahrscheinlich, daß ein Sediment bzw. Gestein so lange in seinem ursprünglichen sedimentären Milieu verweilt, daß das Wort „früh“ nicht mehr angebracht ist. Die meisten bekannten Beispiele von synsedimentären bzw. frühdiagenetischen Dolomiten sind holozänen Alters. Wahrscheinlich gibt es aber viele solcher Dolomite in geologisch wesentlich älteren Formationen, nur ist dies sehr schwer zu beweisen, weil solche Dolomite durch spätere diagenetische Vorgänge leicht überprägt werden können.
2. *Postsedimentäre Dolomite* ('postdepositional dolomites' sensu BUDD 1997) bilden sich, nachdem ein Kalkgestein vollständig abgelagert und aus der aktiven Sedimentationszone entfernt wurde, was durch Progradation der Ablagerungsfläche, Versenkung, Heraushebung, eustatische Meeresspiegelschwankungen oder irgendeine Kombination dieser Prozesse geschehen kann. Fast alle bekannten Dolomit-

gesteine sind postsedimentär und bilden sich durch irgendeine Art von Advektion, d. h. durch lang anhaltenden Porenwasserfluss. Diese Dolomitgesteine sind das Hauptthema des vorliegenden Artikels. Sie werden oft auch als *sekundär* (z. B. DEFFEYES et al. 1965) und/oder *spätdiagenetisch* bezeichnet, obwohl auch diese Ausdrücke strikt genommen nicht mit den zuerst genannten synonym sind.

Zusätzlich können geringe Mengen von Dolomit innerhalb der Sedimente und Gesteine ohne wesentliche Advektion entstehen, z. B. durch Mg, welches ursprünglich an Mg-Kalzite absorbiert war oder an organische Substanzen (z. B. Chlorophyll), biogenes SiO₂, diverse Tonminerale, oder in älteren detritischen Dolomiten enthalten war (LYONS et al. 1984, BAKER & BURNS 1985). Solche Dolomite werden nur kurz und/oder nur in Zusammenhang mit den volumetrisch viel wichtigeren Dolomitarten erwähnt.

2. Chemische Bildungsbedingungen

Die thermodynamischen Bildungsbedingungen von Dolomit sind seit den siebziger Jahren gut bekannt (siehe Zusammenfassung in CARPENTER 1980). Die einzigen nennenswerten neueren experimentellen Arbeiten sind die von USDOWSKI (1994) und ARVIDSON & MACKENZIE (1999). USDOWSKI's Experimente, die bis zu 7 Jahre durchgehend liefen, sind die bislang längstandauernden Versuche Dolomit im Labor zu erzeugen. Sowohl USDOWSKI's (1994) als auch ARVIDSON & MACKENZIE's (1999) Daten haben die älteren Erkenntnisse im wesentlichen bestätigt. Die kinetischen Bedingungen, unter denen die Dolomitbildung begünstigt und/oder behindert werden, sind hingegen relativ schlecht bekannt und seit Jahrzehnten umstritten.

Nach dem gegenwärtigen Wissensstand kann man feststellen, daß die Bildung von Dolomit bevorzugt unter den folgenden chemischen, d. h. thermodynamischen und/oder kinetischen, Bedingungen, erfolgt: (a) niedrige Ca²⁺/Mg²⁺-Verhältnisse; (b) niedrige Ca²⁺/CO₃²⁻-Verhältnisse (= hohe Karbonatalkalität); (c) hohe Temperatur; und (d) Salinitäten, welche entweder höher oder niedriger als die von normalem Meerwasser sind (CARPENTER 1980, MACHEL & MOUNTJOY 1986, USDOWSKI 1994, ARVIDSON & MACKENZIE 1999; Abb. 1 und 2). Diese Kriterien übertragen sich auf folgende drei geologische Situationen bzw. Bedingungen, welche die Dolomitbildung begünstigen:

* *Milieus mit hinreichender Menge an Mg²⁺ und CO₃²⁻; diese Bedingung begünstigt marine Milieus und Versenkungsmilieus mit Porenwässern marinen Ursprungs, weil Meerwasser die einzige weit verbreitete Mg-reiche diagenetische Lösung ist;*

* *Milieus mit einem langlebigen und effizienten Anlieferungs-system für Mg²⁺ und/oder CO₃²⁻ (welches im Falle von Kalzitverdrängung zudem Ca²⁺ abtransportiert), d. h. Milieus mit einem aktiven und langlebigen hydrologischen Porenwasserflußsystem;*

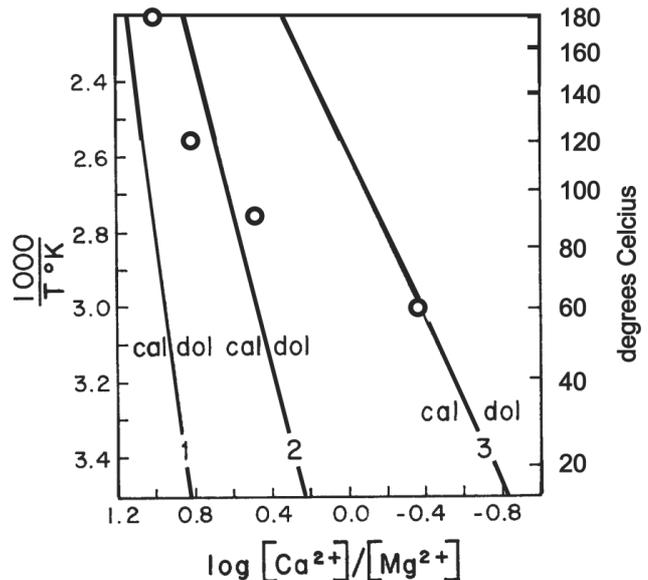


Abb. 1: Bivariates thermodynamisches Stabilitätsdiagramm des Systems Kalzit-Dolomit-Wasser (verändert nach CARPENTER 1980). Eckige Klammern bedeuten thermodynamische Aktivitäten. Die Linien sind durch experimentelle Daten definiert worden: Linie 1 = Kalzit + idealer Dolomit; Linie 2 = Kalzit + gut geordneter Dolomit mit leichtem Ca-Überschuss; Linie 3: Kalzit + völlig ungeordneter (Proto-)Dolomit. Die vier leeren Kreise markieren die experimentellen Daten von USDOWSKI (1994). Seine Datenpunkte für 90, 120 and 180 °C liegen nahe an Linie 2, während der Datenpunkt seines Experiments für 60 °C nahe an Linie 1 fällt. Letzteres kommt wahrscheinlich daher, dass bei der niedrigsten Temperatur schlecht geordneter „Protodolomit“ gebildet wurde. Die Daten von natürlichen Aquiferen (nicht gezeigt) fallen nahe an Linie 2, welche als repräsentativ für die meisten geologischen Milieus gelten kann.

Fig. 1: Bivariate thermodynamic stability diagram for the system calcite-dolomite-water (modified from CARPENTER 1980). Square brackets denote activities. Lines are calculated from experimental data: line 1 = calcite + ideal, fully ordered dolomite; line 2 = calcite + ordered dolomite with slight Ca-surplus; line 3 = calcite + fully disordered protodolomite. The four open circles denote the experimental results of USDOWSKI (1994), whose up to 7 year-long runs represent the lowest-temperature experimental dolomite formation performed to date. Usdowski's (1994) data for 90, 120 and 180 °C plot close to line 2, but his data for 60 °C plots on line 1, which probably reflects that protodolomite rather than dolomite formed at 60 °C. Data from natural aquifers (not shown) cluster close to line 2, which can be considered representative of most natural dolomite.

* *Karbonatablagerungssysteme bzw. Kalksteine, die verdrängt werden können.*

Zusätzlich ist die Dolomitbildung in jenen Milieus begünstigt, in denen CO₂ aus den Porenlösungen relativ plötzlich entweichen kann (LEACH et al. 1991), d. h.

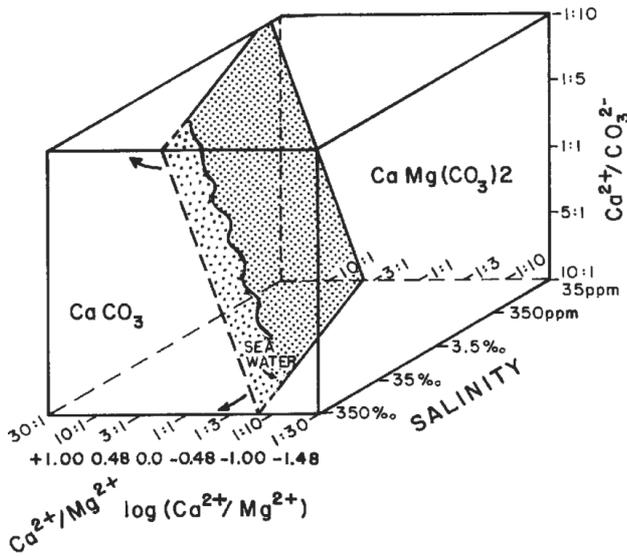


Abb. 2: Dreivariantes kinetisches Stabilitätsdiagramm des Systems Kalzit-Dolomit-Wasser. Die Verhältnisse der Ionen sind molare Verhältnisse. Meerwasser liegt auf der Kalzitseite nahe der Fläche, welche die Stabilität von Kalzit und Dolomit abgrenzt. Der grob gepunktete Teil der Grenzfläche ist bei Salinitäten von mehr als 35 Promille zu höheren Ca/Mg-Verhältnissen hin gebogen. Reproduziert aus MACHEL & MOUNTJOY (1986).

Fig. 2: Trivariate kinetic stability diagram for the system calcite-dolomite-water. The ionic ratios are molar ratios. Seawater plots just in the calcite field. The stippled field boundary is bent towards higher Ca/Mg ratios at salinities greater than 35 permil. Reproduced from MACHEL & MOUNTJOY (1986).

- von hydrothermalen Lösungen, die durch Kluftsysteme aufsteigen.

Die soeben aufgeführten chemischen Bedingungen erlauben die Dolomitbildung unter einem so breiten Spektrum von geologischen/diagenetischen Bildungsmilieus, daß man sich fragen muß, warum es überhaupt noch so viele Kalkgesteine gibt, die nicht dolomitisiert sind. Die wesentlichen Bedingungen für die Nicht-Dolomitisierung sind folgende:

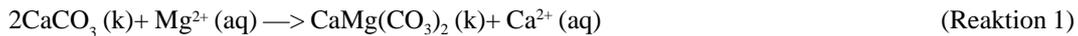
- * **Komplexbildung**
(unter anderem Hydratation), welche viel von dem gelösten Mg^{2+} und/oder CO_3^{2-} deaktiviert;
- * **ungenügender hydrologischer Antrieb bzw. Porenwasserfluß;**
- * **ungenügende Permeabilität der Kalkgesteine**, welche das Eindringen und den Durchfluß der erforderlichen Mengen von Porenwasser verhindert;
- * **kinetische Inhibition**, zumeist weil das Milieu zu kalt ist.

Der letztgenannte Punkt führt zu den kinetischen Faktoren der Dolomitbildung, welche leider relativ schlecht erforscht sind. Allgemein ist allerdings anerkannt, dass die meisten kinetischen Inhibitoren, welche die Keimbildungsrate und Wachstumsrate von Dolomit erniedrigen, bei Temperaturen unter ca. 50 °C besonders effizient sind (siehe Zusammenfassung in MACHEL & MOUNTJOY 1986). Das wiederum begünstigt die Dolomitbildung kinetisch bei erhöhten Temperaturen. Die Rolle von Sulfat als potentielle kinetische Barriere für Dolomitisierung ist hier herauszuheben, da ihr eine besonders wichtige Rolle zugemessen worden ist. Zunächst hatte die hydrothermal-experimentelle Studie von BAKER & KASTNER (1981) vorgeschlagen, daß gelöstes Sulfat die Dolomitbildung verhindert bzw. eine Erniedrigung der Menge gelöstem Sulfats die Bildung von Dolomit begünstigen kann. Daraufhin sind mehrere Arbeiten publiziert worden, in denen (bakterielle) Sulfatreduktion mit Dolomitisierung positiv korreliert wurde und/oder in denen Sulfatreduktion als notwendiger Katalysator für Dolomitisierung interpretiert worden ist (siehe Zusammenfassung in MAZZULLO 2000). Allerdings zeigten MORROW & RICKETS (1986) und MORROW & ABERCROMBIE (1994) durch weitere Experimente und geochemische Modellierung, daß die Menge an gelöstem Sulfat bei niedrig-temperierter (weniger als ca. 80 °C) Diagenese keinerlei Einfluß auf die Dolomitbildung hat, daß jedoch die Dolomitbildungsrate bei hoch-temperierter (100-200 °C) Diagenese durch gelöstes Sulfat reduziert wird. Dabei beeinflusst Sulfat die Dolomitbildungsrate indirekt, d. h., bei erhöhter Sulfatkonzentration sind der Kalzituntersättigungsgrad und damit die Kalzitauflösungsrate niedriger. Zudem zeigten MORROW & ABERCROMBIE (1994), daß selbst dieser Einfluß von Sulfat auf die Dolomitbildung in der Natur quantitativ eher gering und/oder vernachlässigbar ist.

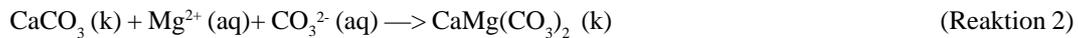
Somit ergibt sich, daß die Rolle von Sulfat als Inhibitor für die Dolomitbildung erheblich überschätzt worden ist. Aufgrund isotopischer Argumente (organogen erniedrigte $\delta^{13}C$ -Werte in Dolomit) besteht zwar kein Zweifel, daß in vielen pelagischen sowie in einigen lakustrinen Milieus die Dolomitbildung durch Sulfatreduktion begünstigt wird, doch ist es nicht gerechtfertigt die Verallgemeinerung aufzustellen, daß Sulfatreduktion die Dolomitbildung notwendigerweise erleichtert bzw. erst möglich macht. Dies ist auch durch Fallstudien bewiesen, in denen gezeigt wurde, daß sich Dolomit in mesohalinen Milieus bei Salinitäten unterhalb der Gips-sättigung - daher trotz erheblichen Mengen an gelöstem Sulfat - bilden kann (z. B. QING et al. 2001), und es gibt viele evaporitische Milieus, in denen sich Dolomit bildet (FRIEDMAN 1980).

3. Massenbilanz

Im Rahmen der soeben diskutierten chemischen Bedingungen hängt die Menge an Dolomit, die sich bilden kann, von der Stöchiometrie der Reaktion, Temperatur und Zusammensetzung der diagenetischen Lösung(en) ab (MORROW 1982, MACHEL & MOUNTJOY 1986, MACHEL et al. 1996). Die Dolomitisierung kann zum Beispiel gemäß folgender Massenbilanz erfolgen:



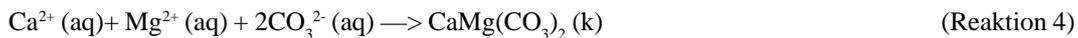
oder durch



(k = Kristall, aq = in wässriger Lösung). Reaktionen 1 und 2 bilden die Endglieder einer Reihe von möglichen Reaktionsstöchiometrien der Verdrängung von Kalzit durch Dolomit gemäß:



(MORROW 1982). Für $x = 0$ wird Reaktion 3 zur Reaktion 1, und für $x = 1$ wird Reaktion 3 zu Reaktion 2. Dolomitcementation ist am besten durch Reaktion 4 repräsentiert:



Bei Reaktion 1 werden ca. 650 m³ normales Meerwasser benötigt, um 1 m³ Kalkgestein mit 40 % Porosität bei 25 °C und 100 %-iger Wirksamkeit zu dolomitisieren (LAND 1985, 100 %-ige Wirksamkeit bedeutet, daß alles über dem Dolomit-Sättigungsgrad gelöste Mg in Dolomit umgewandelt wird). Wenn die Wirksamkeit der Dolomitierung nicht 100 % ist, die Lösung also nach der Dolomitbildung einen Mg-Überschuß beibehält und damit weiterfließt, werden natürlich noch höhere Wasser-Gesteinsverhältnisse benötigt. Wenn hingegen das Meerwasser auf 10 % der Meerwassersalinität verdünnt ist, wie häufig in Meerwasser-Frischwasser Mischungszonen, wird 10 mal so viel Porenwasser zur Dolomitierung benötigt wie bei normalem Meerwasser. Falls das Meerwasser aber bis auf Steinsalzsaturation eingedampft ist, werden nur ca. 30 m³ Lauge benötigt, um einen m³ Kalkgestein bei 100-prozentiger Wirksamkeit bei 25 °C zu dolomitisieren. All diese Wasser-Gesteinsverhältnisse verringern sich mit zunehmender Temperatur, weil die Gleichgewichtskonstante der Umwandlungsreaktion temperaturabhängig ist (Abb. 1). Zum Beispiel werden bei 50 °C nur noch 450 m³ Meerwasser benötigt, um 1 m³ Kalkstein mit 40 % Porosität in 1 m³ Dolomitgestein gemäß Reaktion 1 bei 100 %-iger Wirksamkeit umzuwandeln.

Diese Berechnungen deuten an, daß in allen Fällen hohe Wasser-Gesteinsverhältnisse zur Dolomitbildung benötigt werden. Dies wiederum erfordert aktive und langanhaltende Porenwasserflusssysteme für die pervasive (durchgreifende) und volumetrisch bedeutende Umwandlung von Kalkgestein in Dolomitgestein, mit Ausnahme von den wenigen Milieus, in denen Dolomitierung durch Diffusion erfolgt.

4. Porosität und Permeabilität

Diverse diagenetische Prozesse verändern die Porosität und Permeabilität von Karbonatgesteinen in systematischer Weise (Abb. 3). Dabei ist seit langem bekannt, daß sehr viele Dolomitgesteine gegenüber ihren Kalksteinvorgängern erhöhte Porosität und Permeabilität aufweisen. Dadurch ist Dolomitierung auch für die Erdölgeologie von Bedeutung. Es ist aber nicht gerechtfertigt anzunehmen, daß Dolomitgesteine immer bessere Reservoirgesteine sind als Kalkgesteine. SCHMOKER & HALLEY (1982) haben durch Porosi-

tät/Teufen-Profile von Florida gezeigt, daß viele nicht allzu tief versenkte Dolomitgesteine (weniger als ca. 1 km) gleiche oder sogar geringere Porositäten haben als die benachbarten Kalkgesteine (Abb. 3, Mitte). In West-Kanada liegt ein ähnliches Bild in devonischen Karbonaten vor, die bis zu 4 km tief versenkt sind (AMTHOR et al. 1994).

Die Porosität kann durch die Dolomitierung zunehmen, gleich bleiben oder sogar abnehmen. Im Falle der Dolomitcementation ist der Porositätsverlust offensichtlich und einfach proportional zu der Menge an Dolomitement. Im Falle der Verdrängung von Kalkgestein hängt die Porositätsentwicklung von der Reaktionsstöchiometrie ab. Bei der sogenannten Mol-für-Mol Verdrängung (gemäß Reaktion 1, wobei zwei Mol Kalzit durch ein Mol Dolomit ersetzt werden) entstehen ca. 13 % Porosität. Wenn das Kalkgestein ca. 40% Porosität hatte, hat das Dolomitgestein 45 % Porosität. Dolomitierung gemäß Reaktion 1 bewirkt daher oft einen zumindest teilweisen Gefügeverlust. Generell kann die Porositätsentwicklung während der Dolomitierung durch Reaktion 3 repräsentiert werden. In den speziellen Fällen von $x = 0.11$ (für Aragonit) und $x = 0.25$ (für Kalzit) gibt es keine Volumenveränderung, d. h. die Porosität bleibt unverändert. Dolomitgesteine, die durch solche Volumen-für-Volumen Verdrängung entstehen, haben daher auch oft sehr gute Gefügerhaltung, es sei denn, die Kristallgröße verändert sich erheblich (z. B. durch Sammelkristallisation).

