

Petrographie und Geochemie
des Eckfelder Maares und von Hillscheid
und die Einbindung in den Hocheifelvulkanismus

Dissertation
zur Erlangung des Grades
'Doktor der Naturwissenschaften'

am Fachbereich Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

BARBARA DEN BROK
geboren in Kenzingen

Mainz 2000

Ich versichere, daß ich die Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel verfaßt habe.

Mainz, den 9. Oktober 2000

Danksagung

Meinen ersten Dank möchte ich meinem ersten Betreuer Herrn Prof. Hofmeister (Universität Mainz) aussprechen. Er war nicht nur mein wissenschaftlicher Ansprechpartner, sondern hat wenn es nötig war auch die finanziellen Hilfsmittel zur Verfügung gestellt. Am allermeisten möchte ich mich bei Ihm aber dafür bedanken, daß er mit seinem Humor und seiner Gelassenheit mir jeglichen Druck weggenommen und mir alle Freiheiten gelassen und mir damit das größte Vertrauen ausgesprochen hat.

Ebenfalls möchte ich mich ganz herzlich bei meinem zweiten Betreuer Herrn Dr. Neuffer (Direktor des Naturhistorischen Museums Mainz/Landessammlung Rheinland-Pfalz) bedanken, da er trotz seiner knapp bemessenen Zeit, sich immer Zeit für mich genommen hat, für ganz kurze oder auch für ganz lange Gespräche, sowohl im Museum, im Gelände oder auf Tagungen. So haben wir nicht nur über die Wissenschaft diskutiert sondern auch über viele andere wichtige Themen.

Die dritte Stütze meiner Arbeit war Frau Dipl. Min. N. Groschopf. Neben der wissenschaftlichen Betreuung (Fragen zur Geochemie, zur Probenaufbereitung und zur Messung mit der RFA), dabei hat sie mir manchmal auch ganz schön auf die Finger geklopft, war sie im wesentlichen bei allen schwachen Momenten da und hat mir die nötige seelische und moralische Unterstützung gegeben.

Viele haben mir bei der Analytik, sowohl bei der Aufbereitung als auch bei der Messung meiner Proben geholfen. Herr Bickelmaier (Hessisches Amt für Umwelt, Wiesbaden) war mir behilflich mit der Messung meiner Proben an der ICP-MS. Nicht vergessen werde ich auch die Gespräche über den Gemüseanbau. Dipl. Min. M. Heid war mir behilflich bei den Aufnahmen mit der REM. R. Meffert (Universität Mainz) und Dr. Werner (Universität Mainz) waren mir behilflich bei der Messung meiner Proben mit dem Röntgen diffraktometer. Die Praktikantinnen: Gönül Can, Silke Weißmann, Melanie Decker betreut von Dipl. Min Groschopf waren mir behilflich bei der Aufbereitung meiner Proben im Labor.

Für weitere Gespräche und Diskussionen und auch für die Mithilfe bei der Korrektur meiner Arbeit möchte ich mich bedanken bei: Dipl. Geol. Fischer und Dr. Pirrung auf deren Diplomarbeit und Doktorarbeit meine Arbeit aufbaut. Wir waren und sind uns noch nicht immer ganz einig, wobei sie mich meist doch überzeugt haben und wenn sie dabei am Ende auch die List ihrer Begeisterung einsetzten. Prof. Hofmann (MPI-Mainz) hat mit mir das Kapitel über den Mantel diskutiert. Dr. Koziol (Museum Manderscheid) und Dr. Lutz (Naturhistorischen Museum Mainz) waren mir gute und vor allem Dr. Lutz lange Diskussionspartner zu meiner Arbeit, bzw. zum Thema Eckfeld.

Für Tips zu Computerfragen möchte ich mich bei Moa, Wolf, Paul, Sabine, Sandra und auch Ruth bedanken. Mit Ruth durfte ich glücklich am Ende auch das Zimmer teilen.

Für die finanzielle Unterstützung meiner Arbeit möchte ich mich bei der Frauenbeauftragten der Universität Mainz, Frau Dr. Altenhofen und bei Frau Ehlers bedanken, die mir geholfen haben ein Wiedereinstiegsstipendium für Frauen vom Land Rheinland-Pfalz für den Zeitraum von zwei Jahren zu erhalten. Desweiteren möchte ich mich nochmals bei Herrn Dr. Neuffer bedanken, der mir bei nicht finanzierten Zeiträume kurzfristig mit Werkverträgen vom Naturhistorischen Museum ausgeholfen hat.

Seit wir nicht mehr in Mainz wohnen habe ich mir immer wieder ein Plätzchen zum Schlafen bei Hilla und Omi; Susi, Thomas, Max, Karl und Lea, Katja, Michel und Flynn suchen dürfen. Nicht zu vergessen sind alle die mir bei der Betreuung meiner Kinder geholfen haben und so einen wesentlichen Anteil am Gelingen meiner Arbeit haben: meine Eltern, Hilla und Omi und Gabi Stückelberger. Mein letzter und allerherzlichster Dank geht natürlich an Bas, Jakob und Antoon, die mich ja schließlich die ganze Zeit ertragen haben.

Kurzfassung

Tertiäre Vulkanite aus dem Eckfelder Maar, dem Hillscheider Diatrem und dem Hillscheider Basalt (Schlot) wurden petrologisch und geochemisch untersucht. Bis auf tonige Klasten aus dem Bohrkern des Eckfelder Maares handelt es sich bei allen weiteren Proben um undifferenzierte basische Vulkanite. Die tonigen Klasten aus dem Bohrkern müssen der ehemaligen Landoberfläche vor der Eruption des Eckfelder Maares zugerechnet werden, in dessen Krater sie während der Eruption hineingefallen sind. Bis auf die Proben des Hillscheider Basaltes sind die Proben alteriert. Die Alteration zeigt sich an der Bildung von Zeolithen und Calcitmineralisationen, die primär und sekundär gebildete Hohlräume aufgefüllt haben oder an einer vertonten Grundmasse der Proben, die daneben Mineraleinschlüsse (Spinell) und kantige Fremdgesteinsbruchstücke enthalten können. Bei den Proben mit vertonter Grundmasse handelt es sich um Palagonite, Umwandlungsprodukte aus Sideromelan (basaltischem Glas).

Geochemische Analysen an Grundmassepräparaten der alterierten bis vertonten Proben zeigen, daß außer den immobilisierten Elementen Ti, Nb, Zr, Y alle weiteren Elemente teilweise bis vollständig abgereichert worden sind. Eine Ausnahme bildet Barium (Ba), welches z.T. in beträchtlichen Mengen in Zeolithen (Harmotom) angereichert wurde. Bei den Proben aus dem Eckfelder Maar kann die Alteration bis Vertonung der Proben alleine mit der Palagonitisierung und Verwitterung erklärt werden. Es gibt keine Hinweise auf Materialzufuhr und damit für sich anschließende hydrothermale Prozesse. Die Proben des Hillscheider Diatrem sind wesentlich weniger alteriert (glasige Grundmasse). Neueste Erkenntnisse aus einer Bohrung im Sommer 1999 im vermuteten Zentrum des Hillscheider Diatrem beschränken das Diatrem maximal auf einen kleineren Bereich im Nordosten der bisherigen Lokation. Bei der Bohrung stieß man nach 20 Metern auf Anstehendes. Im Hangschutt darüber fand man Blöcke des Hillscheider Basaltes. Eine geringere Größe der Lokation zusammen mit der geringen Alteration könnte auf deren Entstehung mit einer initialen Maarphase gefolgt von Schlackentätigkeit hinweisen. Die Schlacken könnten die ersten Ablagerungen vor Verwitterung geschützt haben. Allerdings gibt es keine Funde die eine Schlackentätigkeit belegen. Beim sogenannten 'Hillscheider Diatrem' könnte es sich aber auch um Hangschutt aus der Randbreccie des Hillscheider Basaltes handeln. Zusammen mit Bruchstücken aus dem Schlot des Hillscheider Basaltes wären die Palagonite des sogenannten 'Hillscheider Diatrem' erst in jüngster Zeit im Bereich einer Uferböschung zur Ablagerung gekommen. Dies würde allerdings das sogenannte 'Hillscheider Diatrem' in seiner Existenz in Frage stellen.

Vergleiche der Proben des Hillscheider Basaltes mit basischen Hocheifelvulkaniten deuten auf kogenetische Beziehung aller Proben untereinander und ordnen die Proben des Hillscheider Basaltes geochemisch dem Hocheifelvulkanismus zu. REE- und weitere Spurenelementgehalte und auch deren Elementverhältnisse weisen für alle tertiären Eifelvulkanite gemeinsam auf Mantelschmelzen aus dem Bereich eines Granatperidotits mit niedrigen Aufschmelzgraden um ein Prozent hin. Vergleich der Elementverhältnisse hochinkompatibler Elemente im Bezug auf die Bildung mafischer Schmelzen mit primitivem Mantel deuten darauf hin, daß der Mantel im Bereich der Hocheifel verarmt ist an K, Rb, Sr und angereichert an Ba und eventuell an Nb. Ursachen für diese von typisch primären Mantelzusammensetzung abweichenden Verhältnisse könnten durch Mischungen von Mantelschmelzen mit lithosphärischem Mantel (K-Anomalie) und durch Anreicherungen mit fluiden Phasen (Ba-Anomalie) oder auch Schmelzen aus einem tieferliegenden Plume (Kelberger Hoch) verursacht worden sein.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung

Kurzfassung

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung Geochemie der Hocheifelvulkanite	8
2. Aufschlußbeschreibung	12
2.1. Eckfelder Maar	12
2.1.1. Ostschurf des Eckfelder Maares	14
2.1.2. Bohrung E1 im Zentrum des Eckfelder Maares	15
2.2. Hillscheid	16
2.2.1. Hillscheider Diatrem	17
2.2.2. Hillscheid Basalt	18
3. Probenbeschreibung I	19
3.1. Ostschurf	19
3.2. Bohrung E1	20
3.3. Hillscheider Diatrem	23
3.4. Hillscheid Basalt	23
3.5. Zusammenfassung	23
4. Probenvorbereitung und Instrumentelle Analytik	26
4.1. Probenvorbereitungen und Analytik	26
4.1.2. Röntgendiffraktometrie	26
4.1.3. Rasterelektronenmikroskopie (REM)	27
4.1.4. Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	27
4.1.5. Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)	27
4.1.5.1. Überprüfung der Richtigkeit der Daten (ICP-MS)	28
4.2. Voruntersuchungen	29
4.2.1. Alterierte Proben (AP)	30
4.2.2. Tonige Proben (TP)	32
5. Probenbeschreibung II	35
5.1. Mineralogie	35
5.1.1. Röntgendiffraktometrie und REM	35
5.1.2. Dünnschliff-Mikroskopie	40
5.2. Hauptelemente	44
5.2.1. Harkerdiagramme	44
5.2.2. Verwitterungsindex (CIA)	46
5.2.3. Klassifizierung	48
5.3. Normative Mineralbestand	49
5.3.1. CIPW-Norm.	49
5.3.2. Normative Mineralbestand von Tonmineralen	50
5.3.2.1. Berechnung des normativen Mineralbestandes von Tonmineralen	51
5.3.2.2. Ergebnisse	55
5.4. Zusammenfassung	55

6. An- und Abreicherungen der Haupt-, Spuren- und der Seltenen Erden Elemente (REE)	59
6.1. Multielementdarstellungen	59
6.2. Klassifizierung anhand der inkompatiblen Spurenelemente	61
6.3. REE-Darstellungen	64
6.4. Zusammenfassung	69
7. Diskussion	71
8. REE und weitere Spurenelementgehalte des Hillscheider Basaltes und tertiärer weiterer Eifelvulkanite	77
8.1. Hocheifelvulkanite	77
8.2. REE	78
8.3. Weitere Spurenelemente	79
8.4. Spurenelementgehalte im Mantel	80
9. Vergleich der tertiären Eifelvulkanite mit weiteren tertiären Vulkangebieten und Diskussion	87
10. Zusammenfassung	91
11. Literatur	94
Anhang: Tabellen	102

1. Einleitung

Geochemie der Hocheifelvulkanite

Räumlich verteilt sich das gesamte Feld des tertiären Eifelvulkanismus (Hocheifel-Vulkanismus) auf einer Fläche von 1800 km² mit ca. 400 Eruptionszentren, während es im Zentrum des Hocheifelvulkanfeldes, Kelberger Hoch, zu einer Erhöhung der Konzentration von maximal 170 Eruptionszentren auf 40 km² kommt. Nach Altersdatierungen von CANTAREL UND LIPPOLT (1977), SCHMINCKE UND MERTES (1979), LIPPOLT UND FUHRMANN (1980), LIPPOLT (1983) und HORN ET AL. (1985) reicht das Altersspektrum der datierten Eruptiva von beginnend vor etwa 45 Ma bis hin zu etwa 25 Ma oder jünger, d.h., es umfaßt einen Zeitraum von mindestens 20 Ma. Die Aktivität des Eifelvulkanismus wird im Zusammenhang mit der Rheingrabenaktivität und den sich anschließenden Hebungen des nebenstehenden Paläozoikums gesehen (AHORNER 1983).

Geochemische Untersuchungen der Vulkanite (HUCKENHOLZ UND BÜCHEL 1988) ergaben, daß es sich vorwiegend um Alkalibasalte (mit Na-Affinität) handelt (Olivinbasalte, Alkaliolivinbasalte, Nephelinbasalte und Olivinnephelinite) und auf das Zentrum beschränkt, um aus den Alkalibasalten durch Kristallisationsdifferentiation entstandene differenzierte Vulkanite (Hawaiite, Mugearite, Benmoriite und Trachyte). Dabei nehmen die SiO₂-Gehalte der Tertiären Vulkanite allmählich vom Rand bis hin zum Zentrum des Kelberger Hochs zu (HUCKENHOLZ UND BÜCHEL 1988), (Abb. 1.1). Fast alle Basalte aus der Hocheifel fallen in die Fläche der SiO₂-Untersättigung im einfachen Basalttetraeder und ihre Na₂O+K₂O/SiO₂ Verhältnisse entsprechen dem für Alkalibasalte kritischen Wert (HUCKENHOLZ UND BÜCHEL 1988). Die SiO₂-Untersättigung hat zur Folge, daß Quarz als Mineralphase nicht in den Hocheifelvulkaniten auftritt.

Nach HUCKENHOLZ (1983) stammen die Alkalimagmen aus einem Mantelbereich unterhalb des Vulkanfeldes, während die Erhebung des Kelberger Hochs den Mantelbereich, aus der die primitive Mantelschmelze in unbekannter Tiefe vor etwa 18-46 Ma entstand, nachzeichnen soll. Die Tiefe der Alkalibasaltentstehung kann für HUCKENHOLZ (1983) auf einen Bereich unterhalb eines kataklastisch deformierten, metasomatisch alterierten Spinell-Peridotit beschränkt werden. Der Grad der Aufschmelzung betrug dabei 5-20%, d.h. daß wenig oder kein Granat in der Schmelze zurückbleibt (HUCKENHOLZ 1983). Während des Aufstiegs sind Bruchstücke von Bereichen mit opx-cpx im Gleichgewicht mitgerissen worden, was für diese auf eine Entstehungstiefe von ungefähr 30-50 km (890-1040°C, 10-17 kbar) unterhalb der Oberfläche hinweist (HUCKENHOLZ 1983).

Das Eckfelder Maar, das Diatrem Hillscheid und der Hillscheid Basalt liegen 2 km nordwestlich von Eckfeld bei Manderscheid (Südwesteifel), eingebettet in die Gesteine des Unterdevons, am Rand des Hocheifelvulkanfeldes. Ar/Ar Altersdatierungen von MERTZ ET AL. (2000) ergaben für den Basalt von Hillscheid ein Alter von 43.68 ± 0.15 Ma und für eine Probe aus dem Bohrkern des Eckfelder Maares ein Alter von 44.9 ± 0.7 Ma. Damit ist für den Basalt von Hillscheid ein tertiäres Alter gesichert. Da man von der Probe aus dem Bohrkern davon ausgeht, daß ihre Entstehung im Zusammenhang mit der Bildung des Eckfelder Maares steht oder aber mindestens zum Zeitpunkt der Explosion in den Krater gefallen sein muß, gibt sie zumindest ein Maximalalter der Eruption des Eckfelder Maares an. Schon früher war anhand von Sporen- und Pollenuntersuchungen und Säugetierfunden das Vorkommen Eckfeld stratigraphisch in das Mitteleozän eingeordnet worden (PFLUG 1959, VON DER BRELIE ET AL. 1969, FRANZEN 1993). Zusammengefaßt weisen diese Daten auf vulkanische Aktivität des Eckfelder Maares und des Hillscheider Basaltes zu Beginn des Hocheifelvulkanismus hin.

1980 wurde im Zentrum des Eckfelder Maares eine erste Bohrung niedergebracht. Die dabei erbohrten Pyroklastika brachten unter einer Abfolge von Hanglehm und Seesedimenten ab einer Tiefe von 50.5 Meter bis zur Endteufe bei 66.5 Meter entscheidende Indizien dafür, daß es sich bei Eckfeld um ein ehemaliges Maar handelt (NEGENDANK 1982). Da seit der Entstehung des Eckfelder Maares vor etwa 45 Millionen Jahren beinahe sämtliche Kraterwallsedimente erodiert sind, befinden sich die syn- und posteruptiven Maarablagerungen meist nur versteckt innerhalb des Maarkessels. 1996 wurden 6 weitere Forschungsbohrungen in Zusammenarbeit mit dem Naturhistorisches Museum Mainz/ Landessammlung für Naturkunde Rheinland-Pfalz und der GFZ in Potsdam im Eckfelder Maar abgeteuft, um die Entstehung der Seesedimente zu klären. Dabei wurden im Zentrum des Maares ab etwa 40 Meter bis zur jeweiligen Endteufe wieder syn- und posteruptive Maarablagerungen erbohrt.

PIRRUNG (1991) führte neben einer geologischen Kartierung, gravimetrische und geomagnetische Messungen im Bereich Eckfeld durch. Die gravimetrische Untersuchung lieferte beim Modellieren eines Maares keine befriedigende Anpassung an die gemessene Bouguer-Anomalien und die magnetischen Untersuchungen weisen für zu erwartende basische Vulkanite im Untergrund viel zu geringe Anomalien auf. Erklärungen für die zu geringen Anomalien könnten nach PIRRUNG (1991, 1998) auch eine geringere Magnetisierung der Sedimente durch Verwitterung, eine mögliche inverse Magnetisierung der über der Schlotfüllung liegenden eozänen Seesedimente oder aber auch Pyroklastika trachytischer Zusammensetzung im Untergrund sein.

Die Vermutung, daß es sich um Pyroklastika trachytischer Zusammensetzung handeln könnte, wurde noch unterstützt von den Erkenntnissen von LUTZ (1993) und ZSÓTÉR (1996). Diese haben in den Bimsen und Tuffen aus der Kraterrandfazies (Otschurf) und dem Hillscheider Diatrem Minerale separiert. Anhand der Mineralfunde wie Feldspat, Spinell, Zirkon, Titanit und Na-Amphibol schließen sie auf einen ehemals hochdifferenzierten Magmatismus. Bei

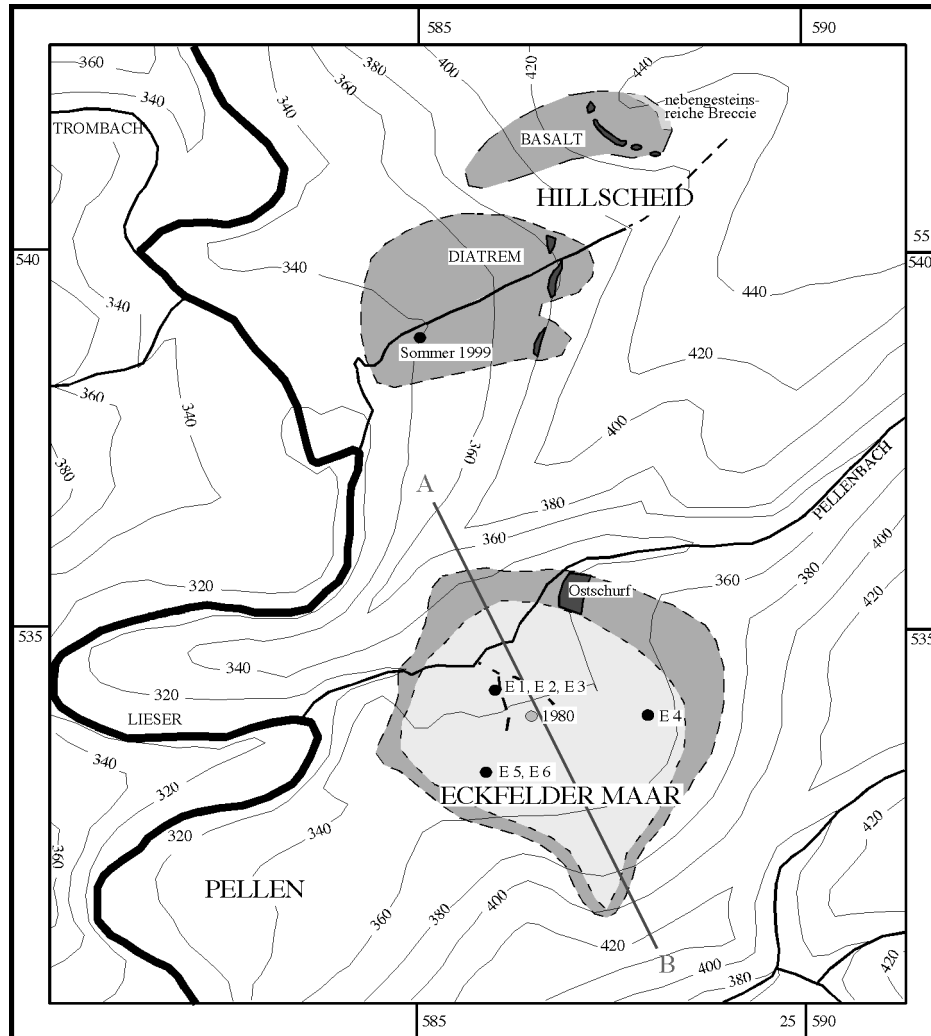
einem wiederholten Versuch, u.a. bei der Mineralseparation für Ar/Ar Altersdatierungen konnte kein Feldspat oder Amphibol separiert werden (MERTZ ET AL. 2000). Des weiteren weist ZSÓTÉR (1996) darauf hin, daß alle Ablagerungen der Pyroklastika, sowohl aus Eckfeld als auch aus dem Hillscheider Diatrem aus einem Vulkan, bzw. einem Ereignis stammen könnten. Anhand des Blasenreichtums und der Größe der eingeschlossenen Nebengesteinsfragmente innerhalb der Tuffe, schließt er, da die Nebengesteinsfragmente mit zunehmenden Abstand vom Hillscheid Basalt abnehmen, bzw. völlig verschwinden (reine Aschentuffe innerhalb des Kraterrandes des Eckfelder Maares), daß der Hillscheider Basalt als Quelle der Eruption anzunehmen sei.

Neben den Hinweisen auf möglichen differenzierten Vulkanismus des Eckfelder Maares und des Hillscheider Diatrem wurde der Hillscheid Basalt von ZSÓTÉR (1996), nach dem Klassifikationsschema von HUCKENHOLZ UND BÜCHEL (1988), als ein schwach fraktionierter Nephelinbasanit klassifiziert. Untersuchungen an Lapilli aus dem Bohrkern des Eckfelder Maares von 1980 weisen Pseudomorphosen nach Olivin auf, dies deuteten NEGENDANK ET AL. (1982) als Indiz für ehemals basische Ausgangsgesteine. Sie weisen allerdings auch auf einen hohen Alterationsgrad der Proben hin.

Ausgehend von der Diskussion geführt u.a. von NEGENDANK ET AL. (1982), PIRRUNG (1998), LUTZ (1993) und ZSÓTÉR (1996) stellt sich die Frage nach dem Chemismus der Vulkanite von Eckfeld, bzw. ob es neben undifferenziertem basischen Vulkanismus Anzeichen für einen höher differenzierten trachytischen Vulkanismus gibt. Damit würden das Eckfelder Maar und das Hillscheider Diatrem mit differenzierten Vulkaniten am Rand des Hocheifelvulkanfeldes nach den Untersuchungen von HUCKENHOLZ UND BÜCHEL (1988) eine Sonderstellung einnehmen. Ausgehend von der Diskussion von HUCKENHOLZ UND BÜCHEL (1988) und WÖRNER (1986) stellt sich die Frage, ob anhand der untersuchten Proben aus Eckfeld und Hillscheid ergänzende Aussagen zu Mantelsignaturen, Mantelzusammensetzung und dem Grad der Aufschmelzung der untersuchten Proben und damit für den Hocheifelvulkanismus gemacht werden können.

