Polyphase spätdiagenetische Dolomitbildung im mittel- bis oberdevonischen Massenkalk von Hagen-Hohenlimburg (Remscheid-Altenaer Sattel, Rheinisches Schiefergebirge)

Polyphase late diagenetic dolomite formation in Middle to Upper Devonian limestones of Hagen-Hohenlimburg (Remscheid-Altena anticline, Rheinisches Schiefergebirge)

Von

AXEL GILLHAUS, THOMAS GÖTTE & DETLEV K. RICHTER

mit 6 Abbildungen, 1 Tabelle und 2 Tafeln with 6 figures, 1 table and 2 plates

> Schlüsselwörter: Polyphase Dolomitisierung Umkristallisation devonischer Massenkalk, Rheinisches Schiefergebirge

> Key words: Polyphase dolomitisation recrystallisation Devonian Massif Limestone Rheinisches Schiefergebirge

Anschriften der Verfasser, addresses of the authors: Axel GILLHAUS DEEP. Underground Engineering GmbH Eyhauser Allee 2a 26160 Bad Zwischenahn Germany.

THOMAS GÖTTE, DETLEV K. RICHTER Institut für Geologie, Mineralogie und Geophysik Ruhr-Universität Bochum 44801 Bochum Germany.

Mitt. Ges. Geol. Bergbaustud. Österr.

46 S. 51-66

Inhalt

52
60
61

Contents

Kurzfassung	
Abstract	
1. Introduction	53
2. Methods	54
3. Petrographic appearance of the dolomites	54
4. Geochemistry of the dolomites	57
4.1. Trace elements (Fe, Mn, Sr)	57
4.2. Stable isotopes ($\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$)	
4.3. Radiogenic isotopes (87Sr/86Sr)	
5. Discussion of the dolomite formation	
6. Acknowledgements	60
7. References	61

Kurzfassung

Im mittel- bis oberdevonischen Massenkalk von Hagen-Hohenlimburg am Nordrand des Remscheid-Altenaer Sattels lassen sich drei spätdiagenetische Dolomitisierungsphasen in einer komplexen, vorwiegend hydrothermalen Mineralisationsfolge unterscheiden. Über Kathodolumineszenz(KL)-Mikroskopie, ortsauflösende Spurenelementanalysen (PIXE) und Isotopenuntersuchungen (C/O, ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr) wird die Diageneseentwicklung für die variszischen Dolomite (Generationen 1 und 2) und die postvariszischen Dolomite (Generation 3) nachgezeichnet.

Die primäre Struktur und Zusammensetzung der frühvariszischen Dolomite (Generation 1) wurde bei der variszischen, an Aufschiebungen des Ennepe-Störungssystems gebundenen hydrothermalen Dolomitisierung (Generation 2) teils im offenen, teils im geschlossenen System verändert. Die an postvariszische NNW-SSE-Störungen gebundene Dolomitisierung der 3. Generation zeigt keinen Einfluß auf die älteren Generationen. Diese Dolomite zeichnen sich durch erhöhte Fe- und Mn-Gehalte aus und liegen aufgrund einer Einwirkung Ca-reicher meteorischer Wässer häufig calcitisiert vor.

Abstract

Massive limestones of Middle to Upper Devonian age exhibit three dolomite generations of late diagenetic origin at the northern rim of the Remscheid-Altenaer anticline structure. The dolomites are part of a complex succession of predominantly hydrothermal mineralisation. The formation of dolomite generations 1 and 2 is associated with the variscan Ennepe fault system whereas dolomite generation 3 takes place at post-variscan faults. Development of the diagenetic succession is reconstructed using cathodoluminescence microscopy, trace element analyses with spatial resolution (PIXE), and isotope geochemistry (C/O, ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr).

Primary texture and composition of early-variscan dolomites (generation 1) was modified during hydrothermal variscan dolomitisation (generation 2) which is bounded to overthrusts. Modification of dolomite 1 started in an open system and finally was completed in a closed system. Dolomite generation 3 is associated with post-variscan NNW-SSE-faults and has no influence on older dolomites 1 and 2. Dolomite 3 has increased Mn- and Fe-contents and often reveals dedolomitisation due to the influence of Ca-rich meteoric waters.

1. Einleitung

Der mittel- bis oberdevonische Massenkalk am Nordflügel des Remscheid-Altenaer Sattels wurde im 20. Jahrhundert wiederholt petrographisch bearbeitet (u. a. PAECKELMANN 1922, Jux 1960 a und b, GOTTHARDT 1962). Dabei standen fazielle Aspekte der u. a. von KREBS (1974) zusammenfassend diskutierten Schwelm-, Dorp- und Ibergfazies mit 33 Subfaziestypen im Vordergrund. Im Bereich des Remscheid-Altenaer Sattels dominieren im Mitteldevon zunächst weitläufige biostromale Strukturen mit geringem Relief, die von knolligen und ästigen Stromatoporen sowie rugosen und tabulaten Korallen aufgebaut sind. Diese Bankfazies (= Schwelmfazies) geht im höheren Mitteldevon bzw. an der Wende Mittel-/Oberdevon lokal (z. B. Hönnetal, Dornap) in faziesvariable Riffkalke (= Dorpfazies) über, die nur noch vereinzelt von biohermalen Kappen (= Ibergfazies) überlagert werden. Im tieferen Oberdevon endet das Riffwachstum, schließlich dominieren feine siliziklastische Ablagerungen (BRINCKMANN et al. 1968, KREBS 1974).