Es ist hervorzuheben, daß die soeben diskutierten Fälle der Porositätsentwicklung während der Dolomitierung *sensu strictu* stattfinden. Zusätzliche Porosität entsteht oder verschwindet durch Auflösung oder Zementation nach dem eigentlichen Verdrängungsvorgang. Der erste Fall, zusätzliche Lösungsporosität, kann eintreten, falls eine diagenetische Lösung mit Dolomitierungspotential (übersättigt für Dolomit, untersättigt für Kalzit und/oder Aragonit) ihr gegenüber dem Sättigungsgrad für Dolomit überschüssiges Mg aufbraucht hat aber dennoch bezüglich Kalzit untersättigt bleibt (was bei chemischem Ungleichgewicht eintreten kann) und/oder eine bezüglich Kalzit untersättigte Lösung nachfließt. In solch einem Fall kann erhebliche Lösungsporosität (wesentlich mehr als die 13 % der Mol-für-Mol Verdrängung) in den Spätphasen der Dolomitierung entstehen, genau genommen nachdem sich der Dolomit bildete, aber von andauerndem Porenwasserfluß, wobei die noch nicht dolomitierten Teile des Gesteins weggelöst

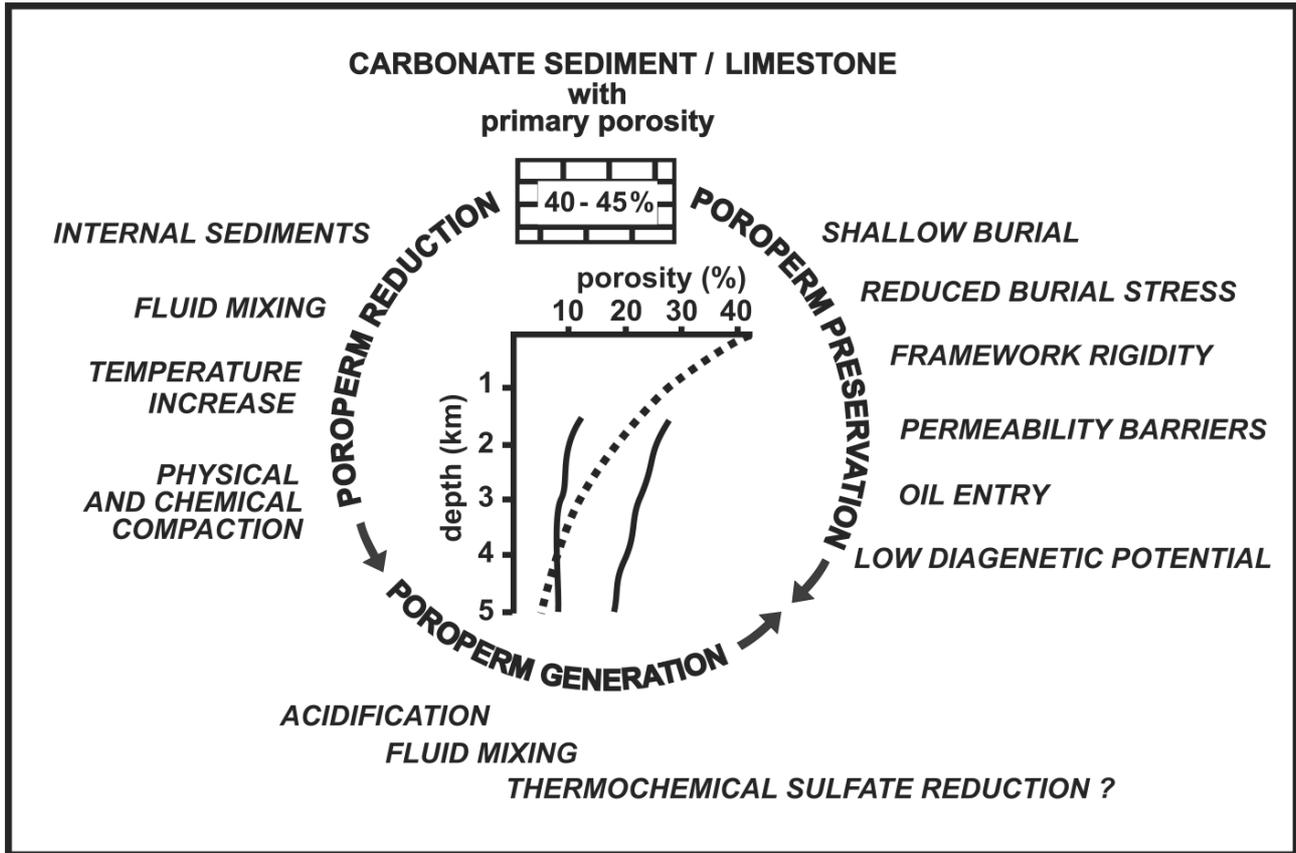


Abb. 3: Hauptprozesse der Bildung, Erhaltung und Zerstörung von Porosität und Permeabilität. Das eingefügte Diagramm zeigt die gemittelten Porositäts-/Tiefendaten von mesozoischen und känozoischen Kalkgesteinen und Dolomitgesteinen vom südlichen Florida (durchbrochene Linie – nach SCHMOKER & HALLEY 1982) und von den jurassischen Smackover - Oolithen der südlichen U.S.A. (zwei Trends, welche die gemessenen minimalen und maximalen Werte unterhalb einer Tiefe von ca. 1500 m eingrenzen - von SCHOLLE & HALLEY 1985 und HEYDARI 1997). Der Trend von Florida kann als allgemein repräsentativ für Kalkgesteine angesehen werden. Die grosse Variabilität der Smackover-Daten reflektiert die bei jeglicher Tiefe sehr variable Ausprägung der verschiedenen Prozesse, welche die Porosität verändern. Reproduziert von MACHEL (1999).

Fig. 3: Major processes of porosity and permeability („poroperm“) generation, preservation, and reduction in carbonates. The inset contains averaged porosity/depth data from Mesozoic and Cenozoic limestones and dolostones in South Florida (stippled trend, from SCHMOKER & HALLEY 1992) and of the Jurassic Smackover oolite carbonate reservoirs in the southern United States (solid trends, which envelope the measured maximum and minimum values below depths of about 1.5 km, from SCHOLLE & HALLEY 1985 and HEYDARI 1997). The Florida trend can be considered typical for most carbonates elsewhere. The large variations in Smackover carbonates at any given depth reflect highly variable degrees of porosity generation, preservation, and reduction due to various competing diagenetic processes. Reproduced from MACHEL (1999).

werden. Auf diese Art entsteht wahrscheinlich die meiste „moldic“ und „vuggy“ Porosität in Dolomitgesteinen. Dabei sind offenbar diverse Kalkkomponenten der Dolomitierung gegenüber zunächst resistent, entweder durch stabile Mineralogie (niedrig-Mg-Kalzit) und/oder kompakte Gefüge. Diese Komponenten werden dann nach der zunächst selektiven Matrixdolomitierung von demselben anhaltenden Porenwasserflußsystem herausgelöst. Dies ist zuerst in subrezenten (weniger als 2200 Jahre alten) Refluxdolomiten von Bonaire erkannt worden, wobei Schalen und Pellets in Dolomitkrusten, aber nicht in benachbarten Kalklagen, herausgelöst wurden (DEFFEYES et al. 1965). Ein treffendes fossiles Beispiel sind die Devonischen Riffkarbonate von West-Kanada, bei denen moldic und vuggy Porosität in den

nur teilweise dolomitisierten Karbonaten fehlen, aber bei den weitgehend bis vollständig dolomitisierten Gesteinen praktisch überall vorkommen (MACHEL & MOUNTJOY 1987, AMTHOR et al. 1993, MACHEL et al. 1994). Porosität kann allerdings bei fortgeschrittener Verdrängungsdolomitierung auch weitgehend zerstört werden. Zum einen fallen bei der Verdrängungsdolomitierung durch Meerwasser bis zu ca. 20 % Gips und/oder Anhydrit aus, die entweder als Zement oder als Verdrängung (von restlichem Kalzit und/oder dem gerade gebildeten Dolomit) auftreten. Dies ist zum Beispiel durch petrographische Beobachtungen an devonischen Karbonaten belegt (MACHEL & ANDERSON 1989) und auch durch Modellrechnungen von Dolomitierung durch Meerwasserkonvektion angezeigt

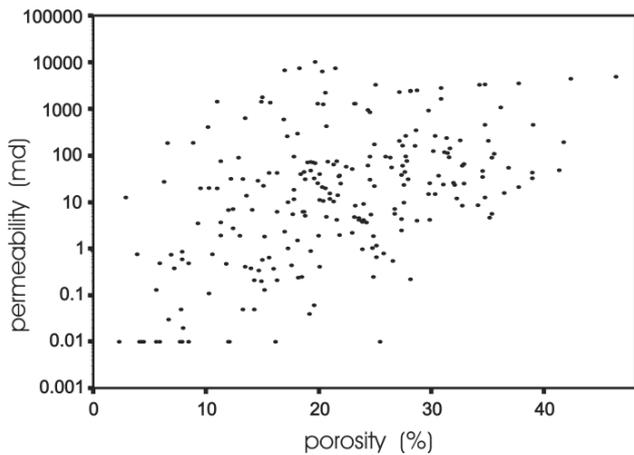
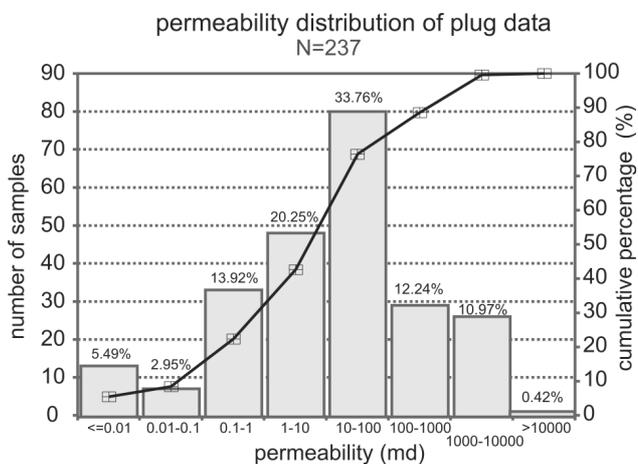
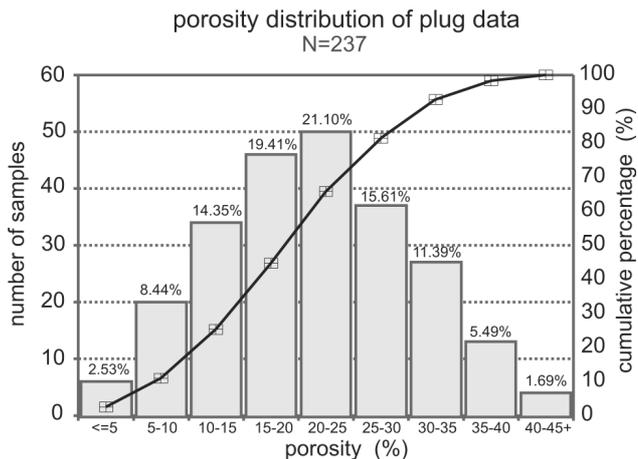


Abb. 4: Porositäts-/Permeabilitätsdiagramm von 237 Kernproben von 24 Bohrungen der devonischen Grosmont-Formation in West-Kanada, sowie separate Verteilungshistogramme. Diese Daten weisen trotz erheblicher Streuung eine generelle positive Korrelation auf und belegen die ausgezeichnete Reservoirqualität mit Maxima um 20 bis 25 % sowie 10 bis 100 md. Reproduziert von LUO et al. (1994).

Fig. 4: Cross plot of 237 porosity and permeability core plug data from 24 wells in the Devonian Grosmont Formation in West-Canada, as well as histograms of porosity and permeability of these plug data. Despite considerable scatter, these data show a general positive correlation between porosity and permeability, and also attest to the excellent reservoir quality of the Grosmont Formation with modes around 20 to 25 % and 10 to 100 md, respectively. Reproduced from LUO et al. (1994).



(WILSON et al. 2001). Zum anderen haben SALLER & HENDERSON (2001) gezeigt, daß in einem zunächst lockeren Gefüge von Verdrängungsdolomit bei anhaltendem Porenwasserfluß durch syntaxiale Dolomitzementaufwüchse der Porenraum fast völlig verschlossen werden kann. Somit ist festzuhalten, daß die Dolomitisierung durch zwei Prozesse Porosität bilden kann, dass aber durch zwei weitere mit der Dolomitbildung einhergehende Prozesse Porosität auch zerstört werden kann. Dadurch ist es fast unmöglich eine allgemeine Aussage über die Porenraumentwicklung durch Dolomitisierung abzugeben. Jedes Dolomitgestein muß bezüglich der Porenraumentwicklung individuell untersucht werden.

Die Permeabilität wird während der Dolomitisierung oft - aber nicht notwendigerweise - in analoger Weise verändert. Wo die Porosität zunimmt, nimmt auch die Permeabilität zu, und umgekehrt. Das ist durch einige Fallstudien klar bewiesen, wie z. B. bei den Dolomitgesteinen der devonischen Grosmont Formation, einer Schweröllagerstätte in West-Kanada (LUO et al. 1994, LUO & MACHEL 1995). Ein Vergleich der Porosität- und Permeabilitätsdaten von Kernproben zeigen eine insgesamt positive Korrelation (Abb. 4). Diese Korrelation manifestiert sich zudem in den Quecksilber-Kapillardurchbruchdrücken, durch die man die Grosmont-Dolomite in 4 Haupttypen und 2 Nebentypen einteilen kann (Abb. 5). Typen Ia, IIb und III, welche relativ hohe Kapillardurchbruch-

drucke aufweisen, haben die niedrigsten Permeabilitäten und Porositäten (LUO et al. 1994, LUO & MACHEL 1995).

5. Gefüge

Die am weitesten verbreitete Klassifikation für Dolomitgesteinsgefüge ist die von GREGG & SIBLEY (1984) und SIBLEY & GREGG (1987), wohl weil sie einfach und vornehmlich deskriptiv ist. Demnach sind die Kristallgrößenverteilungen in "unimodal" und "polymodal" eingeteilt, während die Kristallformen mit "planar-e" (euheedral), „planar-s“ (subhedral) und "non-planar-a" (anhedral) angesprochen werden. Mithilfe dieses semantischen Schemas lassen sich fast alle anderen Typen benennen, d. h. planar-c (cement), planar-p und non-planar-p (beide porphyrotopic). Sattel-dolomit mit seinen gebogenen Kristallflächen wird schlicht non-planar genannt. WRIGHT (2001) hat zusätzlich eine Zwischenform definiert, planar-s to nonplanar-a (transitional), wobei planare und nicht-planare Kristalle Seite and Seite vorkommen. Alle diese Formen sind in Abb. 6 dargestellt. Die Gefüge von Dolomitgesteinen variieren sehr in Abhängigkeit von den primären Gefügen der Kalkgesteine und von geochemischen Faktoren (vor allem Keimbildungs- und Wachstumsraten, welche unter anderem temperaturabhän-

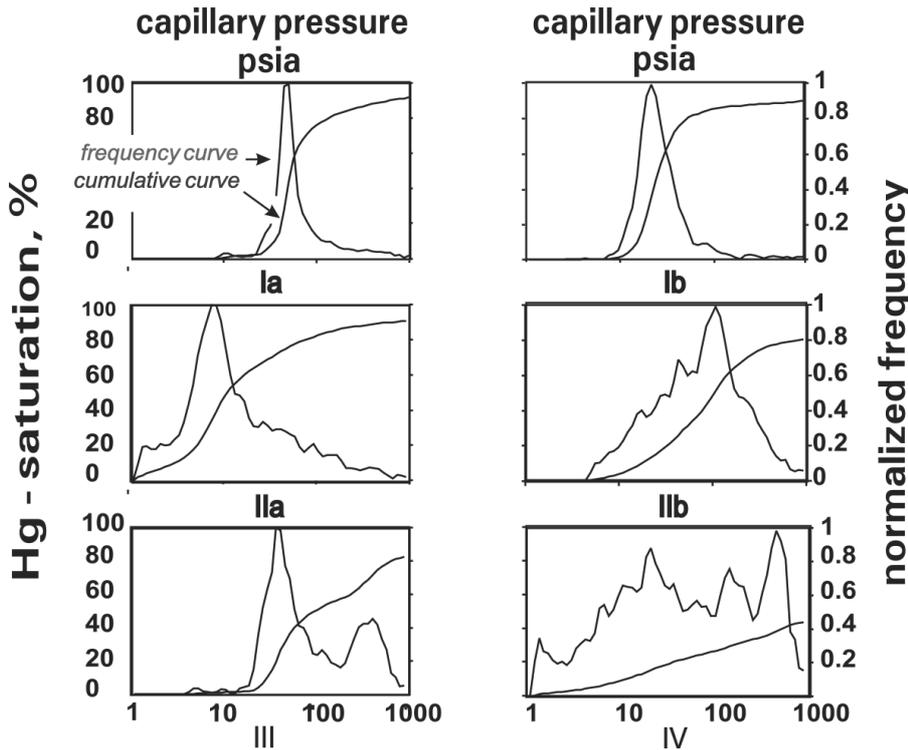


Abb. 5: Quecksilberinjektionskapillardruckkurven, welche sechs Gruppen von Proben von insgesamt 38 Proben der devonischen Grosmont Formation in West-Kanada repräsentieren. (Ia) Symmetrische Frequenzkurve, durch pervasive Lösung nach der Dolomitisierung hervorgerufen. (Ib) Symmetrische Frequenzkurve, welche interkristalline Porosität repräsentiert, die während der Dolomitisierung entstanden ist. (IIa) Leicht asymmetrische Frequenzkurve. (IIb) Stark asymmetrische Frequenzkurve. (III) Bimodale Frequenzkurve. (IV) Nicht-sortierte Frequenzkurve. Die Kurven IIa–IV repräsentieren eine komplexe Überlagerung verschiedener Prozesse, welche die Porosität und Permeabilität beeinflusst haben (s. Abb. 3). Modifiziert von LUO & MACHEL (1995).

Fig. 5: Mercury injection capillary pressure measurement curve types that represent six groups of samples out of a total of 38 samples from the Devonian heavy oil reservoir in West-Canada. (Ia) Symmetric frequency curve, representing porosity enhanced by pervasive dissolution after dolomitisation. (Ib) Symmetric curve, representing intercrystalline porosity generated during dolomitization. (IIa) Finely skewed curve. (IIb) Coarsely skewed curve. (III) Bimodal curve. (IV) Non-sorting curve. The various frequency curves IIa - IV represent a complex interplay of porosity/permeability generating processes (see Fig. 3). Modified from LUO & MACHEL (1995).

gig sind). Planare Kristallgrenzen entwickeln sich offenbar bevorzugt bei Temperaturen unter ca. 50 °C (der sogenannten "critical roughening temperature"), während sich nicht-planare Kristallgrenzen bei höheren Temperaturen und/oder erhöhten Übersättigungen der Porenwässer bilden. Leider hat das zur Folge, daß man die Bildungsbedingungen von Dolomitgesteinen, d. h. Temperatur, Art der dolomitisierenden Porenwässer etc., von den Gefügen nur sehr begrenzt ableiten kann. Als Faustregel kann man annehmen, daß

synsedimentäre bzw. frühdiagenetische Dolomite, die sich von hochsalinaren Laugen mit hoher Keimbildungsrate bilden, gewöhnlich gute bis ausgezeichnete Gefügerhaltung der ursprünglichen Sedimente aufweisen, während in post-sedimentären bzw. relativ spätdiagenetischen Dolomitgesteinen, die sich von relativ schwach mit Dolomit übersättigten Lösungen bilden, oft die primären Gefüge weitgehend unkenntlich sind. Die wohl einzige Kristallform, bei der man etwas über die Bildungstemperaturen aussagen kann,

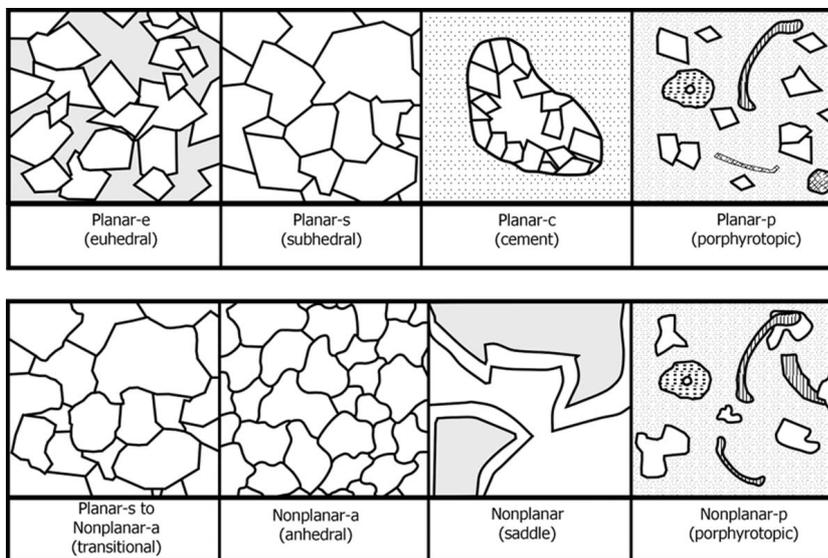


Abb. 6: Texturale Dolomitklassifikation, zusammengestellt von GREGG & SIBLEY (1984) und SIBLEY & GREGG (1997), ergänzt mit Übergangsform „transitional“. Reproduziert von WRIGHT (2001).