2. Aufschlußbeschreibung

2.1. Eckfelder Maar



- Bohrungen im Eckfelder Maar und im Hillscheider Diatrem
- Vermutete Ausdehnung der Lokationen, weitestgehend bestimmt anhand von geomagnetischen Messungen (PIRRUNG 1994).
- Aufschlüsse: Basalt im Hillscheider Basalt, Breccien mit Bimsen im Hillscheider Diatrem und Wechsellagerung von tonigen Lagen und Breccien mit Bimsen im sogenannten 'Ostschurf' des Eckfelder Maares.

Abb. 2.1 zeigt eine leicht modifizierte topographische Karte des Eckfelder Maares und seiner Umgebung aus PIRRUNG (1994).

Nahe der Einmündung des Pellenbaches in die Lieser, einem Nebenfluß der Mosel, erweitert sich das Tal der Lieser kesselförmig (Abb. 2.1). In dieser kesselförmigen Erweiterung kam es zur Ablagerung eozäner Seesedimente, der Beckenfazies (VAN DER BRELIE ET AL. 1969), die allseitig von einer grobklastischen Fazies aus Bimsen und unterdevonischen Klasten, der Randfazies, umgeben ist (PIRRUNG 1991). Die Randfazies stellt die Reste der ehemaligen Kraterwand des Eckfelder Maeres dar. Über der Beckenfazies liegen Decken aus hellen Peliten, die ihrerseits nochmals unter Hanglehm bzw. Hanglehm begraben worden sind, das letztere gilt auch für die Randfazies (Abb. 2.2). Klasten der Beckenfazies sind meist kanten- bis gut gerundet, was auf einen Zufluß hindeuten könnte (LUTZ 1993, GROH UND JUNGLUTH 1994). Klasten der Randfazies dagegen sind eckig und z.T. stärker verwittert.

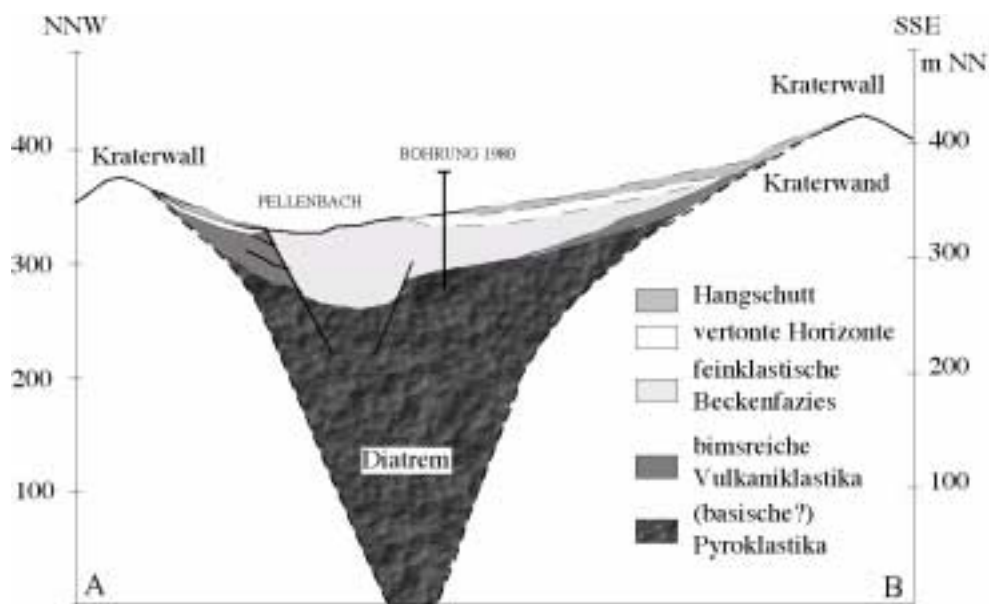


Abb. 2.2 zeigt ein Profil des Eckfelder Maeres, entnommen aus PIRRRUNG (1994). Die Profillinie (A-B) ist in der topographische Karte (Abb. 2.1) abgebildet.

Der Bereich der Verzahnung von Rand- und Beckenfazies wurde im sogenannten ‘Ostschurf’ im Auftrag des Naturhistorischen Museum Mainz/ Landessammlung für Naturkunde Rheinland-Pfalz, die seit 1987 im fossilreichen Ölschiefer im Zentrum des Maeres (Beckenfazies) Grabungen durchführt, freigelegt. Der Ostschurf befindet sich in einem Niveau von etwa 340 mNN. Die Seesedimente des ehemaligen Kratersees sind heute ab 320 mNN und darunter aufgeschlossen. Es finden sich noch Reste von Seesedimenten bis in eine Höhe von 395 mNN. Die Landoberfläche zur Zeit der Entstehung des Eckfelder Maeres soll bei etwa bei 480 mNN gelegen haben, so daß mit der Eruption des Eckfelder Maeres eine Hohlform entstand in der die Eruptiva abgelagert worden sind. In der vorliegenden Arbeit werden neben Untersuchungsergebnissen zu den Proben der Kraterrandfazies im Ostschurf noch Untersuchungsergebnisse zu den Proben aus dem längsten Bohrprofil im Zentrum des Eckfelder Maeres (E1 = 123 Meter) aus dem Bereich der syn- und posteruptiven Maarablagerungen (PIRRUNG 1998, FISCHER 1999) dargestellt.

2.1.1. Ostschurf des Eckfelder Maares

Der Aufschluß besteht aus einer Wechsellagerung der Becken- und der Kraterrandfazies. Die Beckenfazies besteht aus rotbraunen Tonlagen. Die Kraterrandfazies besteht aus schlecht sortierten Lagen von Klasten, Bimsen und Tuffen, einer sogenannten pyroklastischen Breccie (PIRRUNG 1998, FISCHER 1999) (Abb. 2.3). Die Klasten der pyroklastischen Breccie entstammen den anstehenden Gesteinen des Unterdevons, in welche das Eckfelder Maar eingebettet liegt (PIRRUNG 1991). Die Schichten (Lagen) fallen flach nach Westen ein (Klarwert: 210/35; 240/35). Die Größen der gröberer Gesteinskomponenten (Bimse/ Tuffe/Devonklasten) variieren von mm über cm bis dm, wobei die Devonklasten am größten sind. Bimse und Tuffe können leicht durch farbliche Unterschied voneinander getrennt werden (LUTZ 1993, ZCOTER 1996).



Abb. 2.3 zeigt zwei Abbildungen aus dem Ostschurf des Eckfelder Maares. Die obere Aufnahme zeigt den Aufschluß. Die untere Bildkante entspricht dabei einer Länge von etwa 15 m und die Wand streicht von links nach rechts NNE-SSW. Die Lagen fallen flach nach Westen ein. Im Aufschluß können drei Bereiche (Fazies I-III) voneinander getrennt werden, die sich durch Änderung der Mächtigkeiten wechselnd grobklastischer und toniger Lagen voneinander unterscheiden. Fazies III besteht alleine aus Grobklastika, Fazies II aus Wechsellagerung cm-mächtiger, mächtigkeitskonstanter Tonlagen und Grobklastika und Fazies I aus Wechsellagerung dm-mächtiger auskeilender Tonlagen mit Grobklastika. Die Probenlokationen (weiße Kreise) werden nur mit der Probennummer gekennzeichnet. Das dazu gehörende Präfix 'Eck E' für die Proben aus dem Ostschurf wurde in der Abbildung weggelassen. Die untere Aufnahme zeigt den Bereich aus dem Proben Eck E 1 und Eck E 3 genommen wurden. Bei dem weißen Klast handelt es sich um die etwa 12 cm große Probe Eck E 1.

Die Tuffe bestehen aus einer völlig vertonten grünlichen Grundmasse mit einem hohem Anteil an Fremdgesteinsbruchstücken. Bimse besitzen meist hellgelbe, vertonte Grundmasse und wenige, eckige bis keine Fremdgesteinseinschlüsse (LUTZ 1993, ZSÓTÉR 1996). Im NNE des Aufschlusses ist eine mehrere Meter breite Lage der pyroklastischen Breccie mit überwiegend Zentimeter großen und ganz vereinzelt Dezimeter großen Devonklasten aufgeschlossen (FISCHER 1999). Weiter in südsüdöstlicher Richtung geht die Wechsellagerung der pyroklastischen und tonigen Lagen über in eine Wechsellagerung im Zentimeterbereich. Ganz im SSE des Aufschlusses befinden sich breitere Bänke (dm) der pyroklastischen Breccie und der Tonlagen. So ergibt sich aus dem Wechsel von unterschiedlich mächtigen tonigen und pyroklastischen Lagen eine Dreiteilung des Aufschlusses. Insgesamt nimmt die Mächtigkeit der Beckenfazies von NNE nach SSE in Richtung Becken zu. Die einzelnen Bänke variieren ebenfalls in ihrer Mächtigkeit, keilen aus und zeigen im SSE im oberen Bereich des Aufschlusses Rutschfaltungen. Die Rutschfaltungen entstanden höchstwahrscheinlich während der Sedimentation, da darüberliegende Schichten wieder ungestört auftreten.

2.1.2. Bohrung E1 im Zentrum des Eckfelder Maares

Aufgrund unterschiedlicher Komponentenzusammensetzung, Materialsortierung und unterschiedlicher Suszeptibilitäten kann das Profil der Pyroklastika aus der Bohrung E1 ab einer Tiefe von 41 Meter bis zur Endtiefe bei 123 Meter in voneinander zu trennende Abschnitte untergliedert werden. Suszeptibilitätswerte geben ein volumenabhängiges Maß der Magnetisierbarkeit. Dabei werden gleiche Volumina eines Gesteins hinsichtlich ihrer Magnetisierbarkeit untersucht. Die Magnetisierbarkeit hängt vom Fehlen oder Vorhandensein der Ferromagnetika ab.

Als Komponenten können schwarze, schwarzgraue und grüngraue Lapilli und Schlacken, tonige Klasten weißer, gelber oder grüner Farbe mit unterschiedlichen Gehalten an Fremdgesteinen und Siliziklastika mit grauschwarzer, grauer, rötlicher und grünblauer Farbe voneinander getrennt werden. Bei den Lapilli handelt es sich um mm-cm große kugelige schwarzgraue oder dunkelgrüne Komponenten, während die Schlacken Durchmesser bis zu 8 cm besitzen. Die tonigen Klasten werden in sogenannte gelbliche bis grünliche vulkanische Klasten und größere, dichtere, weißliche Klasten getrennt (FISCHER 1999). Meist liegen die Klasten komponentengestützt in einer Matrix aus Millimeter großen Bruchstücken, während alleine die Bereiche mit dominant Lapilli oder Schlacken eine karbonatische Matrix besitzen.

Durch die Sortierungen der Komponenten können vier unterschiedliche Bereiche im Bohrprofil unterhalb 41 Meter voneinander getrennt werden. (I) In den Bereichen zwischen 123-113 m treten beinahe nur grauschwarze Siliziklastika auf. (II) Sie werden gefolgt von rötlichen und graugrünen unterdevonischen Gesteinsbruchstücken, vermischt mit hellen tonigen Komponenten. (III) In geringeren Teufen zwischen 86 bis etwa 61 m wird das Profil von makroskopisch sichtbaren dunklen Lapilli dominiert. Bis auf zwei dunkle Schlacken variieren die Lapilli

kaum in ihrer Größe und weisen zudem eine Korngrößensortierung überwiegend im Bereich von 5-10 mm auf. Bis auf Ausnahmen bei 47 m und 41 m sind die Lapilli oder Schlacken auf den Bereich von 61-86 m beschränkt. (IV) Darüber folgen wieder Mischungen aus rötlichen und graugrünen unterdevonischen Gesteinsbruchstücken mit hellen tonigen Komponenten.

Die vier Bereiche mit unterschiedlichen Komponentenspektren korrelieren mit vier Bereichen unterschiedlicher Suszeptibilitäten. Alle vulkanische Komponenten zeichnen sich durch erhöhte Suszeptibilitäten aus. Die Bereiche der Lapilli und der Schlacken sind im Gegensatz zu denen der hellfarbigen, tonigen Vulkaniten höher magnetisierbar. Die Siliziklastika besitzen die niedrigsten Werte für Suszeptibilitäten, einschließlich der weißlichen, tonigen Komponenten. Unterschiedlich hohe Suszeptibilitätswerte der vulkanischen Komponenten geben auch ein Maß über den Frischezustand der Proben (FISCHER 1999). Nach FISCHER (1999) deuten die niedrigeren Suszeptibilitäten der helleren Vulkanite auf deren höheren Alterationsgrad. Dieser könnte dadurch verursacht worden sein, da die Proben bereits der eozänen Landoberfläche aufgelegt haben und mit der Eruption des Eckfelder Maars in den Krater zurückbefördert worden sind.

Die Gradierungen im Teufenbereich ab 71 Meter lassen vermuten, daß diese Sedimente sub-aquatisch abgelagert wurden und im Liegenden dazu subaerisch, da dort Gradierungen oder deren Restsedimente fehlen (FISCHER 1999). Gradierungen treten in bis zu einem Meter mächtigen Bereichen mit Korngrößenabnahmen von Grobkies bis Pelit auf. Für die Schichten, die überwiegend aus dunklen, aber vor allem gut sortierten Lapilli bestehen, gibt es im Bezug auf die Sortierung zwei unterschiedliche Genesemodelle: Entweder ist ein lapillireicher Abschnitt des Tuffwalls als Schuttstrom oder Lapilli eines benachbarten Vulkans, z.B. Hillscheid, als eine Airfall-Lage im Maarsee zur Ablagerung gelangt (FISCHER 1999, FISHER UND SCHMINCKE 1984). Dies gilt auch für die beiden im Profil auftretenden Schlacken.

2.2. Hillscheid

200-300 Meter nördlich des Eckfelder Maars liegen zwei weitere tertiäre Vulkanvorkommen (Abb. 2.1). Der Hillscheid Basalt, er reicht mit einer Höhe von 450-380 mNN heute noch fast bis auf die Höhe der ehemaligen Landoberfläche zur Zeit der Entstehung, während das Hillscheider Diatrem, bzw. die dazugehörenden vulkanischen Ablagerungen 100 Meter unterhalb der ehemaligen Landoberfläche, zwischen 370 und 380 mNN, abgeschlossen liegen und somit auf Ablagerung von vulkanischen Lockerprodukten in einer Hohlform hinweisen.

2.2.1. Hillscheider Diatrem

Vom Hillscheider Diatrem ist nur der kleinste Teil aufgeschlossen, der größte Teil der vermuteten Lokation ist unter jüngeren Sedimenten verborgen, deren Auftreten man aber anhand von geomagnetischen Anomalien festgestellt hat (PIRRUNG 1994). Anhand dieser geomagnetischen Messungen wurde eine Ausbreitung des Hillscheider Diatrem von etwa 200 auf 300 Meter bestimmt. Bedingt durch die Unregelmäßigkeit der gemessenen geomagnetischen Anomalie nimmt man für den Hillscheider Diatrem nicht einen vulkanischen Körper vergleichbar mit dem des Hillscheider Basaltes, sondern gekoppelt mit den Feldbeobachtungen ein Diatrem an (PIRRUNG 1994). Es gibt einen Aufschluß am Weg im Osten der gemessenen Anomalie (Abb. 2.4), der neben vielen grau-grünen, kantigen Devonklasten, viele cm-dm große, hellgelbe, blasige Komponenten enthält, die zusammen in einer Matrix aus hellbraunem Ton eingebettet liegen, vergleichbar mit den braunen Lagen im Ostschurf.

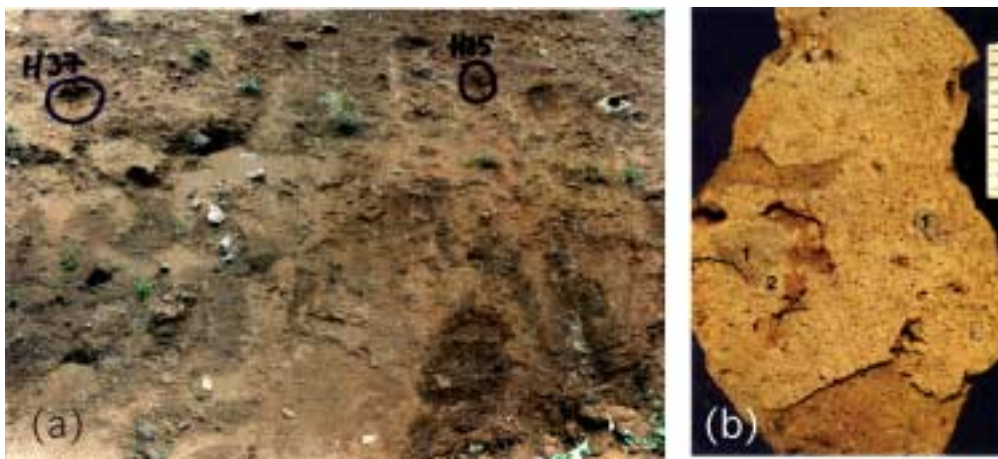


Abb. 2.4 zeigt den Aufschluß des Hillscheider Diatrem und eine Probe aus dem Aufschluß. (a) Der Aufschluß streicht NNE-SSW. Der Bildausschnitt entspricht in etwa einer Größe von 2 auf 1.5 Meter. Eingetragen sind die Probenlokationen der beiden Proben H 35-TP und H 37-TP nach der Probennahme. Neben vielen Klasten (silbrig-grün, kantig), lassen sich keine Strukturen innerhalb des Aufschlusses erkennen, zumal die Wand von oben durch Schüttungen verdeckt wird. (b) Die Abbildung der Probe ist PIRRUNG (1998) entnommen. Die Nummern innerhalb der Proben kennzeichnen (1) Fremdgesteinseinschlüsse von silbrig-grünem, kantigem Devongestein und (2) Bereiche innerhalb der Probe, die im Vergleich zum Rest beinahe völlig blasenfrei sind. Neben den kleineren runden bis ovalen Blasen gibt es unregelmäßige limonitüberkrustete Blasen Hohlräume von mehreren Millimetern Länge (Maßstab 1 cm).

PIRRUNG (1994) schreibt von undeutlich geschichteten blockführenden Bimslapillituffen eines tertiären Tuffschlotes. Im Aufschluß sind jedoch keinerlei Strukturen einer auch nur angedeuteten Schichtung zu erkennen. Hinweise auf ein tertiäres Entstehungsalter sind nur anhand vergleichender Geologie erhältlich, d.h. durch den Vergleich der Gesteine des Hillscheider Diatrem mit den Proben aus dem Ostschurf des Eckfelder Maars (PIRRUNG 1994). Desweiteren vergleicht PIRRUNG (1998) das Komponentenspektrum des Hillscheid Diatrem mit den Ablagerungsverhältnissen im Diatrem von Eckfeld. Dabei kommt er zu dem Schluß, eine ähnliche Genese und Sedimentfüllung des sogenannten Kraters wie in Eckfeld vorausgesetzt, daß sich der aufgeschlossene Bereich des Hillscheider Diatrem, bei Vergle-

ich mit der Bohrung E1, im Bereich der subaerischen Schuttablagerungen befindet. Eine erneute Bohrung (Sommer 1999) nahe dem Zentrum der gemessenen Anomalie des Hillscheider Diatrem wies nach 20 Meter Hangschutt so mächtige Devonvorkommen auf, so daß zu vermuten ist, daß es sich dabei bereits um anstehende Gesteine des Devons handelt (LUTZ MÜNDL. MITT.). In den Ablagerungen darüber waren riesige Blöcke des Hillscheider Basaltes zu finden, die die darüber gemessene geomagnetische Anomalie bewirkt haben könnten. Dies deutet darauf, daß das Hillscheider Diatrem nicht in den bisher angegebenen Ausmaßen existiert, sondern sich wahrscheinlicher auf einen kleineren Bereich (50 auf 100 Meter Durchmesser) im NE der dargestellten Lokation beschränkt, der auch die höchsten geomagnetischen Intensitäten aufweist (PIRRUNG 1991). Der Aufschluß des Hillscheider Diatrem würde auch bei einem kleineren Diatrem immer noch im unmittelbaren Krater-randbereich liegen, nur statt im Osten in dessen südlichen Randbereich.

2.2.2. Hillscheid Basalt

Bei dem Basalt von Hillscheid handelt es sich um einen Basaltschlot mit einer Ausdehnung von etwa 250 Meter in Ost-West- und 100 Meter in Nord-Süd-Richtung (PIRRUNG 1994). Dieser Schlot wird im Nordosten randlich von einer nebengesteinsreichen Breccie umgeben, die heute weitgehend verdeckt ist und nur noch mit Sondierungsbohrungen ausfindig gemacht werden kann (PIRRUNG 1992) (Abb. 2.1). Im Vergleich zu den Aufschlüssen aus Eckfeld und dem Hillscheider Diatrem ist der Basalt aus Hillscheid schon zweimal im Rahmen von Diplomarbeiten in Mainz (ZSÓTÉR 1996, SCHEIBNER 1999) geochemisch untersucht worden (Altersdatierung und Untersuchung der Haupt- und Spurenelementen).

3. Probenbeschreibung I

3.1. Ostschurf

Die Proben wurden nur aus den Lagen der Randfazies (ehemalige Kraterrandfazies) genommen. Dazu wurden Bimse oder Tuffe (5-10 cm Durchmesser) aus diesen Lagen im Aufschluß herauspräpariert (Abb. 2.3). Waren die Bimse oder Tuffe zu klein (<1 cm), fand die Probenahme in Form von Mischproben (pyroklastische Breccie) statt, die dann aus Matrix, Bimsen und Fremdgesteinsbruchstücken bestand.

Der größte Teil der genommenen Proben (Eck E 1-TP, Eck E 3-TP, Eck E 7-TP, Eck E 10-TP, Eck E 15-TP, Eck E 16-TP) (Abb. 2.3) besteht aus einer hellgelben, wachsähnlichen Substanz, die von Hand brechbar ist und dabei muschelrig bricht. Bei makroskopischer Betrachtung besitzen sie unterschiedliche aber meist geringe Gehalte silbern-grünlicher Fremdgesteinbruchstücke, vergleichbar mit den anstehenden Gesteinen des Unterdevons, oder hellgrünliche tropfenförmige Einschlüsse (Eck E 7-TP, Eck E 10-TP), die wegen ihrer Form auch als sekundäre Hohlraumfüllungen gedeutet werden könnten. Die Größe dieser Einschlüsse schwankt von wenigen Millimetern bis maximal einem Zentimeter. Eck E 1-TP besitzt als einzige Probe keine makroskopisch sichtbaren Fremdgesteinsbruchstücke als Einschlüsse. Daneben besitzen alle ausgewählten Proben neben kleineren Vererzungen, makroskopisch sichtbare, schwarz, glänzende Minerale mit einer durchschnittlichen Größe um einen Millimeter. Der Blasengehalt der Proben variiert, ist meist aber sehr niedrig. Eck E 15-TP und Eck E 16-TP besitzen den höchsten Blasengehalt mit etwa zehn Volumenprozent.

Eck E 9-TP, Eck E 31-TP und Eck E 32-TP (Abb. 2.3) stammen aus dem NNE des Aufschlusses. Bimse oder Tuffe konnten dabei nicht schon im Aufschluß herauspräpariert werden, da sie zu klein waren, so daß es sich hier um alle Komponenten einer pyroklastische Breccie handelt. Die drei Proben unterscheiden sich unwesentlich. Die Breccie (Lage) ist völlig bröselig, schlecht sortiert und zerfällt in ihre einzelnen Komponenten. Sie enthält viele (50-70%) größere (cm) und kantige Devonklasten. Sie bestehen aus grünlichen Schieferstückchen oder gelb-rötlichen Sandsteinen. Daneben sind gut sichtbar hellgelbe, wachsähnliche, ≈ 1 cm Komponenten vorhanden, die blasig sein können. Eck E 32-TP und Eck E 31-TP enthalten innerhalb dieser hellen, tonigen, blasigen Komponenten nochmals Einschlüsse von Mineralen und Fremdgesteinsbruchstücken. Nur Eck E 9-TP (Durchmesser von 1.5 cm) war frei davon und besaß noch Skelettstruktur.