Dolomitisierungen treten am häufigsten in der mikritreichen Bankfazies (= Schwelm-Fazies) auf. Bereits PAECKELMANN (1922) unterscheidet flächenhafte und gangförmige Dolomitisierungen. Er interpretiert die flächenhaften Dolomite als oberflächennahe, klimatisch gesteuerte Bildungen, die nicht auf störungsgebundene Zirkulation Mg-reicher Lösungen zurückzuführen sind. Nach UDLUFT (1929) dagegen beginnt die flächenhafte Dolomitisierung in dem noch frischen Material lagunärer Ablagerungsräume und geht in dem allmählich der Versenkungsdiagenese unterworfenen Kalkschlamm weiter. Während im Westbereich der Nordflanke des Remscheid-Altenaer Sattels (Gruiten, Dornap) zwischen genetisch nicht einwandfrei belegten frühdiagenetischen Dolomiten und hydrothermal an Gängen gebildeten spätdiagenetischen Dolomiten unterschieden wird (BRINCKMANN et al. 1968, LEUCHS 1985), werden die Dolomitgesteine des Raumes Hagen-Hohenlimburg heute u. a. von Gotthardt & KASIG (1996) als ausschließlich störungsgebundene Bildungen interpretiert, obwohl sie petrographisch teilweise deutliche Ähnlichkeit mit den flächenhaften Dolomiten haben. Die offensichtlich vielfältig ausgebildeten und kontrovers diskutierten Dolomitgesteine im Massenkalk des Remscheid-Altenaer Sattels sollen nun in dieser Studie vorwiegend über Material (33 Proben) aus dem Steinbruch Donnerkuhle bei Hagen-Hohenlimburg mit modernen petrographischen und (isotopen-)geochemischen Methoden exemplarisch untersucht werden, um einen Beitrag zur Klärung der polyphasen Dolomitgenese zu leisten. Derartige regionale Detailstudien



Abb. 1: Geologische Übersichtskarte mit den im Text erwähnten Lokalitäten am Nordrand des Remscheid-Altenaer Sattels im Rheinischen Schiefergebirges (W'tal = Wuppertal, Pfeil = Steinbruch Donnerkuhle). Der regionale Zusammenhang der geologischen Karte ist in der Skizze von Deutschland unten links dargestellt: Rheinisches Schiefergebirge (schraffiert) mit Rechteck. HH = Hamburg; B = Berlin; M = München.

Fig. 1: Geological outline map from the northern rim of the Remscheid-Altena anticline in the Rhenish Schiefergebirge and localities mentioned in the text (W'tal = Wuppertal, arrow marks the quarry "Donnerkuhle"). The regional context of the geological map is shown in the sketch of Germany at the lower left: Rhenish Schiefergebirge (hatched) with rectangle. HH = Hamburg; B = Berlin; M = München.

sind auch für den größeren Rahmen von Interesse, zumal neuerdings viele spät- bis postvariszische "Hydrothermaldolomite" Europas mit großräumigen Fluidzirkulationen in Verbindung gebracht werden (IANNACE et al. 2001, BONI et al. 2002).

2. Methodik

Für Durchlicht- und Kathodolumineszenz(KL)-Untersuchungen stand die Bochumer KL-Apparatur HC1-LM mit "heißer Kathode" zur Verfügung, mit der schon Mn-Gehalte im 10er ppm-Bereich visuell deutlich wahrgenommen werden können (NEUSER et al. 1996).

Ortsauflösende Spurenelementanalysen wurden im Bochumer Dynamitron-Tandem-Laboratorium mit PIXE-Methodik (Proton Induced X-ray Emission) durchgeführt (u. a. MEIJER et al. 1994). Es wurden ausschließlich Punktmessungen durchgeführt (Durchmesser des Meßflecks ca. 10 µm). Die Auswertung der charakteristischen Röntgenlinien von Ca, Mg und den Spurenelementen erfolgte mit dem Software-Programm GUPIX (MAXWELL et al. 1995). Standards waren Reinelemente (Ti, Fe, Zn, Mo, Ag, Sn).

Die δ^{13} C- und δ^{18} O-Isotopenzusammensetzung der Dolomitphasen wurde an 5-15 mg Dolomit ermittelt. Dolomit-/ Calcitmischproben mußten zuvor mit 5 %-iger Essigsäure entcalcitisiert werden. Nach Auflösung des Dolomits in Phosphorsäure und anschließender Destillation des entstandenen CO₂-Gases erfolgte die Messung der stabilen Isotopenverhältnisse mit einem Massenspektrometer delta S (Finnigan MAT). Die Werte sind in δ -Notierung gegen PDB angegeben - NBS 19 als Standard.

Für ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Messungen wurde reines Dolomitpulver mit 2.5N HCl suprapur aufgeschlossen und als eingedampftes Salz auf einem Re-Filament im Festkörpermassenspektrometer Finnigan MAT 262 oberhalb von 1250° C ionisiert. Als Standard wurde hierbei NBS 987 verwendet.

3. Petrographie der Dolomite

Grundsätzlich sind sowohl makroskopisch als auch mikroskopisch drei Dolomitisierungsphasen im Massenkalk des Arbeitsgebietes (Abb. 1) zu unterscheiden, deren charakteristische Platznahme im Gelände in Abbildung 2 schematisch illustriert ist. Die älteren Dolomite 1 und 2 treten meist zusammen auf und sind regional vor allem in zwei Bereichen als massive Dolomitgesteine anzutreffen:

- a. am westlichen Nordrand des Sattels vor allem im sogenannten südlichen Kalkzug von Gruiten bis Schwelm,
- b. am östlichen Nordrand des Sattels vor allem im Raum Hagen und im westlichen Iserlohn.

Die jüngeren Dolomite 3 dagegen sind fleckenhaft überall im Massenkalk des Remscheid Altenaer Sattels anzutreffen und mengenmäßig vor allem entlang NNW-SSE verlaufender Störungssysteme verbreitet.

Die drei räumlich und zeitlich trennbaren Dolomitgenerationen werden im Folgenden detailliert beschrieben. Eine stark vereinfachte petrographische Zusammenfassung ist in Abbildung 3 wiedergegeben.

Die älteste **Dolomitgeneration** (1) besteht ausschließlich aus dunkelgrauem grobkristallinem Matrixdolomit (D1M; vgl. Tafel 1, Figs. 1 und 3) mit bituminösem Geruch. Durchdringende Matrixdolomitisierung tritt im Steinbruch Donnerkuhle z. B. im Kontakt zur Ennepestörung mit großer Mächtigkeit auf und folgt in einzelnen Paketen dem Schichtverlauf weit nach SSE (vgl. Abb. 2). Teildolomitisierungen mit ausschließlicher Matrixdolomitisierung (D1M) treten zwar auf, sind aber aufgrund später fortschreitender Dolomitisierung (D2) selten erhalten (vgl. Tafel 1, Fig. 2) und im dunklen Massenkalk makroskopisch unauffällig.

Kathodolumineszenzmikroskopisch zeigen die 200-400 µm großen Kristalle die typische dunkelviolette Farbe Mn- und Fe-armer Dolomite und vom Kristallrand nach innen fortschreitend unregelmäßige Flecken jüngerer Dolomitphasen mit intensiv roter Lumineszenz (vgl. Tafel 2, Fig. 1a und b). Einschlüsse von organischem Material und/oder Fe-Verbindungen sind vor allem im Zentrum der Kristalle häufig, Calciteinschlüsse wurden nicht beobachtet.