Fig. 6: Dolomite textural classification combined from GREGG & SIBLEY (1984) and SIBLEY & GREGG (1997), supplemented by „transitional“ form. Reproduced from WRIGHT (2001).

ist Satteldolomit, der sich offenbar immer bei Temperaturen von mehr als ca. 80 °C bildet (s. unten).

Die Poren in Dolomitgesteinen werden im allgemeinen mit der für Kalkgesteine üblichen Klassifikation von CHOQUETTE & PRAY (1970) angesprochen. Diese Klassifikation ist vornehmlich textuell, d. h. sie unterscheidet Typen von Porosität (z. B. „moldic“, „vuggy“, „shelter“) sowie primäre von sekundären Poren weitgehend unabhängig von den Porengrößen. Für die Erd-ölindustrie sind allerdings die Porengrößen bzw. Porenräume eher von Bedeutung, und zwar weitgehend unabhängig von den Porentypen. Diesbezüglich haben LUO & MACHEL (1995) eine Klassifikation für Porenräume in Karbonatgesteinen aufgestellt, welche auf älteren textuellen und petrophysikalischen Klassifikationen (ARCHIE 1952, CHOQUETTE & PRAY 1970, PITTMAN 1979, 1992) sowie eigenen Daten basiert, und die gleichermaßen auf Kalkgesteine und Dolomitgesteine anwendbar ist (Abb. 7). Die hierin identifizierten Kategorien umspannen alle Größenordnungen vom Kleinsten, d. h. Quecksilberinjektionskurven bzw. Texturen im Rasterelektronenmikroskop, bis hin zu den grösstmöglichen Poren, d. h. Kavernen in Karst.

LUCIA (1995) hat eine sogenannte „geologische und petrophysikalische Klassifikation von Karbonat-interpartikulärem Porenraum“ publiziert, die in mehreren Belangen der Klassi-

fikation von LUO & MACHEL (1995) ähnlich ist. Es bleibt abzuwarten, ob eine dieser Klassifikationen allgemein anerkannt wird bzw. sich die eine oder die andere Klassifikation durchsetzen kann.

6. Geochemie

Zusätzlich zu den Gefügen sowie ihren räumlichen Verteilungen relativ zur Stratigraphie und Tektonik kann man eine Palette von geochemischen Methoden anwenden, um Dolomite und Dolomitgesteine zu charakterisieren bzw. ihre Genese zu ergründen. Die am weitesten verbreiteten Methoden sind stabile Isotope (O, C), Sr-Isotope, Spurenelemente, Flüssigkeitseinschlüsse und Paläomagnetik (siehe Zusammenfassungen in TUCKER & WRIGHT 1990, ALLEN & Wiggins 1993, sowie diverse Arbeiten in PURSER et al. 1994).

Zum Beispiel kann man die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Dolomiten innerhalb gewisser Grenzen dazu benutzen, die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte und/oder die Temperatur(en) der dolomitisierenden Lösung(en) zu ermitteln, einschließlich einer möglichen Differenzierung zwischen meteorischen, marinen oder evaporitischen Lösungen. Bei hinreichend großen Kristallen kann man mit den Homogenisierungstemperaturen und Gefrierpunktniedrigungen von Flüssigkeitseinschlüssen

CARBONATE PORE SIZE CLASSIFICATION

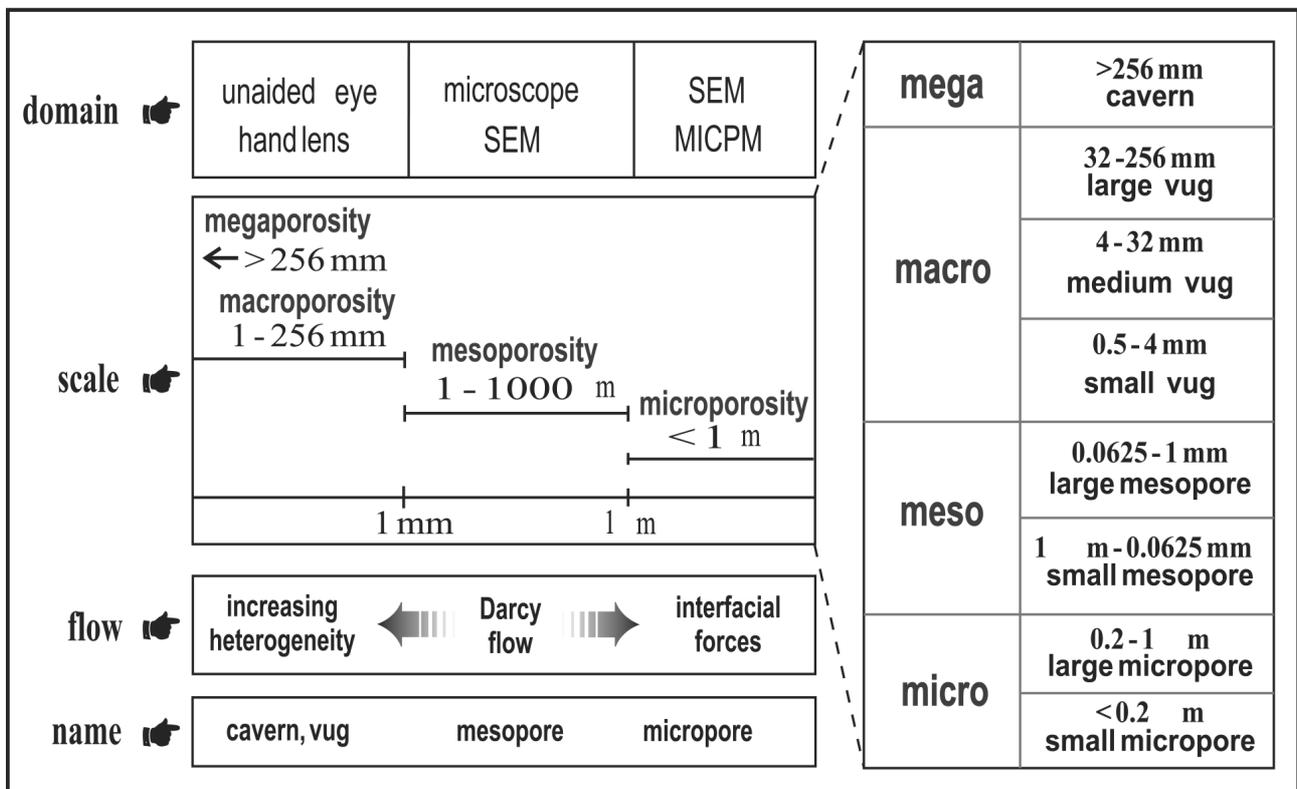


Abb. 7: Porengrößenklassifikation für Karbonatgesteine. Die Angaben für „scale“ beziehen sich auf die Durchmesser der Poren. Reproduziert von LUO & MACHEL (1995).

Fig. 7: Pore size classification for carbonates. Measurements under ‘scale’ refer to pore diameters. Reproduced von LUO & MACHEL (1995).

weitere Hinweise auf die dolomitisierenden Lösungen erlangen. Leider sind die Flüssigkeitseinschlüsse in fast allen Verdrängungsdolomiten dazu zu klein. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Dolomite können ferner Hinweise auf meteorisches Wasser (Boden- CO_2) liefern, ob das CO_2 von mikrobiellen Prozessen oder von thermogener Maturation stammt, sowie ob thermogenes oder biogenes CH_4 involviert war, oder ob thermochemische Sulfatreduktion mit der Dolomitisierung etwas zu tun hatte (z. B. MACHEL et al. 1995). Die radiogenen Sr-Isotope können in günstigen Fällen als Tracer und/oder zum Datieren mariner Dolomite dienen (FAURE & POWELL 1972, MACHEL & CAVELL 1999).

Besondere Aufmerksamkeit muß in diesem Zusammenhang der Rekristallisation gewidmet werden (auch Neomorphismus genannt: MAZZULLO 1992, MACHEL 1997), denn sie kann die primäre geochemische Zusammensetzung (entstanden zur Zeit der Dolomitbildung) verändern, so daß die ursprünglichen Bildungsbedingungen der Dolomite unkenntlich werden. MACHEL (1997) hat diesbezüglich das Konzept der „signifikanten Rekristallisation“ eingeführt. Ein Dolomit oder Dolomitgestein gilt als signifikant rekristallisiert, wenn die Streubreite der Texturen und geochemischen Daten erheblich von der ursprünglichen Streubreite abweicht. Umgekehrt ist die Rekristallisation nicht signifikant (in Anlehnung ans Englische hier „insignifikant“ genannt), wenn die Streubreiten der Texturen und geochemischen Daten vor und nach der Rekristallisation erheblich überlappen (Abb. 8). Im letzteren Falle können die geochemischen Daten dazu verwendet werden, etwas über die dolomitisierenden Lösungen auszusagen. Im Falle der signifikanten Rekristallisation kann man nur Aussagen über das geochemische Milieu während der Rekristallisation machen.

Ein ausgezeichnetes wenn auch ungewöhnliches Beispiel für insignifikante und/oder fehlende Rekristallisation sind die karbonischen Dolomitgesteine des Dunvegan Gasfelds in Alberta, Kanada. In einem Trend, der ca. 24 km lang, 5 km breit, und 35 m mächtig ist und der nahezu 300 Millionen Jahre lang bis zu Teufen von ca. 4 km versenkt war finden sich hier Dolomite, welche textuell und geochemisch (stabile Isotope, Ordnungsgrad, Stöchiometrie) mit den rezenten Dolomiten der Sabkha von Abu Dhabi nahezu identisch sind (PACKARD 1992). Diese Gesteine sind daher ungewöhnlich, weil metastabile Sabkhadolomite normalerweise über geologische Zeiträume weder textuell noch geochemisch erhalten bleiben. Ein ausgezeichnetes Beispiel für die geochemischen und textuellen Veränderungen durch signifikante Rekristallisation ist die ordovizische Knox Gruppe in den Appalachen. MONTAÑEZ & READ (1992a) konnten zeigen, wie peritidale Dolomite der Knox Gruppe durch signifikante Rekristallisation (z. T. sogar mehrfach) geochemisch verändert wurden. In analoger Weise sind genetisch andersartige (wahrscheinlich durch Meerwasserzirkulation entstandene) karbonische Dolomite von Irland während der späteren Versenkungsdiagenese zum Teil signifikant rekristallisiert (GREGG et al. 2001).

Verallgemeinernd kann man feststellen, daß die meisten Dolomite, die relativ oberflächennah entstanden sind, während der Versenkungsdiagenese signifikant rekristallisieren, weil sie bei den erheblich erhöhten Temperaturen und Drücken sowie durch die geänderte Porenwasserchemie thermodynamisch instabil werden. Es gibt aber Ausnahmen, wie z.

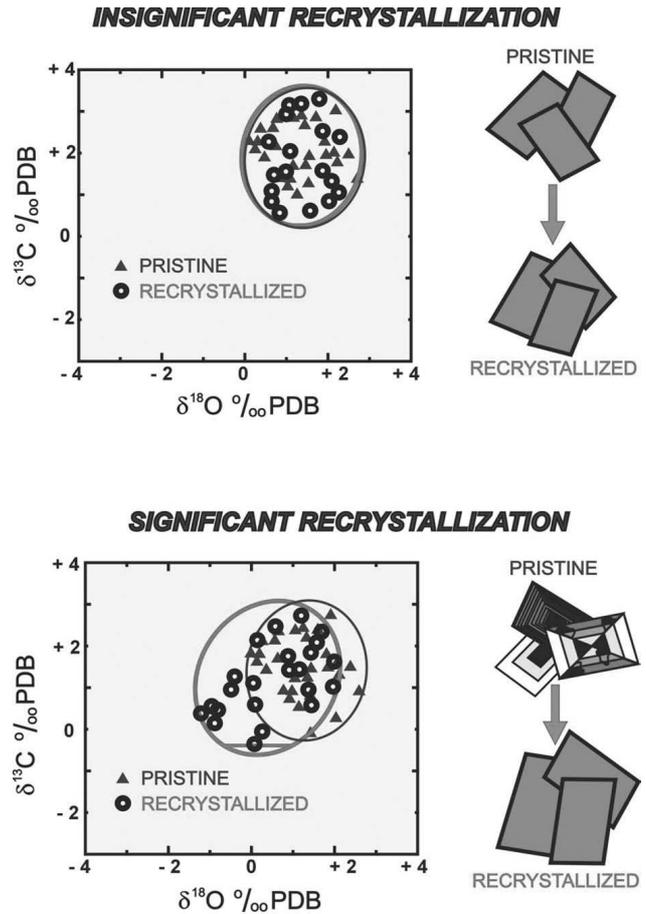


Abb. 8: Schematische Illustration von insignifikanter und signifikanter Rekristallisation. Bei den gezeigten Parametern, d. h. $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte, Kristallgröße und Lumineszenz, sind die pristine (unrekristallisierten) und rekristallisierten Proben nahezu identisch im Falle der insignifikanten Rekristallisation, sind aber sehr unterschiedlich (trotz enger Überlappung) im Falle der signifikanten Rekristallisation. Im zweiten Fall liegen zumindest einige Proben ausserhalb der Streubreite der unveränderten (pristine) Proben. In diesem Beispiel sind die Kristalle zudem grösser geworden und haben ihre interne Zonierung (konzentrische, Sektoren- und oszillatoische Zonierung) verloren. Reproduziert von MACHEL (1997).

Fig. 8: Schematic illustration of insignificant and significant recrystallization. For the properties shown, i.e., $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values, crystal sizes and luminescence, the pristine and recrystallized samples are the same in the case of insignificant recrystallization but different, despite some overlap, in the case of significant recrystallization, i.e., at least some isotope values of the recrystallized samples fall outside the range of the pristine samples. The crystals also have increased in size and lost their respective zonations (concentric, sector, oscillatory). Reproduced from MACHEL (1997).

B. das Dunvegan Field. Andererseits ist nicht zu erwarten, dass Dolomite, die sich bei erheblichen Teufen (mehr als ca. 1000 m) gebildet haben, signifikant rekristallisieren, denn sie sind in Versenkungsmilieus thermodynamisch oft über geologische Zeiträume stabil (MACHEL 1997). Hierzu ist der

Rimbey-Meadowbrook Riffrend im Devon von West-Kanada ein markantes Beispiel. Dieser Riffrend befindet sich auf einem Plattformrand, der sich über mehrere hundert Kilometer erstreckt. Durch strukturelle Neigung ist das eine Ende dieses Riffrends zur Zeit nur etwa 500 m versenkt, das andere aber um etwa ca. 5 km (die Maximalteufe vor der Heraushebung war um noch ca. 1-2 km größer). Der gesamte Plattformrand mitsamt den Riffen ist dolomitisiert. Diese Verdrängungsdolomite, die sich wahrscheinlich bei Teufen von ca. 500–1500 m gebildet haben, weisen entlang fast des gesamten Riffrends dieselben Texturen und geochemische Zusammensetzung auf, sind daher nicht oder nur insignifikant rekristallisiert (AMTHOR et al. 1993, MACHEL et al. 1994, HERRIGAN 1996, DRIVET & MOUNTJOY 1997, MOUNTJOY et al. 1999). Nur die tiefsten (mehr als ca. 4500 m) Dolomite sind signifikant rekristallisiert.

7. Modelle

Seit den späten fünfziger Jahren ist eine Serie von Dolomitmodellen entwickelt worden, welche die Genese der diversen Dolomitgesteine erklären sollen. Fast jedesmal, wenn ein neues Modell publiziert wurde, kam es regelrecht in Mode und wurde zu einem sogenannten Bandwagon, bis dann das nächste Modell „auf den Markt kam“. Im folgenden werden die wichtigsten dieser Dolomitmodelle, d. h. jene, die sich mit der Bildung von massiven Dolomitgesteinen befassen, welche oft als Reservoirgesteine für Kohlenwasserstoffe vorkommen, erklärt und kritisch evaluiert. Einige der weniger wichtigen Modelle, die anerkanntermaßen nur geringe Mengen von Dolomit bilden und/oder als Reservoirgesteine völlig unwichtig sind, werden nur kurz erwähnt und/oder übergangen. Letzteres betrifft zum Beispiel die relativ gut erforschten und sicherlich akademisch interessanten lakustrinen Coorong-Dolomite (MUIR et al. 1980, ROSEN et al.

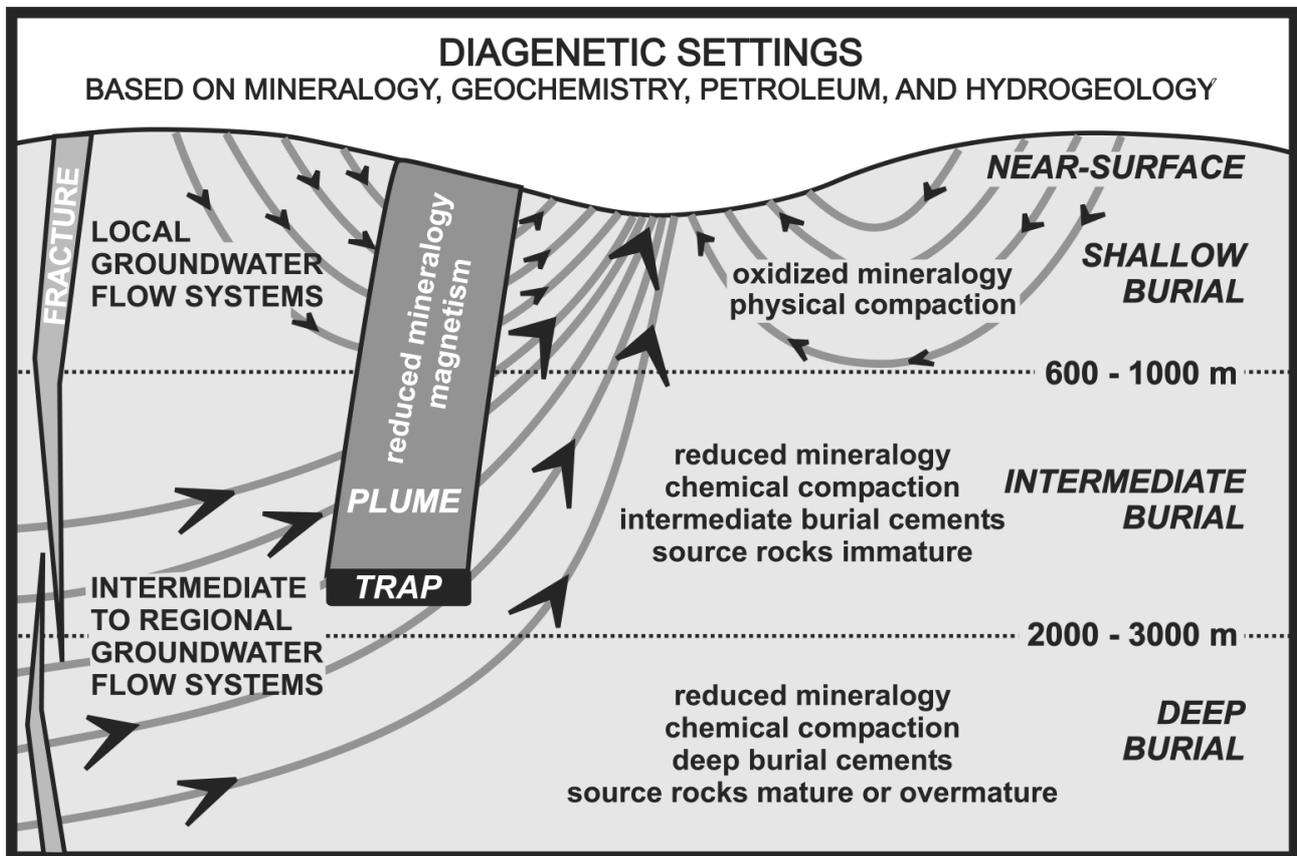


Abb. 9: Klassifikation von diagenetischen Milieus auf der Basis von Mineralogie, Erdöl, Hydrogeochemie und Hydrogeologie. Zur Einfachheit ist das geologische Profil isotropisch und homogen mit entsprechend idealisierten Grundwasserflußlinien. Der mit Kohlenwasserstoffen kontaminierte Bereich oberhalb der Falle ist durch den lokalen und regionalen Grundwasserfluß leicht nach rechts abgelenkt. Die Teufen, welche die verschiedenen diagenetische Bereiche gegeneinander abgrenzen, sind nur ungefähr anzugeben und basieren auf geologischen Phänomenen, die man leicht erkennen kann. Die oberflächennahen diagenetischen Milieus können meteorisch, brackisch, marin oder hypersalinär sein. Reproduziert von MACHEL (1999).