3.2. Bohrung E1

Zwei dunkle Schlacken E1 37-AP und E1 41-AP aus 64.70 m Teufe und 71.40 m Teufe und vier weitere Proben der sogenannten Lapilli (E1 128-AP, E1 28-AP, E1 29-AP aus Teufen von 45.3 m, 45.4 m, 47 m und E1 43 aus einer Teufe von 77.15 m) wurden ausgewählt.

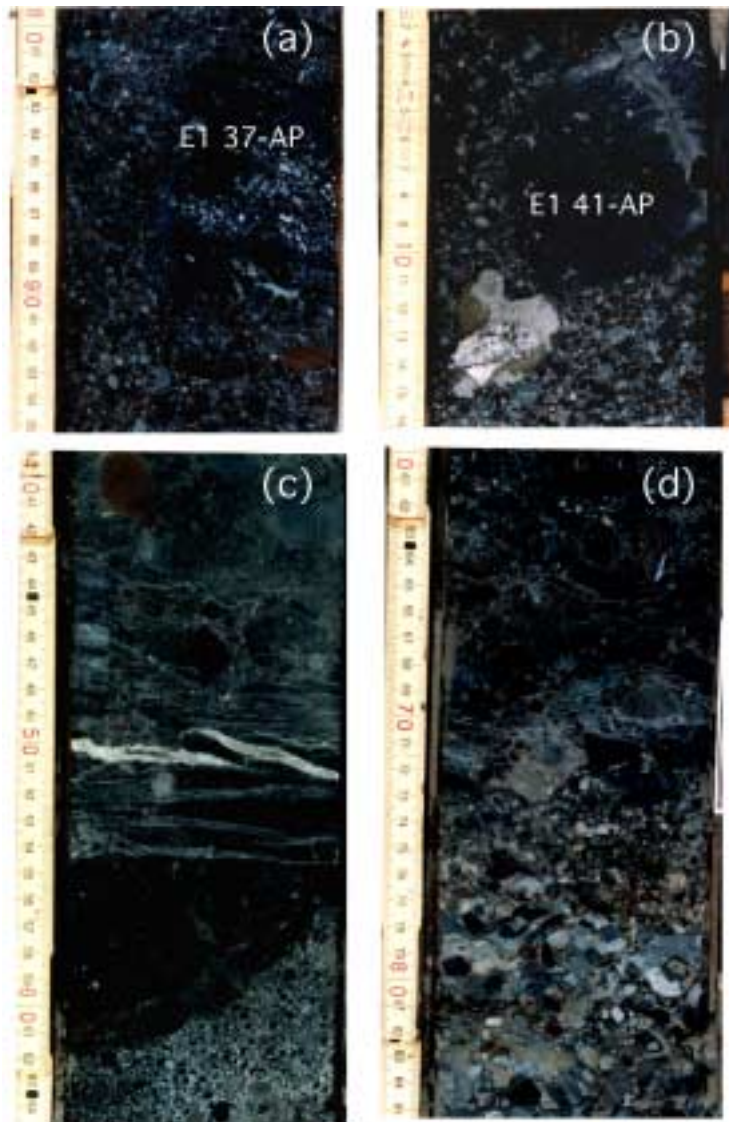


Abb. 3.1 zeigt Ausschnitte aus dem Bohrkernprofil. Rechts von jedem Ausschnitt ist der Maßstab in cm abzulesen. (a) zeigt einen Ausschnitt aus der Schlacke E1 37-AP (64.7 m). Dabei handelt es sich um ein dichtes, dunkelgraues Gestein. Makroskopisch sind keine Minerale erkennbar. Die Schlacke besitzt viele, unterschiedlich große Blasen, die größtenteils sekundär aufgefüllt sind. (b) zeigt Ausschnitt aus der Schlacke E1 41-AP (71.4 m). Dabei handelt es sich um dichtes, dunkelgrau schwarzes Gestein. Makroskopisch sind keine Minerale erkennbar. Die Schlacke besitzt viele, sekundär aufgefüllte Blasen. Im Gegensatz zu E1 37-AP sind diese kleiner und gleichmäßiger über die Probe verteilt. (c) zeigt einen Ausschnitt aus dem Bohrkern E1 29 (± 47 m). Der Ausschnitt lässt mehrere horizontale Calcitadern erkennen, die im oberen Bereich überwiegend in feine Calcitäderchen übergehen. Im unteren Bereich des Bildabschnittes bildet Calcit vollständig die Matrix. (d) zeigt nochmals einen Ausschnitt aus einem anderen Bohrprofil (E1 43, ± 76 m) wo feine Calcitadern horizontal durch die Probe durchziehen. Die dunklen kantigen Klasten in (c) und (d) sind nicht vulkanischen Ursprungs, sondern schwarze Metapelite.

Sie stammen alle aus dem Bereich der subaquatischen Ablagerung und sie sind alle hochmagnetisierbar. Daneben wurden noch die weißlichen, tonigen Proben (E1 34 a-TP, E1 48-TP, E1 48 2-TP, E1 49 1-TP, E1 49 x-TP, E1 53a-TP, E1 55 2-TP, E1 56-TP, E1 57-TP, E1 58-TP) aus dem Bereich der subaerischen Ablagerung (mit Ausnahme von E1 34 a-TP) untersucht, d.h. sie stammen aus größeren Teufen als 71 m des Bohrprofils. Diese zeichnen sich alle durch niedrige Suszeptibilitäten aus.

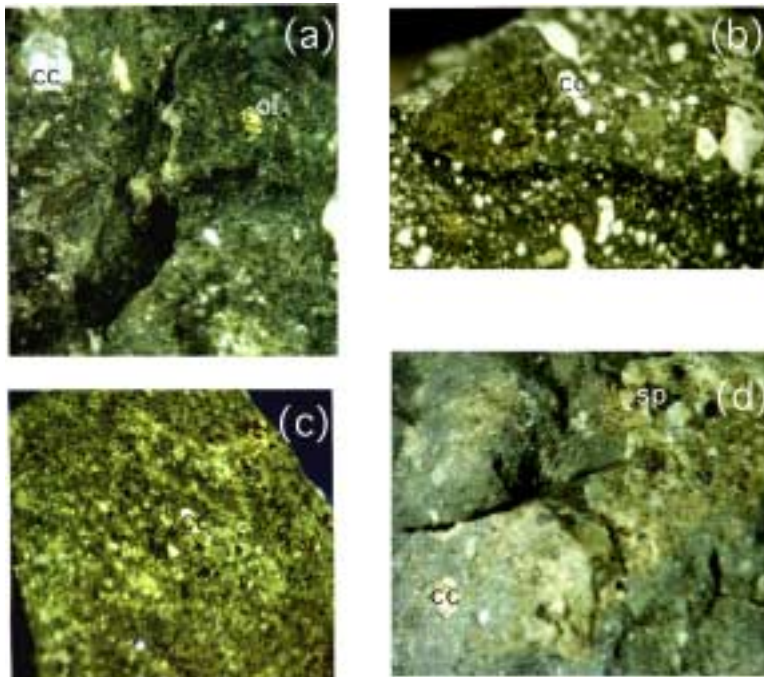


Abb. 3.2 zeigt AP, bzw. die Lapilli aus der Bohrung E1. Auf den oberen beiden Abbildungen entspricht die Bildunterkante 10 mm und auf den unteren beiden Abbildungen 15 mm. (a) zeigt Lapilli E1 128-AP (45.3 m), ein dunkles, leicht vergrüntes, dichtes Gestein, mit Olivin und sekundär aufgefüllten Hohlräumen. (b) zeigt Lapilli E1 28-AP (45.4 m). Er ist blasig, leicht vergrünt und feinkörnig. Die Blasen sind sekundär aufgefüllt. (c) zeigt Lapilli E1 29-AP (47.2 m). Er ist leicht vergrünt, feinkristallin und enthält makroskopisch erkennbar Olivin und Spinell. Die Hohlräume sind teilweise bis ganz aufgefüllt. (d) Zeigt Lapilli E1 43-AP (77.15 m). Er ist dicht, graugrün, mit makroskopisch erkennbarem Olivin und Spinell. Die Hohlräume sind sekundär aufgefüllt. Die Abkürzungen in den Abbildungen stehen für: ol Olivin; cc Calcit; sp Spinell.

Beide Schlacken habe eine Größe von etwa 8 cm Durchmesser und sind dunkelgrau, feinkörnig auskristallisierte, dichte Gesteine. Makroskopisch lassen sich keine Minerale erkennen. E1 37-AP besitzt verteilt über die Probe unterschiedliche Gehalte an unterschiedlich großen Blasen (Abb. 3.1). Alle diese Blasen sind sekundär mit Karbonat aufgefüllt. E1 41-AP unterscheidet sich von E1 37-AP nur durch gleichmäßigere Verteilung von Millimeter großen und kleineren Blasen, verteilt über das ganze Gestein. Randlich weisen sie blumenkohlähnliche Struktur auf, die aber an einzelnen Stellen aufgebrochen sein kann. Die Lapilli variieren im Bereich zwischen 0.5 - 2 cm. E1 43-AP und E1 28-AP besitzen die gleiche dunkelgraue Farbe wie die beiden Schlacken. E1 43-AP ist viel dichter, hat eine geringere Zahl an Poren. Diese sind allerdings ebenfalls mit Karbonat aufgefüllt. Zudem lassen sich Minerale wie Olivin und Spinell erkennen. E1 28-AP weist wieder großes Porenvolumen auf. Die Blasen sind mit Karbonat aufgefüllt, aber sonst sind keine Minerale innerhalb einer feinkörnigen Grundmasse erkennbar. E1 128-AP und E1 29-AP sind leicht vergrünt aber viel dichter. Innerhalb der feinkörnigen Grundmasse sind Minerale von Olivin zu erkennen. Die wenig vorhandenen Porenräume, aber auch Risse innerhalb der Lapilli, sind ebenfalls mit Karbonat aufgefüllt. Alle untersuchten Lapilli weisen, vergleichbar mit den Schlacken, rundliche Formen auf. Sowohl die rundlichen Formen der Lapilli und der Schlacken, als auch die Tatsache, daß sie selten zerbrochen sind und die unterschiedlichen Gehalte an Porenvolumen korrelieren mit Beschreibungen von basischen Eruptiva, sogenannter Hydroklastika (FISHER UND SCHMINCKE 1984). Durch sich schnell ausbreitende Gase (Wasserdampf) wird gering viskoses, basisches Magma zerrissen, es bilden sich glühende Sprüh- oder Lavabrunnen, die Tröpfchen in Aschengröße, Lapilli aber auch größere Bruchstücke ausspucken können. Das sich ausbreitende Gas innerhalb dieser Partikel verursacht unterschiedliche Gehalte an Porenvolumen, aber reicht nicht aus, um die Partikel selbst noch auseinanderzureissen.

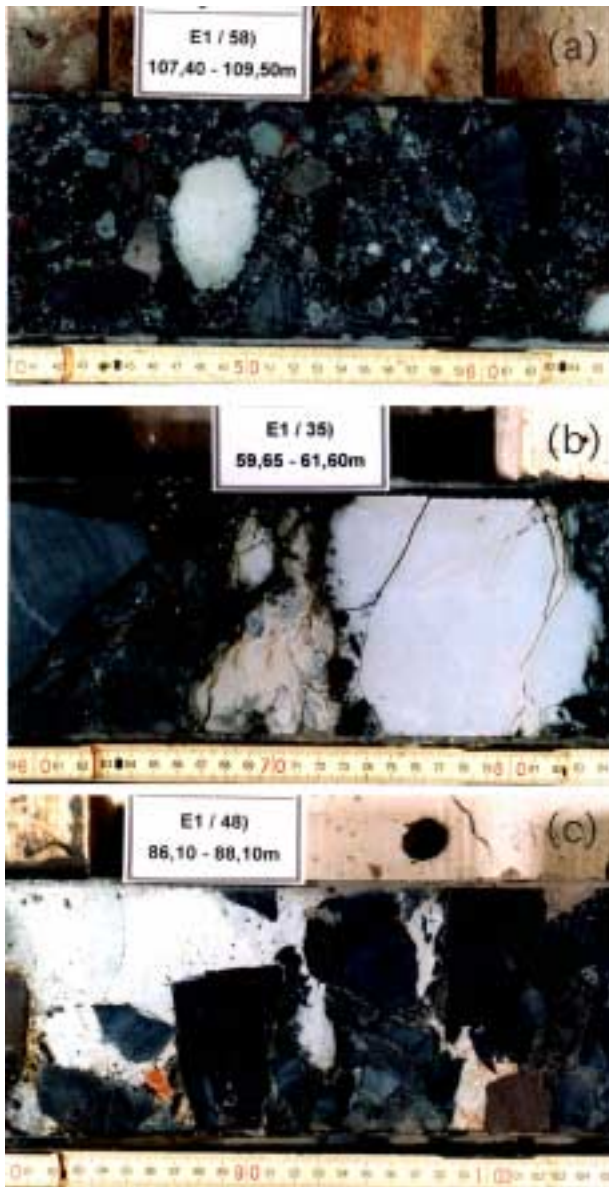


Abb. 3.3 Der Ausschnitt zeigt drei der tonigen, weißlichen Proben aus dem Bohrkern (TP). Die Probenbezeichnung wurde einfach vom Bohrprofil übernommen, um eine spätere Zuordnung der Proben zu erleichtern. Unterhalb von jedem Ausschnitt ist der Maßstab in cm abzulesen. (a) E1 58-TP (107.88 m) zeigt einen etwa 5 cm großen, weißlich-grünen Klast, mit dunklerem, grünen Rand, der aus einer homogenen, dichten, tonigen Matrix besteht. (b) E1 35-TP (60.4 m) zeigt einen ± 15 cm großen, weißen homogenen Klast, in den randlich viele Nebengesteinsfragmente eingedrückt worden sind. Links im Anschluß davon liegt ein kleinerer, wesentlich inhomogener wirkender Klast, der mit dunkelgrauen Schlieren durchzogen ist. (c) E1 48-TP (87 m) zeigt ± 13 cm großen, weißen, tonigen Klasten, der viele dunkle bis schwarze, mm große Nebengesteinsbruchstücke enthält. In den Klasten sind v.a. randlich große Nebengesteinsbruchstücke eingedrückt, die z.T. sogar ganz in dem tonigen Klast zu schwimmen scheinen.

Gemeinsam mit hellen, gelblich-grünlichen, tonigen Vulkaniten treten helle weißliche, selten weißgrünliche, massige, dichte, relativ homogene, tonigen Proben auf, die selten Mineral- und Fremdgesteinseinschlüsse besitzen. Sie sind bis 10 cm groß und weisen rundliche aber auch kantige Formen auf. Die rundlichen Klasten können randlich noch durch einen Saum dunklerer grünlicher Farbe gekennzeichnet sein (Abb. 3.3). FISCHER (1999) trennt sie von den Vulkaniten, da sich die Fremdgesteinseinschlüsse dieser tonigen Klasten nur entlang der Ränder, gleich einem Saum, befinden. Er vermutet, daß es sich dabei um völlig verwitterte Sedimente handelt, die zur *Mesozoisch Tertiären Verwitterungsdecke* (MTV) gehören und mit der Maare-

ruption in den Krater gefallen sind. Nach FISCHER (1999) könnte dies auch der Fall für die vertonten Vulkanite sein. Die Proben erfüllen makroskopisch die Auswahlkriterien, die die Proben aus dem Ostschurf als Vulkanite auszeichnen, darum wurden sie ebenfalls für geochemische Untersuchungen ausgewählt.

Neben den Gesteinskomponenten wurde die karbonatische Matrix, die nur im Bereich um die Lapilli und Schlacken als Porenfüllung und in Form von kleinen Gängen oder Adern vorkommt (Abb. 3.1), getrennt von diesen für die Analytik aufbereitet.

3.3. Hillscheider Diatrem

Beide Proben, H 35-TP und H 37-TP sind hellgelb, völlig vertont und blasig. Das Gestein kann mit der Hand zerbrochen werden, dabei bilden sich muschelige Bruchflächen. Die Proben enthalten viele Einschlüsse von grünlich, grauen Devonklasten, idiomorph auskristallisierten, dunklen Mineralen und Eisenkrusten oder rostbraunen Überzügen entlang von Bruchflächen. Die Proben waren etwa sieben Zentimeter groß, die darin enthaltenen Gesteinseinschlüsse variierten im Zentimeterbereich und die der Minerale von mehreren Millimetern bis zu einem Zentimeter. Stratigraphisch war keine Zuordnung möglich (Abb. 2.4).

3.4. Hillscheid Basalt

Der Hillscheid Basalt ist ein dunkelgraues, dichtes, massiges, extrem feinkörniges Gestein, mit makroskopisch sichtbaren hellgrünen, bis zwei Millimeter großen Olivineinsprenglingen.

3.5. Zusammenfassung

Nach dieser ersten Probenbeschreibung kann das zu untersuchende Material in drei voneinander zu trennenden Gruppen eingeteilt werden. Die frischen Proben (FP) des Hillscheider Basaltes, die makroskopisch keinen Hinweis auf Alteration geben. Die Lapilli und Schlacken aus dem Bohrkern, die aus feinkörniger Grundmasse und Mineralisationen von Olivin und seltener Spinell bestehen aber anhand von sekundären Porenfüllung oder auch leichter Vergrünung Anzeichen von Alteration aufweisen (AP). Die hellen tonigen Proben (TP), die eine völlig vertonte, unterschiedlich poröse Grundmasse und zu unterschiedlichen Gehalten mm-cm

große, meist kantige, silbrig-grüne Fremdgesteinseinschlüsse und schwarz, glänzende Minerale besitzen. Die Kürzel FP, AP und TP am Ende Probenbezeichnungen weisen damit auf das zu untersuchende Material hin und die Kürzel am Anfang der Probenbezeichnung auf die Probenlokation (Abb. 3.4).

Zu TP gibt es allerdings noch zwei weitere Punkte anzumerken. Zum einen kann noch nicht für alle tonige Proben gesichert davon ausgegangen werden, daß es sich dabei um vulkanisches Ausgangsmaterial handelt. Allen gemeinsam sind aber gleiche Auswahlkriterien, tonige Grundmasse, mit der Annahme, daß es sich dabei um eine ehemals glasige Grundmasse gehandelt hat, mit unterschiedlichen Gehalten an Fremdgesteins- und Mineraleinschlüssen. Für die zur Untersuchung ausgewählten hellen, tonigen Proben aus dem Bohrkern gibt es nach FISCHER (1999) Hinweise darauf, daß es sich dabei nicht um Material vulkanischen Ursprungs, sondern um Sedimente handeln könnte, die mit der Eruption des Eckfelder Maars von der damaligen Landoberfläche in den Krater gefallen sein könnten. Trotzdem werden diese Proben, alleine schon für vergleichende Aussagen mituntersucht. Die tonigen Proben (TP) aus dem Ostschurf und dem Hillscheider Diatrem werden Bims genannt (PIRRUNG 1991, PIRRUNG 1994, LUTZ 1993). Bei Mischungen aus glasiger Grundmasse mit Fremdgesteinen und Mineraleinschlüssen, könnte es sich neben Bims auch um Tuffe handeln. Für die weiteren Untersuchungen in dieser Arbeit ist die Namengebung der Proben "Bims oder Tuff" unerheblich. Bims und Tuff besitzen beide eine glasige Grundmasse, deren Form der Glaspartikel und damit Porenvolumen der Ablagerungsprodukte bedingt durch unterschiedliche Eruptionsmechanismen variieren. Wichtig ist jedoch, daß nahezu alle Proben nach ersten Beobachtungen Mineral- und auch Fremdgesteinseinschlüsse besitzen, wobei vor allem die letzteren für saubere chemische Analysen aus dem Gestein entfernt werden müssen.

Nach der Beschreibung der zu untersuchenden Proben stellen sich zu den in der Einleitung gestellten Fragen zur Geochemie und Petrologie der Vulkanite, noch weitere Fragen, die sich auf die Vertonung bzw. Alteration dieser Vulkanite beziehen. Was hat die Alteration dieser Proben hervorgerufen? Ist die Unterscheidung vertonte und alterierte Probe nur auf unterschiedliches Ausgangsmaterial zurückzuführen, oder aber spielen auch unterschiedliche Alterationsprozesse eine Rolle? Lassen die untersuchten Proben aufgrund ihrer Alteration noch Aussagen zur Geochemie der Vulkanite zu?

Lokation	Eckfelder Maar		Hillscheider Diatrem	Hillscheid Basalt
	Ostschurf	Bohrungen		
Probenbeschreibung und Probenzustand	Bims/Tuff (TP) dominant tonige Grundmasse mit wenig Mineral - und wenig bis gar keinen Festgesteinseinschlüssen Einschlüsse Spinell und grünlich silbrig glänzende Gesteinsbruchstücke aus Quarz, Chlorit, Hellglimmer.	Bims/Tuff (TP) tonige bis feinkörnige, bzw. feinkristalline Grundmasse mit unterschiedlichen Mineralisationen und randlich eingedrückten Fremdgesteinseinschlüssen. Einschlüsse Quarz, Feldspat, Spinell und schwarz oder silbrig, grün-graue Gesteinsbruchstückchen Lapilli (AP) Grau-grüne Proben, mm-cm gross, unterschiedlich blasig, bis dicht, mit erkennbaren Mineralisationen. Einschlüsse Spinell, Olivin und in den Blasen Hohlräumen Calcit Schlacken (AP) dunkelgrau bis schwarz, 8cm gross, feinkörnige Proben unterschiedlich blasig Einschlüsse keine Mineralisationen erkennbar, Blasen Hohlräume mit Calcit aufgefüllt	Bims/Tuff (TP) dominant tonige Grundmasse mit wenig Mineral - und wenig bis gar keinen Festgesteinseinschlüssen Einschlüsse Spinell und grünlich silbrig glänzende Gesteinsbruchstücke aus Quarz, Chlorit, Hellglimmer.	
				Basalt (FP) dunkelgrau-schwarzes Gestein, dicht, feinkörnig. Einschlüsse Mineralisationen von Olivin (2mm) und selten Pyroxen erkennbar
Probenlokation	Probenbezeichnung gibt Hinweis auf Probenlokation und Zustand der Probe			
	Eck E Eckfelder Maar East	E 1 Bohrungen wurden von E1 bis E6 durchnummeriert, Proben stammen nur aus E1	H Hillscheider Diatrem	Hillsch Hillscheider Basalt
Zustand	TP tonige Probe	TP, AP tonige Probe oder alterierte Probe	TP tonige Probe	FP frische Probe
Signatur	□ Eck E...-TP × Eck E...-XL (Fremdgesteinseinschluss)	○ E1...-TP ● E1...-AP	◇ H...-TP	▲ Hillsch...-FP

Abb. 3.4 zeigt Darstellung aller verwendeter Begriffe, Kürzel und Signaturen im Zusammenhang mit den untersuchten Proben.

4. Instrumentelle Analytik und Probenvorbereitung

4.1. Probenvorbereitungen und Analytik

4.1.2. Röntgendiffraktometrie

Zwei unterschiedliche Präparate wurden für die Messungen hergestellt, Pulverpräparate und Texturpräparate. Für die Pulverpräparate wurden bei Möglichkeit der makroskopischen Trennung von verschiedenen Komponenten der Probe (Grundmasse, Fremdgesteinseinschluss, Bims) die einzelnen Komponenten abgetrennt. Texturpräparate der Fraktion kleiner 2μ lassen genauere Unterscheidung der Tonminerale zu. Die Proben wurden dafür vor Abtrennung der Tonmineralfraktion von möglichen Kittsubstanzen befreit. Detailgenaue Arbeitsanleitung findet sich bei TRIBUTH UND LAGALY (1986 a). Die Abtrennung der Fraktion kleiner 2μ erfolgte mittels eines Glaszylinders definierter Höhe (Atterberg-Zylinder). Die Zylinder wurden mit Probenmaterial und destilliertem Wasser (Gemisch aus 20 l dest. Wasser + 5 ml 25% Ammoniak) auf eine bestimmte Höhe aufgefüllt. Im Thermokonstantraum setzt sich nach einer bestimmten Zeit die Fraktion größer 2μ ab, während sich die gewünschte Fraktion noch in Lösung befindet (Stoke'sches Gesetz). Theoretische Grundlagen und weitere Möglichkeiten der Abtrennung der verschiedensten Fraktionen finden sich bei TRIBUTH UND LAGALY (1986 b). Die Suspension wurde aufgefangen. Dieser Prozess wurde mehrmals wiederholt, bis die Lösung nach der festgeschriebenen Sedimentationszeit klar blieb. Zur Trennung der Tonfraktion aus der Suspension dient Magnesiumchlorid (50%). Einige Spritzer wurden der Suspension zugefügt und nach mehreren Tagen konnte das überstehende Wasser dekantiert und verworfen werden. Die Lösung wird von $MgCl$ befreit, indem man sie mindestens viermal hintereinander mit destilliertem Wasser spült (Ultraschallbad) und zentrifugiert (20 min und 4000U/min). Die getrockneten und erneut gemörserten Proben wurden dann für die Herstellung der Texturpräparate verwendet. Eine genaue Anleitung dazu findet sich ebenfalls bei TRIBUTH UND LAGALY (1991).