Abb. 2: Schematische Darstellung der Platznahme von Dolomitgesteinen des Remscheid-Altenaer Sattels am Beispiel des Steinbruchs Donnerkuhle, Hagen-Hohenlimburg.

Fig. 2: Schematic illustration of the general distribution of dolostones in the Remscheid-Altena anticline exemplary in the quarry "Donnerkuhle", Hagen-Hohenlimburg.



Abb. 3: Stark vereinfachte Darstellung der Mineralisationsfolge im mittel- bis oberdevonischen Massenkalk des Remscheid-Altenaer Sattels unter Betonung der Dolomitgenese.

Fig. 3: Simplified sketch of the mineralisation succession in Middle to Upper Devonian limestone of the Remscheid-Altena anticline focussed on dolomite formation.

Dolomitphase 2 wird durch grobkristalline, hellgraue Matrixdolomite (D2M) mit weißem Dolomitspat (D2Z) als zeitliches Äquivalent in Klüften (vgl. Tafel 1, Fig. 3) und Partikeln als Intrapartikelzement sowie als Zement nach Aragonitlösung (vgl. Tafel 1, Fig. 4) vertreten.

Reine Matrixdolomitgesteine D2M treten nur selten auf. An allen Lokalitäten ist weißer Dolomitspat (D2Z) die häufigste Ausbildung der zweiten Dolomitgeneration. In älterem Dolomitgestein (D1M) werden die bis dahin kalkig erhaltenen Partikel (s. o.) vom Rand ausgehend durch weißen Dolomitspat ersetzt (v. a. ästige Stromatoporen, Gastropoden, Brachiopoden). Zentral ist stellenweise Porenraum (mmcm) ausgebildet. Vor allem Horizonte mit ausschließlich kleinen Partikeln (Amphiporenrasen, Rundkörperhorizonte) zeigen mitunter eine teilweise (nur mesoskopische!) Strukturerhaltung.

Besonders auffallend ist die Platznahme der Dolomite 2 an oft schichtparallelen tektonischen **Scherungsbreccien**, die parallel zur Ennepestörung streichen. Die meist monomikten Klasten sind durch weißen Dolomitspat (D2Z) zementiert (Tafel 1, Fig. 3 und 5). Drei Ausbildungen treten mit abnehmender Häufigkeit auf (vgl. Abb. 3):

- a. Breccien aus älterem Dolomitgestein (Klasten aus Dolomit D1M; vgl. Tafel 1, Fig. 5).
- b. Breccien aus Kalkstein, der erst im Zuge der Brecciierung dolomitisiert wurde (Klasten aus Dolomit D2M).
- c. Breccien aus teildolomitisiertem Kalkstein, der erst im Zuge der Brecciierung vollständig dolomitisiert wurde (Klasten aus D1M und D2M). Hier sind natürlich Breccien mit kristallzonierten Klasten zu nennen. Auffälliger sind aber Breccien mit Klasten, die eine orientierte, asymmetrische Zweiteilung aufweisen. Der kleinere, max. 1 cm mächtige Teil besteht aus Dolomit 1 (D1M) und zeigt zum Top des Breccienhorizontes, während der größere Teil aus Dolomit 2 (D2M) besteht und zur Basis zeigt.

Mikroskopisch zeichnen sich die Dolomite der Phase 2 durch sehr starke Undulosität und eine intensive, orangerot zonierte Kathodolumineszenz aus (Tafel 2, Fig 2a und b). In geringem Ausmaß tritt fleckige Dedolomitisierung der Dolomitphase 2 auf, die KL-mikroskopisch mit einer kluftgebundenen Calcitmineralisation korrelierbar ist. Diese Calcitgeneration ist mit Hämatit vergesellschaftet und bildet nach eigenen Beobachtungen die älteste postvariszische Mineralisation im Remscheid-Altenaer Sattel.

Die jüngste **Dolomitisierung (3)** geht von subvertikalen NNW-SSE streichenden Störungen mit beigefarbenem Dolomitspat (D3Z) aus und führt zu unregelmäßigen Flekken grobkristalliner beigefarbener Matrixdolomite (D3M; vgl. Tafel 1, Figs. 2 und 6) mit eu- bis subhedralem Gefüge. In den bis zu m-breiten Gängen ist neben dem überwiegend randlich orientierten Dolomit zentral u.a. Calcit ausgebildet. Übergangsbereiche zwischen den beiden Karbonatphasen zeigen eine oft mehrere cm breite Dedolomitisierungszone von tiefbrauner, schwarzfleckiger Farbe (Fe-Oxyhydrate; Tafel 1, Fig. 1; s.auch Tafel 1, Fig. 6).

Trifft Dolomit 3 auf ältere Dolomitisierungen oder Teildolomitisierungen (s.o.), so können weitere, sehr vielfältige Dolomitgesteine und mehrphasig mineralisierte Dolomitbreccien entstehen.

Mikroskopisch ist eine hohe Interkristallinporosität und die dunkelrote Kathodolumineszenz Mn- und Fe-reicher Dolomite charakteristisch (vgl. Tafel 2, Fig. 3a und b). Durch teilweise Dedolomitisierung entsteht eine hohe Intrakristallinporosität, die stellenweise calcitzementiert ist. Der Calcit (Tafel 2, Figs. 3a und 4a) zeigt das für meteorische Calcite typische Lumineszenzverhalten (u. a. BRUCKSCHEN et al. 1992): weitgehend dunkel mit schmalen, intensiv gelb lumineszierenden Zonen (vgl. Tafel 2, Figs. 3b und 4b).



Abb. 4: Spurenelementgehalte (Mn, Fe, Sr) der drei Dolomitphasen (1 bis 3) und eines meteorischen Calcits (vgl. Tafel 2, Fig. 3b).

Fig. 4: Trace element contents (Mn, Fe, Sr) of the three dolomite phases (1 to 3) and a meteoric calcite cement (cf. plate 2, fig. 3b).

4. Geochemie der Dolomite

4.1. Spurenelemente (Mn, Fe, Sr)

Die Spurenelementgehalte Mn, Fe und Sr der drei Dolomitphasen wurden ortsauflösend (10 µm) mit der Bochumer Protonenmikrosonde ermittelt (vgl. Abb. 4).