Fig. 9: Classification of diagenetic settings on the basis of mineralogy, petroleum, hydrogeochemistry, and hydrogeology. For illustrative simplicity, the geologic section is assumed to be isotropic and homogeneous, with idealized groundwater flow lines. The hydrocarbon-contaminated plume is slightly deflected by the local and regional groundwater flow systems. The depth limits separating the burial diagenetic settings are approximate and based on geologic phenomena that are easily recognizable. Near-surface settings may be meteoric, brackish, marine, or hypersaline. Reproduced from MACHEL (1999).

1989).

Ferner werden die Dolomitmodelle hier in zum Teil neuen Kategorien bzw. Gruppen diskutiert. Dies erscheint angebracht, weil fortschreitende Forschung einige der älteren Modelle zum Teil miteinander oder mit neueren Modellen kombiniert haben, oder weil sich ganz neue Kategorien ergaben. Auch erscheint es von Nutzen, diese Modelle in eine allgemeine diagenetische Milieuklassifikation zu integrieren, da die Literatur der vergangenen Jahrzehnte oft Zweideutigkeiten bezüglich der diagenetischen Milieus enthält. Zum Beispiel sind so manche relativ oberflächennah gebildete Dolomite als „Versenkungsdolomite“ angesprochen worden, ohne daß klar gemacht wurde, was für ein Versenkungsmilieu gemeint war. Insofern ist eine klare Definition von oberflächennahen diagenetischen Milieus, flachen, intermediären sowie tiefen diagenetischen Versenkungsmilieus von Nutzen (Abb. 9). Zudem sollte an dieser Stelle klar definiert werden, was ein Modell ist bzw. wozu es tauglich ist, und woraus es besteht. Viele Autoren haben den Begriff *Modell* sehr lax oder sogar falsch benutzt, indem jegliche *Interpretation* einfach mit *Modell* bezeichnet wird. Ein *Modell* ist aber nicht dasselbe wie eine *Interpretation*. Der Begriff *Modell* hat seine eigene Definition, die oft ignoriert wird. Ein *Modell* ist folgendermaßen definiert:

„*a working hypothesis or precise simulation, by means of description, statistical data, or analogy, of a phenomenon or process that cannot be observed directly or that is difficult to observe directly. Models can be derived by various methods, e.g., by computer, from stereoscopic photographs, or from scaled experiments*“ (AGI 1999).

WALKER (1992), mit stratigraphischen Modellen als Beispiel, hat die wesentlichen vier Kriterien von Modellen für praktische Zwecke elegant zusammengefaßt. Demgemäß muß ein *Modell* dienen als:

- (1) *Norm zum Vergleich;*
- (2) *Leitfaden für zukünftige Beobachtungen;*
- (3) *Vorhersage von neuen geologischen Situationen;*
- (4) *integrale Basis für das System, welches es repräsentiert.*

So manche publizierte sogenannte „Modelle“ genügen diesen Kriterien nicht (z. B. jenes von POTMA et al. 2001) und sind lediglich Interpretationen, die zudem auch noch falsch sind und/oder sein können. Zusätzlich zu den eben genannten allgemeinen Kriterien für Modelle aller Art müssen Dolomitmodelle die folgenden speziellen Kriterien erfüllen:

- (5) *thermodynamisch: Übersättigung für Dolomit, variable Übersättigungsgrade für Kalzit bzw. Aragonit, wobei Verdrängungsdolomit (Dolomitisierung im engeren Sinne) nur bei Übersättigung für Kalziumkarbonat möglich ist (ansonsten Dolomitization);*
- (6) *kinetisch: die Rate von Dolomitbildung muß gleich oder höher sein als die der Kalziumkarbonatauflösung, sonst bildet sich Lösungsporosität bis hin zu Karst;*

- (7) *hydrologisch: langanhaltender Porenwasserfluss vorzugsweise mit hohem Mg-Gehalt (Ausnahme: Mg-Zufuhr durch Diffusion).*

Auch hier gibt es publizierte Beispiele, bei denen mindestens eines der aufgeführten Kriterien nicht erfüllt ist. In solchen Fällen ist das Modell zwar ein Modell *per definitionem*, aber es funktioniert nicht, zumindest nicht in seiner ursprünglichen Konzipierung. Das beste Beispiel hierzu ist das Mischungsmodell, das nahezu hoffnungslos überbewertet worden ist, weil manche Modellkriterien - besonders (6) - ignoriert wurden (HUMPHREY & QUINN 1989).

7.1. Penekontemporäre Dolomite und das Mikrobielle/ Organogene Modell

Penekontemporäre Dolomite bilden sich nahezu synsedimentär und/oder innerhalb weniger Jahre und Jahrzehnte nach der Sedimentablagerung. Die meisten dieser Dolomite bilden sich in randmarinen bis supratidalen sowie in hemipelagischen bis pelagischen Milieus. Dies sind oberflächennahe (near-surface) diagenetische Milieus (Abb. 9).

In supratidalen Milieus (siehe Zusammenfassung in BUDD 1997) machen penekontemporäre Dolomite gewöhnlicherweise weniger als 5 vol-% aus und bilden sich als Ca-reiche und schlecht geordnete (sogenannter Protodolomit) feinkristalline Zemente oft mit Durchmesser von weniger als 10 µm. Die meisten Kristalle bilden sich direkt aus den Porenwässern, d. h. nicht als Kalzit- oder Aragonitverdrängung. Eine besondere Art von penekontemporärem Dolomit bildet Linsen und relativ dünne Bänke von 100 % Dolomit in Sabkhas (separat weiter unten diskutiert, weil sie von relativ großer Bedeutung sind). Die anderen Vorkommen sind lithifizierte Krusten (z. B. in Andros Island, Sugarloaf Key, Ambergris Cay); dünne Lagen in Salinas (z. B. Bonaire, West Caicos Island) und evaporitischen Lagunen bzw. Seen (z. B. Coorong); feinkristalline Zemente und Verdrängungen in peritidalen Sedimenten (z. B. Florida Bay, Andros Island); und feinkristalline supratidale Verwitterungsprodukte von basischen Gesteinen (Capo Island, Hawaii - der einzigen bislang bekannten Lokation, wo penekontemporärer Dolomit geordnet und fast stöchiometrisch ist: CAPO et al. 2000). In all diesen Fällen ist Meerwasser und/oder eingedampftes Meerwasser die dolomitisierende Lösung, manchmal mit etwas eingedampftem Grundwasser vermischt.

Penekontemporäre Dolomite in hemipelagischen und pelagischen Milieus sind ebenfalls fast immer nur sehr geringe Mengen von mikrokristallinem Protodolomit, gewöhnlich weniger als 1 Gewichts-% (LUMSDEN 1988). In seltenen Fällen kann allerdings solcher Dolomit lokal bis zu 100 % ansteigen. Zum Beispiel sind miozäne hemipelagische Sedimente am Rand der Grossen Bahamabank teilweise bis vollständig über einen Teufenbereich von ca. 50 bis 500 m dolomitisiert. Diese Dolomite kommen als Zemente und als Verdrängung von Mikrit, Rotalgen und Echinodermenfragmenten vor (SWART & MELIM 2000).

In beiden hier angesprochenen geologischen Situationen scheinen die Dolomite mit dem „Mikrobiellen Modell“ bzw. „Organogenem Modell“ gemäß VASCONCELOS & MCKENZIE (1997), BURNS et al. (2000) und MAZZULLO (2000) zusammen-

zuhängen. Mit anderen Worten, die meisten penekontemporären Dolomite werden wahrscheinlich mikrobiell und/oder organogen gebildet. Nach diesem Modell wird Dolomit synsedimentär bis sehr früh postsedimentär bei Teufen von wenigen cm bis einigen hundert m unter dem Einfluß von bakterieller Sulfatreduktion und/oder bakterieller Methanogenese gebildet, was unter anderem durch die erniedrigten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte angedeutet ist. Die Rolle der Mikroben scheint dabei vornehmlich darin zu liegen, die notorischen kinetischen Barrieren hinreichend zu erniedrigen, obwohl bislang nicht bekannt ist wie (Reduktion der Mg- und Ca-Hydratation?, pH-Veränderungen?). Jedenfalls sind die meisten organogenen Dolomite feinkristalline ($< 10 \mu\text{m}$ Kristalldurchmesser), Ca-reiche und schlecht geordnete Protodolomite. Mg wird hauptsächlich vom überlagernden Meerwasser bezogen und untergeordnet von Mg-Kalziten und Tonmineralen freigesetzt. Solche mikrobiellen bzw. organogenen Dolomite können Keime für spätere, volumetrisch wesentlich bedeutendere Dolomitisierung bilden.

7.2. Hyposaline Milieus und das Mischungsmodell

Hyposaline Milieus haben eine Salinität unter der von normalem Meerwasser, d. h. weniger als 35 g/l. Diese Milieus schließen küstennahe Frischwasser/Meerwasser-Mischungszone ein, sowie Marsche, Flüsse, Seen und Höhlen. Postsedimentäre Dolomite werden in all diesen Milieus gebildet, wenn auch nur in geringen Mengen und vornehmlich als Zemente. Praktisch alle hyposalinen Milieus befinden sich in oberflächennahen bis flachen Versenkungsmilieus mit weniger als ca. 600 - 1000 m Versenkungstiefe (Abb. 9, 10A, 11).

Ein hyposalines Milieu, die küstennahe Frischwasser/Meerwasser-Mischungszone (coastal freshwater-seawater mixing zone), oft auch einfach Mischungszone genannt, war lange Zeit eines der beliebtesten Modelle in der Dolomitforschung. Das Modell war von BADIOZAMANI (1973) und LAND (1973) aufgestellt worden und besagt, daß sich Dolomit in jenem Teil der Mischungszone bilden sollte, in dem die Mischungswässer weit weniger als 50% (hinunter bis zu ca. 5%) Meerwasser enthalten. Das Hauptargument für dieses Modell war eine thermodynamische Berechnung der Sättigungsgrade von Dolomit und Kalzit, wobei sich die Mischungswässer in dem besagten brackischen Bereich für Dolomit als übersättigt und für Kalzit als untersättigt ergaben. Für mehrere Jahre war das Mischungsmodell ein regelrechter Modetrend und viele Autoren haben mit diesem Modell die Dolomitierung von ganzen Karbonatplattformen von mehreren hundert bis mehreren tausend km^2 Ausbreitung erklären wollen (z. B. CHOQUETTE & STEINEN 1980, DUNHAM & OLSON 1980, XUN & FAIRCHILD 1987). HUMPHREY & QUINN (1989) modellierten, allerdings mit einer Reihe von falschen Annahmen (siehe MACHEL & MOUNTJOY 1990), daß Mischungszone mächtige Abfolgen von Dolomitgesteinen an Plattformrändern bilden können und daß solche Dolomitgesteine geographisch sowie erdgeschichtlich weitverbreitet sind.

Das Mischungsmodell ist bezüglich seines Potentials Dolomitgesteine zu bilden völlig überbewertet worden. Mischungszone können keine solche Mengen an Dolomit

bilden, sondern bilden in der Regel nur sehr geringe Mengen an Dolomit, oft mit erheblicher Lösungsporosität (MACHEL & MOUNTJOY 1990). Das hat mehrere Gründe. Zum einen sind viele Mischungszone zwar bezüglich Dolomit thermodynamisch übersättigt, zumindest in einem Teil des Mischungsspektrums (oft von ca. 10 bis 50% Meerwasser), aber bezüglich Kalzit und/oder Aragonit oft ebenfalls über-

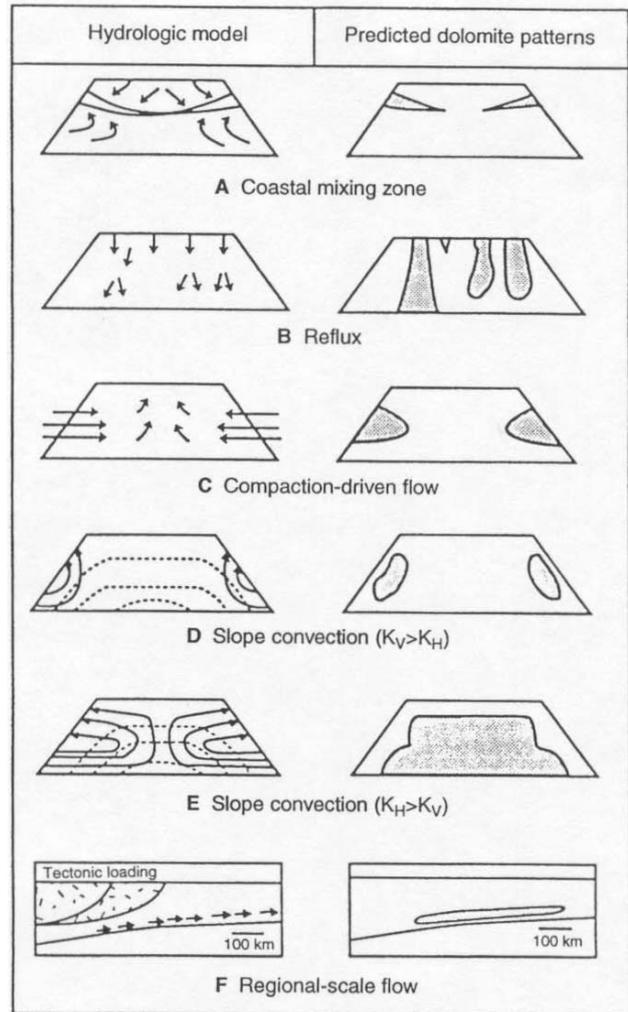


Abb. 10: Ausgewählte Dolomitmodelle, links als hydrologische Flußsysteme dargestellt, rechts als die resultierenden Dolomitverteilungen (schattiert). Alle Beispiele stellen unvollständig dolomitisierte Plattformkarbonate bzw. Riffe dar, d. h. die Frühphasen der Dolomitisierung. Die Pfeile deuten Porenwasserfluß an, die gestrichelten Linien Isothermen. Modelle A-E sind im km-Maßstab, Modell F ist im Beckenmaßstab. Reproduziert von AMTHOR et al. (1993).

Fig. 10: Selected models of dolomitization, illustrated as groundwater flow systems (left) and predicted dolomitization patterns (right). Examples are of incomplete dolomitization of carbonate platforms or reefs, i.e., they represent early phases of dolomitization. Arrows denote flow directions; dashed lines show isotherms. Predicted dolomitization patterns are shaded. Models A-E are km scale; model F is basin-scale. Reproduced from AMTHOR et al. (1993).

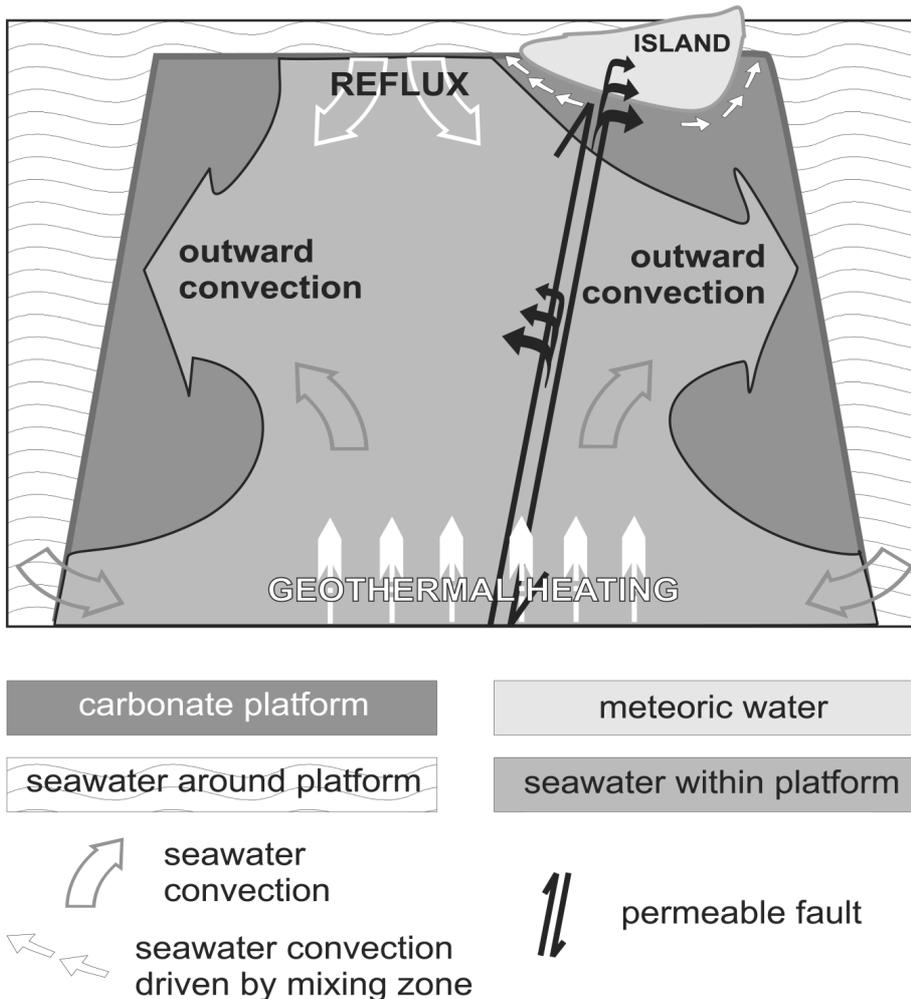


Abb. 11: Postulierte dolomitbildende Meerwasserzirkulation in Karbonatplattformen und unter Inseln. Dieses Diagramm ist massstabslos, repräsentiert aber typischerweise mehrere hundert Meter vertikal und bis zu mehrere hundert Kilometer horizontal. In solchen Situationen sind mindestens vier miteinander konkurrierende und/oder zusammenwirkende Arten der Zirkulation möglich: (1) thermische Konvektion, durch Wärmezufuhr von unten angetrieben; (2) Dichteantriebener Reflux, durch (leichte) Evaporation an der Oberfläche erzeugt; (3) Meerwasserkonvektion durch die hydrogische Aktion der Mischungszone neben und unter den Inseln; (4) relativ rapider Aufstieg von Porenwässern (möglichweise hydrothermal) entlang von tiefreichenden Verwerfungen. Reproduziert von MACHEL (2000), umgezeichnet nach Vorlagen von VAHRENKAMP et al. (1991), VAHRENKAMP & SWART (1994) und WHITAKER et al. (1994).

Fig. 11: Postulated seawater circulation systems capable of dolomitization in carbonate platforms and beneath islands. The diagram is not to scale, yet typically represents several hundred meters vertically and up to a few hundred kilometers laterally. There are at least four competing and/or interacting types of circulation, i.e., (1) thermal convection driven by heat from below; (2) density-driven reflux caused by slight surface evaporation; (3) seawater convection driven by freshwater-seawater mixing around meteoric water lenses of islands; (4) permeable faults/fractures in the crust, schematically shown as one deep-reaching fault, facilitate rapid ascent of fluids from the platform interior, possibly hydrothermal. Reproduced from MACHEL (2000), modified from similar diagrams in VAHRENKAMP et al. (1991), VAHRENKAMP & SWART (1994), and WHITAKER et al. (1994).

sättigt. Insofern ist das „thermodynamische Dolomitfenster“ viel kleiner oder existiert gar nicht und Modellkriterium (5) (s. oben) ist nicht erfüllt. Selbst wo die Mischungszonen für Kalziumkarbonat untersättigt sind, ist in der Regel die Auflösungsrate von Kalzit wesentlich höher als die Keimbildungsrate von Dolomit. Insofern ist Modellkriterium (6) (s. oben) nicht erfüllt. Es bilden sich daher normalerweise große Mengen an Lösungsporosität - oft bis zu Dimensionen von Höhlen - und nur sehr geringe Mengen an Dolomit - oft nur wenige vol-% als dünne Zementtapeten, und nur geringfügig als Verdrängung. Dies ist durch Fallstudien (z. B. Florida und Yucatan: WARD & HALLEY 1995, BACK et al. 1986) und durch Modellierung eindeutig belegt (SANFORD & KONIKOV 1989). Ferner fluktuieren viele Mischungszonen sehr stark und bleiben nicht lange genug an einer „Stelle“, was eine langanhaltend Mg-Zufuhr unmöglich macht. Insofern ist Modellkriterium (7) (s. oben) nicht erfüllt. Die meisten Mischungszonen sind nur wenige zehner bis hundert

m breit und bewegen sich relativ schnell durch die Gesteine, wenn sich der Meeresspiegel relativ zum Land hebt oder senkt. Selbst wenn eine Mischungszone thermodynamisch in der Lage ist Dolomit zu bilden, würde die Menge an Dolomit daher normalerweise relativ gering und auf den Plattformrand beschränkt sein (Abb. 10A, 11 - oben rechts).