Gemessen wurden die Proben an einem Röntgendiffraktometer der Firma Seifert (Typ XRD 3000 TT, Meßkreisradius 275 mm) mit ADS (automatischem Divergenzschlitz). Die Leistung der Kupferröhre beträgt 40 kV und 30 mA, die Wellenlänge der charakteristischen Strahlung der dazu verwendeten Kupferanode ($Cu K\alpha$) ist 1.54178 Å. Gemessen wurde in einem Winkelbereich von $1-35^\circ$ theta mit einer Winkelgeschwindigkeit von $1^\circ/\text{min}$.

4.1.3. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Kleine Gesteinsbruchstücke (Ton) und einzelne Mineralseparate (Eck E 1-TP und Eck E 16-TP) wurden auf Trägern aufgeklebt und anschließend mit Gold bedampft. Aufnahmen am REM (Firma Zeiss DSM 962, 25 kV Beschleunigungsspannung) wurden von Dipl. Min. M. Heid in der Pathologie der Universitätsklinik in Mainz unter der Leitung von Dr. Stender durchgeführt.

4.1.4. Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die Spurenelemente werden anhand von Pulverpresslingen (6 g Probenpulver und einigen Tropfen Harz und Härter) bestimmt. Bei der Herstellung der Pulverpresslingen stand nach der Probenvorbereitung z.T. zu wenig Probenmaterial zur Verfügung. Diese Proben mussten mit reinem Quarz (Merck 7536) verdünnt werden. Dadurch wurden bei zwei Proben bei der Messung von Pb und U die Nachweisgrenzen unterschritten. Die Hauptelementbestimmung der Proben erfolgt an Schmelztabletten. Dazu wird fein aufgemahlenes Probenpulver mit Lithiumtetraborat (Schmelzmittel) im Verhältnis 1 + 6 gemischt und aufgeschmolzen. Die Messung der Proben fanden an der RFA (Röntgenfluoreszenz-Spektrometer der Firma Philipps vom Typ PW 1404) durch Dipl. Min. N. Groschopf am Institut für Mineralogie der Johannes Gutenberg Universität Mainz statt. Zur Messung wurde für alle Proben das Standardprogramm für Basalte verwendet. Der Fehler für Hauptelemente liegt etwa bei $\pm 1\%$ (relativ), und der Fehler für Spurenelementanalytik schwankt zwischen 1 % und maximal 4 % (relativ) (Tab. 2).

4.1.5. Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)

Das Probenpulver wurden mittels eines Druckaufschlusses in Teflonbehältern mit 2 ml HF, 2 ml H₂SO₄ und 7 ml zweimal destilliertem H₂O bei 180°C über Nacht aufgeschlossen (BOCK 1972). Danach wurde es unter Zugabe von HCl abgeraucht und mit 2 ml konzentrierter HNO₃ auf 100 ml aufgenommen. Neben zweifach destilliertem Wasser wurden für die Aufschlüsse nur Suprapur Säuren verwendet.

Die Messungen der Seltenen Erden Elemente (REE) und Hf wurden an der ICP-MS (Firma SCIEX (Perkin Elmer), Elan 5000) am hessischen Landesamt für Umwelt in Wiesbaden unter der Leitung von Herrn Bickelmaier durchgeführt. Zur Eichung wurden Standard-Lösungen von 2 ppb, 20 ppb und 40 ppb oder 80 ppb (BoSreen) verwendet. Probenlösungen wurden mit 40 ppb Rh als internem Standard 'gespiket', um mögliche physikalische Interferenzen eliminieren zu können. Die Nachweisgrenze für die Lanthaniden liegt bei etwa 1 ppb.

4.1.5.1. Überprüfung der Richtigkeit der Daten (ICP-MS)

Zur Überprüfung der Richtigkeit wurde ein internationaler, externer Standard JB-3 (Basalt) als unbekannte Probe mitgemessen. Beim Vergleich der ICP-MS Daten sieht man eine relativ gute Korrelation der REE-Daten mit Werten aus der Literatur (Tab. 3, Abb. 4.1).

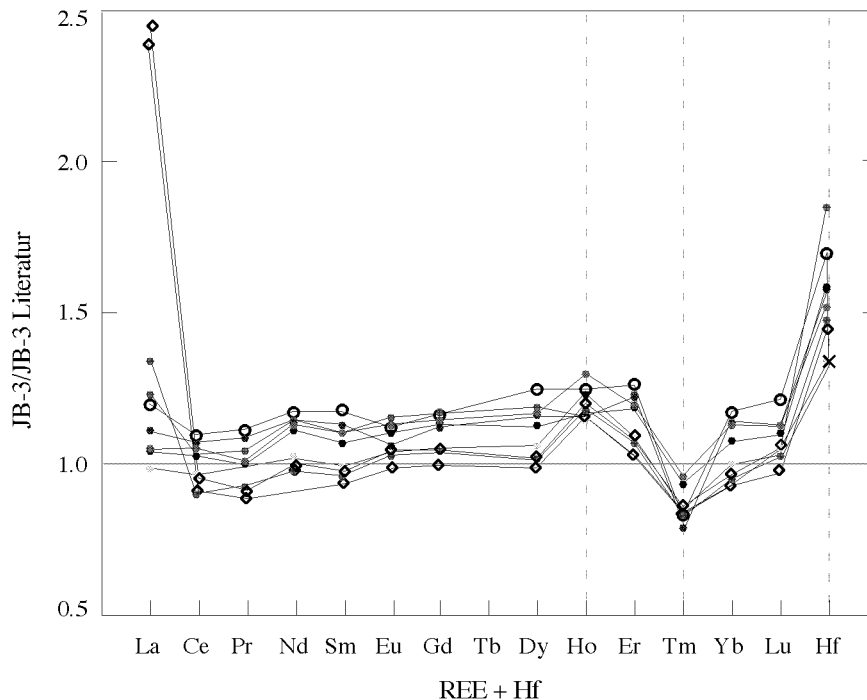


Abb. 4.1 zeigt einen Vergleich der eigenen Messwerte mit der ICP-MS der REE von einem internationalen Standard (JB-3) mit Ergebnissen zu diesem Standard aus der Literatur (GOVINDARAJN 1994). Dabei wurden die eigenen Messwerte mit den Literaturwerten normiert (JB-3/ JB-3 Literatur). Alle Verhältnisse die über eins liegen weisen auf höher gemessene Werte und unter eins auf zu niedrig gemessene Werte. Das Probenmaterial von JB-3 wurde dabei acht mal getrennt voneinander aufbereitet (jeweils andere Signatur im Diagramm). Eine Probe wurde doppelt gemessen (Raute).

Der Fehler liegt durchschnittlich bei 10% zu hoher Konzentration. Ursachen dafür könnten, neben geringen messtechnischen Schwankungen, z.B. eine zu geringe Verdünnung der Aufschlussproben sein. Diese Ergebnisse weisen aber auch darauf hin, daß häufig beschriebene Aufschlussprobleme bei den Schwermineralen hier primär keine Rolle spielen (CONDIE 1991). Ausnahmen mit einem durchschnittlichem Fehler von 20% sind Ho und Tm im Verlauf des

REE-Spektrums. Auch wenn die durchschnittliche Abweichung für Tm vom Literaturwert mit 14% nicht so hoch angegeben ist, fallen die Werte für Tm doch heraus, da es die einzigen Werte sind, die im Vergleich mit den Literaturwerten zu niedrig gemessen wurden. Mögliche Ursachen hierfür könnten sowohl messtechnische, als auch aufbereitungstechnische Probleme sein. Dasselbe gilt für die viel zu hohen Hf-Konzentrationen. Die gemessenen Werte weichen über 50% von den zu messenden Werten ab. Die Werte für Ho, Tm und Hf werden daher bei der Interpretation der Daten nicht berücksichtigt. Eine Probe weist eine hohe Abweichung für La im Vergleich zum gemessenen Standard auf (Abb. 4.1). Die Ursache hierfür ist nicht klar. Diese Abweichung wird als nicht signifikant interpretiert.

4.2. Voruntersuchungen

Die zu untersuchenden Proben sind zu unterschiedlichen Graden alteriert, das heißt, es gibt unalterierte, sogenannte 'frische Proben' (FP), 'alterierte Proben' (AP) und völlig 'vertonte Proben' (TP), (Abb. 3.4).

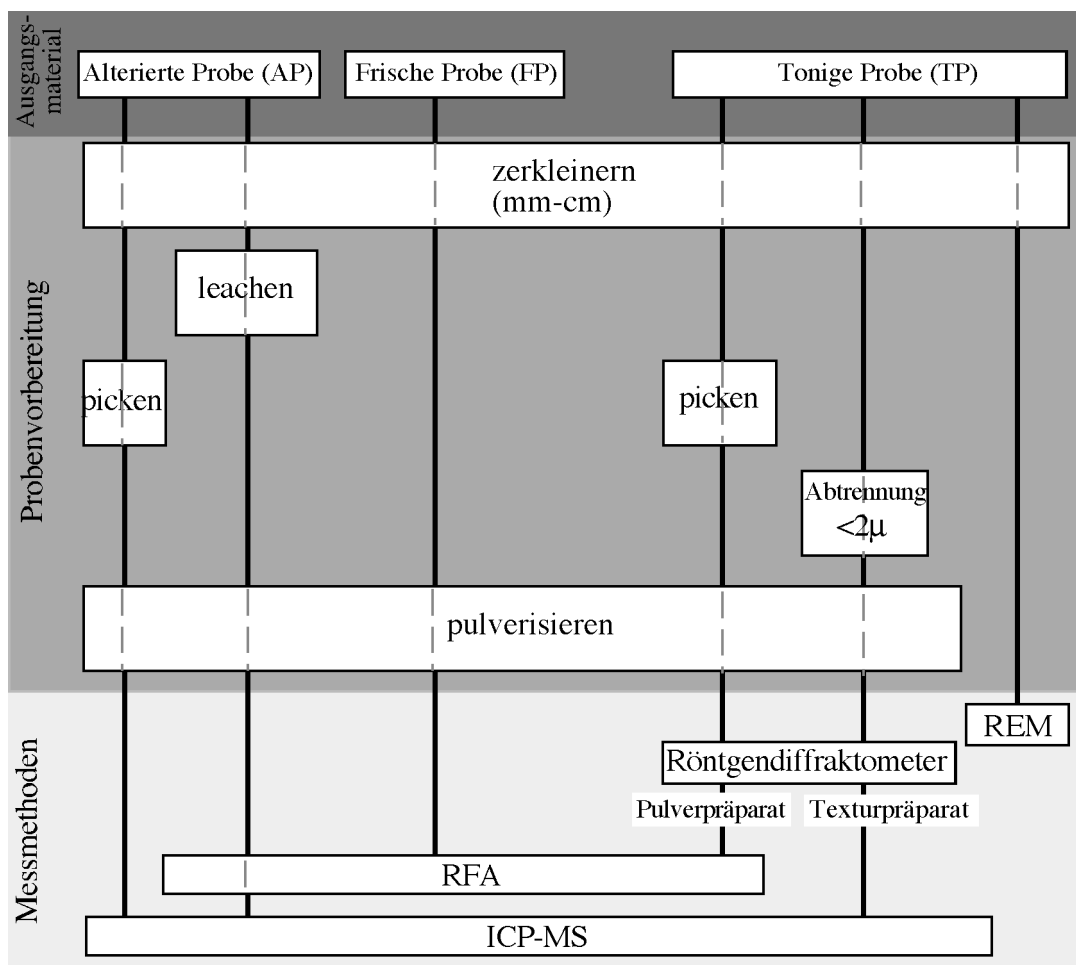


Abb. 4.2 zeigt ein Fließdiagramm mit der Darstellung der Probenvorbereitungsschritte und den anschließenden Meßmethoden, abhängig vom zu untersuchenden Ausgangsmaterial.

Den analytischen Vorbereitungen für die Messungen sind Voruntersuchungen vorausgegangen, um beurteilen zu können mit welchem und wie vorbehandelten Material der AP und der TP am besten zu arbeiten ist und welchen Einfluß die Probenvorbereitungen auf die analytischen Ergebnisse haben (Abb. 4.2).

4.2.1. Alterierte Proben (AP)

Porenfüllungen, Matrix oder kleine Adern rund um die Lapilli und Schlacken weisen nach Röntgenanalysen auf Calcit. Sie bestehen zu 80 Gew% aus CaO und zu 4 Gew% aus MgO und FeO (Tab. 7, Angaben ohne LOI). Um Calcit zu entfernen, wurden die Proben aufgemahlen und über mehrere Tage mit 2% Essigsäure behandelt ('geleacht'). Um zu untersuchen was neben Calcit (Ca) noch aus den Proben herausgelöst wird, wurden vorab die beiden Schlacken aus der Bohrung (E1 37-AP, E1 41-AP) unterschiedlich aufbereitet. Von E1 37-AP wurden (1) gepickte Grundmasse, (2) 'geleachte' Probe und (3) unbehandelte Probe parallel analysiert. Von E1 41-AP wurde (1) die 'geleachte' Probe mit (2) der unbehandelten Probe verglichen. Das Picken der Grundmasse war bei E1 41-AP nicht möglich. Der Verlauf der Muster der Seltenen Erden Elemente (REE) der drei unterschiedlich aufbereiteten Proben von E1 37-AP ist identisch, unterschiedlich sind alleine die Elementkonzentrationen (Abb. 4.3). Die unterschiedlichen Konzentrationen lassen sich mit materiellen Verdünnungseffekten erklären. Die höchsten Konzentrationen der REE sind in der Grundmasse zu finden. Im Multielementdiagramm zeigt die 'geleachte' Probe neben der Abreicherung von Ca auch Abreicherung von Sr (Abb. 4.3). D.h. Sr wird mit Ca durch Behandlung mit 2% Essigsäure herausgelöst.

Die REE Muster der 'geleachten' und der 'ungeleachten' Probe sind für E1 41-AP weniger gut zu trennen (Abb. 4.3). E1 41-AP besitzt etwa die Hälfte an Ca. Dadurch ist der Verdünnungseffekt der unbehandelten Probe weitaus geringer. Das REE Muster knickt für die unbehandelte Probe bei La und Lu ein und zeigt nur für die 'geleachten' Probe eine positive Eu-Anomalie. Auch die Abreicherung von Sr zusammen mit Ca ist weniger eindeutig, da die Abreicherung von Sr viel geringer ist. Zu E1 41-AP ist neben der geringeren Calcitkonzentration als Besonderheit zu bemerken, daß sie mit Abstand die höchste Ba-Anreicherung hat (6 Gew% BaO, LOI frei). Ba macht sich sowohl bei RFA Messungen und bei der Bestimmung der REE (MOCEK 1994), durch Peaküberlappungen störend bemerkbar. Dies könnte neben weiteren sekundären Effekten eine Erklärung für das Auftreten der Anomalien der REE-Spektren von E1 41-AP sein.

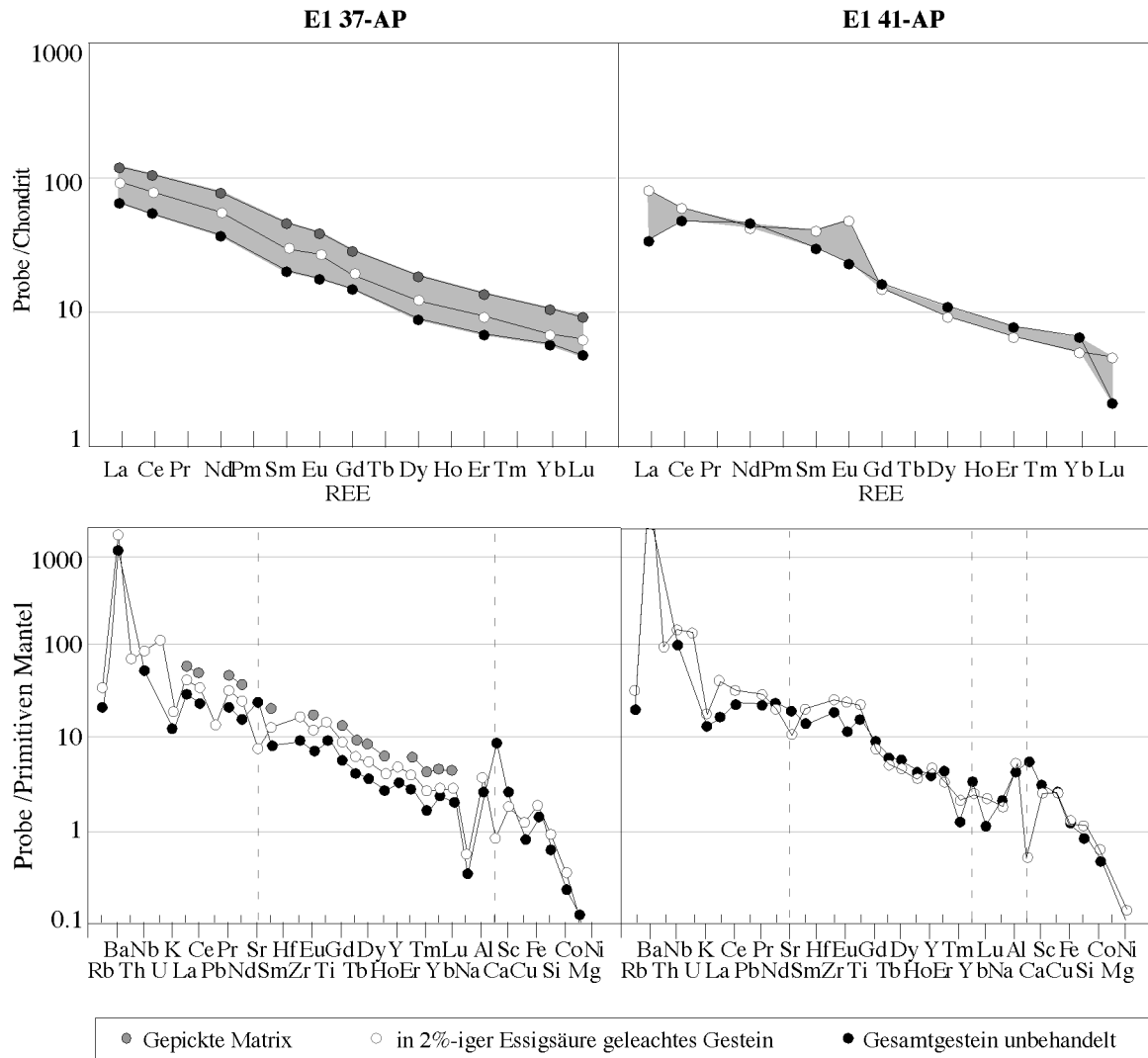


Abb. 4.3 Dargestellt sind die REE und die Multielementdiagramme der Proben E1 37-AP und E1 41-AP. Die REE wurden mit Werten für Chondrite aus NAKAMURA (1974), die Elementgehalte im Multielementdiagramm mit Werten für primitiven Mantel aus HOFMANN (1988) normiert. Beide Proben wurden vor der Analytik auf verschiedene Weisen aufbereitet. Mit den Darstellungen soll das durch Probenaufbereitung verursachte unterschiedliche Elementverhalten sichtbar gemacht werden.

Bei der Interpretation der Daten nach der Behandlung der Proben mit Essigsäure muss darauf geachtet werden, daß dadurch zwar der Verdünnungseffekt und damit geringere Konzentrationsänderungen hervorgerufen werden, dies aber auch eine Abreicherung an Sr neben Ca und eventuell eine Anreicherung an Eu (positive Eu-Anomalie) zur Folge haben kann.

4.2.2. Tonige Proben (TP)

Stellvertretend für TP wurden Voruntersuchungen an den Proben Eck E 31-TP und Eck E 32-TP durchgeführt. Für Bestimmung der Haupt- und der Spurenelemente wurden für alle TP deren Grundmasse unter dem Binokular gepickt, um Fremdgesteinseinschlüsse zu entfernen (Grundmassepräparate).

Neben den Haupt- und Spurenelementen sollen ebenfalls die REE bestimmt werden, trotz der kontrovers geführten Diskussion in der Literatur über den Sinn von REE-Analysen an alterierten oder vertonten Proben und möglicher weiterer Aussagen über das Ausgangsgestein (NESBITT 1979, FREY ET AL 1974, PRICE 1991, FISHER UND SCHMINCKE 1992, FURNES 1980, FURNES 1978), gibt es Untersuchungen die belegen, daß alleine REE-Konzentrationen aber nicht REE-Verhältnisse verändert werden, d.h., daß keine Fraktionierung der REE stattfinden oder Anomalien gebildet werden (FISHER UND SCHMINCKE 1992, FURNES 1980, FURNES 1978, CULLERS 1987). Ausgehend davon galt es zu entscheiden, was von den TP (Gesamtprobe oder Teilfraktion) zur Analyse der REE am besten geeignet ist. CONDIE ET AL. (1994), CULLERS (1986), CULLERS (1987) zeigen, daß v.a. die Tonfraktion (kleiner 2 μ) nicht fraktioniert und somit am meisten geeignet ist, um Fragen zum Ausgangsgestein zu diskutieren. Andererseits geben Anomalien und Fraktionierungen, wenn sie nicht durch die Probenvorbereitung für die Analytik verursacht worden sind, eindeutige Hinweise auf Beeinflussung durch sekundäre Prozesse und damit einen ersten Interpretationsansatz was zur Umwandlung der Proben geführt haben könnte.

Für die REE Analysen wurden von Eck E 31-TP und Eck E 32-TP, jeweils drei unterschiedliche Probenpräparate aus einer Probe hergestellt. Zum Vergleich dienten: (*b sauber*) Grundmassepräparate (gepickt) ohne Abtrennung der Tonfraktion, (*sb*) Grundmassepräparate (gepickt) und Abtrennung der Tonfraktion und (*M*) Gesamtpräparate (nicht gepickt) und Abtrennung der Tonfraktion (Abb. 4.4). Daneben wurden Fremdgesteinseinschlüsse aus der tonigen Grundmasse präpariert und analysiert.

Eck E 31-TP und Eck E 32-TP zeichnen sich durch unterschiedliche Konzentrationen der REE aus. Die Konzentrationen der REE und damit der Verlauf der REE-Muster für die drei Teilproben jeder einzelnen Probe liegen eng beieinander (Abb. 4.4). Eck E 31-TP (*b sauber*) und Eck E 31-TP (*M*) besitzen im Vergleich zu Eck E 31-TP (*sb*) abgeflachten Verlauf der REE Muster. Dieser Verlauf gleicht dem der Fremdgesteinseinschlüsse. Da kein frisches Probenma-

terial zum Vergleich vorhanden ist, bietet der Hillscheider Basalt, unter Annahme, daß es sich dabei um eine geochemisch ähnliche Probe handelt, die einzige Möglichkeit die REE-Daten auf mögliche Fraktionierungen zu untersuchen. Dazu wurden die Messwerte mit den Werten des Hillscheider Basaltes normiert (Abb. 4.4).