Einheitlich niedrige Sr-Gehalte der drei Dolomitgenerationen unterstreichen mit Werten zwischen 31 und 52 ppm (Dolomit 1), 33 und 48 ppm (Dolomit 2) sowie 14 und 64 ppm (Dolomit 3) eine spätdiagenetische bzw. hydrothermale Bildung. Dagegen steigen die Mn- und Fe-Gehalte von Dolomitgeneration 1 bis 3 deutlich an: Dolomitphase 1 ist Mn- und Fe-arm (77 – 287 ppm Mn; 241 – 379 ppm Fe), die Dolomitgeneration 2 zeigt entsprechend dem intensiven Kristallzonarbau variable Gehalte zwischen 279 und 1907 ppm Mn bzw. 182 und 5907 ppm Fe. Dolomitphase 3 schließlich ist teilweise sehr Mn- und Fe-reich mit Werten von 445 bis 4606 ppm Mn und 153 bis 23087 ppm Fe.

Zwei stichprobenartig untersuchte postdolomitische meteorische Calcite sind in den Kristallzonen mit dunkler Kathodolumineszenz sehr arm an Mn (unterhalb der PIXE-Nachweisgrenze, d. h. <10-15 ppm), Fe (25-63 ppm) und Sr (11 -23 ppm).

werden.

so far.

VEIZER 1992: Fig. 1).

In dieser Studie zum Vergleich untersuchte Massenkalkproben aus überwiegend spätdiagenetisch stabilisierten Calcitphasen (d. h. KL-Generationen 2 und 3 nach BRUCK-SCHEN et al. 1992) plotten ebenfalls in o.g. phanerozoischen Intervallen (δ^{13} C: 3,99 bis 4,81 ‰ PDB; δ^{18} O: -5,98 bis -5,85 % PDB). Sie sind das Vorläuferkarbonat der untersuchten Dolomite.

Zur Bestimmung der C/O-Isotopenverhältnisse (vgl. Abb. 5) konnte Dolomit 1 bisher nur in Mischproben mit max. 20 – 50 Vol.-% Dolomit 1 gewonnen werden (Rest: Dolomit 2; vgl. Tafel 2, Fig. 1a und b). Die Ergebnisse dieser Mischanalysen $(\delta^{13}C: 3,20 \text{ bis } 3.96 \text{ \science} PDB; \delta^{18}O: -11,63 \text{ bis } -10,50 \text{ \science} PDB)$ und von reinen Proben der Dolomitphase 2 (δ^{13} C: 1,00 bis 3,53 ‰ PDB; δ^{18} O: -11,99 bis -8,31 ‰ PDB) stehen bezüglich der δ^{13} C-Signaturen mit einer Bildung aus mittel- bis oberdevonischen Formationswässern im Einklang. Die Interpretation der δ¹⁸O-Signaturen dagegen ist schwieriger. Da Ozeanwasser durch die hydrothermale Zirkulation an Mittelozeanischen Rücken auf einen Wert von 0 ‰ (SMOW) gepuffert wird (MUEHLENBACHS & CLAYTON 1976), können bezüglich eines möglichen Hintergrundanstieges der δ¹⁸O-Werte des Meerwassers im Verlauf des Phanerozoikums und aufgrund fehlender Vereisung im Devon in den kontem-



4.2. Stabile Isotope ($\delta^{13}C, \delta^{18}O$)

Nach VEIZER et al. (1999) liegen die C/O-Isotopenzusammensetzungen mittel- bis oberdevonischer Brachiopoden geringstmöglicher diagenetischer Überprägung (Tief-Mg-Calcit) für δ^{13} C im Intervall von -2 bis 5 ‰ PDB mit steigender Tendenz zu jüngerem Alter sowie für δ^{18} O zwischen -9,0 und -2,5 % PDB. Zur Abschätzung der Bildungstemperaturen kontemporärer mariner Karbonate anhand der Sauerstoffisotope kann nur der am wenigsten bzw. gar nicht umkristallisierte Wert, d.h. -2,5 ‰ PDB verwendet werden. Daraus ergeben sich bei Temperaturen von 15-25 °C Werte von 0 bis ca. -3 ‰ SMOW für devonisches Meerwasser (u. a. porären Ozeanen δ^{18} O-Werte von ca. 0 bis minimal -3 ‰ (SMOW, s. o.) als realistisch angesehen werden (vgl. dazu Diskussion in VEIZER et al. 1997). Nach Überlegungen von LAND (1983, 1992) entsprechen die δ^{18} O-Werte der untersuchten Dolomite dann Bildungstemperaturen zwischen ca. 70 und 130 °C, wenn man als Ausgangslösung o.g. devonisches Meerwasser mit δ^{18} O von ca. 0 bis -3 ‰ (SMOW) annimmt. Dabei scheinen die Mischanalysen aus Dolomit 1 und 2 im Vergleich zu den Analysen aus Dolomit 2 eine etwas niedrigere Bildungstemperatur anzuzeigen, falls die Bildung aus ähnlichen Wässern erfolgte.

Eine deutliche Streuung der C/O-Isotopenwerte von Dolomitphase 3 (δ¹³C: 0,94 bis 4,56 ‰ PDB; δ¹⁸O: -11,61 bis -7,34 ‰

	Dolomit 1 und 2	Dolomit 2	Dolomit 3
Matrix	0.7087 (2 Messungen)	0.7091	0.7088
Zement	-	0.7098	0.7085

Tabelle 1: ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Verhältnisse der Dolomitphasen 1 bis 3. Dolomitgeneration 1 konnte bisher nur in Mischproben zusammen mit Dolomit 2 beprobt werden.

Table 1: ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios of dolomite phases 1 to 3. Note that dolomite 1 could only be prepared in mixed samples together with dolomite 2 so far.

PDB) läßt gegenüber den älteren Dolomitgenerationen stärkere Zirkulationen der Porenwässer vermuten.

Eine weitere Charakterisierung der Paläofluide über Mikrothermometrieanalysen von Fluideinschlüssen steht noch aus, scheint aber nach bisherigen Dünnschliffuntersuchungen nur für die Dolomitphase D2Z realisierbar zu sein.