Dolomite, die sich in Mischungszonen bilden, sind petrographisch und geochemisch oft markant (WARD & HALLEY 1985, MATSUMOTO et al. 1988). Die meisten Kristalle sind relativ klar, planar-e oder planar-s, nahezu stöchiometrisch und relativ gut geordnet. Protodolomit kommt allerdings ebenfalls vor. Die Kristallgrößen sind normalerweise 1 bis 100 μm , reichen selten auch bis mehrere mm. Wo Mischungszonen sich oft auf und ab bzw. hin und her bewegen, entweder saisonal oder durch häufige eustatische Meeresspiegelschwankungen, bilden sich oft Dolomitzeugsäume, die mit Kalzitzeugsäumen alternieren (WARD & HALLEY 1985). Die Hauptrolle von Mischungszonen bezüglich Dolomiti-

sierung ist wahrscheinlich die einer hydrologischen Pumpe statt der eines geochemisch vorteilhaften Bildungsmilieus (MACHEL & MOUNTJOY 1990). Auf der seewärtigen Seite einer aktiven Mischungszone werden erhebliche Mengen an Meerwasser durch die Sedimente und Gesteine gepumpt, was die zur durchgreifenden und massiven Dolomitierung nötigen Mengen an Mg liefern kann. Dolomitierung findet dabei durch Meerwasser satt, nicht durch brackisches Wasser von weniger als 10 % Meerwassergehalt, wie im ursprünglichen Mischungsmodell postuliert, und die für brackische Mischungszone typische Gesteinsauflösung bzw. Verkarstung findet nicht statt. Diese Rolle einer Mischungszone als Pumpe für Meerwasserdolomitierung wurde auch in manchen Fallstudien erkannt bzw. postuliert (MUCHEZ & VIAENE 1994).

7.3. Hypersalinare Milieus - Refluxmodell und Sabkhammodell

Hypersalinare geologische Milieus, d. h. mit Salinitäten, die höher sind als die von normalem Meerwasser, sind auf der ganzen Welt bei geographischen Breiten bis zu etwa 30 Grad weitverbreitet und kommen zum Teil auch bei noch höheren Breiten vor. Hypersalinare Milieus schließen hier auch die sogenannten mesohalinen (auch penesalinen: ADAMS & RHODES 1960) Milieus ein, welche relativ gering hypersalin sind, d. h. zwischen normal marin (35 g/l) bis zur Gips-saturierung (ca. 120 g/l). In allen Fällen bilden sich die Dolomite durch Porenwasser, deren Salinität durch Evaporation an der Oberfläche kontrolliert wird, d. h. in oberflächennahen und/oder flachen Versenkungsmilieus (Abb. 9). Allerdings deuten neueste Modellierungen an, daß sich Refluxdolomite auch in intermediären Versenkungsmilieus (Abb. 9) bilden können.

7.3.1. Refluxmodell

Das Refluxmodell (Abb. 10B, 11, 12) wurde ursprünglich für lagunäre bzw. flachmarine Milieus, welche weit über die Gips-saturierung hinaus eingedampft werden, entwickelt (ADAMS & RHODES 1960). Auf einer Karbonatplattform wird die oberflächliche Meerwasserzirkulation durch eine Riffbarriere am Plattformrand stark behindert. Dadurch entwickelt sich die Plattform in eine Lagune, in der sich durch Evaporation ein starker Salinitätsgrad aufbauen kann, wobei das eingedampfte Meerwasser durch seine erhöhte Dichte in die lagunären Sedimente eindringt (= aktiver Reflux) und sie dolomitisiert. Dieses Modell wurde zuerst erfolgreich auf schichtgebundene, über mehrere hundert km² ausgedehnte lagunäre Dolomite im Permischen Becken in West-Texas und New Mexico angewendet (ADAMS & RHODES 1960). Einige Jahre später wurde diese Art Reflux in dem Pekelmeer, einer Lagune auf der Insel Bonaire, rezent „aktiv“ vorgefunden (DEFFEYES et al. 1965), wenn auch auf wesentlich kleinerem Maßstab (das Pekelmeer ist nur wenige km² groß). Seitdem ist das Refluxmodell eines der beliebtesten Modelle für die pervasive Dolomitierung ganzer Karbonatplattformen. In manchen Fällen (z. B. von SHIELDS & BRADY 1995, POTMA et al. 2001) ist das Refluxmodell sogar zur Dolomitierung auf

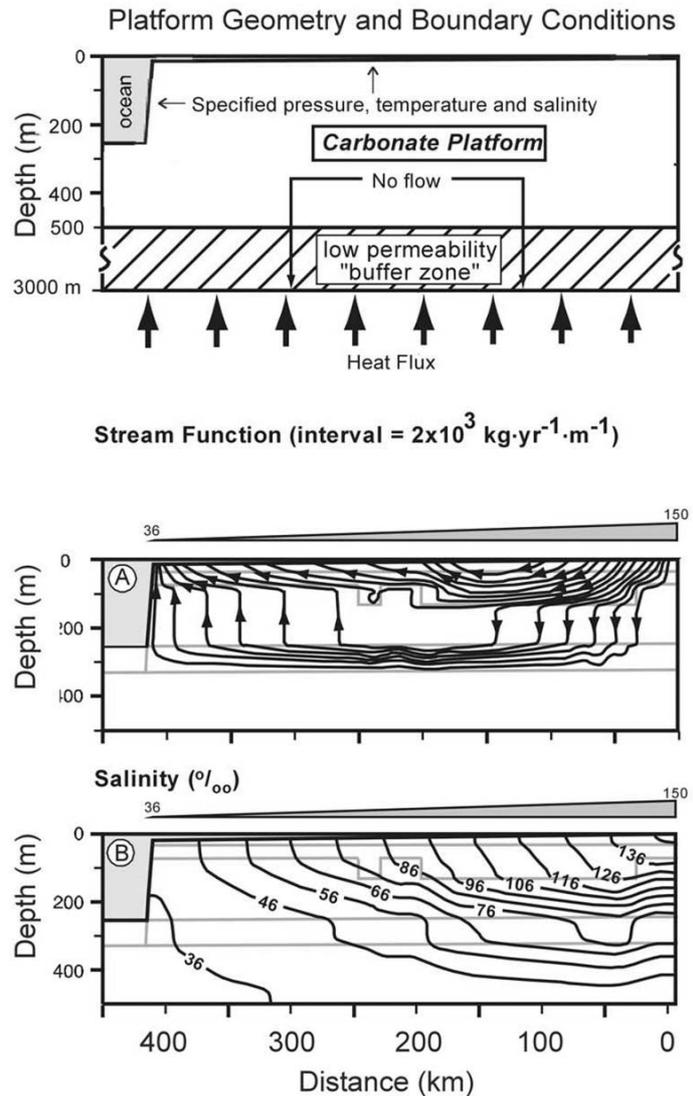
dem Maßstab ganzer Sedimentationsbecken herangezogen worden.

Das Refluxmodell hat durch neueste hydrogeologische Modellierungen erneut Bedeutung erhalten und ist sogar in zwei wesentlichen Punkten erweitert worden. JONES et al. (2002, 2003) modellierten Reflux mit einhergehender Dolomitierung in einer Plattform von mehreren hundert km Breite und ca. 3 km Dicke. Dabei ist die Plattform von Meerwasser, welches durch Evaporation einen landwärtigen Gradienten bis zu 150 g/l Salinität erhält, überflutet. Abb. 12 zeigt diese Rahmenbedingungen, sowie eine repräsentative Verteilung von Porenwasserfluss (Stromlinien) und Refluxsalinität innerhalb der Plattform. Die gezeigten Verteilungen innerhalb der Plattform ergeben sich bei den gewählten Modellparametern nach 500000 Jahren, ist aber repräsentativ für weitere Zeitschritte. Es zeigt sich, daß die Plattform durchgreifend von mesohalinen Reflux durchflossen wird, und zwar zu erheblich größeren Teufen, als im ursprünglichen Refluxmodell angenommen. JONES et al. (2002) haben zudem eine zuvor unbekannte Variante von Reflux erkannt und definiert, d. h. „latenter Reflux“, der durch die Plattform auch dann noch migriert, wenn die Erzeugung von Lauge auf der Plattformoberfläche durch Überflutung aufgehört hat. Latenter Reflux kann daher auch dann noch Dolomit bilden (wenn auch relativ wenig), wenn keine neue Lauge mehr erzeugt wird. Wenn man realistische Annahmen für wiederholte eustatische Meeresspiegelschwankungen macht, welche die Plattform episodisch mit normalem Meerwasser überfluten und somit die oberflächliche Zufuhr von Lauge einstellen, stellt sich allerdings heraus, daß selbst aktiver Reflux plus latenter Reflux oft lediglich diskrete Lagen von Dolomit bilden, die mit Kalksteinlagen alternieren. Eine Plattform wird nur dann vollständig dolomitisiert, wenn man ihr eine sehr hohe Permeabilität zuweist und Reflux sehr lange andauern läßt (JONES et al. 2002, 2003).

Es ist zur Zeit nicht klar, wie häufig diese Bedingungen in der Natur realisiert waren. Die Fachliteratur enthält mehrere Beispiele von dolomitisierten Plattformen, welche durch das Refluxmodell erklärt werden können, einschließlich der ersten Lokalität, auf die dieses Modell angewendet worden ist - den permischen Karbonaten von West-Texas (ADAMS & RHODES 1960). Diese Dolomite verdrängten lagunäre Karbonate und enthalten vielerorts erhebliche Mengen an Gips und Anhydrit in Lagen und Knollen, die mehr oder minder zeitgleich mit den Dolomiten gebildet wurden. Dies deutet an, daß die Refluxlauge bis über die Gipssaturierung eingedampft waren. Jüngste Fallstudien haben zudem gezeigt, daß Reflux, sofern die Lauge mesohalin/penehalin sind und weniger als Gipssaturierung aufweisen, auch Evaporitfreie Verdrängungsdolomite bilden kann. Die peritidalen jurassischen Karbonate von Gibraltar (QING et al. 2001) sind so ein Beispiel und entsprechen hydrologisch dem oben diskutierten Modell (Abb. 12). MELIM & SCHOLLE (2002) fanden ebenfalls mesohalinen Evaporit-freien Refluxdolomit, allerdings in relativ geringen Mengen und hauptsächlich entlang von Spalten im Capitan Reef, einem Riffkörper am Plattformrand des permischen Beckens. Solche Dolomitierung ist zu erwarten, wenn die lagunären/plattforminternen Sedimente oberflächennah nahezu vollständig dolomitisiert sind und andauernder mesohaliner Reflux selbst am Plattformrand noch genug Mg zur Dolomitierung enthält (JONES et al.

Abb. 12: Simulationbedingungen (oben) und Modellierungsergebnisse (A und B) von Reflux durch eine Karbonatplattform. Die Salinität auf der überfluteten Plattform variiert von marin (36 g/l) am Plattformrand bis mesohalin/hypersalin (150 g/l) nahe der Küste. Die Plattform enthält einen relativ ineffektiven Aquitard nahe der Mitte und wird von einem effektiven Aquitard unterlagert (= „buffer zone“; man beachte den Wechsel im Massstab innerhalb dieser Zone). A: Flussdichte als „stream function“, B: Salinitätsverteilung (g/l), nach 500000 Jahren. Der schwache Aquitard innerhalb der Plattform zeigt sich als Zone ohne horizontalem Porenwasserfluß, wird aber vertikal durchbrochen. Der meiste Porenwasserfluß findet in den oberen und unteren hochpermeablen Teilen der Plattform statt. Diagramm ist modifiziert von JONES et al. (2003).

Fig. 12: Simulation boundary conditions (top) and modeling results (A and B) of reflux in a carbonate platform. The salinity at the top of the flooded platform ranges from marine (36 g/l) near the platform margin to mesohaline/hypersaline (150 g/l) near the shoreline. The platform contains a weak aquitard near its center and has a strong aquitard as its base (= „buffer zone“; note change in vertical scale within this zone). A: fluid flux as stream function, B: salinity distribution (g/l), after 500,000 years. The weak aquitard shows as a zone with little horizontal flow but is breached vertically. Most of the flow is within the upper and lower, highly permeable parts of the platform. Diagram is modified from JONES et al. (2003).



2003).

Ob aktiv oder latent, alle Reflux-Laugen fließen am Plattformrand wieder hinaus (JONES et al. 2002, 2003), was die Refluxdolomitisation auf das Plattforminnere beschränkt. Diese Erkenntnis ist daher wichtig, weil einige Autoren meinen, dass Reflux auch jenseits der Plattformränder zur massiven Dolomitisation führen kann und/oder Refluxdolomit beckenweit gebildet werden kann (SHIELDS & BRADY 1995, POTMA et al. 2001). Dies ist aber klar falsch weil hydrologisch unmöglich, denn die Laugen haben dazu nicht genug Energie (JONES & ROSTRON 2000, JONES et al. 2002, 2003, MACHEL et al. 1996, 2002).

7.3.2. Sabkhamodell

Das Sabkhamodell ist hydrogeochemisch eine Variante des Refluxmodells aber hydrogeologisch unterschiedlich. Sabkhas sind intertidale-supratidale Deflationsflächen, die nur episodisch überflutet werden. Die Sabkha an der Trucial Coast von Abu Dhabi ist die Typlokation des Sabkhamodells, sie ist die am besten erforschte küstennahe Sabkha (McKENZIE et al. 1980, PATTERSON & KINSMAN 1982, MÜLLER

et al. 1990), und sie ist eine bezüglich Dolomit ungewöhnlich erträglich Sabkha.

Feinkristalliner Protodolomit bildet sich in den intertidalen bis supratidalen Sedimenten der Sabkha von Abu Dhabi nahezu synsedimentär als Folge von Evaporation von Meerwasser, das episodisch durch Stürme auf die brettebene Deflationsfläche, sowie in die Gezeitenkanäle, getrieben wird. Das Meerwasser ist entweder normal salin oder schon geringfügig hypersalin (maximal 38 g/l), wird dann auf und/oder in der Sabkha oft bis über die Gipssaturation eingedampft und fließt innerhalb der oberen Sedimentlagen durch seine erhöhte Dichte zum Meer zurück. McKENZIE et al. (1980) konnten zeigen, daß ein vollständiger hydrologischer Zyklus aus drei Phasen besteht: sturmgetriebene Überflutung der küstennahen supratidalen Sedimente, kapillare Evaporation, und evaporatives Pumpen („evaporative pumping“). Das „evaporative pumping“ hatte zeitweise den Status eines eigenständigen Modells (HSÜ & SIEGENTHALER 1969, HSÜ & SCHNEIDER 1973), welcher aber dann von den meisten Forschern aufgegeben worden ist. Die hydrogeologischen Aspekte der Abu Dhabi Sabkha sind von MÜLLER et al. (1990) durch weitere Daten in allen wesentlichen Belangen bestätigt worden, und diese Autoren haben das Sabkhamodell

bezeichnenderweise als „flood recharge – evaporative pumping model“ bezeichnet.

In der Abu Dhabi Sabkha bildet sich der meiste Dolomit offenbar hauptsächlich durch das evaporative Pumpen in den obersten Lagen eines küstennahen Streifen von ca. 1-1.5 km (jener Fläche, die episodisch überflutet wird). Nur in den Gezeitenkanälen reicht der Einfluß der Dolomitierung noch ca. einen weiteren km landeinwärts. Teufenmässig ist die Dolomitbildung auf die oberen 2 m beschränkt, oft sogar weniger, und ist gewöhnlich in den Zonen der bakteriellen Sulfatreduktion und Methanogenese am intensivsten. Daher haben die diagenetischen Bedingungen in Sabkhas eine genetische Affinität zum mikrobiellen/organogenen Dolomitmodell (s. oben). Auch geochemisch weisen Sabkhadolomite Merkmale von organogenen Dolomiten auf, z. B. einen erheblichen Ca-Überschuß und relativ schlechten Ordnungsgrad. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte sind durch Evaporation oft erheblich angereichert.

Die Menge an Dolomit schwankt in der Regel zwischen ca. 5 und 65 vol-%, kann aber in einigen Lagen bis zu 100 vol-% ansteigen. Gips und/oder Anhydrit bilden sich oft als Beiprodukte, zunächst als Knollen, die bei höheren Mengen auch zu Lagen mit maschendrahtartigen (chicken wire) Gefügen zusammenwachsen können. Die dadurch gebildeten Dolomitlagen treten als Teil von Zyklen auf, die intern einen markanten Aufbau haben, d.h. aus einer Abfolge von subtidalen über intertidalen (oft mit Algenmatten) zu supratidalen Sedimenten aus feinstkristallinem Dolomit mit Sulfatknollen bestehen (Abb. 3 in MCKENZIE et al. 1980). Wiederholte Transgressionen und Regressionen können zu einer mehrfachen Abfolge von Sabkha-Zyklen bzw. Dolomitlagen führen, wodurch die kumulative Mächtigkeit von Sabkhadolomiten durchaus mehrere zehner m, in manchen Fällen sogar über 100 m, erreichen kann. Das am besten erforschte fossile Beispiel dieser Art ist die ordovizische Knox Gruppe in den Appalachen, die aus einer vielfachen Abfolge von m-dimensionierten dolomitisierten Zyklen besteht, die sich durch eustatische Meeresspiegelschwankungen vierter bis fünfter Ordnung gebildet haben (MONTAÑEZ & READ 1992 a, b, MONTAÑEZ 1997). In manchen Gegenden, z. B. dem Perm vom westlichen Texas am Rand der Central Basin Platform, bilden solche Abfolgen hervorragende Caprocks für Erdöllagerstätten, die sich in porösen Karbonaten im Liegenden befinden (z. B. MAJOR et al. 1988, MACHEL & LONGACRE 2000).

7.4. Meerwassermodelle

Postsedimentäre Bildung von massiven Dolomitgesteinen kann auch durch die sogenannten „Meerwassermodelle“ erklärt werden, ein Begriff, der erst seit ca. 10 Jahren gebräuchlich ist (PURSER et al 1994) und strenggenommen keine eigenständigen Modelle beinhaltet. Vielmehr sind die sogenannten „Meerwassermodelle“ eine Gruppe von Modellen, die Meerwasser als dolomitisierende Lösung gemein haben und teufenmässig flache bis intermediäre diagenetische Milieus (Abb. 9) umfaßt.

Dabei gelten die Dolomite in den känozoischen Karbonaten der Bahama-Plattform als Typlokalität und werden oft als Analoge für ähnliche Dolomitgesteine in älteren Formatio-

nen angesehen (PURSER et al. 1994). Man weiß aufgrund geochemischer Daten, daß Meerwasser die dolomitisierende Lösung war (wobei man geringfügige Abweichungen von reiner Meerwasserzusammensetzung durch sehr moderate Evaporation und/oder Interaktion mit den durchflossenen Gesteinen zuläßt), doch ist die Hydrologie während der Dolomitierung noch sehr umstritten. Als mögliche Varianten (in Abb. 11 dargestellt) wurden thermische Konvektion vorgeschlagen (SANFORD et al. 1998, 2001), eine Kombination von thermischer Konvektion und Reflux von praktisch normalem und nur sehr leicht eingedampftem Meerwasser (WHITAKER et al. 1994), sowie Meerwasser, das durch eine überlagernde Frischwasser-Meerwasser Mischungszone während des Auftauchens der Plattform angetrieben wird (VAHRENKAMP & SWART 1994), möglicherweise in mehreren Episoden eine Lage nach der anderen (VAHRENKAMP et al. 1991).

Es ist in diesem Zusammenhang festzustellen, daß die Dolomitgesteine der Bahama-Plattform ein Hybrid bezüglich der herkömmlichen Dolomitmodelle darstellen. Petrographische und geochemische Daten deuten an, daß die dolomitisierende Lösung nahezu normales Meerwasser war, doch ist thermische Konvektion (als hydrogeologischer Antrieb) eher ein Faktor bzw. ein Modell der Versenkungsdiagenese (weiter unten diskutiert). In analoger Weise sind die devonischen Dolomitgesteine von West-Kanada Hybride bezüglich der Klassifikation. Diese Dolomitgesteine sind wahrscheinlich bei Teufen von ca. 500 bis 1500 m und Temperaturen von ca. 50 - 80 °C von chemisch/diagenetisch sehr leicht verändertem Meerwasser gebildet wurden (AMTHOR et al. 1993, MACHEL et al. 1994, MOUNTJOY & AMTHOR 1994, MOUNTJOY et al. 1999). Auch die regional ausgedehnten Verdrängungsdolomite im Karbon von Irland haben fast dieselben petrographischen und geochemischen Merkmale und sind genetisch in ähnlicher Weise interpretiert worden (GREGG et al. 2001). Wie im Falle der känozoischen Bahamadolomite ist auch bei diesen devonischen und karbonischen Karbonaten die Hydrologie (Antrieb und Richtung) während der Dolomitierung umstritten, doch kann man beide paläozoische Beispiele ebenfalls als Meerwasserdolomite und/oder als Versenkungsdolomite ansprechen. Dieses Dilemma in der Dolomitklassifikation ist als Folge der historischen Entwicklung der Dolomitforschung zu verstehen. Als in den sechziger und siebziger Jahren die ersten guten Forschungsarbeiten über die Bahamadolomite herauskamen, deutete alles auf relativ flachmarine Dolomitierung hin, und die ersten guten Arbeiten an den devonischen Dolomiten von West-Kanada aus jenen Jahren deuteten auf relativ tiefe Versenkungsdiagenese hin. Damals hatte man kein Konzept von tiefreichender Konvektion von Meerwasser.