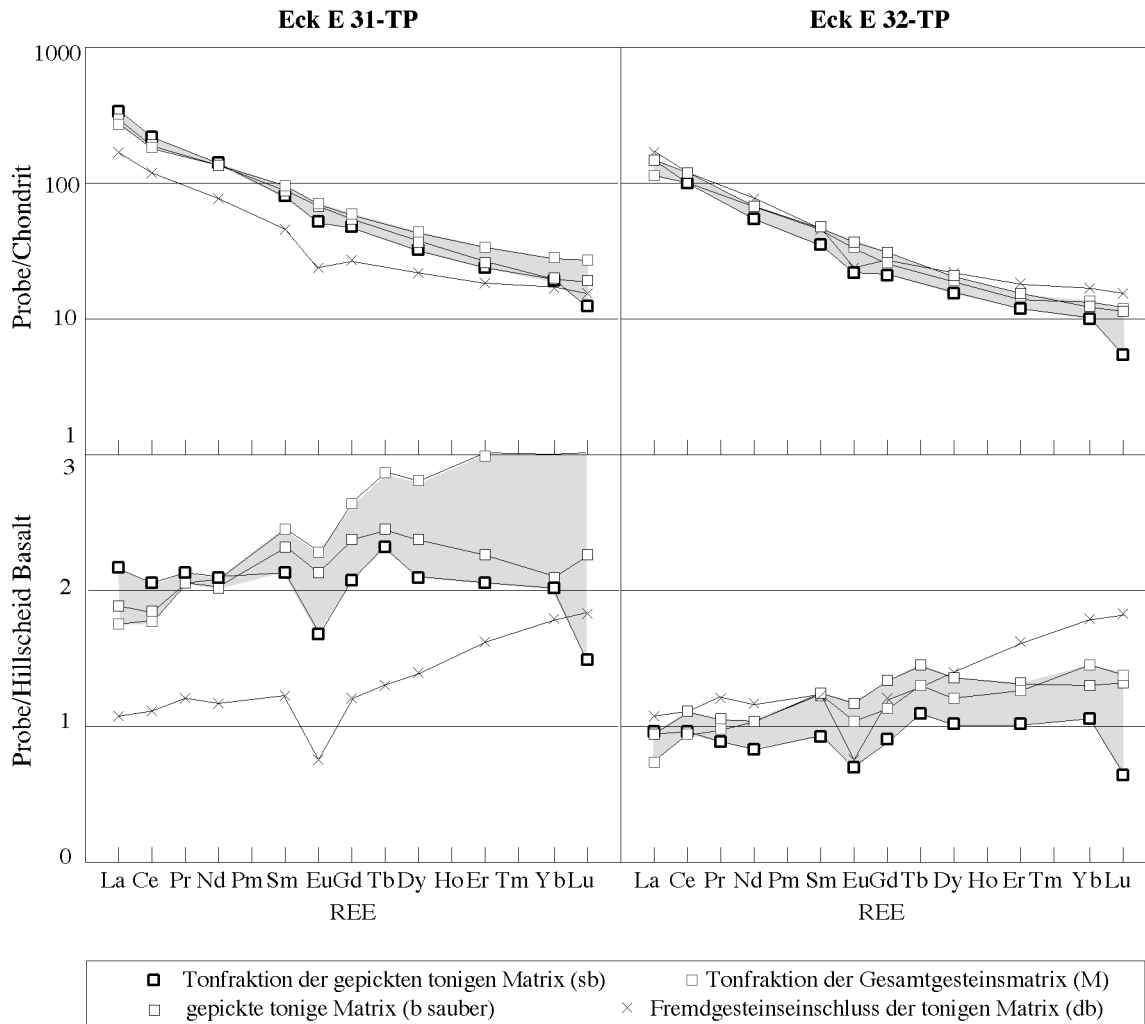


Abb. 4.4 zeigt REE Muster zweier Proben aus dem Ostschurf des Eckfelder Maares (Eck E 31-TP, Eck E 32-TP), von denen zum Vergleich unterschiedliche Fraktionen der Grundmasse ausgewählt wurden. Die Darstellungen weisen auf unterschiedliches Elementverhalten hin, abhängig von der Probenwahl oder auch auf Einfluß nicht entfernter Fremdgesteinsbruchstücke. Am deutlichsten ist dies im Vergleich mit FP des Hillscheider Basaltes zu erkennen. Dazu werden Werte von Eck E 32-TP und Eck E 31-TP mit Werten des Hillscheider Basaltes normiert (Probe/Hillscheid Basalt). Zur Normierung dienten neben dem Hillscheider Basalt, die Werte für Chondrite aus NAKAMURA (1974).

Dabei ist deutlich zu erkennen, daß Eck E 31-TP (*b sauber*) und Eck E 31-TP (*M*) im Gegensatz zu E 31-TP (*sb*) fraktionieren (Ausnahme Eu und Lu). Im Vergleich mit dem Hillscheider Basalt zeichnet sich die Fraktionierung durch Abreicherung der HREE und Anreicherung der LREE aus. Allerdings gilt es bei der Tonfraktion der gepickten Grundmasse (*sb*) zu beachten, daß Lu aber eventuell auch Eu gestört sein können. Eine Anomalie für Lu ist nach CULLERS (1986) ein typisches Phänomen bei der Untersuchung der Tonfraktion einer Probe. Eu könnte dagegen quellensignifikant sein. Insgesamt sprechen die Voruntersuchungen an Eck E 31-TP und an Eck E 32-TP dafür, daß die Tonfraktion der gepickten Grundmasse (*sb*) keine Fraktion-

ierung im Sinne von An- oder Abreicherungen der HREE als auch der LREE, bzw. durch analytische und auch natürliche Prozesse gestörtes REE-Verhältnisse besitzt. Allerdings wurden durch die analytische Vorbereitung der Proben eine Lu- und eventuell eine Eu-Anomalie erzeugt.

5. Probenbeschreibung II

5.1. Mineralogie

Für die frischen (FP) und die alterierten Proben (AP) wurden zur Untersuchungen der Petrographie Dünnschliffe angefertigt. Die tonigen Proben (TP) wurden mit dem Röntgendiffraktometer und dem REM mineralogisch untersucht.

5.1.1 Röntgendiffraktometrie und REM

Pulveraufnahmen mit dem Röntgendiffraktometer der Grundmasse der TP aus dem Ostschurf zeigen, daß sich die Aufnahmen kaum unterscheiden (Abb. 5.1). Alle Proben besitzen dominant Smektit und weniger deutlich Kaolinit. Außer Eck E 1-TP und Eck E 15-TP besitzen die Proben Quarz. Weitere Peaks der Aufnahmen könnten auf Anatas als sekundäre Bildung und bei drei Proben auf Apatit (Eck E 16-TP, Eck E 15-TP, Eck E 7-TP) hinweisen.

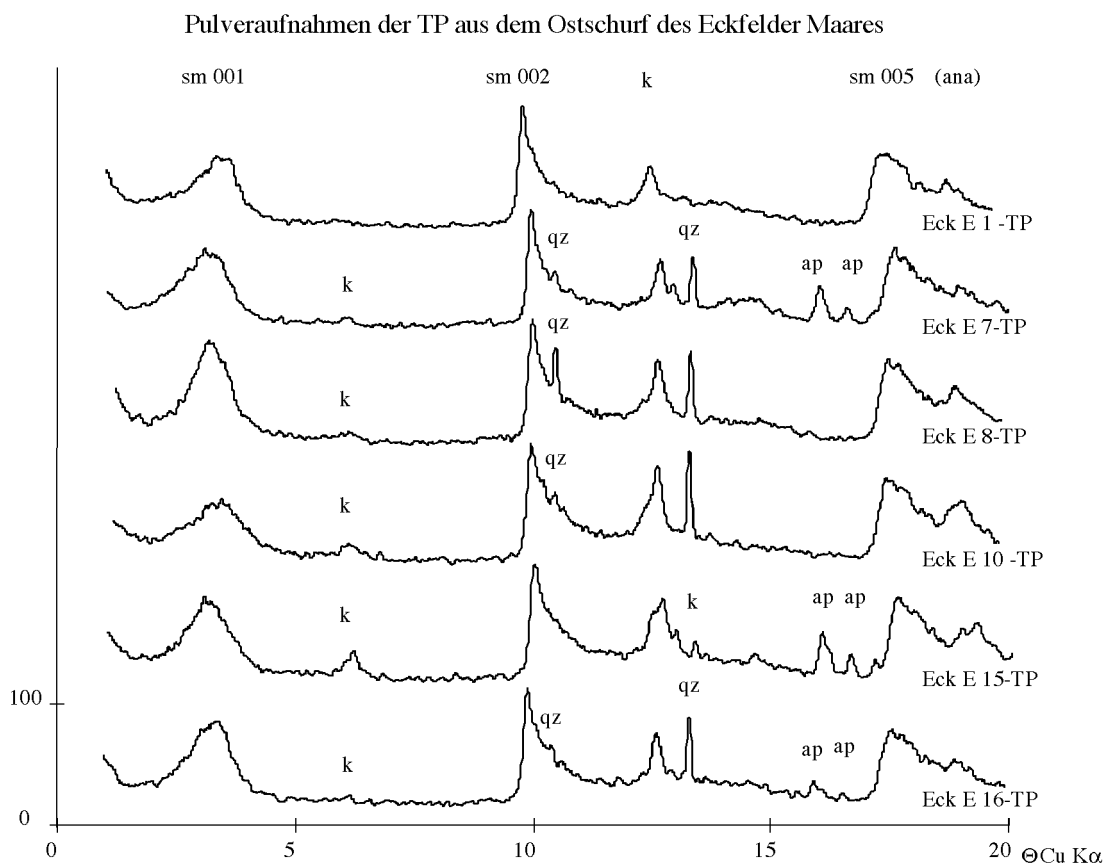


Abb. 5.1 Dargestellt sind die röntgenographischen Analysen der Pulverpräparate der TP aus dem Ostschurf des Eckfelder Maares. Alle Proben werden von mächtigen Smektitpeaks (sm) dominiert. Kaolinit ist als weiteres Tonmineral deutlich zu erkennen. Daneben treten (außer bei Eck E 1 und Eck E 15) deutlich Quarzpeaks (qz) auf, bei allen Proben könnten Peaks eventuell auch noch auf Anatas (ana) und bei drei Proben (Eck E 7, Eck E 15, Eck E 16) auf Apatit (ap) hinweisen.

Die Fremdgesteinsbruchstücke werden von mächtigen Quarzpeaks dominiert. Neben Quarz treten undeutlicher Illit, Chlorit oder Feldspat auf. Im Unterschied zur Grundmasse des Tonklasten Eck E 16-TP (Abb. 5.2), zeichnet sich die Grundmasse einer pyroklastischen Breccie (Eck E 9-TP) durch Ähnlichkeit mit den Röntgenaufnahmen der Fremdgesteinseinschlüsse aus (Abb. 5.3). Ein herauspräparierter Bims aus derselben Breccie (Eck E 9-TP), erkennbar an der noch blasigen Skelettstruktur, besteht, wie die gepickte Grundmasse der TP, dominant aus Smektit (Abb. 5.3).

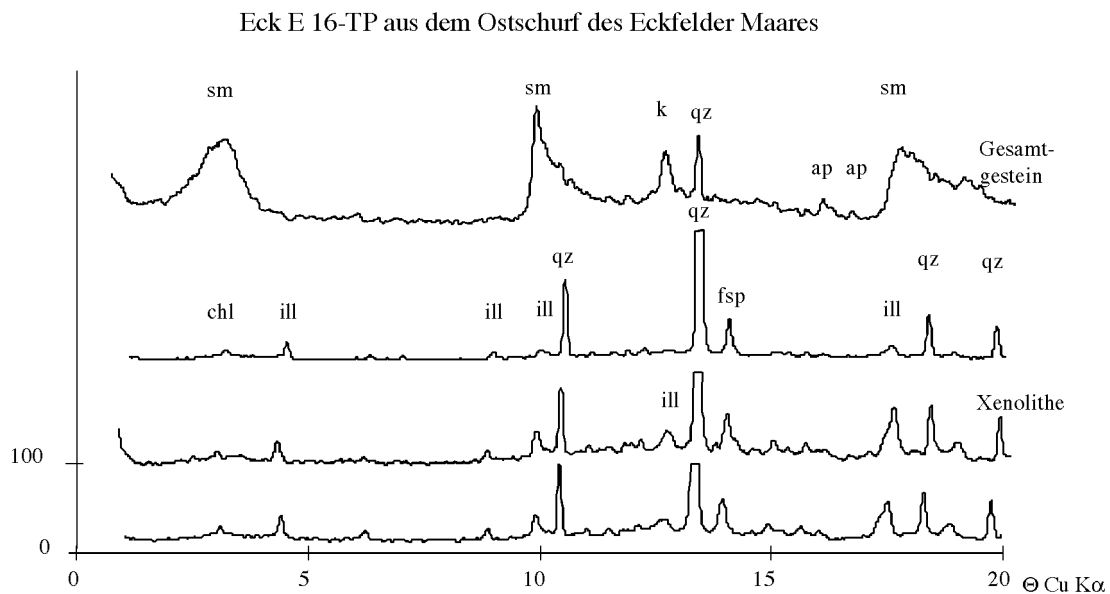


Abb. 5.2 Aus Eck E 16-TP wurden Xenolithe (mm) herauspräpariert. Die Trennung der Xenolithe in drei verschiedene Gruppen erfolgte nach Schiefrigkeit und Größe der Quarzkörnung unter dem Binokular. Anschließend wurden sie getrennt röntgenographisch analysiert. Alle Xenolithe zeigen das selbe Röntgenmuster mit sehr mächtigen Quarzpeaks (qz), Feldspat (fsp) und unterschiedlich deutlich Chlorit (chl) und Illit (ill). Das Gesamtgestein ist von der Grundmasse dominiert und läßt die Anwesenheit der Xenolithe nur noch durch einen schwachen Quarzpeak erkennen. Die Grundmasse setzt sich überwiegend aus Smektit (sm), Kaolinit (k), Apatit (ap) zusammen.

Bei der Annahme, daß es sich bei den untersuchten Proben um (tertiäre) Eifelvulkanite handelt, dürfte Quarz als Mineralphase nicht auftreten. Der Vulkanismus der Eifel zeichnet sich durch SiO_2 -Untersättigung aus. So weisen sowohl die Quarzpeaks der untersuchten Pulverpräparate der TP, als auch des herauspräparierten Bims aus Eck E 9-TP darauf, daß es sich hier nicht um typische Eifelvulkanite bzw. keine Vulkanite handelt, oder aber daß bei der Vorbereitung der Proben nicht alle Nebengesteinsfragmente entfernt worden sind. Neben den Pulverpräparaten wurden Texturpräparate hergestellt. Die Aufnahmen der TP aus dem Ostschurf sind vergleichbar mit den Ergebnissen der Pulverpräparate, dominant Smektit neben Kaolinit (Abb. 5.4). Quarz und mögliche Peaks für Apatit und Anatas erscheinen nicht mehr in den Aufnahmen der Fraktion kleiner 2μ .

Eck E 9-TP aus dem Ostschurf des Eckfelder Maeres

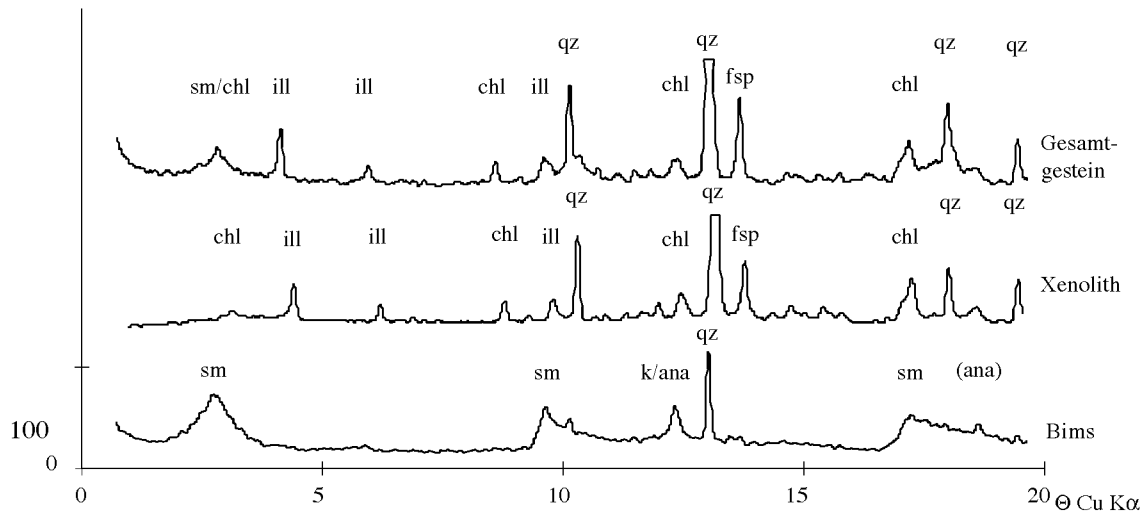


Abb. 5.3 Aus Eck E 9-TP wurden aus dem Gesamtgestein ein Xenolith und ein Bims separiert und getrennt vom Gesamtgestein mit dem Röntgendiffraktometer analysiert. Der Bims besaß noch die ursprünglich blasige Struktur. Das Gesamtgestein und der Xenolith weisen mit mächtigen Quarzpeaks (qz), Feldspat (fsp), Chlorit (chl) und Illit (ill) eine ähnliche Mineralogie auf. Der Bims besitzt neben einem deutlich schwächeren Quarzpeak (qz) Smektit (sm) und Kaolinit (k). Anatas (ana) könnte ebenfalls noch enthalten sein (schwacher Peak am Ende).

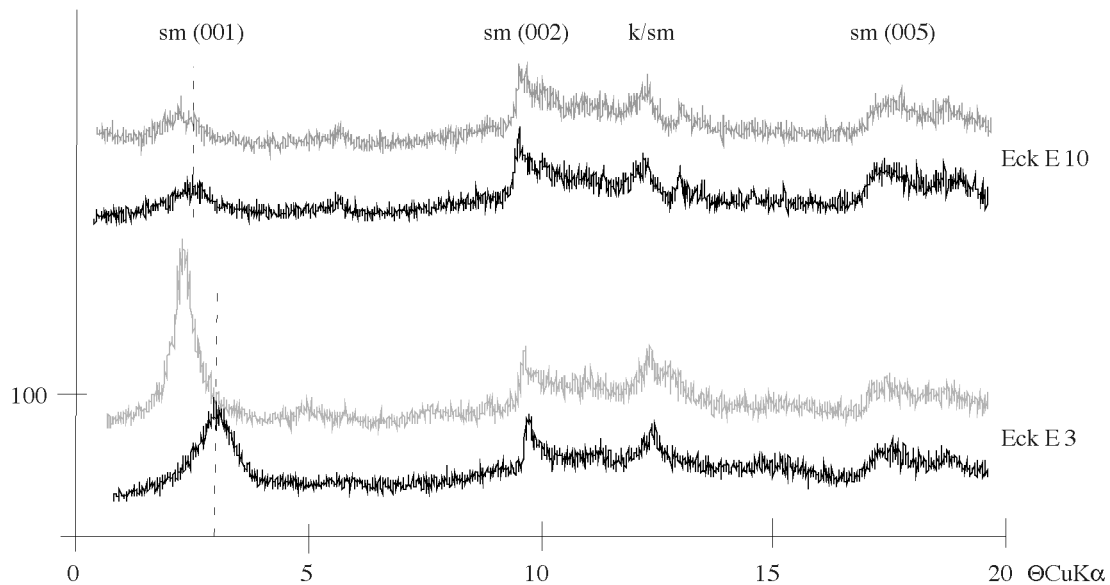


Abb. 5.4 zeigt Texturpräparate der Fraktion kleiner 2μ zweier TP aus dem Ostschurf des Eckfelder Maeres (schwarz). Darüber sind jeweils die Aufnahmen der selben Probe nach der Bedampfung mit Ethylenglycol (grau) dargestellt. Bei den Smektiten verschiebt sich der 001 Peak durch Aufweiten der Gitterabstände nach links. Die gestrichelte Linie gibt die Ausgangsposition an.

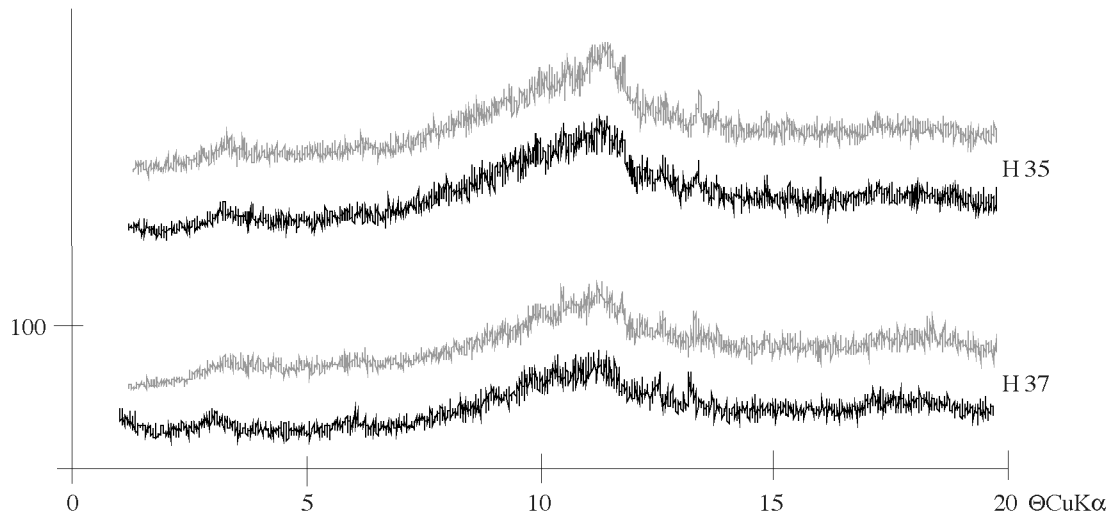


Abb. 5.5 zeigt Texturpräparate der Fraktion kleiner 2μ zweier TP aus dem Hillscheider Diatrem (schwarz). Darüber sind jeweils die Aufnahmen der selben Probe nach dem Bedampfen mit Ethylenglycol (grau) zu sehen. Beide Aufnahme besitzen ein Spektrum typisch für Glas (Opal C).

Die Texturpräparate der TP des Hillscheider Diatrem zeigen nur einen Peak. Auch nach Behandlung der Texturpräparate mit Ethylenglycol ergab sich keine Erweiterung des Röntgenspektrums (Abb. 5.5). Dieses Spektrum ist typisch für amorphe Substanzen, bzw. für Opal C (Cristobalit-Anteile). Dies weist bei der Annahme, daß es sich bei den untersuchten Proben um Tuffe oder Bimse handelt, darauf, daß die Grundmasse der TP des Hillscheider Diatrem gar nicht vollständig vertont ist und sogar noch eine glasige Grundmasse besitzt.

Die Ergebnisse der Röntgenaufnahmen konnten noch mit REM-Aufnahmen zu den TP aus dem Ostschurf ergänzt werden. Die Aufnahmen zeigen einen Probenausschnitt der vollständig von Smektit zersetzt oder Limonitkrusten überzogen ist (Abb. 5.6). Selten lassen sich noch Minerale erkennen, die frei von einem Überzug sind. Smektite bilden dabei neben Blättchen, kleine spheroidale Körper (Abb. 5.6). Ähnlich buckelige Form von Tonmineralneubildungen sind bei FURNES (1980) bei der Bildung von Palagoniten beschrieben worden. Sie stellen ein Verwitterungsprodukt von Sideromelan bzw. basaltischem Glas dar.

Die schwarz glänzenden Minerale, die neben den Fremdgesteinseinschlüssen der TP aus dem Ostschurf und dem Hillscheider Diatrem zu finden sind, wurden separiert und röntgenographisch analysiert. Dabei handelt es sich um Spinell ($(\text{Fe},\text{Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$). REM-Aufnahmen zeigen Ausschnitt von einem idiomorph ausgebildeten Spinell (Abb. 5.6). Spinell-Minerale der TP des Hillscheider Diatrem lassen makroskopisch eher vermuten, daß es sich dabei um frisches Glas handelt, da sie völlig verästelte Formen besitzen.