4.3. Radiogene Isotope (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)

Bisher wurden ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Isotopenverhältnisse von sechs Proben ermittelt, deren Ergebnisse in Tabelle 1 dargestellt sind. Alle Ergebnisse liegen oberhalb der von VEIZER et al. (1999) für mittel- bis oberdevonisches Meerwasser angegebenen ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Verhältnisse von ca. 0,7076 bis 0,7084. Besonders hohe Werte verzeichnet dabei Dolomitphase 2. Berücksichtigt man einen Anteil von Dolomit 2 in den beiden Mischproben aus Dolomit 1 und 2 von ca. 50 %, so ist eine Bildung von Dolomit 1 aus mittel- bis oberdevonischen Formationswässern durchaus wahrscheinlich. Dagegen entstand Dolomitphase 2 vermutlich aus Fluiden, die infolge einer Zirkulation durch benachbarte Siliziklastika eine radiogene Sr-Anreicherung erfuhren. Bei der Mischung diagenetisch veränderter Kompaktionswässer aus tonigen Schichtpaketen mit marinen Formationswässern aus Karbonateinheiten weisen nachfolgend aus derartigen Mischwässern gebildete Karbonate erhöhte⁸⁷Sr/86</sup>Sr-Signaturen gegenüber den vorher unter marinem Einfluß kristallisierten Karbonatphasen auf (vgl. MOUNTJOY et al. 1992). Dies ist dadurch zu erklären, daß die ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Isotopenverhältnisse von sialischem Detrituseintrag in die Ozeane mit durchschnittlich $0,720 \pm 0,005$ (FAURE 1986) gegenüber den für das phanerozoische Meerwasser belegten Werten (u. a. VEIZER et al. 1999) deutlich erhöht sind. Als weitere Möglichkeit ist eine radiogene Sr-Anreicherung durch tektonisch bedingte Injektion externer Fluide entlang der Ennepestörung möglich, wie es von MACHEL & CAVELL (1999) für Lokalitäten in Westkanada diskutiert wird. Eine Genese der Dolomitphase 2 aus hochsalinaren oberkretazisch-alttertiären Tiefengrundwässern unterschiedlicher Mischung, wie es von GROBE (1999) für die Genese postvariszischer Dolomite des Briloner Riffkomplexes vorgeschlagen wird, ist hier nicht möglich, da die Dolomitphase 2 aufgrund ihrer Gefügebeziehung eindeutig variszischen Alters ist.

Da datierbare Minerale in den postvariszischen Mineralisationen fehlen und andere Zeitmarken selten sind, läßt sich das Alter der Dolomitgeneration 3 nicht gut belegen. Ein präunterkretazisches Alter läßt sich im Raum Wülfrath-Rohdenhaus für diese Generation allerdings sicher postulieren, da im Steinbruch Rohdenhaus-Süd Gänge mit Dolomit 3 von einem Karsthohlraum abgeschnitten werden, der mit unterkretazischen Sedimenten gefüllt ist (vgl. DROZDZEWSKI et al. 1998). Da die marinen ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr - Verhältnisse erst im Tertiär Werte von 0,7090 überschreiten (vgl. VEIZER et al. 1999), muß auch hier ein Einfluß benachbarter Siliziklastika für die Dolomitgeneration 3 in Betracht gezogen werden.

5. Diskussion zur Dolomitgenese

Die komplexe Dolomitisierungsabfolge verteilt sich auf drei zeitlich voneinander getrennte Mineralisationen (s. Abb. 6), wobei die Einzelphasen durchaus nicht immer klar voneinander zu trennen sind, sondern eine jüngere Dolomitisierung auch zu einer Veränderung älterer Dolomite führen kann. Nach den KL-petrographischen Untersuchungen fand eine randlich fortschreitende Umkristallisation der Dolomitphase 1 zeitgleich mit der Kristallisation der Dolomitphase 2 im offenen Porenraum unter Mn- und Fe-Zufuhr in einem offenen System statt (vgl. Abb. 6). Die Stabilisierung der Mnund Fe-armen Kristallkerne der Dolomitphase 1 ist demnach anschließend in einem geschlossenen System erfolgt. Da Calciteinschlüsse in den Kristallkernen fehlen, kristallisierte Dolomit 1 ursprünglich zwar nahezu stöchiometrisch aber relativ schlecht geordnet. Solche kristallographisch ungewöhnlichen Dolomite sind rezent vor allem bei frühdiagenetischen Bildungen bekannt – mit der Zeit "reifen" sie zu besser geordneten Dolomiten (u. a. NIELSEN et al. 1994, KUPECZ & LAND 1994, GILLHAUS & RICHTER 2001). Der von UDLUFT (1929) interpretierte frühdiagenetische Beginn der Dolomitisierung in lagunären Mikriten ist jedoch unwahrscheinlich, da wichtige Eigenschaften frühdiagenetischer Dolomite (u. a. geringe Kristallgröße, mikroskopische Strukturerhaltung, eingeschränkte Fazies etc.) und Hinweise auf Evaporitbildung oder Trockenfallen fehlen. Weiterhin läßt sich in teildolomitisierten Bänken keine bevorzugte Dolomitisierung bestimmter Biogenskelette beobachten, so daß die Mg-Mineralisation nach Umwandlung von Hoch-Mg-Calcit und Aragonit in Tief-Mg-Calcit stattfand und somit spätdiagenetischen Charakter hat.

Die räumliche Konzentration der Dolomite 1 und 2 an der Ennepestörung läßt zunächst an eine hydrothermale Entstehung für beide Dolomitphasen im Zuge der variszischen



Abb. 6: Schematische Darstellung der genetischen Zusammenhänge zwischen den Dolomitphasen 1 und 2. Dolomit 3 ist petrographisch jünger und führt nicht zu weiteren Umkristallisationen.

Fig. 6: Illustration of genetic interrelations of dolomite phases 1 and 2. Dolomite 3 is petrographically younger and does not effect any further recrystallisations.