7.5. Versenkungsdolomite und Modelle

Versenkungsmilieus sind vom unmittelbaren Einfluß der Oberfläche so weit entfernt, daß die Porenwasserchemie nicht mehr von Oberflächenprozessen kontrolliert ist, und wo die Porenwässer zum Teil erheblich durch Interaktion (Diagenese) mit den Gesteinen verändert worden sind. Solche Milieus sind intermediäre bis tiefe Versenkungsmilieus (Abb. 9). Bei den tiefen Versenkungsmilieus sollte man erwarten,

daß redox-sensitive Reaktionen reduzierende Bedingungen anzeigen, was unter anderem zur Ausscheidung von eisenhaltigen Karbonaten und/oder Metallsulfiden führt, wobei Flüssigkeitseinschlüsse Kohlenwasserstoffe enthalten, Styloliten häufig sind, etc. (MACHEL 1999).

Die Texturen, Porosität und Permeabilität von Dolomitgesteinen, welche in Versenkungsmilieus gebildet werden, sind variabel. Wo die Dolomitierung unvollständig ist, erfolgt sie oft zunächst matrix-selektiv, was man bei teilweise dolomitierten Kalkgesteinen oft erkennen kann. Größere, massivere und/oder geochemisch stabilere (niedrig-Mg-Kalzit) Komponenten bleiben dabei zunächst oft undolomitiert, werden aber bei fortschreitender Dolomitierung ebenfalls verdrängt oder herausgelöst. Bei teilweiser Dolomitierung ist die meiste Porosität verbleibende Primärporosität mit relativ geringer Permeabilität. Mit fortschreitendem Grad an Dolomitierung werden dann oft erhebliche Mengen an Sekundärporosität (Molds und Vugs) gebildet, was oft auch zu erheblich erhöhter Permeabilität führt. Wo Meerwasser die prinzipielle dolomitisierende Lösung ist, sollte man zudem bis zu 20 % Gips bzw. Anhydrit als Beiprodukt der Dolomitierung erwarten, die sich bei fortgeschrittener Dolomitierung als Zement und/oder Verdrängungsphase ausscheiden (durch petrographische Daten belegt: MACHEL & Anderson 1989, MACHEL et al. 1994, sowie durch geochemisches Modellieren: WILSON et al. 2002). Leider sind diese Gefüge in keiner Art und Weise für bestimmte Modelle spezifisch und können daher nicht zu genetischen Interpretationen verwendet werden. Eine Ausnahme bildet diesbezüglich der textuell markante Satteldolomit, der sich offenbar nur bei Temperaturen höher als ca. 80 °C bildet (RADTKE & MATHIS 1980, MACHEL 1987).

Alle Dolomitmodelle für intermediäre und tiefe Versenkungsmilieus sind im wesentlichen hydrogeologische Modelle, die sich durch verschiedene Antriebsmechanismen und -richtungen für den Porenwasserfluß unterscheiden (z. B. MORROW 1998). Man kann die fraglichen hydrologischen Systeme in folgende vier Gruppen einteilen:

- (1) Kompaktionsfluß,
- (2) Topographie-getriebener Fluß,
- (3) thermische Konvektion und
- (4) tektonisch getriebener Fluß.

7.5.1. Kompaktionsmodell

Das älteste Versenkungsdolomitmodell ist das Kompaktionsmodell (ILLING 1959, JODRY 1969). In diesem Modell (Abb. 10C) wird Meerwasser, das als Porenwasser zusammen mit den Sedimenten und Gesteinen versenkt wurde, durch die immer höher werdende Auflast ausgequetscht und in bzw. durch die umliegenden (zumeist die überlagernden oder seitlich angrenzenden) Schichten gepumpt. Dieses Modell war nie besonders beliebt, da Massenbilanzberechnungen zeigten, daß die Mengen an Dolomit, die von den relativ geringen Mengen von Kompaktionswasser gebildet werden können, sehr limitiert sind (z. B. LAND 1985). Kompaktionswässer können allerdings dann grössere Dolomitgesteinskörper bilden, wenn sie von größeren kompaktierenden Bereichen in und durch relativ kleine Gesteinskörper (z. B. Riffkörper) geschleust werden, wie schon von JODRY (1969) erkannt.

7.5.2. Thermisches Konvektionsmodell

Thermische Konvektion entsteht durch ein Temperaturdifferenzial in sedimentären Abfolgen, sofern der Temperaturgradient und die Permeabilität hoch genug sind (COMBARNOUS & BORIES 1975, WOOD & HEWETT 1982, PHILLIPS 1991). Thermische Konvektion kann in offenen oder in geschlossenen Konvektionszellen stattfinden.

Offene Konvektionszellen (auch Halbzellen genannt) können sich in Plattformen ausbilden, die seitlich von kaltem Meerwasser umgeben sind (Abb. 10D, 10E, 11), was ursprünglich von KOHOUT et al. (1977) erkannt wurde und nach ihm „Kohout-Konvektion“ benannt wurde (SIMMS 1984). Solche Konvektionshalbzellen sind zum benachbarten und überlagernden Meer hin offen. SIMMS (1984), SANFORD et al. (1998) und WILSON et al. (2001) haben Dolomitierung in solchen Zellen modelliert. Dabei stellte sich heraus, daß die Größenordnung und Verteilung der Permeabilität innerhalb der Plattform die wichtigsten Parameter sind, welche die Konvektion möglich machen oder unterbinden, wobei die nach unten zunehmende kompaktionsbedingte Permeabilitätsabnahme den Konvektionsfluß bei maximal 2 -3 km Teufe (oft weniger) wirksam begrenzt. Die Mengen an Dolomit, welche durch diese Art Konvektion gebildet werden können, sind auch dadurch begrenzt, daß die Dolomitierungsrate recht niedrig ist und vollständige Dolomitierung zehner Millionen Jahre benötigt. Trotzdem ist Konvektion eine der realistischen Möglichkeiten für Meerwasserdolomitierung (s. oben). Allerdings haben neueste Modellrechnungen auch gezeigt, das thermische Konvektion durch Reflux relativ leicht unterbunden bzw. überwältigt werden kann, sofern sich durch oberflächliche Evaporation ein genügend hoher Dichteunterschied aufbauen kann (JONES et al. 2002, 2003).

Es ist in diesem Zusammenhang besonders bemerkenswert, daß die oben genannten drei Beispiele regional ausgedehnter Plattformdolomitierung (Bahamas, West-Kanada, Irland) sehr ähnliche petrographische und geochemische Merkmale aufweisen, dass fast alles auf Meerwasser als die prinzipielle dolomitisierende Lösung hindeutet, und dass alle im intermediären Versenkungsmilieu von ca. 500 - 1500 m entstanden sind bzw. sein können (diese Aussagen beziehen sich auf die volumetrisch dominierenden, zumeist fein- bis mittelkristallinen Verdrängungsdolomite - nicht auf andere Dolomite in diesen polygenetischen Dolomitgesteinen, wie z. B. Satteldolomite entlang Klüften und in Vugs. Ferner haben neueste Modellierungen von thermischer Meerwasserkonvektion genau diesen Teufen- und Temperaturbereich als für Dolomitierung günstig ermittelt (SANFORD et al. 1998, WILSON et al. 2001).

Es ist zudem denkbar, daß sich besonders intensive thermische Halbzellenkonvektion in einer seitlich offenen Karbonatplattform durch eine magmatische Intrusion ausbildet, was zu relativ schneller durchgreifender Dolomitierung führen kann. Ein Beispiel hierzu haben WILSON et al. (1990) von dem triassischen Latemar Riff in den italienischen Alpen geliefert. Das Latemar Riff ist in einem pilzartigen Körper intensiv dolomitiert, der sich offenbar durch Meerwasserkonvektion gebildet hat, die durch eine magmatische Intrusion angetrieben war. Isotopische und petrographische Daten belegen eine Halbkonvektionszelle als Geometrie des

dolomitisierenden Porenwasserflusses, und Flüssigkeitseinschlüsse deuten an, daß das zirkulierende Meerwasser hydrothermal aufgeheizt war.

Geschlossene Konvektionszellen können sich prinzipiell in jedem Sedimentbecken bilden, wobei die im Becken enthaltenen Porenwässer mehrfach auf und ab zirkulieren. Solche Konvektionszellen sind für regionale Dolomitierung vorgeschlagen worden (z. B. MORROW 1998). Allerdings können sich solche Konvektionszellen nur ausbilden und über geologische Zeiträume bestehen, wenn zwei wesentliche Bedingungen erfüllt sind:

- (a) das Becken darf keine effektiven Aquitarde enthalten bzw. die Permeabilität der Gesteinsschichten muß über zehner bis hunderte von Metern Mächtigkeit relativ hoch sein, und
- (b) der geothermische Gradient muß relativ hoch sein (COMBARNOUS & BORIES 1975, WOOD & HEWETT 1982, PHILLIPS 1991).

Erfahrungsgemäß sind diese Bedingungen in typischen Sedimentationsbecken, in denen hochpermeable Lagen oft auf relativ geringem Maßstab mit Aquitarden alternieren, nur sehr selten erfüllt. Zudem können in geschlossenen Konvektionszellen nur sehr geringe Mengen an Mg transportiert werden, weil kein Mg von außen nachgeliefert wird. Durch diese beiden Umstände ist Dolomitierung - zumindest in volumetrisch bedeutendem Umfang - durch geschlossene Konvektionszellen in der Natur sehr unwahrscheinlich.

7.5.3. Topographie-getriebenes Modell

Topographie-getriebene Flußsysteme existieren in praktisch allen herausgehobenen Sedimentationsbecken, sofern hinreichende Mengen an Niederschlag fallen (TÓTH 1988). Der Porenwasserfluß ähnelt auf dem Maßstab ganzer Sedimentationsbecken dem in Abb. 10F. Mit der Zeit werden enorme Mengen an meteorischem Wasser, welches oft durch Auflösung von Salzen zu hochkonzentrierten Laugen wird, durch die Gesteine gepumpt. Volumetrisch bedeutende Dolomitierung kann aber nur dort erwartet werden, wo diese Laugen mit hinreichenden Mengen an Mg angereichert sind, was nicht sehr häufig der Fall zu sein scheint.

Zur Zeit sind keine Beispiele bekannt, wo massive Dolomitierung durch Topographie-getriebenen Fluß nachgewiesen ist. GREGG (1985) befürwortete diese Art von Dolomitierung für regional ausgedehnte Dolomitgesteine im Kambrium von Missouri.

7.5.4. Tektonisches Modell

Tektonisch getriebener Porenwasserfluss gemäß des sogenannten Squeegee-Modells (OLIVER 1986) ist eine weitere Alternative für Dolomitierung in tiefversenkten geologischen Schichtverbänden. Nach diesem Modell werden metamorphe Wässer durch die Auflast der heranrückenden tektonischen Decken in das Vorlandbecken gequetscht, wo sie die dortigen „sedimentären“ Porenwässer vor sich herschieben und sich z. T. mit ihnen vermischen (Abb. 10F). DOROBK (1989), DRIVET & MOUNTJOY (1997) und andere haben mit

diesem Modell die pervasive Dolomitierung in der silurischen Helderberg-Gruppe (USA) bzw. in den devonischen Karbonaten von Kanada erklärt. Allerdings ist es zweifelhaft, daß regional ausgedehnte und massive Dolomitkörper durch diese Art von Porenwasserfluß gebildet werden können, weil der Porenwasserfluß (genaugenommen die Menge von Porenwasser pro Zeiteinheit und durchflossener Fläche) von Squeegee-Fluß dazu zu gering zu sein scheint (z. B. MACHEL & CAVELL 1999, MACHEL et al. 2000). Dies gilt auch für eine neuerliche Variante dieses Modell, die von MACHEL (2000) für plattentektonische Akkretionsprismen vorgeschlagen wurde (Abb. 13). Zwar ist bewiesen, daß der hier dargestellte Porenwasserfluss stattfindet, und es erscheint klar, daß sich dadurch Dolomit bilden kann (der zudem isotopisch markant sein kann: MACHEL 2000). Jedoch sind die Mengen an Dolomit, die sich durch tektonischen Porenwasserfluss in Akkretionsprismen bilden können, durch die relativ geringen Mengen an Porenwasser bzw. Mg begrenzt. Die Massenbilanz ähnelt der des herkömmlichen Kompaktionsmodells.

7.5.5. Hydrothermale Dolomitierung

Konvektionszellen haben notwendigerweise aufsteigende Äste, welche die überlagernden und kühleren Schichten durchdringen, was thermische Konvektion mit hydrothermaler Dolomitierung verbindet. Ein Beispiel hierzu wurde bereits genannt - das triassische Latemar Riff in den italienischen Alpen, in dem offenbar das dolomitisierende Meerwasser bis zu 200 °C aufgeheizt war (WILSON et al. 1990). Hydrothermale Dolomitierung ist aber kein eigenständiges Modell, denn hydrothermale Bedingungen können in praktisch allen Versenkungsmilieus unter verschiedensten hydrologischen Bedingungen entstehen.

Dolomite sind dann hydrothermal, wenn sie bei Temperaturen gebildet werden, die erheblich (mehr als 5 - 10 °C) über der Temperatur der umgebenden Gesteine liegen, unabhängig von der absoluten Temperatur und der Art und Quelle der dolomitisierenden Lösungen (MACHEL & LONNEE 2002). SPENCER-CERVATO & MULLIS (1992) sowie QING & MOUNTJOY (1992, 1994) und DUGGAN et al. (2001) dokumentierten gute Beispiele von hydrothermaler Dolomitierung auf lokalem (gewöhnlich an Verwerfungen gebunden) und regionalem Maßstab. Die meisten hydrothermalen Dolomite sind flächenmäßig bzw. volumetrisch sehr gering und auf die unmittelbare Umgebung von Verwerfungen beschränkt (Abb. 11), an denen relativ Mg-reiche Lösungen relativ schnell aufsteigen. Falls solche Lösungen CO₂-reich sind, kann die plötzliche Entgasung die Dolomitbildung begünstigen (LEACH et al. 1991).

Texturell sind die meisten hydrothermalen Dolomite Satteldolomit. Leider sind in den letzten Jahren viele Satteldolomitvorkommen bedenkenlos hydrothermal genannt worden (DAVIES 1997, 2002), obwohl sie bei Temperaturen entstanden, die entweder denen der umgebenden Gesteine entsprechen oder sogar darunter lagen. Auf dieser Basis wurden die genetisch diversen Dolomite im gesamten Western Canada Sedimentary Basin über mehrere tausend km² als „hydrothermal“ (re-)interpretiert (DAVIES 1997, 2002). Dies ist aber demonstrativ falsch (MACHEL & LONNEE 2002). Satteldolomit kommt zumeist als Zement aber auch als Verdrän-

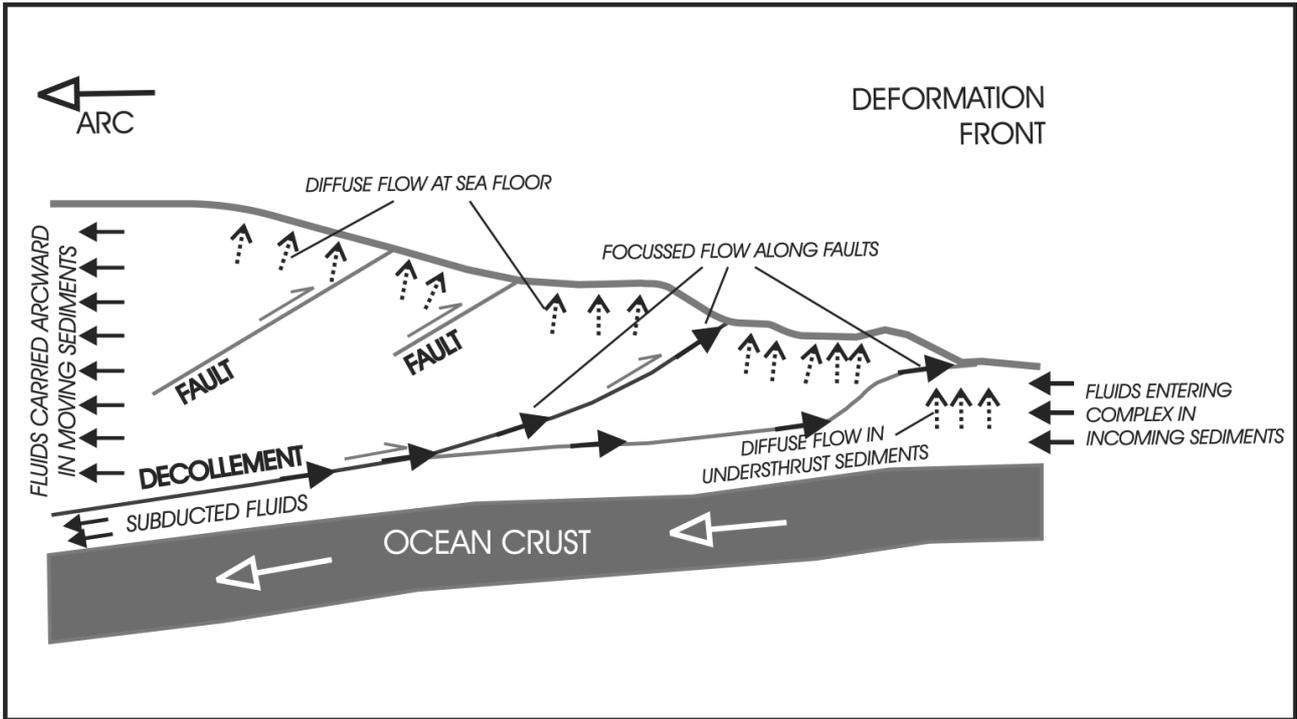


Abb. 13: Schematisches Profil durch ein plattentektonisches Akkretionsprisma mit möglichen Wegsamkeiten für Fluide. Der Porenwasserfluss innerhalb der Decollement-Zone und anderen Verwerfungen kann räumlich in Netzwerke von Klüften fokussiert werden, welche geologisch recht kurzlebig sein können. Reproduziert von MACHEL (2000).

Fig. 13: Schematic cross section of an accretionary prism/wedge and potential fluid pathways. Flow within decollement and other faults may be spatially focused in dilated networks, temporally transient, or both. Reproduced from MACHEL (2000).

gung vor, oft auch in Assoziation mit MVT-Mineralisation. Satteldolomit kann durch mindestens drei Vorgänge gebildet werden:

- (1) Ausfällung von hydrothermalen Lösungen, welche von Spalten aus in die Gesteine eindringen;
- (2) Stylolithisierung von Dolomitgesteinen, wobei (feinkristalliner) Dolomit entlang von Stylolithen gelöst und in

- den Druckschatten als Satteldolomit wieder ausgeschieden wird; und
- (3) als Beiprodukt von thermochemischer Sulfatreduktion (MACHEL 1987). Satteldolomit, der mit feinkristallinem Dolomit alterniert, wird auch Zebradolomit genannt. Die Genese von Zebradolomit ist nicht eindeutig geklärt (z. B. KRUG et al. 1996).

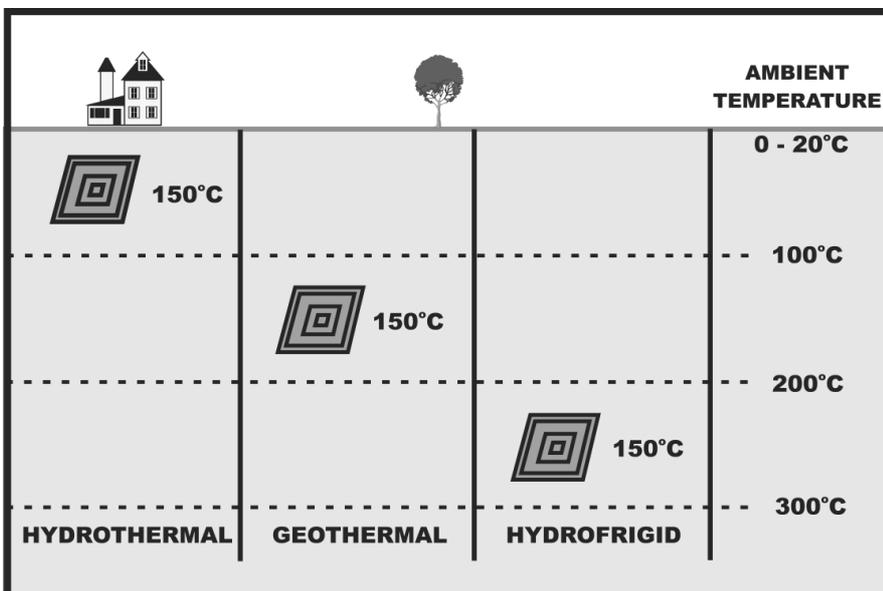


Abb. 14: Hydrothermale, geothermale (im thermischen Gleichgewicht mit dem umgebenden Gestein) und hydrofrigide Mineralbildung. Reproduziert von MACHEL & LONNEE (2002).