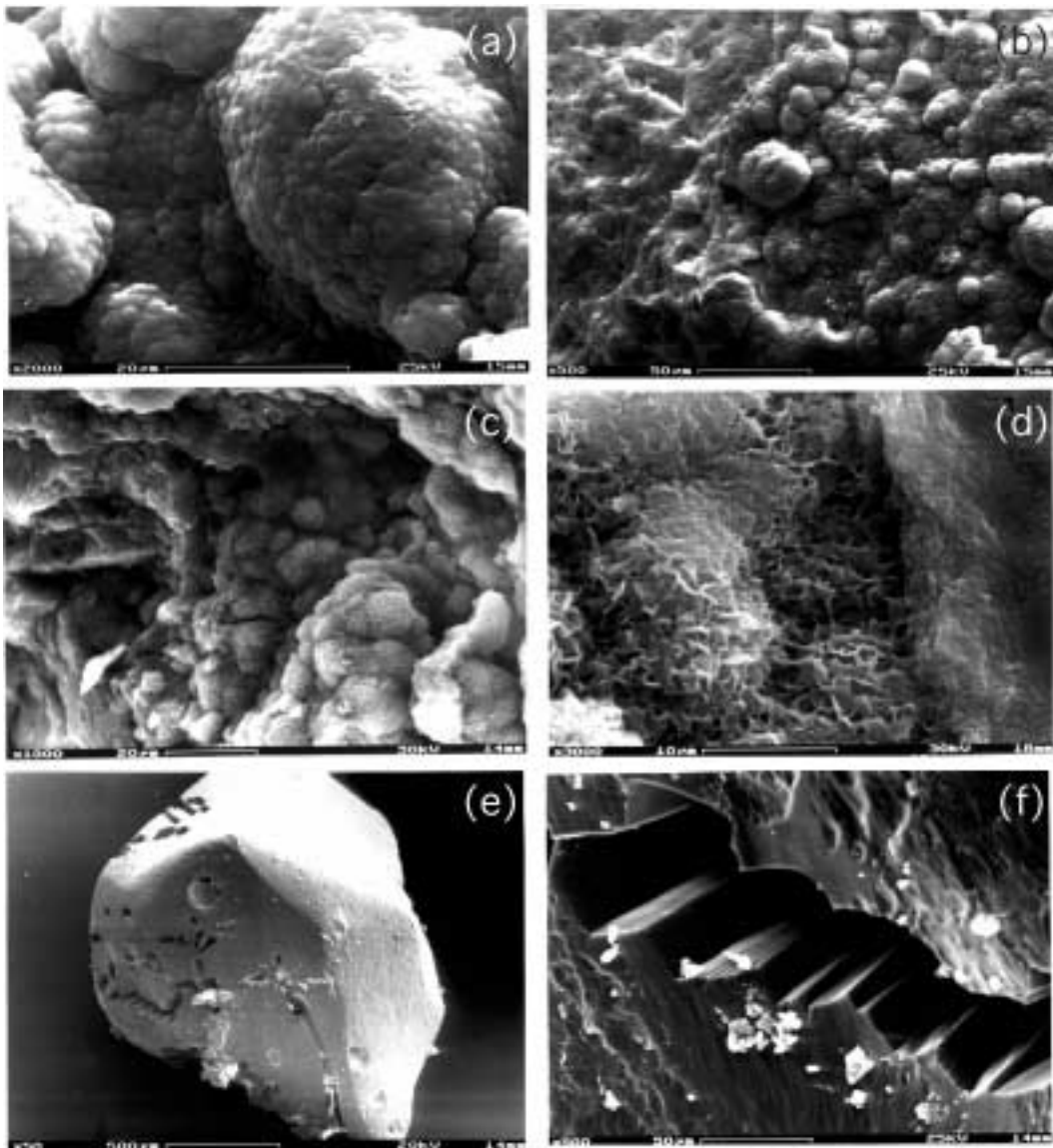


Abb. 5.6 Sechs Abbildungen zeigen drei verschiedene REM-Aufnahmen mit jeweils zwei unterschiedlichen Vergrößerungen. Der Maßstab ist unterhalb der jeweiligen Aufnahme abzulesen. (a) und (b) zeigen einen Bereich aus Eck E 10-TP in dem die tonige Grundmasse von einer Limonitkruste überzogen ist. (c) und (d) zeigen Aufnahmen von Eck E 15-TP. Die tonige Grundmasse bildet spheroidale Körper, die im Detail wabenförmig aufgebaut ist. (e) zeigt einen Spinell aus Eck E 16-TP. Das Mineral ist idiomorph ausgebildet und die Oberflächenformen sind leicht abgerundet. Dies könnte auf Lösungserscheinungen hinweisen. Zudem zeigen sich weitere Spuren im Mineral. (f) zeigt eine Vergrößerung einer sogenannten Spur. Dabei zeigen sich wiederkehrende Winkelwerte. Deutlicher zu sehen sind die Auflösungserscheinungen an der Mineraloberfläche.

Die Röntgendiffraktometeraufnahmen von Texturpräparaten der TP aus dem Bohrkern besitzen uneinheitliche Röntgenspektren (Abb. 5.7). Eine Auswahl der untersuchten Proben zeigt Smektit, Kaolinit, Illit, Chlorit (E1 49 x-TP), Kalifeldspat (E1 55 2-TP) und Quarz. Da bei den Texturpräparaten nur die Fraktion kleiner 2μ untersucht wird, stellt sich die Frage, ob die Fraktion kleiner 2μ nicht sauber abgetrennt worden ist, so daß Quarz und Kalifeldspat miteingeschleppt werden konnten. Andererseits könnte es sich dabei auch um Quarz, z.B. rekristallisiert aus amorphem Kieselgel und auch beim Kalifeldspat um sekundäre Bildungen

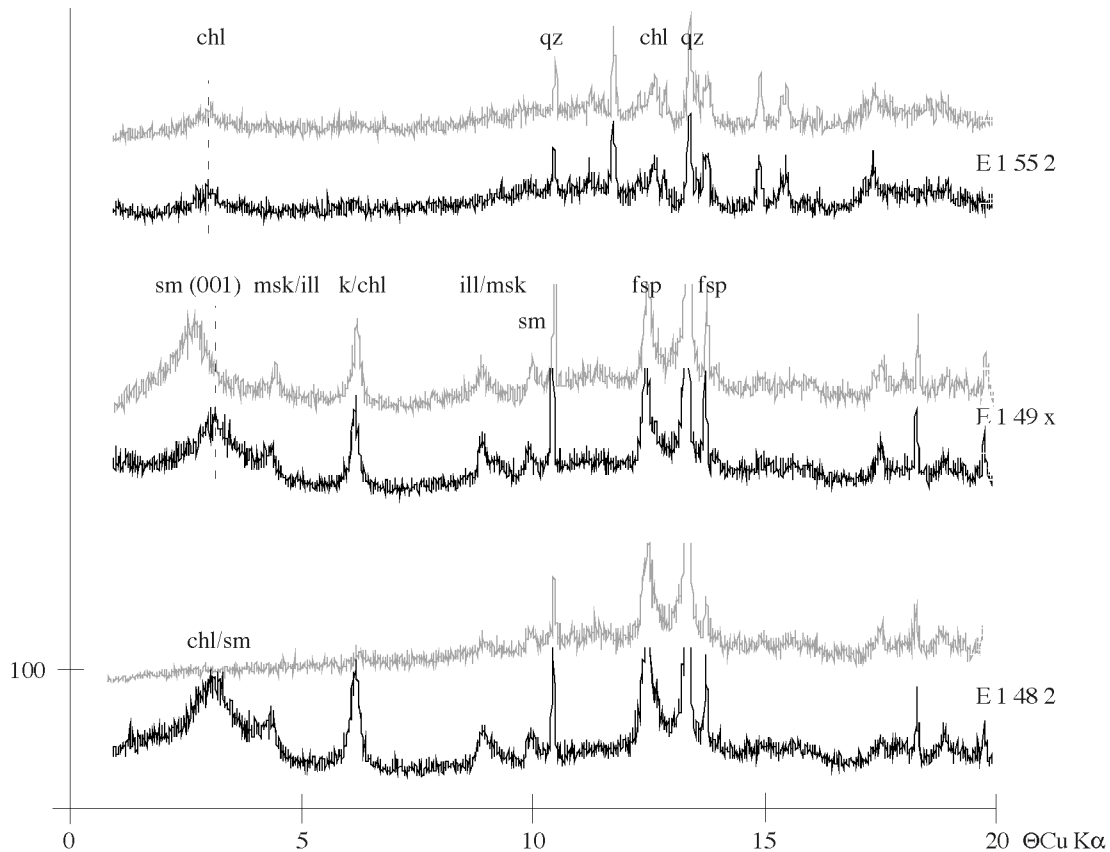


Abb. 5.7 zeigt Röntgendiffraktometraufnahmen von Texturpräparaten der TP aus der Bohrung (schwarz). Über jeder Probe steht noch mal die Aufnahme desselben Probenpräparates nach dem Bedampfen mit Ethylenglycol (grau). Bei Smektiten verschiebt sich der 001 Peak durch Aufweiten der Gitterabstände nach links. Die schwarze, gestrichelte Linie gibt die Ausgangsposition an. Die Mineralnamen über den Röntgenpeaks sind wie folgt abgekürzt: chl Chlorit; qz Quarz; sm Smektit; msk Muskowit; ill Illit; fsp Feldspat.

im μ -Bereich handeln. Da alleine TP aus dem Bohrkern Quarz und Kalifeldspat besitzen, aber anhand der Pulverpräparate zu sehen war, daß Verunreinigungen durch Quarz ebenfalls bei TP aus dem Ostschurf miteingeführt hätten werden können, spricht dies dafür, daß es sich hier tatsächlich um eine sekundäre feinkörnige Mineralisation handelt.

5.1.2. Dünnschliff-Mikroskopie

AP der Lapilli und Schlacken besitzen untereinander ähnliche Mineralogie. Ehemalige Olivinminerale sind nur noch an der Kristallform zu erkennen. Bei Zuschalten des Analysators zeigt sich, daß diese Kristallformen meist vollständig mit Karbonat aufgefüllt worden sind, wenige auch mit Zeolithen (Abb. 5.8, Abb. 5.9). Olivin war am häufigsten und am größten auskristallisiert. Die maximale Größe der Olivinkristalle liegt um 0.5 cm. Die feinkristalline Grundmasse lässt keine weiteren Minerale erkennen. Dominiert werden die Dünnschliffbilder neben sekundär aufgefülltem Olivin, noch von einer Vielzahl von Poren unterschiedlichster Größe,

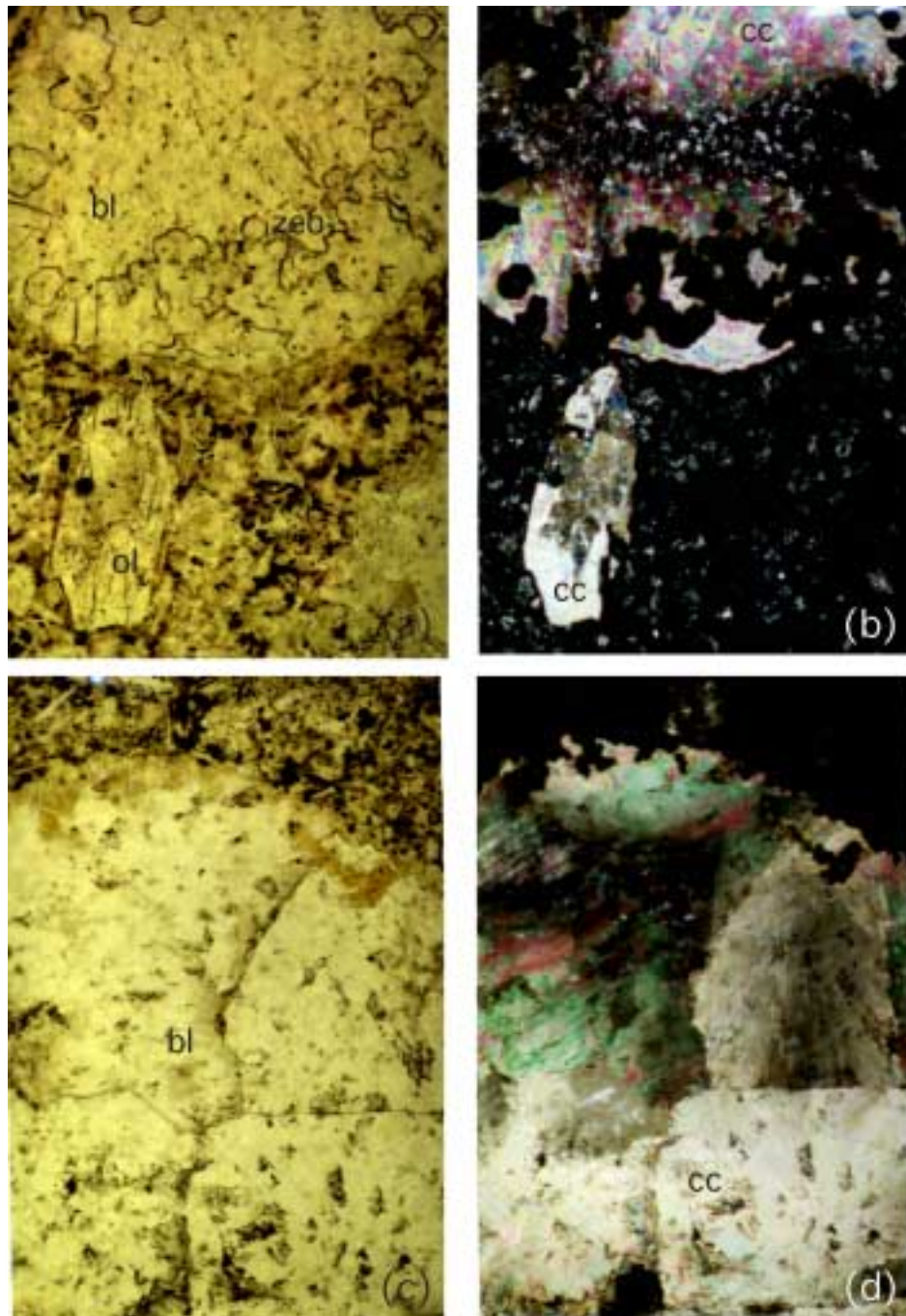


Abb. 5.8 zeigt vier Abbildungen von sekundär aufgefüllten Olivinmineralen. Links und rechts werden jeweils die selben Ausschnitte aus den Dünnschliffen gezeigt, links ohne und rechts mit gekreuzten Polarisatoren. Die untere Bildkante entspricht jeweils einer Länge von 3.4 mm. (a) E1 43-AP (77.15 m) zeigt ein Mineral das randliche Auflösungserscheinungen hat, die wahrscheinlich nicht durch Alteration, sondern durch Ungleichgewichte während des Schmelzbildungsprozesses entstanden sind. (b) Mit gekreuzten Polarisatoren erkennt man, daß das Mineral vollständig mit strahligem Zeolith aufgefüllt worden ist. (c) und (d) zeigen einen Ausschnitt aus Schliff von E1 37-AP (64.7 m). Dabei sind Olivin, Blasen und eine kleine Ader im Ausschnitt zu erkennen, die alle vollständig mit Calcit aufgefüllt worden sind. Die Abkürzungen in den Abbildungen sind: bl Blase; cc Calcit, ol Olivin; zeo Zeolith.

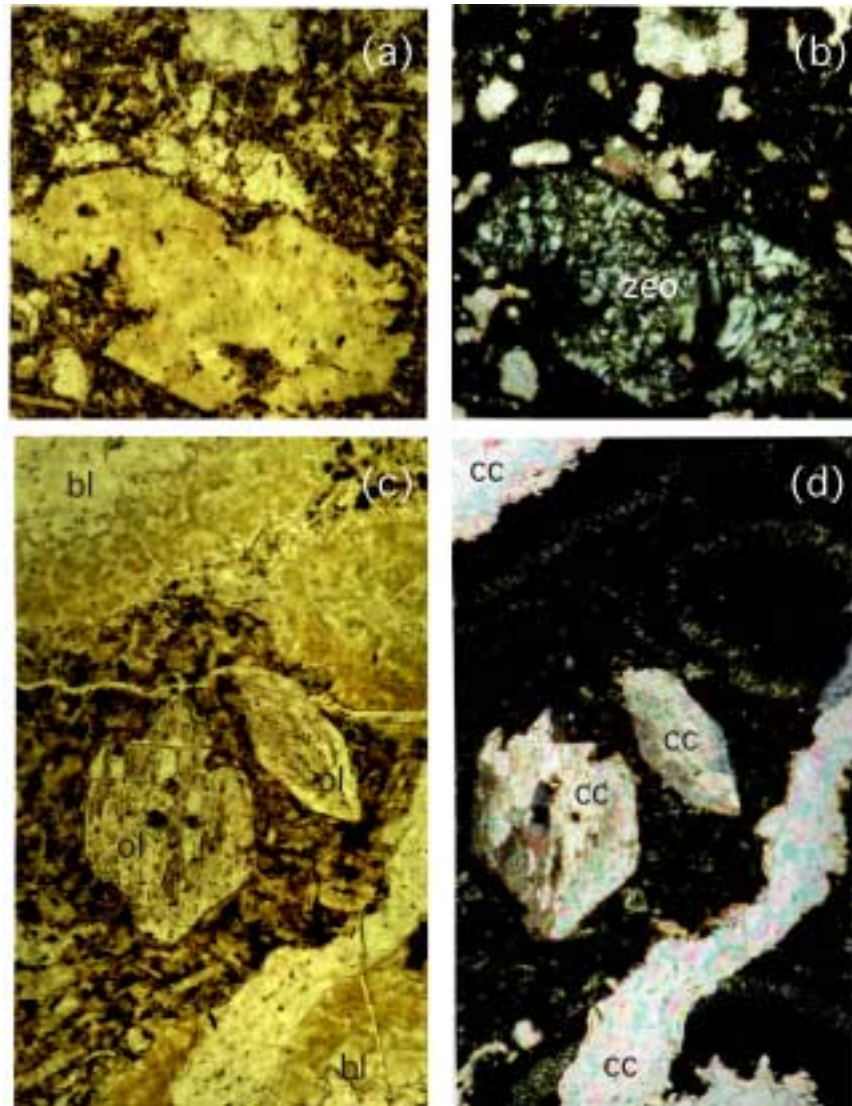


Abb. 5.9 zeigt vier Abbildungen von sekundär aufgefüllten Blasen Hohlräumen, wobei links und rechts die selben Ausschnitte aus den Dünnschliffen gezeigt werden, links ohne und rechts mit gekreuzten Polarisatoren. Die untere Bildkante entspricht jeweils einer Länge von 3 mm. (a) zeigt die Probe E1 37-AP (64.7 m). Der Bildausschnitt zeigt unten Olivin, der jedoch nicht mehr an seiner Farbe sondern nur noch an seiner Form zu erkennen ist. Die gesamte obere Bildhälfte wird ausgefüllt durch eine Blase, die vom Rand bis etwa zur Hälfte des Hohlraumes durch hexagonale Minerale, den Zeolithen aufgefüllt ist. (b) zeigt, daß sowohl der Olivin als auch der aus (a) verbleibende Hohlraum mit Calcit aufgefüllt worden ist. (c) und (d) zeigen aus der Probe E1 41-AP (71.4 m) einen Blasen hohlraum, der allerdings weit weniger durch Zeolithe, sondern dominant mit Calcit aufgefüllt worden ist. Die Abkürzungen in den Abbildungen bedeuten: bl Blase; cc Calcit, ol Olivin; zeo Zeolith.

wobei deren maximale Größe um die 0.5-1 cm liegt (Abb. 5.8). Auch diese sind ganz oder teilweise sekundär aufgefüllt. Als Porenfüllungen treten neben den erwähnten hohlraumfüllenden Karbonaten, randlich gelartige Substanzen und Zeolithe auf. Die Zeolithe können dabei den Gelen aufsitzen. Dabei bilden sie entweder Aggregate oder Büschel von stengeligen Kristallen.

Die FP des Hillscheider Basaltes lassen neben den im Handstück erkennbaren Einsprenglingen, von bis 2 mm großen Olivinkristallen, mikroskopisch deutlich bis 1 mm große Klinopyroxene mit blassgrüner Farbe erkennen. Zudem bilden Klinopyroxene neben Plagioklas und Olivin den wichtigsten Bestandteil der sehr feinkörnigen Grundmasse (Abb. 5.10). Daneben finden sich in der Grundmasse etwas Nephelin, Magnetit und gelegentlich kleine braune Biotitblättchen. Entlang von Rissen und Rändern deutet sich eine beginnende Zersetzung der im Schliff farblosen, bzw. blass-grau-grünen Olivine an (Abb. 5.10). In wenigen Olivinmineralen waren Deformationslamellen zu erkennen, wie sie für Peridotite im Erdmantel typisch sind. Dabei handelt es sich, im Gegensatz zu den meist idiomorphen Mineralen, um sogenannte Xenokristen, Minerale welche auf dem Weg zur Erdoberfläche aus dem Nebengestein aufgenommen wurden.

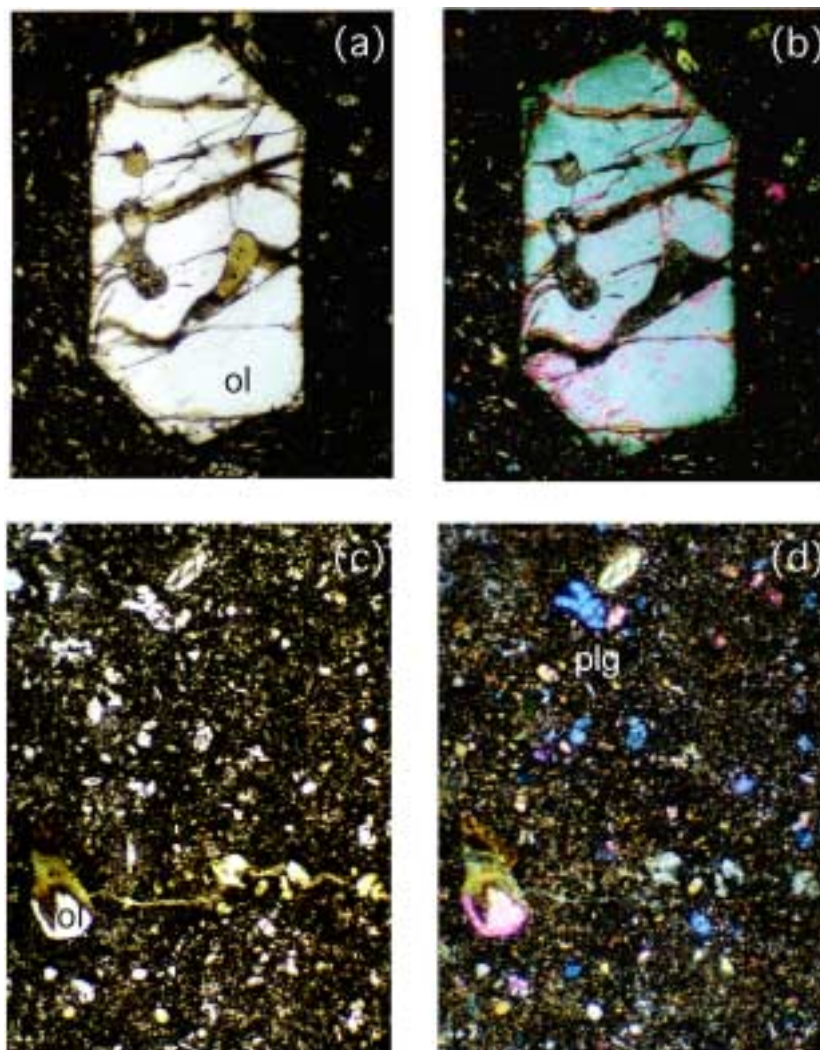


Abb. 5.10 zeigt vier Abbildungen von Dünnschliffen des Hillscheider Basaltes, wobei links und rechts die selben Ausschnitte aus den Dünnschliffen gezeigt werden, links ohne und rechts mit gekreuzten Polarisatoren. Die untere Bildkante der oberen beiden Abbildungen entspricht einer Länge von 3.2 mm und die unteren Abbildungen einer Länge von 2 mm. (a) und (b) zeigen einen großen Olivin, der in einer feinkörnigen Grundmasse schwimmt. Dabei zeigt der Olivin beginnende Zersetzungserscheinungen (Serizitisierung). (c) und (d) zeigen feinkörnige Grundmasse mit Olivin und vielen stengeligen Mineralen (Plagioklas). Entlang einem Riss beginnt sich das Gestein zu zersetzen. Die Abkürzungen in den Abbildungen bedeuten: plg Plagioklas, ol Olivin.

5.2. Hauptelemente

Die Untersuchung der Hauptelemente wurde vorgenommen, um Klassifizierung der FP des Hillscheider Basaltes aber auch möglicherweise der AP vorzunehmen. Von den TP und den daraus abgetrennten Fremdgesteinseinschlüsse wurden die Hauptelemente ebenfalls untersucht, um anschließend den normativen Mineralbestand für weitere Vergleiche heranziehen zu können.