Kompressionstektonik denken. In diesem Fall wäre aber eher eine sukzessive Kristallisation von Dolomitphase 1 und 2 mit normaler Zonierung zu erwarten statt unregelmäßiger Flecken als Phasengrenzen. Die zur stabilisierenden Umkristallisation der Dolomitphase 1 notwendige Temperaturzunahme kann z. Zt noch nicht quantifiziert werden. Zieht man die Ennepeüberschiebung als reaktivierte frühvariszische Extensionsstruktur (Oberdevon/Unterkarbon?) in Betracht, so bieten sich hier Wegsamkeiten für eine tiefe Mischwasserdolomitisierung (vgl. Review: MORROW 1990). Die Orientierung frühvariszischer Dehnungsstrukturen ist nach ONCKEN (1988) für die Ennepestörung zwar nicht nachgewiesen aber für das rechtsrheinische Schiefergebirge durchaus belegt (Füchtbauer & Richter 1983). Auch die in Hagen zu beobachtende Mächtigkeitszunahme der Dolomite 1 am Kontakt zur Ennepestörung muß nicht zwingend mit einer variszischen Dolomitbildung zusammenhängen. Einerseits ist Dolomitgeneration 1 auch im südlichen Kalkzug von Gruiten bis Schwelm, d.h. in deutlicher Entfernung von der Hauptstörung bzw. Ennepestörung in hoher Mächtigkeit anzutreffen (entspricht dem frühdiagenetischen Dolomit von BRINCKMANN et al. 1968). Andererseits kann gerade ein frühvariszisch mit variabler Mächtigkeit entstandener Dolomit bei Kompressionsbewegungen aufgrund seiner Sprödheit "Sollbruchstellen" vor mächtigeren Dolomitpaketen aufgewiesen haben.

Die zeitlich zur variszischen Dolomitphase 2 gehörenden Scherungsbreccien (s. o.) zeichnen das von KARRENBERG (1955) als "Überschiebungen mit südlicher Vergenz" bezeichnete Trennflächensystem nach, dessen südlich gerichtete Bewegungen nur geringe Überschiebungsbeträge aufweisen. Diese Bewegungen sind als Ausgleichsbewegungen im Hangenden der großen nordvergenten Ennepestörung notwendig. Nöth et al. (1999) ermittelten anhand von Inkohlungsuntersuchungen im Bereich der Ennepestörung bei Hagen maximale Versenkungstiefen von weniger als 2000 m bis weniger als 4000 m für die benachbarten oberkarbonischen Sedimente (Top bis Basis Namur). Bei normalen geothermischen Gradienten entsprechen solche Versenkungstiefen Maximaltemperaturen von ca. 60-120 °C. Die somit diagenetisch relativ "kühl" gebliebenen Siliziklastika führen nach Bohrergebnissen ebenfalls das mit Dolomitgeneration 2 zementierte Kluftsystem. Nach erster Schätzung der Bildungstemperaturen (s. o.) ist Dolomitphase 2 somit als hydrothermale Mineralisation im Sinne von WHITE (1957) aus wässrigen Lösungen entstanden, die in Bezug auf ihre Umgebung warm bzw. heiß waren. Nach MACHEL & LONNEE (2002) wäre die Dolomitbildung der Generation 2 zwar genetisch als hydrothermal aber im Grenzbereich zu geothermal einzustufen. Die Platznahme der Mn- und Fe-reichen postvariszischen Dolomite 3 bewirkte keine weiteren Veränderungen der älteren Dolomitphasen, die zwischenzeitlich allerdings teilweise dedolomitisiert wurden. Zur Zeit sind noch keine eindeutigen Aussagen zur Herkunft dieser dolomitisierenden Wässer möglich. Im Zuge weiterer Untersuchungen soll daher näher beleuchtet werden, ob die Mobilisation von Formationswässern benachbarter Gesteinseinheiten oder stärker zirkulierte und höher salinare Wässer aus größeren Entfernungen für die Bildung der Dolomitgeneration 3 verantwortlich sind. Für hochsalinare Fluideinschlüsse in paragenetisch vor und nach der Dolomitgeneration 3 kristallisierten Quarzphasen konnten Homogenisierungstemperaturen von nur ca. 60 °C ermittelt werden. Die direkte Untersuchung der Dolomitgeneration 3 ist sicherlich etwas aufwendiger, da diese relativ instabil zusammengesetzte Phase häufig calcitisiert vorliegt.

6. Danksagung

Die Untersuchungen wurden dankenswerterweise durch eine Sachbeihilfe der Rheinkalk GmbH & Co. KG (Wülfrath) gefördert. Weiterhin verdanken wir logistische Unterstützung und fachliche Diskussionen den Rheinkalk-Mitarbeitern R. Westermann und D. Knautz. Die Präzisionsdünnschliffe wurden in zeitaufwendiger Weise von den Präparatoren A. Schulz und M. Born (Bochum) hergestellt. Dem Bochumer Isotopenlabor verdanken wir die exakten Isotopendaten. Für die Aufnahmen der Gesteinshandstücke bzw. Bohrkerne sind wir dem Fotostudio Risch (Bochum) zu Dank verpflichtet. Nicht zuletzt möchten wir den Reviewern Th. Bechstädt (Heidelberg) und H.G. Machel (Edmonton) für konstruktive Hinweise danken.

7. Literatur

- BONI, M., BECHSTÄDT, T. & GASPARINI, M. (2002): Post variscan hot dolomites in Europe: a "crustal scale hydrothermal paleofield?" -75th CSPG Meeting, 1-4, Calgary.
- BRINCKMANN, J., DAUBE, F., GOTTHARDT, R., HENNICKE, U., KREBS, W., MEYER, O. & PAPROTH, E. (1968): Exkursionen am 11. bis 13. und 16. bis 17. September 1968. Exkursion A: Niederbergisches Land. - Z. dt. geol. Ges., **120**: 207-221, Hannover.
- BRUCKSCHEN, P., NEUSER, R. D. & RICHTER, D. K. (1992): Cement stratigraphy in Triassic and Jurassic limestones of the Weserbergland (NW Germany). - Sedimentary Geology, 81: 195-214, Amsterdam.
- DROZDZEWSKI, G., HARTKOPF-FRÖDER, C., LANGE, F.-G., OESTERREICH, B., RIBBERT, K.-H., VOIGT, S. & WREDE, V. (1998): Vorläufige Mitteilung über unterkretazischen Tiefenkarst im Wülfrather Massenkalk (Rheinisches Schiefergebirge). - Mitt. Verb. Dt. Höhlen- u. Karstforsch., **44(2)**: 53-66, München.
- FAURE, G. (1986): Principles of Isotope Geology. 1-589, New York (Wiley).
- FÜCHTBAUER, H. & RICHTER, D.K. (1983): Relations between submarine fissures, internal breccias and mass flows during Triassic and earlier rifting periods. - Geol. Rdsch., 72/1: 53-66, Stuttgart.
- GILLHAUS, A. & RICHTER, D.K. (2001): Polyphase Dolomitgenese in oberpermischen und obertriassischen Sabkha-Kleinzyklen von Hydra (Griechenland). - N. Jb. Geol. Paläont. Mh., 2001/7: 399-422, Stuttgart.
- GOTTHARDT, R. (1962): Geologie des Dornaper Massenkalkes.-Unveröfftl. Diss. RWTH Aachen, 1-107, Aachen.
- GOTTHARDT; R. & KASIG, W. (1996): Karbonatgesteine in Deutschland – Rohstoff, Nutzung, Umwelt. - 1-420, Düsseldorf.
- GROBE, M. (1999): Origin and formation of dolostone in the Devonian Brilon Reef Complex, northeastern Rhenish Schiefergebirge, Germany. - Unpubl. PhD thesis, University of Alberta, Canada.
- IANNACE, A., BONI, M. & BECHSTÄDT, T. (2001): Late variscan fluid flow and hydrothermal dolomitisation: an European perspective? - (In: PIESTRZYNSKI, A. et al. (Eds.): Proc. 6th Biennial SGA Meeting "Mineral deposits at the beginning of the 21st Century), 197-200, Krakow.
- Jux, U. (1960a): Die devonischen Riffe im Rheinischen Schiefergebirge Teil I. - N. Jb. Geol. Paläont., 110: 185-258, Stuttgart.
- Jux, U. (1960b): Die devonischen Riffe im Rheinischen Schiefergebirge Teil II. - N. Jb. Geol. Paläont., 110: 259-391, Stuttgart.
- KARRENBERG, H. (1955): Die Durchfahrung der Ennepe-Störung im neuen Stollen der Dolomitwerke Wülfrath in Hagen-Halden. -Geol. Jb., **71**: 405-422, Hannover.
- KREBS, W. (1974): Devonian carbonate complexes of Central Europe. - (In: LAPORTE, L. F. (Ed.): Reefs in Time and Space, SEPM