Fig. 13: Hydrothermal, geothermal (formed in thermal equilibrium with the surrounding rocks), and hydrofrigid mineral formation. Reproduced from MACHEL & LONNEE (2002).

8. Erdgeschichtliche Verteilung von Dolomit

Die erdgeschichtliche Verteilung von Dolomitgesteinen, die durch relativ frühe Verdrängung von marinen Karbonaten entstanden sind, ist ungleichmäßig. Seit den 60-er Jahren galt, daß solche Dolomitgesteine in paläozoischen Schichten wesentlich häufiger vorkommen als in jüngeren Schichten. Neuere Analysen der vorhandenen Daten ergaben, daß die Häufigkeit von relativ frühdiagenetischen „marinen“ Dolomitgesteinen zyklisch an- und abgenommen zu haben scheint, wobei die Häufigkeit solcher Dolomite während des Phanerozoikums diskrete Minima aufweist (GIVEN & WILKINSON 1987). Demgemäß sind Dolomitgesteine besonders in Schichten des frühen Ordoviz bis mittleren Silur sowie der Unterkreide besonders häufig. Für dieses Phänomen wurden diverse Erklärungen diskutiert, z. B. daß die Perioden verstärkter frühdiagenetischer Dolomitbildung durch Plattentektonik induziert worden sind und/oder durch erdgeschichtliche Veränderungen in der Zusammensetzung der Ozeane und der Atmosphäre, so daß erhöhte CO₂-Gehalte, erhöhte eustatische Meeresspiegel, erniedrigte Sättigungsgrade des Meerwassers für Kalzit und Aragonit, Änderungen im marinen Mg/Ca-Verhältnis und/oder erniedrigte O₂-Gehalte in der Atmosphäre mit höheren Raten an bakterieller Sulfatreduktion und damit Dolomitierung einhergingen (s. Diskussionen in STANLEY & HARDIE 1999, BURNS et al. 2000). All diese Faktoren mögen in dieser oder jener Art an der ungleichmässigen erdgeschichtlichen Dolomitverteilung beteiligt gewesen sein.

9. Schlussfolgerungen

Die folgenden Paragraphen fassen die wichtigsten Erkenntnisse der letzten 50 Jahre in der Dolomitforschung zusammen. Sie deuten ebenfalls an, welche Punkte noch ungenügend verstanden sind bzw. worauf sich zukünftige Forschung konzentrieren sollte.

1. Die thermodynamischen Bildungsbedingungen von Dolomit sind seit den siebziger Jahren gut bekannt, und neuere experimentellen Arbeiten haben die älteren Erkenntnisse im wesentlichen bestätigt. Die kinetischen Bedingungen, unter denen die Dolomitbildung begünstigt und/oder behindert werden, sind hingegen seit Jahrzehnten umstritten.
2. Die Rolle von Sulfat als Inhibitor für die Dolomitbildung ist erheblich überschätzt worden. Dolomit kann sich in mesohalinen Milieus bei Salinitäten unterhalb der Gips-sättigung bilden, und es gibt viele evaporitische Milieus, in denen sich Dolomit bildet.
3. Massenbilanzberechnungen zeigen, daß zu volumetrisch bedeutender Dolomitierung hohe Wasser-Gesteinsverhältnisse notwendig sind. Dies erfordert aktive und langanhaltende Porenwasserflußsysteme für die Bildung von massiven Dolomitgesteinen.
4. Porosität kann während der Dolomitierung durch zwei Prozesse entstehen, d. h., durch Mol-für-Mol Verdrängung sowie Lösung von Partikeln, die der Dolomitierung gegenüber resistent waren. Porosität kann aber auch durch mit der Dolomitbildung einhergehende Sulfat- und Dolomitcementation zerstört werden. Daher muß jedes Dolomitgestein bezüglich der Porenraumentwicklung individuell untersucht werden.
5. Die am weitesten verbreitete Klassifikation für Dolomitgesteinsgefüge ist die von GREGG & SIBLEY (1984) und SIBLEY & GREGG (1987).
6. LUO & MACHEL (1995) und LUCIA (1995) haben Klassifikationen für Porenräume in Dolomitgesteinen vorgeschlagen. Zur Zeit gibt es diesbezüglich aber keine allgemein anerkannte Klassifikation.
7. Man kann eine Palette von geochemischen Methoden anwenden, um Dolomite und Dolomitgesteine zu charakterisieren bzw. ihre Genese zu ergründen.
8. Bei insignifikanter Rekristallisation können die geochemischen Daten dazu verwendet werden, etwas über die dolomitisierenden Lösungen auszusagen. Im Falle von signifikanten Rekristallisation kann man nur Aussagen über das geochemische Milieu während der Rekristallisation machen.
9. Dolomitmodelle müssen sieben Kriterien erfüllen: (1) Norm zum Vergleich; (2) Leitfaden für zukünftige Beobachtungen; (3) Vorhersage von neuen geologischen Situationen; (4) integrale Basis für das System, welches es repräsentiert; (5) Übersättigung für Dolomit mit variablen Untersättigungsgraden für Kalzit bzw. Aragonit; (6) Dolomitbildungsrate gleich oder höher als die der Kalziumkarbonatauflösung; (7) langanhaltender Porenwasserfluss. Einige publizierte Modelle genügen diesen Kriterien nicht.
10. Penekontemporäre Dolomite bilden sich nahezu synsedimentär und/oder innerhalb weniger Jahre und Jahrzehnte nach der Sedimentablagerung. Die meisten dieser Dolomite bilden sich in randmarinen bis supratidalen sowie in hemipelagischen bis pelagischen Milieus als mikrokristalline Protodolomite. Die Mengen sind gering und betragen oft nur wenige Prozent.
11. Die meisten penekontemporären Dolomite werden wahrscheinlich mikrobiell und/oder organogen gebildet.
12. Das Mischungsmodell in seiner ursprünglichen Form ist völlig überbewertet worden und als Modell für massive Dolomitgesteine in der Natur schlichtweg falsch. Fallstudien, bei denen das Mischungsmodell als Erklärung für massive Dolomitierung herangezogen wurden, sollten revidiert werden.
13. Das Refluxmodell ist durch neueste Fallstudien und Modellierungen bestätigt und in bedeutender Weise erweitert worden. In der Typlokation des Refluxmodells sind lagunäre Karbonate durch Laugen dolomitisiert worden, die bis über die Gips-sättigung eingedampft waren. Refluxdolomitierung kann aber auch durch mesohaline/penehaline Laugen erfolgen. JONES et al. (2002) haben den zuvor unbekanntes „latente Reflux“ erkannt.
14. Auch das Refluxmodell ist von einigen Autoren in seiner Bedeutung grob überschätzt worden. Reflux kann keine beckenweite Dolomitierung bewirken, ist vielmehr auf Karbonatplattformen beschränkt, und bildet auch hier oft nur lagenweise Dolomit. Eine Plattform wird nur dann vollständig dolomitisiert, wenn sie eine

sehr hohe Permeabilität hat und Reflex sehr lange andauert. Es ist zur Zeit nicht klar, wie häufig diese Bedingungen in der Natur realisiert waren.

15. Sabkhas bilden recht dünne Lagen von mikrokristallinem (Proto-) Dolomit, die oft mit Gips und Anhydrit verwachsen sind. Wiederholte Transgressionen und Regressionen können zu einer mehrfachen Abfolge von Sabkha-Zyklen bzw. Dolomitlagen führen, wodurch die kumulative Mächtigkeit von Sabkhadolomiten durchaus mehrere zehner m, in manchen Fällen sogar über 100 m, erreichen kann.
16. Meerwassermodelle sind strenggenommen keine eigenständigen Modelle. Vielmehr sind die sogenannten Meerwassermodelle eine Gruppe von Modellen, die Meerwasser als dolomitisierende Lösung gemein haben und teufenmäßig flache und intermediäre diagenetische Milieus umfaßt.
17. Die regional ausgedehnten und mächtigen Dolomite der känozoischen Bahamaplatzform, vom Devon in West-Kanada sowie dem Karbon von Irland können sowohl als Meerwasserdolomite als auch als Versenkungsdolomite klassifiziert werden. Dieses Dilemma ist eine Folge der historischen Entwicklung der Dolomitforschung.
18. Sowohl Reflex als auch thermische Konvektionshalbzellen (mit kontinuierlicher Mg-Zufuhr) sind realistische Alternativen für volumetrisch bedeutende Meerwasserdolomitisierung. Allerdings wird thermische Konvektion durch Reflex relativ leicht unterbunden bzw. überwältigt.
19. Geschlossene Konvektionszellen können sich nur ausbilden und über geologische Zeiträume bestehen, wenn ein Becken keine effektiven Aquitarde enthält und wenn der geothermische Gradient relativ hoch ist. Zudem können in geschlossenen Konvektionszellen nur sehr geringe Mengen an Mg transportiert werden. Dolomitisierung in volumetrisch bedeutendem Umfang ist daher durch geschlossene Konvektionszellen in der Natur sehr unwahrscheinlich.
20. Topographie-getriebene Flußsysteme bilden wahrscheinlich nur geringe Mengen an Dolomit bzw. keine volumetrisch bedeutenden Dolomitgesteine.
21. Tektonische Auspressung von Porenwässern bildet wahrscheinlich nur geringe Mengen an Dolomit bzw. keine volumetrisch bedeutenden Dolomitgesteine.
22. Hydrothermale Dolomitisierung ist kein eigenständiges Modell, denn hydrothermale Bedingungen können in praktisch allen Versenkungsmilieus unter verschiedensten hydrologischen Bedingungen entstehen.
23. Viele Satteldolomitvorkommen sind bedenkenlos als hydrothermal angesprochen worden, obwohl sie bei Temperaturen entstanden, die entweder denen der umgebenden Gesteine entsprachen oder sogar darunter lagen. Solche Dolomite sind nicht hydrothermal, und die Rolle von hydrothermalen Dolomitisierung ist erheblich überschätzt worden.
24. Die erdgeschichtliche Verteilung von Dolomitgesteinen, die durch relativ frühe Verdrängung von marinen Karbonaten entstanden sind, ist ungleichmäßig. Die Gründe dafür sind immer noch recht unklar.

Dank

Die Forschung, der diese Arbeit zugrunde liegt, ist vom Natural Sciences and Engineering Research Council von Canada (NSERC) unterstützt worden. Der Autor dankt Reinhard Gaupp und Detlef K. Richter für kritische Durchsichten des Manuskripts.

Literatur

- ADAMS, J.E. & RHODES, M.L. (1960): Dolomitization by seepage reflection. - American Association Petroleum Geologists Bulletin, **44**: 1912-1920.
- AGI (1999): Illustrated Dictionary of Earth Science. American Geological Institute. - CD-ROM edition.
- ALLEN, J.R. & WIGGINS, W.D. (1993): Dolomite Reservoirs - Geochemical Techniques for Evaluating Origin and Distribution. - AAPG Continuing Education Course Note Series, **36**: 1-129.
- AMTHOR, J.E., MOUNTJOY, E.W. & MACHEL, H.G. (1993): Subsurface dolomites in Upper Devonian Leduc Formation buildups, central part of Rimbey-Meadowbrook reef trend, Alberta, Canada. - Bulletin of Canadian Petroleum Geology, **41**: 164-185.
- AMTHOR, J.E., MOUNTJOY, E.W. & MACHEL, H.G. (1994): Regional-scale porosity and permeability variations in Upper Devonian Leduc buildups: implications for reservoir development and prediction in carbonates. - American Association Petroleum Geologists Bulletin, **78**: 1541-1559.
- ARCHIE, G.E. (1952): Classification of carbonate reservoir rocks and petrophysical considerations. - American Association Petroleum Geologists Bulletin, **36**: 278-298.
- ARVIDSON R.S. & MACKENZIE, F.T. (1999) The dolomite problem: control of precipitation kinetics by temperature and saturation state. - American Journal of Science, **299**: 257-288.
- BACK, W., HANSHAW, D.B., HERMAN, J.S., & VAN DRIEL, J.N. (1986): Differential dissolution of a Pleistocene reef in the groundwater-mixing zone of coastal Yucatan, Mexico. - Geology, **14**: 137-140.
- BADIOZAMANI, K. (1973): The Dorag dolomitization model - application to the Middle Ordovician of Wisconsin. - Journal of Sedimentary Petrology, **43**: 965-984.
- BAKER, P. A. & BURNS, S. J. (1985): Occurrence and formation of dolomite in organic-rich continental margin sediments. American Association Petroleum Geologists Bulletin, **69**: 1917-1930.
- BAKER, P.A. & KASTNER, M. (1981): Constraints on the formation of sedimentary dolomite. - Science, **213**: 214-216.
- BUDD, D.A. (1997): Cenozoic dolomites of carbonate islands: their attributes and origin. - Earth-Science Reviews, **42**: 1-47.
- BURNS, S.J., MCKENZIE, J.A. & VASCONCELOS, C. (2000): Dolomite formation and biochemical cycles in the Phanerozoic. - Sedimentology, **47**: 49-61.
- CAPO, R.C., WHIPKEY, C.E., BLACHÈRE, J.R. & CHADWICK, O.A. (2000): Pedogenic origin of dolomite in a basaltic weathering profile, Kohala Peninsula, Hawaii. - Geology, **28**: 271-274.
- CARPENTER, A.B. (1980): The chemistry of dolomite formation I: the stability of dolomite. (In: ZENGER, D.H., DUNHAM, J.B. & ETHINGTON, J.B. (Eds.): Concepts and models of dolomitization), SEPM Special Publication, **28**: 111-121.
- CHOQUETTE, P.W. & PRAY, L.C. (1970): Geologic nomenclature and classification of porosity in sedimentary carbonates. - American Association Petroleum Geologists Bulletin, **54**: 207-250.
- CHOQUETTE, P.W. & STEINEN, R.P. (1980): Mississippian non-supratidal dolomite, Ste. Genevieve Limestone, Illinois Basin: evidence for mixed-water dolomitization. - SEPM Special Publication, **28**: 163-196.
- COMBARNOUS, M.A. & BORIES, S.A. (1975): Hydrothermal convection in saturated porous media. - Advances in Hydroscience, **10**: 231-307.

- DAVIES, G.R. (1997): Hydrothermal dolomite (HTD) reservoir facies: Global perspectives on tectonic-structural and temporal linkage between MVT and Sedex Pb-Zn ore bodies, and subsurface HTD reservoir facies. - 1-167, Canadian Society of Petroleum Geologists Short Course Notes.
- DAVIES, G.R. (2002): Thermobaric dolomitization: transient fault-controlled pressure-driven processes and the role of boiling/effervescence. - Diamond Jubilee Convention of the Canadian Society of Petroleum Geologists, Calgary, June 3-7 2002, Program & Abstracts, 105.
- DEFFEYES, K.S., LUCIA, F.J. & WEYL, P.K. (1965): Dolomitization of recent and Plio-Pleistocene sediments by marine evaporite waters on Bonaire, Netherlands Antilles. - (In: Dolomitization and limestone diagenesis), SEPM Special Publication, **13**: 71-88.
- DRIVET, E. & MOUNTJOY, E.W. (1997): Dolomitization of the Leduc Formation (Upper Devonian), southern Rimbey-Meadowbrook reef trends, Alberta. - Journal Sedimentary Research, **67**: 411-423.
- DUGGAN, J.P., MOUNTJOY, E.W. & STASIUK, L.D. (2001): Fault-controlled dolomitization at Swan Hills Simonette oil field (Devonian), deep basin west-central Alberta, Canada. - Sedimentology, **48**: 301-323.
- DOROBK, S. (1989): Migration of orogenic fluids through the Siluro-Devonian Helderberg Group during late Paleozoic deformation: constraints on fluid sources and implications for thermal histories of sedimentary basins. - Tectonophysics, **159**: 25-45.
- DUNHAM, J.B. & OLSON, E.R. (1980): Shallow subsurface dolomitization of subtidally deposited carbonate sediments in the Hanson Creek Formation (Ordovician-Silurian) of central Nevada. - SEPM Special Publication, **28**: 139-161.
- FAURE, G. & POWELL, J.L. (1972): Strontium isotope geology. - 1-188, (Springer Verlag) Berlin.
- FRIEDMAN, G.M. (1980): Dolomite is an evaporite mineral: evidence from the rock record and from sea-marginal ponds of the Red Sea. SEPM Special Publication, **28**: 69-80.
- GIVEN, R.K. & WILKINSON, B.H. (1987): Dolomite abundance and stratigraphic age: constrains on rates and mechanisms of Phanerozoic dolostone formation. - Journal Sedimentary Petrology, **57**: 1068-1078.
- GREGG, J.M. (1985): Regional epigenetic dolomitization in the Bonnetterre dolomite (Cambrian), southeastern Missouri. - Geology, **13**: 503-506.
- GREGG, J.M. & SIBLEY, D.F. (1984): Epigenetic dolomitization and the origin of xenotopic dolomite texture. - Journal of Sedimentary Petrology, v. **54**: 908-931.
- GREGG, J.M., SHELTON, K.L., JOHNSON, A.W., SOMERVILLE, I.S. & WRIGHT, W.R. (2001): Dolomitization of the Waulsortian Limestone (Lower Carboniferous) in the Irish Midlands. Sedimentology, **48**: 745-766.
- HEYDARI, E. (1997): Hydrotectonic models of burial diagenesis in platform carbonates based on formation water geochemistry in North American sedimentary basins. - (In: MONTAÑEZ, I.P., GREGG, J.M. & SHELTON, K.L. (Eds.): Basin-Wide Diagenetic Patterns: Integrated Petrologic, Geochemical, and Hydrologic Considerations), SEPM Special Publication, **57**: 53-79.
- HORRIGAN, E.K. (1996): Extent of dolomite recrystallization along the Rimbey-Meadowbrook reef trend, Western Canada Sedimentary Basin, Alberta, Canada. - 1-137, Unpub. M.Sc. thesis University of Alberta.
- HSÜ, K.J. & SCHNEIDER, J., (1973): Progress report on dolomitization hydrology of Abu Dhabi Sabkhas: Arabian Gulf.- (In: PURSER, B.H. (Ed.): The Persian Gulf), 409-422, (Springer Verlag) Berlin.
- HSÜ, K.J. & SIEGENTHALER, C. (1969): Preliminary experiments on hydrodynamic movements induced by evaporation and their bearing on the dolomite problem. - Sedimentology, **12**: 11-25.
- HUMPHREY, J.D. & QUINN, T.M. (1989): Coastal mixing zone dolomite, forward modeling, and massive dolomitization of platform-margin carbonates. - Journal of Sedimentary Petrology, **59**: 438-454.
- ILLING, L.V. (1959): Deposition and diagenesis of some upper Paleozoic carbonate sediments in western Canada. - Fifth World Petroleum Congress New York, Proceedings Section, **1**:23-52.
- JODRY, R.L. (1969): Growth and dolomitization of Silurian Reefs, St. Clair County, Michigan. - American Association Petroleum Geologists Bulletin, **53**: 957-981.
- JONES, G.D. & ROSTRON, B.J. (2000): Analysis of flow constraints in regional-scale reflux dolomitization: constant versus variable-flux hydrological models. - Bulletin Canadian Petroleum Geology, **48**: 230-245.
- JONES, G.D., WHITAKER, F.F., SMART, P.L. & SANFORD, W.E. (2002): Fate of reflux brines in carbonate platforms. - Geology, **30**: 371-374.
- JONES, G.D., SMART, P.L., WHITAKER, F.F., ROSTRON, B.J. & MACHEL, H.G. (2003): Numerical modeling of reflux dolomitization in the Grosmont Platform complex (Upper Devonian), Western Canada Sedimentary Basin. - American Association of Petroleum Geologists Bulletin, in press.
- KOHOUT, F.A., HENRY, H.R. & BANKS, J.E. (1977): Hydrogeology related to geothermal conditions of the Floridan Plateau. - (In: SMITH, K. L. & GRIFFIN, G. M. (Eds.): The geothermal nature of the Floridan Plateau), Florida Department of Natural Resources Bureau Geology Special Publication, **21**: 1-34.
- KRUG, H.-J., BRANDSTÄDTER, H. & JACOB, K.H. (1996) Morphological instabilities in pattern formation by precipitation and crystallization processes. - Geologische Rundschau, **85**: 19-28.
- LAND, L.S. (1973): Contemporaneous dolomitization of middle Pleistocene reefs by meteoric water, North Jamaica. - Bulletin Marine Science, **23**: 64-92.
- LAND, L.S. (1985): The origin of massive dolomite. - Journal Geological Education, **33**: 112-125.
- LEACH, D.L., PLUMLEE, G.S., HOFSTRA, A.H., LANDIS, G.P., ROWAN, E.L. & VIETS, J.G. (1991): Origin of late dolomite cement by CO₂-saturated deep basin brines: evidence from the Ozark region, central United States. - Geology, **19**: 348-351.
- LUCIA, F.J. (1995): Rock-fabric petrophysical classification of carbonate pore space for reservoir characterization. - American Association of Petroleum Geologists Bulletin, **79**: 1275-1300.
- LUMSDEN, D. N. (1988): Characteristics of deep-marine dolomites. - Journal of Sedimentary Petrology, **58**: 1023-1031.
- LUO, P. & MACHEL, H.G. (1995): Pore size and pore-throat types in a heterogeneous Dolostone reservoir, Devonian Grosmont Formation, Western Canada Sedimentary Basin. - American Association of Petroleum Geologists Bulletin, **79**: 1698-1720.
- LUO, P., MACHEL, H.G. & SHAW, J. (1994): Petrophysical properties of matrix blocks of a heterogeneous dolostone reservoir - the Upper Devonian Grosmont Formation, Alberta, Canada. - Bulletin of Canadian Petroleum Geology, **42**: 465-481.
- LYONS, W.B., HINES, M.E. & GAUDETTE, H.E. (1984): Major and minor element pore water geochemistry of modern marine sabkhas: the influence of cyanobacterial mats. - (In: COHEN, Y., CASTENHOLZ, R.W. & HALVORSON, H.O. (Eds.): Microbial mats), 411-423, A. R. Liss, New York.
- 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. - Sedimentary Geology, **113**: 161-168.
- MACHEL, H.G. (1999): Effects of groundwater flow on mineral diagenesis, with emphasis on carbonate aquifers. - Hydrogeology Journal, **7**: 94-107.
- MACHEL, H.G. (2000): Dolomite formation in Caribbean islands - driven by plate tectonics?! - Journal of Sedimentary Research, **70**: 977-984.
- MACHEL, H.G. & ANDERSON, J.H. (1989): Pervasive subsurface dolomitization of the Nisku Formation in central Alberta. - Journal of Sedimentary Petrology, **59**: 891-911.
- MACHEL, H.G. & CAVELL, P.A. (1999): Low-flux, tectonically induced squeeze fluid flow („hot flash“) into the Rocky Mountain Foreland Basin. - Bulletin Canadian Petroleum Geology, **47**: 510-