5.2.1. Harkerdiagramme

Die Elementoxide der Hauptelemente wurden alle auf wasserfreier Basis berechnet und in Harkerdiagrammen dargestellt (Abb. 5.11). Dabei wurden Gewichtsprozent der Elementoxide gegen Siliziumoxid aufgetragen. Diese Form der Darstellung trennt die Proben in zwei Gruppen, weniger und mehr als 60% SiO₂. Die Proben innerhalb der verschiedenen Probenlokationen plotten eng beieinander. Ausnahmen bilden TP aus dem Bohrkern und Fremdgesteinseinschlüsse. Diese beiden letztgenannten bilden zusammen die Gruppe mit SiO₂-Gehalten >60%. Mit Ausnahme von Na₂O und K₂O weisen sie ähnliche Gehalte der Hauptelemente auf. Die Gruppe mit <60 % SiO₂ weist kein so einheitliches Verhalten auf. FP des Hillscheider Basaltes besitzen die höchsten Gehalte an Na₂O, CaO und MgO und niedrigere Gehalte an TiO₂ und Al₂O₃. Eine Ausnahme bildet E1 43-AP mit ebenfalls hohem MgO-Gehalt. TP aus dem Ostschurf zeichnen sich durch beinahe vollständige Abreicherung von Ca, K, Mg und Na aus. Dagegen besitzen sie hohe Gehalte an Al und Ti, was vor allem auf relative Anreicherungen zurückzuführen ist. TP des Hillscheid Diatrem und AP aus der Bohrung plotten meist sehr eng zusammen. Bei Ca, K, Mg und Na besitzen sie etwas höhere Konzentrationen als TP aus dem Ostschurf und für Al und Ti ähnliche bis niedriger Konzentrationen als TP aus dem Ostschurf. Zusammengefasst liegen die Gehalte ihrer Elementoxide zwischen den Werten für FP des Hillscheider Basaltes und TP aus dem Ostschurf. Nur für die Eisengehalte liegen die Konzentrationen sowohl für AP als auch TP aus dem Hillscheider Diatrem über den Gehalten für TP des Ostschurfes und sogar über den Eisengehalten der FP des Hillscheider Basaltes. TP aus dem Ostschurf und dem Hillscheid Diatrem und AP aus dem Bohrkern besitzen Glühverluste bis 20 Gew.% (LOI; Loss On Ignition). AP sind nur bei 50°C getrocknet worden, so daß diese Werte durch Restfeuchte innerhalb der Proben zu hoch sind. Das gesamte LOI ist nahezu als Wasser anzunehmen. Zusätzliche Kohlenstoff- und Schwefelbestimmungen für alle TP ergaben niedrige, bzw. nicht nachweisbare Gehalte (Tab. 4). Die AP aus der Bohrung besitzen geringe C- Gehalte von maximal 4.5%, die mit Calcit in diesen Proben korrelierbar sind.

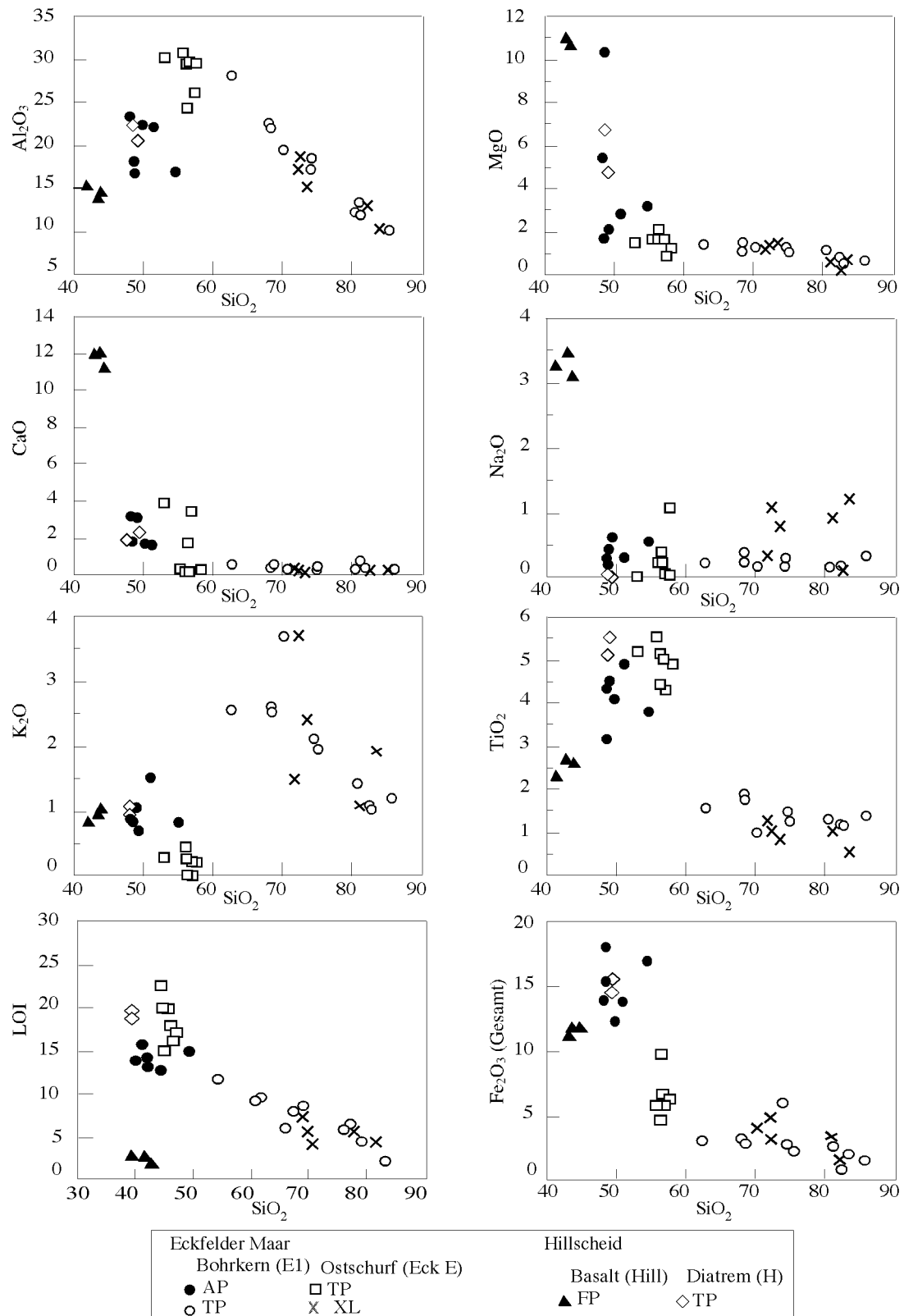


Abb. 5.11 zeigt eine Darstellung der Elementoxide in Gewichtsprozent. Die Elementoxide wurden auf wasserfreier Basis berechnet, eine Ausnahme bildet LOI gegen SiO₂. Bei dieser Darstellung muß zudem berücksichtigt werden, daß die AP im Vergleich zu den anderen Proben nur mit 50°C, statt 100°C, getrocknet worden sind.

5.2.2. Verwitterungsindex (CIA)

Die An- und Abreicherungen der Hauptelemente (Al_2O_3 , CaO , Na_2O und K_2O) lassen sich mittels des 'Chemical Index of Alteration' (CIA) nach NESBITT UND YOUNG (1982) auch zahlenmäßig erfassen. Der CIA berechnet sich folgendermassen: $\text{CIA} = (\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}^* + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})) \times 100$ (Modal) wobei CaO^* um CaO im Apatit und Carbonat korrigiert werden muß. Das Ergebnis gibt das Verhältnis von Al_2O_3 zu den mobilen Oxiden in der analysierten Probe, bzw. weist mit steigendem CIA auf höheren Alterationsgrad der Probe. Aufgrund der Mischung der Gesteine mit unterschiedlichen Gehalten an Mineralen mit unterschiedlichen Verhältnissen des CIA im frischen Zustand (Feldspäte 50, Diopsid 0) haben frische Basalte Werte zwischen 30 und 45 und Granite oder Granodiorite etwas höhere Werte zwischen 45 und 55. Idealisierter Muskowit hat einen Wert von 75 und Illit, Montmorillonit und Beidellite von etwa 75-85 und Kaolinite und Chlorite haben die höchsten Werte nahe bei 100 (NESBITT UND YOUNG 1982).

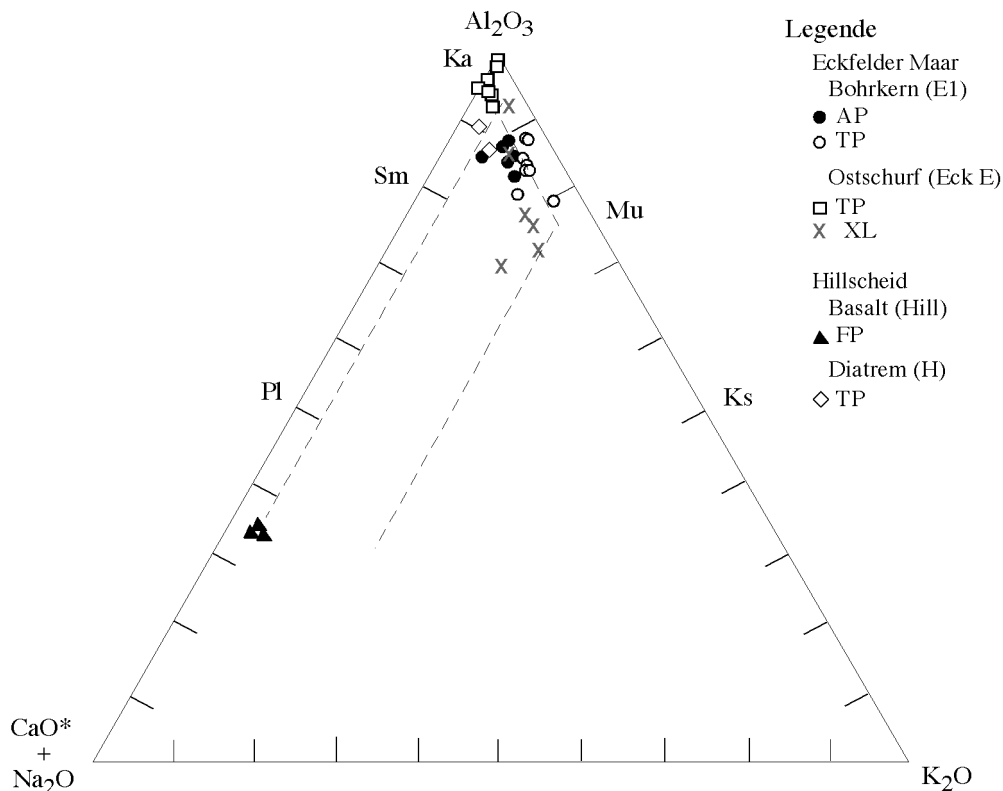


Abb. 5.12 zeigt den Verwitterungstrend der Basalte nach NESBITT UND YOUNG (1984, 1989). Die Probenpunkte der FP des Hillscheider Basaltes und der TP des Ostschurfes und der TP des Hillscheider Diatremes kommen auf einer Geraden, dem Verwitterungstrend für Basalte, zu liegen. Die Probenpunkte der AP aus dem Bohrern weichen bis auf wenige Ausnahmen davon ab. Auch alle Probenpunkte der TP aus dem Bohrern liegen nicht entlang dem Pfad für basische sondern entlang dem Verwitterungstrend für höher differenzierte Vulkanite, allerdings schon im fortgeschrittenen Stadium. Dabei wird Na und Ca in einer ersten Phase der Verwitterung abgereichert und in einer weiteren Phase K. XI der TP aus dem Ostschurf wurden nur zum Vergleich in die Abbildung eingetragen. Die Abkürzungen bedeuten: Pl Plagioklas; Sm Smektit, Ka Kaolinit, Mu Muskowit, Ks Kalifeldspat.

Der Hillscheid Basalt besitzt einen CIA von 35. Der CIA zeichnet ihn damit, wie vermutet, im Gegensatz zu allen anderen Proben, als frische Probe aus. Alle anderen Proben weisen einen hohen CIA von 69 bis hin zu 99 und damit hohen Alterationsgrad auf. TP aus dem Ostschurf bilden die Spitzentruppe mit CIA von 94-99. So sollte es sich dabei, nach den Berechnungsgrundlagen des CIA, um reinen Kaolinit handeln. TP des Hillscheid Diatrem und AP aus der Bohrung weisen zusammen ähnliche Werte zwischen 83 und 89 auf. Sie sind weniger alteriert als TP aus dem Ostschurf. Tonmineralogisch könnte es sich, nach den Berechnungsgrundlagen des CIA, um Smektite mit geringen Beimischungen von Kaolinit handeln. Für AP aus der Bohrung sind die Werte des CIA zu hoch angesetzt, da Ca durch Leachen der Probe herausgelöst und damit für die Berechnung des CIA erniedrigt worden ist, nicht so bei TP des Hillscheider Diatrem. Noch geringere Werte für CIA besitzen TP aus dem Bohrkern mit Werten zwischen 78 und 87. Die geringsten Werte, abgesehen von FP des Hillscheider Basaltes, besitzen die Fremdgesteinseinschlüsse aus den TP aus dem Ostschurf mit Werten zwischen 69-86. Eine Ausnahme bildet der herauspräparierte Bims aus Eck E 9-TP mit CIA von 92.

Diese modal berechneten Verhältnisse für Al_2O_3 , CaO , Na_2O , K_2O können auch zur Darstellung in ein Dreiecksdiagramm geplottet werden, wobei CaO und Na_2O zusammengezählt werden. NESBITT UND YOUNG (1984, 1989) modellierten anhand von Feldspat und Glas (75% der labilen Minerale in magmatischen Gesteinen), mit welchen Anteilen Ca, Na und K während der Verwitterung, bzw. in Lösungen freigesetzt werden. Die Mengen der freigesetzten Na, Ca, K scheinen dabei hauptsächlich von der Zusammensetzung des Feldspates im Gestein abzuhängen. Eine erste Phase der Verwitterung ist durch Freiwerden und damit durch Abreicherung von CaO und Na_2O und K_2O entlang einer geraden Linie, die parallel der Verbindungslinie $(\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O})-\text{Al}_2\text{O}_3$ im Verwitterungsdiagramm verläuft, gekennzeichnet. Während des fortgeschrittenen Stadiums der Alteration wird K_2O weiter abgereichert, so dass die Komposition der alterierten Probe die Zusammensetzung von Kaolinit und/oder Gibbsit erreicht. Zudem stellten NESBITT UND YOUNG (1984, 1989) fest, daß die Temperatur keinen qualitativen Einfluss auf diesen Prozess hat. Das bedeutet, daß unabhängig von der Temperatur und damit auch unabhängig vom Klima, die selben Verwitterungsprodukte aus dem selben Ausgangsmaterial entstehen. Wohl von der Temperatur abhängig sind quantitative Aspekte und damit die Menge des sekundär gebildeten Materials und die Produktionsgeschwindigkeit. Zusammengefasst ergibt sich aus diesen Sachverhalten, daß unterschiedliche Ausgangsgesteine, mit unterschiedlichen Gehalten an Na, Ca und K, bzw. von sauer bis basisch, unterschiedliche Verwitterungspfade verfolgen, die alle parallel der Verbindungslinie $(\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O})-\text{Al}_2\text{O}_3$ im Verwitterungsdiagramm laufen. Mit zunehmend basischen Charakter der Proben rutschen sie dabei immer weiter nach links in Richtung der niedrigen K-Gehalte, in Abhängigkeit des abnehmenden K-Gehaltes der Feldspäte (NESBITT UND YOUNG 1984, 1989), (Abb. 5.12). Für die Interpretation alterierter Proben ist daher auch der Rückschluss möglich, dass alle Probenpunkte entlang einer Geraden, den selben Ausgangschemismus besitzen und Proben die

nicht auf einer Geraden zu liegen kommen, unterscheidbaren Ausgangschemismus besitzen. Allerdings könnte das letztere aber auch, bei zu vermutendem gleichen Ausgangschemismus, darauf weisen, die Materialzu- oder Materialabfuhr nicht alleine durch Verwitterung, sondern durch sekundäre Prozesse wie Metamorphose oder fluide Phasen verursacht worden ist.

Betrachtet man nun die untersuchten Proben in Abb. 5.12, so folgen FP des Hillscheider Basalt, TP des Hillscheider Diatrem und TP aus dem Otschurf dem Pfad für basische Ausgangsgesteine. Für die am stärksten verwitterten Proben (CIA 99) ist diese Aussage vielleicht etwas gewagt. Fünf, von sechs, der AP weichen allerdings vom Pfad für basische Ausgangsgesteine ab. Auch alle TP aus dem Bohrkern korrelieren nicht mit dem Verwitterungstrend für basische Ausgangsgesteine. Das gilt auch für die Fremdgesteinseinschlüsse der TP aus dem Otschurfes, was für diese auch zu erwarten war, die aber doch zum Vergleich in die Abbildung eingetragen worden sind.

Für die AP aus dem Bohrkern weist deren Abweichung vom Verwitterungstrend für basische Ausgangsgesteine entweder auf unterschiedliche Mineralogie oder aber auf mögliche sekundäre Prozesse. Nochmals soll darauf hingewiesen werden, daß das 'Leachen' und die damit verbundene Abreicherung von CaO (Karbonat) auch zu einer Abweichung vom Verwitterungstrend für basische Ausgangsgesteine geführt haben kann. Rechnet man mit höheren Gehalten an CaO, würden die Probenpunkte der AP nach links und damit zurück auf den Verwitterungstrend für basische Ausgangsgesteine geschoben werden können. Ein Abweichen der TP aus dem Bohrkern vom Pfad für basische Ausgangsgesteine könnte durch sekundäre Prozesse verursacht worden sein oder dies könnte ein Hinweis darauf sein, daß es sich dabei gar nicht um basisches, bzw. nicht einmal um vulkanisches Ausgangsgestein handelt.

5.2.3. Klassifizierung

Die Proben der AP zeichnen sich durch Herauslösen primärer Minerale, durch sekundäre Neubildungen im Gestein, durch beginnende Ab- und relative Anreicherung der Hauptelemente und durch hohe Werte des CIA aus. Dies alles spricht dafür, daß eine Klassifizierung anhand der Hauptelemente neben TP auch für AP aus der Bohrung nicht mehr möglich ist, sondern nur noch für die FP des Hillscheider Basalt. Abbildung 5.13 zeigt eine mögliche Klassifikation vulkanischer Gesteine nach LEMAITRE (1989). Dargestellt sind alle Proben, mit Ausnahme der Fremdgesteinseinschlüsse und der TP aus dem Bohrkern. Bis auf den Hillscheider Basalt (FP) kommen alle anderen Probenpunkte fast am Boden des Diagramms zu liegen. Der Hillscheider Basalt plottet im Feld der Basanite.

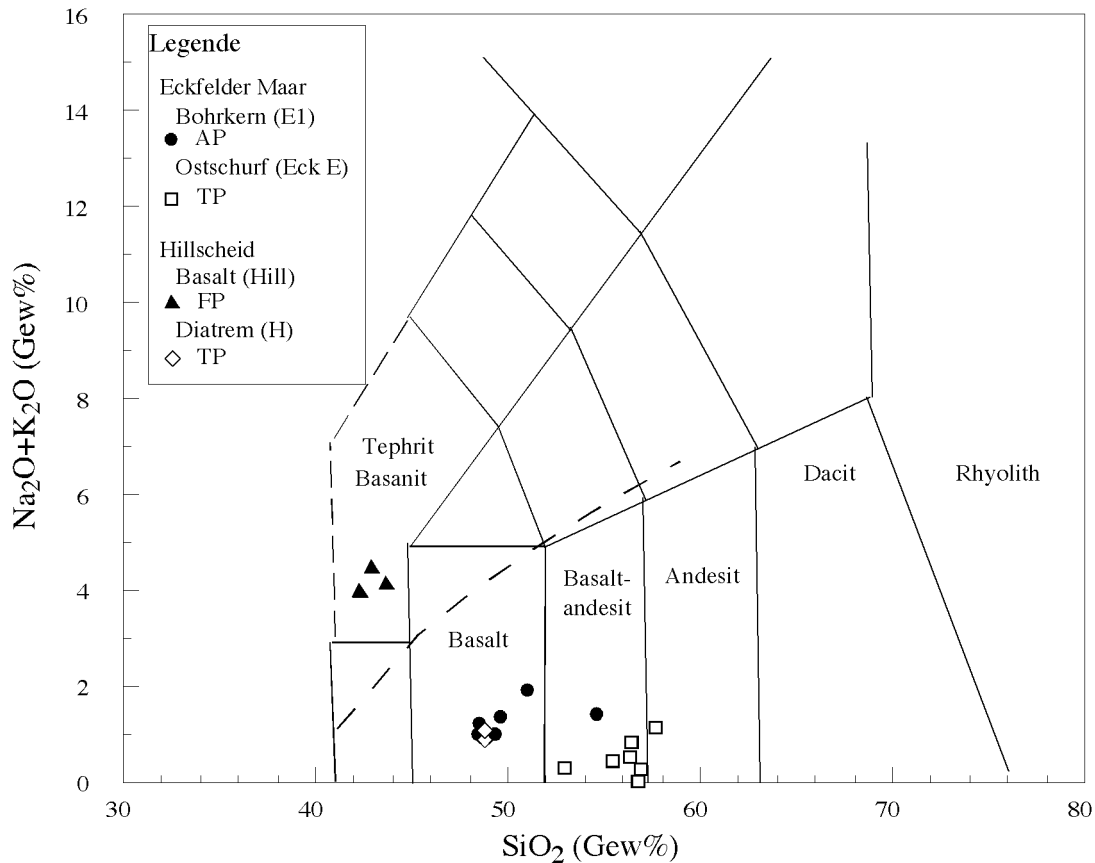


Abb. 5.13 zeigt eine chemische Klassifikation und Nomenklatur vulkanischer Gesteine bei der die Alkalien in Gewichtsprozent (Gew %) gegen SiO_2 (Gew %) aufgetragen werden (LEMAITRE ET AL. 1989).

5.3. Normative Mineralbestand

5.3.1. CIPW-Norm

Nur für den Hillscheider Basalt (FP) war eine Berechnung des normativen Mineralbestandes für Eruptivgesteine nach der CIPW-Norm sinnvoll. Mit normativem Olivin und Nephelin zeichnet sich der Hillscheid Basalt durch SiO_2 -Untersättigung aus (Tab. 4). Nach Berechnung des normativen Mineralbestandes fällt Hillscheid Basalt mit 9% ne und mit $ne' = 0.34$ ($ne' = ne / ne + ab + or$) in den Bereich von Nephelinbasanit 1 (HUCKENHOLZ UND BÜCHEL 1988). Desweiteren weist Mg' 0.54-0.62 auf mögliche beginnende Fraktionierung von Mg-Phasen (z.B. Olivin oder Ca Pyroxen) und damit auf Verminderung von Mg in der Schmelze (HUCKENHOLZ UND BÜCHEL 1988, Abb. 5.14).

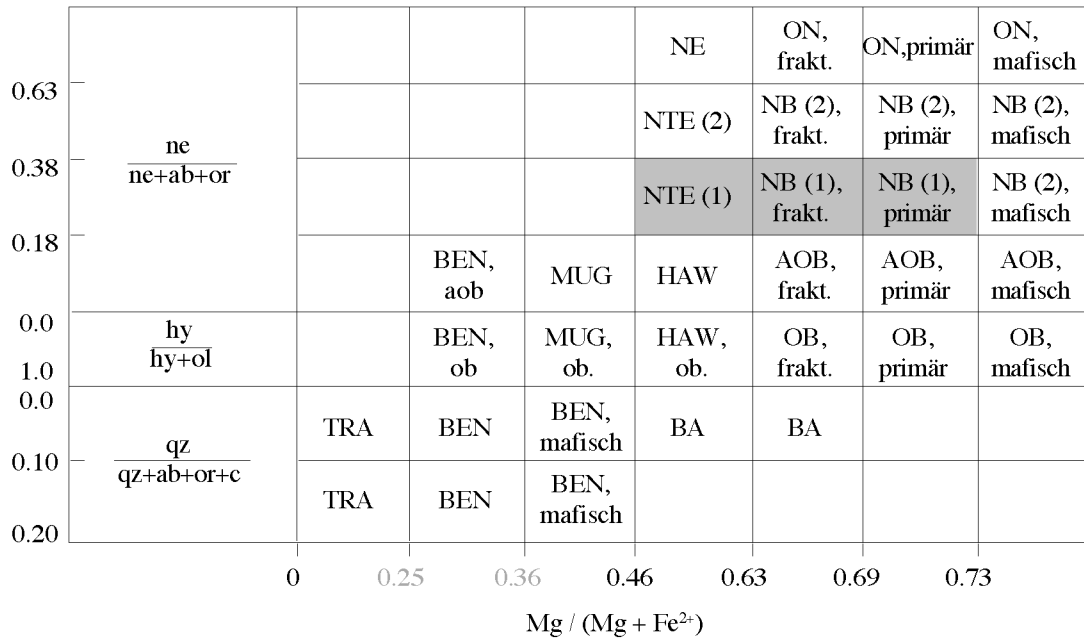


Abb. 5.14 Die Abbildung ist leicht modifiziert aus der Arbeit von HUCKENHOLZ UND BÜCHEL (1988) entnommen. Sie stellt ein Einteilungsschema der Hocheifelvulkanite auf der Basis von ne/ne+ab+or, hy/hy+ol und qz/qz+ab+or+c versus Mg/Mg+Fe₂⁺ dar. Der Maßstab von Abszisse und Ordinate sind nicht metrisch. Die Skala für Mg/Mg+Fe₂⁺ wurde modifiziert und die Werte im unteren Bereich grau gehalten, da bei Testen von weiteren Daten entsprechender Vulkanite aus der Literatur, die errechneten Werte viel niedriger waren. Aus diesem Grund wird das Feld für den Basalt von Hillscheid nach oben offen gehalten. Nach den Berechnungen fällt er in das Feld für NTE (1) und NB (1) frak., schließt aber möglicherweise auch das Feld 'Nb (1) primär' mit ein. Die Abkürzungen bedeuten: NE Nephelinit, OB Olivinnephelinit, NB (2) Nephelinbasanit (2), NE (1) Nephelinbasanit (1), NTE (2) Nephelintephrit (2), NTE (1) Nephelintephrit (1). BEN Benmoreit, MUG Mugearit, HAW Hawaiit, AOB Alkaliolivinbasalt, OB Olivinbasalt, TRA Trachyt, BA Basalt, frakt. fraktioniert, aob. alkaliolivinbasaltisch.