Special Publications, 18): 155-208, Tulsa.

- KUPECZ, J.A. & LAND, L.S. (1994): Progressive recrystallization and stabilization of early-stage dolomite: Lower Ordovician Ellenburger Group, West Texas. - (In: PURSER, B., TUCKER, M. & ZENGER, D. (Eds.): Dolomites - A volume in honour of Dolomieu), Spec. Publs. Int. Ass. Sediment., **21**: 255-279, Oxford.
- LAND, L.S. (1983): Dolomitization. Am. Ass. Petrol. Geol., Education Course Note Series, **24**: 20pp. Tulsa.
- LAND, L.S. (1992): The dolomite problem: Stable and radiogenic isotope clues.- (In: CLAUER, N. & CHAUDHURI, S. (eds.): Isotopic signatures and sedimentary records. Lecture notes in earth sciences, **43**: 49-68, Berlin.
- LEUCHS, W. (1985): Beziehungen zwischen Verquarzung und Dolomitisierung der devonischen Riffkalke von Dornap bei Wuppertal. - N. Jb. Geol. Paläont. Mh., Jg. 1985: 129-152, Stuttgart.
- MACHEL, H.G. & CAVELL, P.A. (1999): Low-flux, tectonicallyinduced squeegee fluid flow ("hot flash") into the Rocky Mountain Foreland Basin. - Bull. Can. Petrol. Geol., **47/4**: 510-533, Calgary.
- MACHEL, H.G. & LONNEE, J. (2002): Hydrothermal dolomite a product of poor definition and imagination. Sedim. Geol., **152**: 163-171, Amsterdam.
- MAXWELL, J.A., TEESDALE, W.J. & CAMPBELL, J.L. (1995): The Guelph PIXE software package II. Nucl. Instr. Meth., **B** 95: 407-421, Amsterdam.
- MEIJER, J., STEPHAN, A., ADAMCZEWSKI, J., BUKOW, H. H., ROLFS, C., PICKART, T., BRUHN, F. & VEIZER, J. (1994): PIXE microprobe for geoscience applications.- Nucl. Instr. Meth., **B 89**: 229-232, Amsterdam.
- MORROW, D.W. (1990): Dolomite-Part 2: Dolomitization Models and Ancient Dolostones.- (In: MCILREATH, I.A. & MORROW, D.W. (eds.): Diagenesis.- Geoscience Canada reprint series, **4**): 125-140, Ottawa.
- MOUNTJOY, E., QING, H. & MCNUTT, R.H. (1992): Sr isotopes in Devonian dolomites, Western Canada Sedimentary Basin: significance of sources of dolomitizing fluids. - Appl. Geochem., 7: 59-75, Amsterdam.
- MUEHLENBACHS, K. & CLAYTON, R.N. (1976): Oxygen isotope composition of the oceanic crust and ist bearing on sea water. - J. Geophys. Res., 81: 4365-4369, West Lafayette.
- NEUSER, R.D., BRUHN, F., GÖTZE, J., HABERMANN, D. & RICHTER, D.K. (1996): Kathodolumineszenz: Methodik und Anwendung. - Zbl. Geol. Paläont., Teil 1, 1995, **H1/2**: 287-306, Stuttgart.
- NIELSEN, P., SWENNEN, R. & KEPPENS, E. (1994): Multiple-step recrystallization within massive ancient dolomite units an example from the Dinantian of Belgium. Sedimentology, **41/3**: 567-584, Oxford.
- Nöth, S., Karg, H. & Littke, R. (1999): Reconstruction of Late Paleozoic heat flows and burial histories at the Rhenohercynian-Subvariscan boundary, Germany. - Int. J. Earth Sciences (Geol. Rdsch.), **90**: 234-256, Berlin.
- ONCKEN, O. (1988): Aspects of the reconstruction of the stress history of a fold and thrust belt (Rhenish Massif, Federal Republic of Germany). - Tectonophysics, **152**: 19-40, Amsterdam.
- PAECKELMANN, W. (1922): Der mitteldevonische Massenkalk des Bergischen Landes. - Veröfftl. Preuß. Geol. Landesanst., 1-112, Berlin.
- UDLUFT, H. (1929): Die Genesis der flächenhaft verbreiteten Dolomite des mitteldevonischen Massenkalkes, insbesondere des Schwelmer Kalkes der Gegend von Elberfeld-Barmen. - Jb. Preuß. Geol. Landesanst. Berlin, Band L, Teil 1: 396-436, Berlin.
- VEIZER, J. (1992): Depositional and diagenetic history of limestones: Stable and radiogenic isotopes.- (In: CLAUER, N. & CHAUDHURI, S. (eds.): Isotopic signatures and sedimentary records. - Lecture notes in earth sciences, 43: 13-48, Berlin.
- VEIZER, J., BRUCKSCHEN, P., PAWELLEK, F., DIENER, A., PODLAHA, O.G., CARDEN, G.A.F., JASPER, T., KORTE, C., STRAUSS, H., AZMY, K. & ALA, D. (1997): Oxygen isotope evolution of Phanerozoic seawater. - Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology, 132: 159-172, Amsterdam.