- 533.
- MACHEL, H.G., CAVELL, P.A., BUSCHKUEHLE, B.E. & MICHAEL, K. (2000): Tectonically induced fluid flow in Devonian carbonate aquifers of the Western Canada Sedimentary Basin. - *Journal of Geochemical Exploration*, **69-70**: 213-217.
- MACHEL, H.G., KROUSE, H.R. & SASSEN, R. (1995): Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction. - *Applied Geochemistry*, **10**: 373-389.
- MACHEL, H.G. & LONGACRE, S.A. (2000): Die permische McElroy Öllagerstätte in Texas, U.S.A. - Fazies, Sequenzstratigraphie, und Diagenese. - *Zentralblatt für Geologie und Paläontologie, Teil I, Heft 1/2*: 85-115.
- MACHEL, H.G. & LONNÉE, J. (2002): Hydrothermal dolomite - a product of poor definition and imagination. - *Sedimentary Geology*, **152**: 163-171.
- MACHEL, H.G. & MOUNTJOY, E.W. (1986): Chemistry and environments of dolomitization - a reappraisal. - *Earth Science Reviews*, **23**: 175-222.
- MACHEL, H.G. & MOUNTJOY, E.W. (1987): General constraints on extensive pervasive dolomitization - and their application to the Devonian carbonates of western Canada. - *Bulletin Canadian Petroleum Geology*, **35**: 143-158.
- MACHEL, H.G., & MOUNTJOY, E.W. (1990): Coastal mixing zone dolomite, forward modeling, and massive dolomitization of platform-margin carbonates - Discussion. - *Journal of Sedimentary Petrology*, **60**: 1008-1012.
- MACHEL, H.G., MOUNTJOY, E.W. & AMTHOR, J.E. (1994): Dolomitierung von devonischen Riff- und Plattformkarbonaten in West-Kanada. - *Zentralblatt für Geologie und Paläontologie, Teil I, 1993 (7/8)*: 941-957.
- MACHEL, H.G., MOUNTJOY, E.W. & AMTHOR, J.E. (1996): Mass balance and fluid flow constraints on regional-scale dolomitization, Late Devonian, Western Canada Sedimentary Basin. - *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, **44**: 566-571.
- MACHEL, H.G., MOUNTJOY, E.W., ROSTRON, B.J. & JONES, G.D. (2002): Towards a sequence stratigraphic framework for the Frasnian of the Western Canada Basin. - *Bull. Canad. Petrol. Geol.*, **50**: 332-338.
- MAJOR, R.P., BEBOUT, D.G. & LUCIA, F.J. (1988): Depositional facies and porosity distribution, Permian (Guadalupian) San Andres and Grayburg Formations, P.J.W.D.M. field complex, Central Basin Platform, West Texas. - (In: LOMANDO, A.J. & HARRIS, P.M. (Eds.): *Giant oil and gas fields - a core workshop*), SEPM Core Workshop, **12**: 615-648.
- MATSUMOTO, R., IJIMA, A. & KATAJAMA, T. (1988): Mixed-water and hydrothermal dolomitization of the Pliocene Shirahama Limestone, Izu Peninsula, central Japan. - *Sedimentology*, **35**: 979-998.
- MAZZULLO, S.J. (1992): Geochemical and neomorphic alteration of dolomite: a review. - *Carbonates and Evaporites*, **6**: 21-37.
- MAZZULLO, S.J. (2000): Organogenic dolomitization in peritidal to deepsea sediments. - *Journal Sedimentary Research*, **70**: 10-23.
- McKENZIE, J.A., HSÜ, K.J. & SCHNEIDER, J.F. (1980): Movement of subsurface waters under the sabkha, Abu Dhabi, UAE, and its relation to evaporative dolomite genesis. - *SEPM Special Publication*, **28**: 11-30.
- MELIM, L.A. & SCHOLLE, P.A. (2002): Dolomitization of the Capitan Formation forereef facies (Permian, west Texas and New Mexico): seepage reflux revisited. - *Sedimentology*, **49**: 1207-1227.
- MONTAÑEZ, I.P. (1997): Secondary porosity and late diagenetic cements in the Upper Knox Group, central Tennessee region: a temporal and spatial history of fluid flow conduit development within the Knox regional aquifer. - (In: MONTAÑEZ, I.P., GREGG, J.M. & SHELTON, K.L. (Eds.): *Basin-Wide Diagenetic Patterns: Integrated Petrologic, Geochemical, and Hydrologic Considerations*), SEPM Special Publication, **57**: 101-117.
- MONTAÑEZ, I.P. & READ, J.F. (1992a): Fluid-rock interaction history during stabilization of early dolomites, Upper Knox Group (Lower Ordovician), U.S. Appalachians. - *Journal of Sedimentary Petrology*, **62**: 753-778.
- MONTAÑEZ, I.P. & READ, J.F. (1992b): Eustatic control on early dolomitization of cyclic peritidal carbonates: evidence from the Early Ordovician Upper Knox Group, Appalachians. - *Geological Society of America Bulletin*, **104**: 872-886.
- MORROW, D.W. (1982): Diagenesis 1. Dolomite - Part I: The chemistry of dolomitization and dolomite precipitation. - *Geoscience Canada*, **9**: 5-13.
- MORROW, D.W. (1999): Regional subsurface dolomitization: models and constraints. - *Geoscience Canada*, **25**: 57-70.
- MORROW, D.W. & ABERCROMBIE, H.J. (1994): Rates of dolomitization: the influence of dissolved sulphate. - (In: PURSER, B., TUCKER M., & ZENGER, D., (Eds.): *Dolomites - A volume in honour of Dolomieu*), Special Publication **21**, International Association of Sedimentologists, 377-386.
- MORROW, D.W. & RICKETS, B.D. (1986): Chemical controls on the precipitation of mineral analogues of dolomite: the sulfate enigma. - *Geology*, **14**: 408-410.
- MORROW, D.W., ZHAO, M. & STASIUK, L.D. (2002): The gas-bearing Devonian Presqu'île dolomite of the Cordova embayment region of British Columbia, Canada: dolomitization and the stratigraphic template. - *American Association Petroleum Geologists Bulletin*, **86**: 1609-1638.
- MOUNTJOY, E.W. & AMTHOR, J.E. (1994): Has burial dolomitization come of age? Some answers from the Western Canada Sedimentary Basin. - (In: PURSER, B., TUCKER M. & ZENGER, D. (Eds.): *Dolomites - A volume in honour of Dolomieu*), Special Publication **21**: International Association of Sedimentologists, 203-230.
- MOUNTJOY, E.W., MACHEL, H.G., GREEN, D. DUGGAN, J. & WILLIAMS-JONES, A.E., (1999): Devonian matrix dolomites and deep burial carbonate cements: a comparison between the Rimbey-Meadowbrook reef trend and the deep basin of west-central Alberta. - *Bulletin Canadian Petroleum Geology*, **47**: 487-509.
- MUCHEZ, P. & VIAENE, W. (1994): Dolomitization caused by water circulation near the mixing zone: an example from the lower Viséan of the Campine Basin (northern Belgium). - (In: PURSER, B., TUCKER M., & ZENGER, D. (Eds.): *Dolomites - A volume in honour of Dolomieu*), Special Publication **21**, International Association of Sedimentologists, 155-166.
- MUIR, M., LOCK, D. & VAN DER BORCH, C.C. (1980): The Coorong model for penecontemporaneous dolomite formation in the Middle Proterozoic McArthur Group, Northern Territory, Australia. *SEPM Special Publication*, **28**: 51-67.
- MÜLLER, D.W., MCKENZIE, J.A. & MUELLER, P.A. (1990): Application of strontium isotopes to test an early dolomitization model. - *Geology*, **18**: 618-621.
- OLIVER, J. (1986): Fluids expelled tectonically from orogenic belts: their role in hydrocarbon migration and other geologic phenomena. - *Geology*, **14**: 99-102.
- PACKARD, J.J. (1992): Early formed reservoir dolomites of the Mississippian Upper Debolt Fm.: Dunvegan Gas Field: A highly stratified reservoir hosting 1.2 TCF of sweet gas in Mississippi an sabkha and contiguous subtidal sediments, NW Alberta, CA. - (In: Canadian Society of Petroleum Geologists and Faculty of Extension of the University of Alberta (sponsors): *Dolomite - From Process and Models to Porosity and Reservoirs*. 1992), 1-11, National Conference of Earth Science, September 13 to 18, Banff, Alberta.
- PATTERSON, R.J. & KINSMAN, D.J.J. (1982): Formation of diagenetic dolomite in coastal sabkha along the Arabian (Persian) Gulf. - *American Association Petroleum Geologists Bulletin*, **66**: 28-43.
- PHILLIPS, O.M. (1991): *Flow and reactions in permeable rocks*. - 1-285, Cambridge University Press, Cambridge.
- PITTMAN, E.D. (1979): Porosity, diagenesis and productive capability of sandstone reservoir. - *SEPM Reprint Series*, **26**: 159 - 173.
- PITTMAN, E.D. (1992): Relationship of porosity and permeability to various parameters derived from mercury injection-capillary pressure curves for Sandstone.- *American Association Petroleum Geologists Bulletin*, **75**: 191-198.
- POTMA, K., WEISSENBERGER, J.A.W., WONG, P.K. & GILHOLLY, M.G. (2001): Toward a sequence stratigraphic framework for the

- Frasnian of the Western Canada Basin. - *Bulletin Canadian Petroleum Geology*, **49**: 37-85.
- PURSER, B., TUCKER M. & ZENGER, D., Eds. (1994): Dolomites - A volume in honour of Dolomieu. - Special Publication **21**: International Association of Sedimentologists, 1-451.
- QING, H. & MOUNTJOY, E.W. (1992): Large-scale fluid flow in the Middle Devonian Presqu'île barrier, Western Canada Sedimentary Basin. - *Geology*, **20**: 903-906.
- QING, H., & MOUNTJOY, E.W. (1994): Formation of coarsely crystalline, hydrothermal dolomite reservoirs in the Presqu'île Barrier, Western Canada Sedimentary Basin. - *American Association Petroleum Geologists Bulletin*, **78**: 55-77.
- QING, H., BOSENCE, D.W.J. & ROSE, P.F. (2001): Dolomitization by penesaline sea water in Early Jurassic peritidal platform carbonates, Gibraltar, western Mediterranean. - *Sedimentology*, **48**: 153-163.
- RADTKE, B.M. & MATHIS, R.L. (1980): On the formation and occurrence of saddle dolomite. - *Journal of Sedimentary Petrology*, **50**: 1149-1168.
- ROSEN, M.E., MISER, D.E., STARCHER, M.A. & WARREN, J.K. (1989): Formation of dolomite in the Coorong region, South Australia. - *Geochimica Cosmochimica Acta*, **53**: 661-669.
- SALLER, A.H. & HENDERSON, N. (2001): Distribution of porosity and permeability in platform dolomites: Insight from the Permian of West-Texas: Reply. - *American Association Petroleum Geologists Bulletin*, **85**: 530-532.
- SANFORD, W.E. & KONIKOV, L.F. (1989): Porosity development in coastal carbonate aquifers. - *Geology*, **17**: 249-252.
- SANFORD, W.E., WHITAKER, F.A., SMART, P.L. & JONES, G. (1998): Numerical analysis of seawater circulation in carbonate platforms: I. Geothermal convection. - *American Journal of Science*, **298**: 801-828.
- SCHMOKER, J.W. & HALLEY, R.B. (1982): Carbonate porosity versus depth: a predictable relation for south Florida. - *American Association Petroleum Geologists Bulletin*, **66**: 2561-2570.
- SCHOLLE, P.A. & HALLEY, R.B. (1985): Burial diagenesis: out of sight, out of mind! - (In: SCHNEIDERMAN, N. & HARRIS, P.M. (Eds.): Carbonate cements), *SEPM Special Publication*, **36**: 309-334.
- SHIELDS, M.J. & BRADY, P.V. (1995): Mass Balance and fluid flow constraints on regional-scale dolomitization, Late Devonian, Western Canada Sedimentary Basin. - *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, **43**: 371-392.
- SHUKLA, V. & BAKER, P.A. (Eds.) (1988): Sedimentology and geochemistry of dolostones. - *SEPM Special Publication* **43**.
- SIBLEY, D.F. & GREGG, J.M. (1987): Classification of dolomite rock textures. - *Journal of Sedimentary Petrology*, **57**: 967-975.
- SIMMS, M. (1984): Dolomitization by ground water - flow systems in carbonate platforms. *Transactions Gulf Coast Association Geological Societies*, **XXXIV**: 411-470.
- SPENCER-CERVATO, C. & MULLIS, J. (1992): Chemical study of tectonically controlled hydrothermal dolomitization: an example from the Lessini Mountains, Italy. - *Geologische Rundschau*, **81/2**: 347-370.
- STANLEY, S.M. & HARDIE, L.A. (1999): Hypercalcification: Paleontology links plate tectonics and geochemistry to sedimentology. - *GSA Today*, **9** (2): 2-7.
- STOESSELL, R.K., WARD, W.C., FORD, B.H. & SCHUFFERT, J.D. (1989): Water chemistry and CaCO₃ dissolution in the saline part of an open-flow mixing zone, coastal Yucatan Peninsula, Mexico. - *Geological Society of America Bulletin*, **101**: 159-169.
- SWART, P.K. & MELIM, L.A. (2000): The origin of dolomites in Tertiary sediments from the margin of Great Bahama Bank. - *Journal Sedimentary Research*, **70**: 738-748.
- TAN, F.C. & HUDSON, J.D. (1971): Carbon and oxygen isotope relationships of dolomites and co-existing calcites, Great Estuarine Series (Jurassic), Scotland. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **35**: 755-767.
- TUCKER, M.E. & WRIGHT, V.P. (1990): Carbonate Sedimentology. - 1-482, Blackwell Scientific Publications.
- TÓTH, J. (1988): Groundwater and hydrocarbon migration. - (In: BACK, W., ROSENHEIN, J.S. & SAEBER, P.R. (Eds.): Hydrogeology. Boulder, Colorado, Geological Society of America, The Geology of North America), **0-2**: 485-502.
- USDOWSKI, E. (1994): Synthesis of dolomite and geochemical implications. - (In: PURSER, B., TUCKER M., & ZENGER, D. (Eds.): Dolomites - A volume in honour of Dolomieu), International Association of Sedimentologists, Special Publication **21**: 345-360.
- VAHRENKAMP, V.C., SWART, P.K. & RUIZ, J. (1991): Episodic dolomitization of Late Cenozoic carbonates in the Bahamas: evidence from strontium isotopes. - *Journal of Sedimentary Petrology*, **61**: 1002-1014.
- VAHRENKAMP, V.C. & SWART, P.K. (1994): Late Cenozoic dolomites of the Bahamas: metastable analogues for the genesis of ancient platform dolomites. - (In: PURSER, B., TUCKER, M., & ZENGER, D., Eds., Dolomites - a Volume in Honor of Dolomieu), International Association of Sedimentologists, Special Publication **21**: 133-153.
- VAN DER BORCH, C.C. (1976): Stratigraphy and formation of Holocene dolomitic carbonate deposits in the Coorong area, South Australia. - *Journal Sedimentary Petrology*, **46**: 952-966.
- VASCONCELOS & MCKENZIE, J.A. (1997): Microbial mediation of modern dolomite precipitation and diagenesis under anoxic conditions (Lagoa Vermelha, Rio de Janeiro, Brazil). *Journal Sedimentary Research*, **67**: 378-390.
- WALKER, R.G. (1992): Facies, facies models and modern stratigraphic concepts. - (In: WALKER, R.G. & JAMES, N.P. (Eds.): Facies models - Response to sea level changes), 1-14, Geological Association of Canada.
- WARD, W.C. & HALLEY, R.B. (1985): Dolomitization in a mixing zone of near-seawater composition, Late Pleistocene, Northeastern Yucatan Peninsula. - *Journal of Sedimentary Petrology*, **55**: 407-420.
- WHITAKER, F.F., SMART, P.L., VAHRENKAMP, V.C., NICHOLSON, H., & WOGELIUS, R.A. (1994): Dolomitization by near-normal seawater? Field evidence from the Bahamas. - (In: PURSER, B., TUCKER, M., & ZENGER, D., Eds., Dolomites - a Volume in Honor of Dolomieu), International Association of Sedimentologists, Special Publication **21**: 111-132.
- WILSON, A.M., SANFORD, W.E., WHITAKER, F.F. & SMART, P.L. (2001): Spatial patterns of diagenesis during geothermal circulation in carbonate platforms. - *American Journal of Science*, **301**: 727-752.
- WILSON, E.N., HARDIE, L.A. & PHILLIPS, O.M. (1990): Dolomitization front geometry, fluid flow patterns, and the origin of massive dolomite: the Triassic Latemar buildup, northern Italy. - *American Journal of Science*, **290**: 741-796.
- WOOD, J.R. & HEWETT, T.A. (1982): Fluid convection and mass transfer in porous sandstones - a theoretical approach. - *Geochimica Cosmochimica Acta*, **46/10**: 1707-1713.
- WRIGHT, W.R. (2001): Dolomitization, fluid-flow and mineralization of the Lower Carboniferous rocks of the Irish Midlands and Dublin Basin. - 1-407, Unpub. Ph.D. thesis, University College Dublin, Belfield, Ireland.
- XUN, Z. & FAIRCHILD, I.J. (1987): Mixing zone dolomitization of Devonian carbonates, Guangxi, South China. - (In: MARSHALL, J.D. (Ed.): Diagenesis in sedimentary sequences), Geological Society Special Publication, **36**: 157-170.
- ZENGER, D.H., DUNHAM, J.B. & ETHINGTON, R.L. (Eds.) (1980): Concepts and models of dolomitization. - *SEPM Special Publication* **28**: 1-320.