Chem. Geol., 161: 59-88, Amsterdam.

WHITE, D.E. (1957): Thermal waters of volcanic origin. - Geol. Soc. Am. Bull., **68**: 1637-1658, Boulder.

Tafel 1/Plate 1

Mesoskopische Ausbildung der drei Dolomitgenerationen - Handstücke (Figs. 1, 2) sowie längs geschnittene Bohrkerne (Figs. 3-6). Weißer Maßstab = 2 cm, Proben 1, 3-6 = Lok. Hagen (Stbr. Donnerkuhle), Probe 2 = Lok. Wuppertal-Barmen:

- 1. Dunkelgrauer Matrixdolomit 1 (D1M) mit postvariszischer Kluftfüllung: Beigefarbener Dolomitspat der Generation 3 (D3Z) und jüngerer meteorischer Calcit (Cc, weiß). Der weiße Pfeil markiert eine braune Dedolomitisierungszone am Übergang zwischen D3Z und Cc.
- 2. Dunkelgrauer Matrixdolomit 1 (D1M) zwischen später dolomitisierten Biogenresten (Dolomitgeneration 3 = D3M, beige). Die Pfeile weisen auf mesoskopisch strukturerhaltend dolomitisierte Amphiporen.
- 3. Eine mit weißem Dolomitspat der Generation 2 (D2Z) verheilte Kluft in dunkelgrauem Dolomitgestein aus Matrixdolomit 1 (D1M).
- 4. Dunkelgrauer devonischer Kalkstein (K) mit dolomitisierten Gastropoden (Intrapartikelzement und Zement nach Aragonitlösung; Dolomitgeneration $2 = D2Z_1$ und $D2Z_2$, weiß) und jüngeren Calcitklüften (Cc).
- 5. Typische variszische Breccie (Breccie a im Text) mit Klasten aus dunkelgrauem Dolomit 1 (D1M), die durch weißen Dolomitspat der Generation 2 (D2Z) zementiert werden.
- 6. Beigefarbiges Dolomitgestein der Dolomitgeneration 3 mit Matrixdolomit (D3M) und Klüften mit Dolomitspat (D3Z) und jüngerem Calcit (Cc) sowie Calcitpseudomporphosen nach Baryt (B).

Plate 1: Mesoscopic character of the three dolomite generations - specimen (figs. 1, 2) and cores longitudinal cut (figs 3-6). White scale bar = 2 cm, samples 1, 3-6 = lok. Hagen (quarry Donnerkuhle), sample 2 = lok. Wuppertal-Barmen:

- 1. Dark grey matrix dolomite 1 (D1M) with postvariscan fracture fill: beige-coloured dolomite spar of generation 3 (D3Z) und younger meteoric calcite (Cc, white). The white arrow marks a brown zone of dedolomitisation at the transition of D3Z to Cc.
- 2. Dark grey matrix dolomite 1 (D1M) between later dolomitised relics of biota (dolomite generation 3 = D3M, beige-coloured). The arrows mark dolomitised amphipora with structural preservation in a mesoscopic scale.
- 3. A fracture healed with white dolomite spar of generation 2 (D2Z) in a dark grey dolostone with matrix dolomite 1 (D1M).
- 4. Dark grey Devonian limestone (K) with dolomitised gastropods (intraparticle cement and cement after aragonite dissolution; dolomite generation $2 = D2Z_1$ and $D2Z_2$, white) and younger calcite veins (Cc).
- 5. Typical variscan breccia (breccia a in the text) with dark grey dolomite clasts of generation 1 (D1M), cemented by white dolomite spar of generation 2 (D2Z).
- 6. Beige-coloured dolostone of dolomite generation 3 with matrix dolomite (D3M) and fractures filled with dolomite spar (D3Z) and younger calcite (Cc) as well as calcite pseudomporphs after baryte (B).



Tafel 2/Plate 2

Mikroskopische Aufnahmen der Dolomitgenerationen 1 bis 3: Durchlicht (a) und Kathodolumineszenz (b). Weißer Maßstab = 500 µm; Figs. 1, 2 und 4 = Lok. Hagen (Stbr. Donnerkuhle), Fig. 3 = Lok. Gruiten:

- 1. Dolomitkristalle der Phase 1 (D1, dunkle KL) mit im offenen System umkristallisierten Kristallrändern (Dolomit 2 = D2, rote KL). Probe Nr.: Do41.
- 2. Satteldolomitkristalle der Generation 2 (D2) mit Wachstumszonierung und intensiv roten KL-Farben. Probe Nr.: 2006.
- 3. Dolomitgeneration 3 (D3) mit einheitlich dunkelroter KL und zentral einem Relikt der Dolomitgeneration 2 (D2). Außerdem klare meteorische Calcitkristalle (Cc) mit typischer KL-Zonierung (hell gelborange dunkel). Probe Nr.: Gr2D.
- 4. Homoaxialer meteorischer Calcit (Cc) mit Einschlüssen von Fe-Oxyhydraten, die einen dedolomitisierten Dolomitrhomboeder der Generation 3 nachzeichnen. Probe Nr.: 2013.

Photomicrographs of dolomite generations 1 to 3: Transmitted light (a) and cathodoluminescence (b). Length of the white scale bar is 500 μ m; figs. 1, 2 and 4 = lok. Hagen (quarry Donnerkuhle), fig. 3 = lok. Gruiten:

- 1. Crystals of dolomite phase 1 (D1, dark CL), crystal rims recrystallised in an open system (dolomite 2 = D2, red CL). Sample no.: Do41.
- 2. Saddle dolomite crystals of generation 2 (D2) with growth zonation and intensive red CL-colours. Sample no.: 2006.
- 3. Dolomite generation 3 (D3) with uniform red CL and a central relic of dolomite generation 2 (D2). Furthermore clear meteoric calcite crystals (Cc) with typical CL-zonation (bright yelloworange dark). Sample no.: Gr2D.
- 4. Homoaxial meteoric calcite (Cc) with inclusions of Fe-oxyhydrates which outline rhombohedral relics of a dolomite crystal of generation 3. Sample no.: 2013.