5.3.2. Normative Mineralbestand von Tonmineralen

Um die Mineralogie der tonigen Proben (TP) und der Lapilli und Schlacken (AP), aber vor allem auch um den Phasenbestand der Proben mit hohem Anteil an amorphen Substanzen vergleichbar machen zu können, bietet sich eine Berechnung des normativen Mineralbestandes an. Damit ergibt sich eine Möglichkeit, um von einer rein chemischen Betrachtungsweise auf eine mineralogisch petrologische überzugehen. Durch den hohen Grad der An- und Abreicherung der Hauptelemente kann aber nicht die CIPW-Norm benutzt werden. Diese Versuche scheiterten z.B., da mit Abreicherung von Ca, Na, Mg und K am Ende der Berechnung Quarz normativ mit über 40% angegeben werden mußte, obwohl kein Quarz in der Probe vorhanden ist. Zwar geht man prinzipiell davon aus, daß es bei der Berechnung des normativen Mineralbestandes im Vergleich mit dem modalen (tatsächlichen) Mineralbestand zu quantitativen Verzerrungen kommen kann, jedoch kann bei einem Fehler von über 40-50% nicht mehr alleine von einer quantitativen Verzerrungen gesprochen werden. PFEFFER (1996) entwickelte eine Berechnung des normativen Mineralbestand für Tone, in Analogie zu dem Modell der CIPW-Norm. Das heißt, daß man sich auf bestimmte Normminerale und das Berechnungsver-

fahren einigt. Anforderungen an diese Normminerale müssen sein, daß es sich um einfache Minerale handelt, um zu leicht überschaubaren Berechnungen zu kommen. Dabei werden viele Variationsbreiten im Chemismus der Tonminerale nicht berücksichtigt, die nicht von einer sogenannten Idealbesetzung der Minerale abgedeckt werden. Zudem wurden bei den Berechnung des normativen Mineralbestandes der Tonminerale genau aus dem letztgenannten Grund nur einzelne Komponenten, nicht aber strukturelle Kombinationen, sogenannte Wechselagerungen erfasst. In Anlehnung an PFEFFER (1996) wurde hier ein noch weiter vereinfachter Ansatz zur Berechnung des normativen Tonmineralbestandes entwickelt.

5.3.2.1. Berechnung des normativen Mineralbestandes von Tonmineralen

Der normativen Mineralbestandes der TP wird anhand der Gewichtsprozent der Hauptelementoxide berechnet. Die folgenden Elementoxide finden bei der Berechnung Berücksichtigung: CO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , P_2O_5 , $\text{LOI (H}_2\text{O)}$, (Umrechnungsfaktor von Fe_2O_3 in FeO : 1.11135). Die Elementoxide, außer SiO_2 und Al_2O_3 , werden wenn möglich jeweils einem Mineral zugeordnet. Vereinfacht ausgedrückt wird CO_2 Calcit oder Dolomit, P_2O_5 Apatit, K_2O Illit, Na_2O und CaO Smektit, Fe_2O_3 Hämatit bzw. Limonit oder Goethit zugeordnet, FeO und TiO_2 Ilmenit und Rest Al_2O_3 Kaolinit, Rest TiO_2 Rutil, Rest SiO_2 Quarz und Rest H_2O Smektit zugeordnet. Berechnung der Umrechnungsfaktoren für Endglieder wurden anhand der Gewichtsprozent der Elementoxide bei Idealzusammensetzung des Normminerals ermittelt. Die Berechnung der Endglieder erfolgt in der Reihenfolge in der die folgenden Schritte dargestellt sind. Dabei werden die Elementoxide in der dargestellten Reihenfolge nacheinander aufgebraucht. Der aus der Analytik gemessene Betrag eines Elementoxides wird mit eins gleichgesetzt. Entsprechend diesem Verhältnis errechnet sich aus den unten dargestellten Berechnungsschritten aus den gegebenen Faktoren, der zu addierende Betrag aller weiteren Elementoxide. Die Summe der verschiedenen Anteile ergibt den prozentualen Anteil des Normminerals. Die Analytikwerte müssen vor dem nächsten Schritt zur Berechnung der weiteren Normminerale jeweils nach unten korrigiert werden.

- (1) P_2O_5 wird im Apatit (ap), $(\text{Ca}_5 (\text{F,Cl,Oh}) (\text{PO}_4)_3)$ verrechnet.

Umrechnungsfaktoren für Endglieder

	CaO	FeO	Al_2O_3	P_2O_5	H_2O
(ap)	1	-	-	0.76	0.03
	1.32	-	-	1	0.04

Bei *Überschuß* an P_2O_5 wird P_2O_5 normativ aufgeführt.

- (2) CO_2 wird im Calcit (cc), (CaCO_3) verrechnet.

Umrechnungsfaktoren für Endglieder

	CaO	MgO	CO_2
(cc)	1.27		1
	1		0.78

Bei *Überschuß* an CO_2 (zu wenig CaO) wird restliches CO_2 im Dolomit $((\text{Ca},\text{Mg}) \text{CO}_3)$, (dm) verrechnet.

Umrechnungsfaktoren für Endglieder

	CaO	MgO	CO_2
(dm)	1	0.72	1.57
	1.39	1	2.18

- (3) K_2O wird im Illit (ill) verrechnet. Illit zeichnet sich durch starke Variationen auf verschiedenen Positionen aus, jedoch sind die dioktaetrischen Glieder mit folgender Idealzusammensetzung herausragend $(\text{K}, \text{Na}, 1/2 \text{Ca})_{1.33} \text{Al}_4(\text{OH})_4 (\text{Al}_{1.33} \text{Si}_{6.67} \text{O}_{20})$. Bei der Berechnung des dioktraedrischen Illit wurden Elementoxide von Na und Ca vernachlässigt. Sie werden im folgenden Smektit verrechnet.

Umrechnungsfaktoren für Endglieder

	K_2O	Na_2O	CaO	Al_2O_3	SiO_2	H_2O
(ill)	1	-	-	4.337	6.397	0.575
	0.231	-	-	1	1.475	0.133

- (4) Na_2O , MgO und gegebenenfalls Rest CaO werden im Smektite bzw. Montmorillonit (sm) verrechnet. Die Idealzusammensetzung für Montmorillonit ist $((\text{Na}, 1/2 \text{Ca})_{0.67} \text{Al}_{3.33} (\text{Mg}, \text{Fe})_{0.67} (\text{OH})_4 \text{Si}_8\text{O}_{20}) \times n \text{H}_2\text{O}$. Fe wird bei der Berechnung dieser Endglieder nicht berücksichtigt, sondern erst bei der Berechnung von Limonit oder Goethit.

Umrechnungsfaktoren für Endglieder ohne $n \times \text{H}_2\text{O}$

		CaO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	H ₂ O
(Na- sm)	1	8.18	1.3	23.15	1.74		
		0.77	6.29	1	17.80	1.33	
(Ca- sm)	1	9.04	1.44	25.59	1.92		
		0.7		6.29	1	17.80	1.33

Bei *Unterschuß* an MgO wird CaO in die Calcitkomponente und Na₂O in Nontronit eingerechnet. Bei *Überschuß* an MgO wird dieser im Chlorit (chl) mit folgender Idealzusammensetzung verrechnet: Mg₆(OH)₈Si₄O₁₀

Umrechnungsfaktoren für die Endglieder

	MgO	SiO ₂	H ₂ O
(chl)	1	0.67	0.67

- (5) Fe₂O₃ wird im Nontronit (no) verrechnet. Idealzusammensetzung für Nontronit ist (Na, 1/2Ca)_{0.67}Fe₄(OH)₄(Al_{0.67}Si_{7.33}O₂₀) x n H₂O. Weitere Zusammensetzungsmöglichkeiten für Nontronite, die sich aus der Kombination von Mg, Fe ergeben, werden nicht berücksichtigt.

Umrechnungsfaktoren für die Endglieder ohne $n \times \text{H}_2\text{O}$

	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	H ₂ O
(Na-no)	1	-	1.65	15.38	22.21	1.74
(Ca-no)	-	1	1.82	17.00	23.44	1.92

Meist entfällt die Berechnung für Nontronite, da Ca und Na schon aufgebraucht sind. So wird entweder der Rest oder gesamtes Fe₂O₃ im Hämatit (hä) bzw. im Goethit/Limonit (li) (FeOOH) verrechnet.

Umrechnungsfaktoren für die Endglieder

	Fe ₂ O ₃	H ₂ O
(li)	1	0.06
(hä)	gesamt	

- (6) Restliches Al₂O₃ wird im Kaolinit (k) oder Halloysit verrechnet. Dabei geht man von folgender Idealzusammensetzung für Kaolinit aus: Al₂(OH)₄(Si₂O₅). Untersuchungen an Standards haben unterschiedlich geringe Gehalte weiterer Elementoxide aufgezeigt. Halloysit unterscheidet

sich vom Kaolinit nur durch Einbau von Wasser ($\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10}) \times 2 \text{H}_2\text{O}$)

Umrechnungsfaktoren für Endglieder ohne $n \times \text{H}_2\text{O}$

	Al_2O_3	SiO_2	H_2O
(k)	1	1.2	0.35

(7) TiO_2 wird im Ilmenit (il), (FeTiO_3) verrechnet.

Umrechnungsfaktoren für die Endglieder

	TiO_2	FeO
(il)	1	0.9
	1.11	1

Bei Unterschuß an FeO wird Rest als Rutil (rt), (TiO_2) angegeben.

Umrechnungsfaktoren für die Endglieder

	TiO_2
(rt)	gesamt

(8) Rest an SiO_2 wird normativ als Quarz (qz), (SiO_2) angegeben.

Umrechnungsfaktoren für die Endglieder

	SiO_2
(qz)	gesamt

(9) Rest an H_2O wird normativ zu Smektit (sm) dazu gerechnet

Umrechnungsfaktoren für die Endglieder

	H_2O
(sm)	sm + gesamt

5.3.2.2. Ergebnisse

TP aus dem Bohrkern zeichnen sich durch enorm hohe Gehalte an normativem Quarz aus, die allerdings von 12% bis über 60% schwanken. Hoch sind auch, durch die hohen Kaliumgehalte, normativ Illit, gefolgt von gleichen Teilen Smektit und Kaolinit.

TP des Ostschurfes besitzen dagegen normativ selten über 10% Quarz. Aus Erfahrungen bei der Berechnungen des normativen Mineralbestandes weisen normativ 10% und weniger SiO_2 darauf, dass kein Quarz in der Probe ist. Dies ist als Fehler anzusehen. Die Proben besitzen die höchsten Gehalte für normativen Kaolinit (40-50%) gefolgt von Smektit (20-30%). Dieses Ergebnis wird durch die beinahe vollständige Abreicherung von Na, Ca, K, Mg verursacht. Weitere Minerale spielen bei der Berechnungen nur noch eine untergeordnete Rolle. Interessant ist, daß die Berechnungen von normativ auftretendem Apatit mit Beobachtungen der Röntgendiffraktometeraufnahmen korrelieren.

TP des Hillscheid Diatremes weisen normativ die niedrigsten SiO_2 -Gehalte ($\approx 0.2\%$) auf. Normativ dominiert der Smektit ($\approx 50\%$) den Kaolinit ($\approx 15\%$). Zu gleichen Anteilen ($\approx 15\%$) tritt normativ Hämatit/Limonit auf. Die Proben besitzen im Vergleich mit TP aus dem Ostschurf höhere Kaliumgehalten und damit höhere Gehalte an normativem Illit. Titan und nicht vollständig oxydierte Eisengehalte ergeben normativ Ilmenit um die 10%.

Ähnlicher Chemismus der TP des Hillscheider Diatrem und der AP aus der Bohrung führen zu ähnlichem normativem Mineralbestand. Nicht ganz so geringe Quarzgehalte, aber mit einer Ausnahme weit unter 10%, dominant Smektit (40-60%), gefolgt von Kaolinit und etwas weniger Hämatit /Limonit. Ilmenit konnte allerdings meist nicht berechnet werden, da zum Teil zu wenig Probenmaterial zur Verfügung stand, um zwischen Fe^{2+} und Fe^{3+} zu trennen.

5.4. Zusammenfassung

TP besitzen abhängig von der Probenlokation unterschiedlichen Chemismus und unterschiedliche Mineralogie. Innerhalb einer Probenlokation sind sich die Proben sehr ähnlich, mit Ausnahme der TP aus dem Bohrkern.

Die Tonigen Proben aus dem Ostschurf zeichnen sich durch teilweise bis beinahe vollständige Abreicherungen von K, Na, Ca, Mg und damit korreliert durch unterschiedlichen Grad der relativen Anreicherung von Al und Si aus. Normativ zeigt sich die enorme Verarmung an Elementen bei den Proben des Ostschurfes dadurch, dass nur noch Kaolinit und weniger Smektit normativ als Mineralphasen berechnet werden konnten (SiO_2 unter 10% kann vernachlässigt werden). Ebenfalls sprechen die hohen CIA-Werte von bis zu 99 für reine

Kaolinite der TP des Ostschurfes. Diese Ergebnisse korrelieren nicht mit den Röntgendiffraktometeraufnahmen. Nach den Röntgenaufnahmen dominiert klar Smektit (Quellung nach Bedampfen mit Etylenglycol). Eine Erklärung dafür könnte eventuell das Herauslösen der Zwischenschichtkationen bei den Smektiten sein.

Für TP des Hillscheider Diatremes war anhand von Röntgenaufnahmen nur der Peak einer weitgehend amorphen Substanz (Opal C) zu erkennen. Chemismus, CIA und normativer Tonmineralbestand sind ähnlich mit AP aus der Bohrung. Sie weisen beide parallele An- und Abreicherung der Hauptelementoxide auf. Abgereichert sind Ca, Na und teilweise von Mg, nicht allerdings K. Relativ angereichert sind Al, Ti und interessanterweise auch Fe. Diese Ab- und Anreicherungen sind von geringerem Ausmaß als bei TP des Ostschurfes. Normativ zeichnen sie sich durch geringe Quarzgehalte (unter 10%), dominant Smektit, gefolgt von geringeren Anteilen Kaolinit, zu gleichen Teilen Hämatit/Limonit und Ilmenit aus. Für AP aus der Bohrung stimmen normative Mineralbestand nicht mit den mikroskopischen Beobachtungen überein, da die Proben, bzw. die Grundmasse der Proben noch nicht vollständig vertont sind. Allerdings zeichnen sich AP neben Abreicherungen an Hauptelementen und erhöhte Werten des CIA (81-87) auch durch mikroskopisch sichtbare Alterationserscheinungen des Probenmaterials aus. Alle Hohlräume, Poren oder aber auch herausgelöste Minerale sind sekundär durch Zemente, wie gelartige Substanzen, Zeolith oder Karbonat wieder aufgefüllt worden. Die Karbonate wurden allerdings vor der chemischen Untersuchung der Proben durch Vorbehandlung herausgelöst, so daß eine Abreicherung an Ca, im Gegensatz zu den Proben des Hillscheider Diatrem, auf unnatürliche Weise herbeigeführt worden ist.

TP aus der Bohrung weisen große chemische und mineralogische Unterschiede der Proben untereinander auf. Sie haben niedrig bis höchste SiO_2 -Gehalte und weisen sowohl anhand der Röntgenuntersuchungen und normativ auf Quarzmineralisationen. Röntgenaufnahmen weisen zudem auf Smektit, Kaolinit, Kalifeldspat, Chlorit und Illit. Zudem zeichnen sie sich zusammen mit den Fremdgesteinseinschlüssen durch Abreicherung von Na, Ca, Mg, Ti aus. K scheint im Vergleich dazu nicht abgereichert sondern relativ angereichert worden zu sein. Ähnlich der Fremdgesteinseinschlüsse kann sich das Kalium z.B. eingebaut in Feldspäten oder Glimmermineralen und deren Umwandlungsprodukten gehalten haben. Der CIA (78-87) entspricht in etwa den Werten der AP aus der Bohrung und TP des Hillscheider Basaltes. Allerdings weichen die Proben beim Eintragen in die Dreiecksdarstellung für den Verwitterungstrend eindeutig vom Pfad der basischen Vulkanite, auf dem sich die sonstigen TP befinden, ab. Dies zusammen mit der mineralogischen und chemischen Ähnlichkeit des untersuchten Probenmaterials der TP aus dem Bohrkern mit den Fremdgesteinseinschlüssen und auch die Quarzmineralisationen sprechen dafür, daß es sich nicht um tertiäre oder jüngere Eifelvulkanite handeln kann. Dies weist eher darauf, was FISCHER (1999) in seiner

Arbeit bereits vermutet hat, daß es sich dabei überhaupt nicht um Vulkanite handelt. Die unterschiedlichen Muster der Röntgenaufnahmen, bzw. sehr unterschiedlichen Mineralisationen und die großen Unterschiede in der Chemie der vorliegenden Probenauswahl der TP aus dem Bohrkern sprechen sogar dafür, daß es sich nicht einmal um ein einheitliches Gestein (Sediment) handelt.

Die Proben des Hillscheider Basaltes (FP) zeichnen sich nach dem CIA (35) als einzig frische zu untersuchenden Proben aus. An Schliffen des Hillscheider Basaltes waren neben dominant Olivin, Mineralisationen von Klinopyroxen und eine feinkörnige Grundmasse aus Olivin, Klinopyroxen, Plagioklas, Nephelin und zu sehr geringen Mengen Biotit erkennbar. Allerdings zeigten sich in den Schliffen auch beginnende Zersetzung (Serpentinisierung) der Proben entlang von Rissen, die allerdings keinen bedeutenden Einfluss auf die Geochemie der Proben zu haben scheinen. Hauptelementgehalte mit niedrigen SiO_2 Gehalten, um die 40%, MgO und CaO über 10% und K_2O unter 1%, klassifizieren den Hillscheider Basalt als Basanit. Anhand des normativen Mineralbestand konnte er noch genauer als Nephelinbasanit klassifiziert werden (HUCKENHOLZ UND BÜCHEL 1988). Dies entspricht auch den Untersuchungsergebnissen von ZSÓTER (1996). Mg/Mg+Fe weisen auf mögliche beginnende Fraktionierung der eruptierten Magmen hin, so daß es sich bei den FP des Hillscheider Basaltes nicht mehr um primäre Magmen gehandelt haben könnte.

Neben dem eindeutig basischen Charakter des Hillscheider Basaltes und der AP aus der Bohrung, erkennbar u.a. anhand der (ursprünglichen) Olivinmineralisationen, gibt es nach diesen ersten Untersuchungsergebnissen bereits Hinweise auf ursprünglich basischen Charakter für TP des Hillscheider Diatrem und des Ostschurfes. Basische Aschen und Tuffe mit hohem Na und Ca und geringem K werden in der Regel in smektitreiche Bentonite umgewandelt, Rhyolithe und Granite werden dagegen mehr oder weniger kaolinitisiert. TP aus dem Ostschurf dominieren Smektite, wobei diese ungewöhnlich an Zwischenschichtkationen angereichert worden sind. Dies führt auch dazu, daß normativ und gemäß CIA auf dominant Kaolinit geschlossen werden kann. Die TP des Hillscheider Diatrem bestehen dominant aus amorphen Substanzen, die erst mittels des normativen Mineralbestandes als dominant smektitisch klassifiziert werden konnten. Neben der möglichen glasigen und basischen Grundmasse der TP des Hillscheider Diatrem weisen auch REM-Aufnahmen der Tonminerale der TP des Ostschurfes auf Umwandlungsprodukte aus ehemals basischer und auch glasiger Grundmasse hin, bzw. auf sogenannte Palagonite (FURNES 1980). Weitere Parallelen mit Umwandlungsprodukten aus basischer oder auch basischer und glasiger Grundmasse sind enorme Wassereinlagerung (± 20 Gew%), hohe Anreicherung von K (nur bei Umwandlung im terrestrischen Milieu) und die relative Anreicherung von Gesamteisen (FURNES 1979 UND 1980, FISHER UND SCHMINCKE 1984). So besaßen TP aus Ostschurf und Hillscheider Diatrem gleiches Ausgangsmaterial von ehemals glasiger, basischer Grundmasse mit Einschlüssen von Spinell und Fremdgesteinen, welche nachfolgend unterschiedlich stark alteriert worden ist. Proben der AP aus der Bohrung und der TP des Hillscheider Diatrem besitzen heute noch ähnlichen Chemismus. Ausnahme

bilden Ca, Sr, C, bzw. der Calcit, den nur noch AP aus der Bohrung besitzen. Während dies wiederum den Proben des Eckfelder Maares gemeinsam ist, sowohl TP aus dem Ostschurf als auch AP aus der Bohrung besitzen Calcit als Mineralphase. Neben dem ähnlichen Chemismus unterscheiden sich TP des Hillscheider Diatrem und AP aus der Bohrung durch ihre glasige oder feinkristalline Grundmasse. Berücksichtigt man, daß eine glasige Grundmasse viel anfälliger für Alterationen ist, bedeutet dies, daß die Proben des Hillscheider Diatrem weniger stark beansprucht worden sein können. So sind die Proben des Hillscheider Diatrem im Verhältnis geringer alteriert, als TP aus dem Ostschurf und AP aus der Bohrung, bzw. als die Proben aus dem Eckfelder Maar.

Für die TP aus dem Bohrkern wurde nach diesen Beobachtungen deutlich, daß von den Tertiären Vulkaniten der Eifel, bzw. von den vulkanischen Proben des Hillscheider Basaltes, des Hillscheider Diatrem oder des Eckfelder Maares zu trennen sind. Es macht keinen Sinn sie im Rahmen dieser Arbeit weiter zu untersuchen. Sie werden daher im folgenden Kapitel zusammen mit den Fremdgesteinsbruchstücken nicht weiter berücksichtigt.

6. Untersuchungen zu den Spuren- und den Seltenen Erden Elementen (REE)

Untersuchungen zur Geochemie und Vergleiche der Daten der AP und TP sowohl untereinander als auch im Vergleich mit unalterierten Proben lassen Aussagen über sekundäre An- und Abreicherungen zu. Durch Alteration können Fraktionierungen von ganzen Elementgruppen, z.B. Ba, Rb, Nb, K und Sr oder REE oder Anomalien einzelner Elemente, z.B. bei Y, Ba, Eu, Ce auftreten (NESBITT 1979, FREY ET AL 1974, PRICE 1991, FISHER UND SCHMINCKE 1992, FURNES 1980, CONDIE ET AL 1994, CULLERS 1986, CULLERS 1987, BRAUN ET AL 1990). Die Fraktionierungen und Anomalien führen dazu, daß primäre Elementverhältnisse gestört sind. Die Daten solcher Proben können nicht mehr für Interpretationen bezüglich des primären Chemismus verwendet werden. Konzentrationsänderungen ohne Fraktionierung und Bildung von Anomalien, z.B. Anreicherungen der REE in Tonmineralen, spielen bei der Interpretation der Daten keine Rolle, da nicht mit absoluten Zahlen sondern nur mit Elementverhältnissen gearbeitet wird (FISHER UND SCHMINCKE 1992, FURNES 1980, CULLERS 1986, CULLERS 1987). Neben dem Hinweis auf möglich gestörte Elementverhältnisse, liefern diese Fraktionierungen und Anomalien allerdings auch Interpretationsansätze zur Frage, auf welche Weise AP und TP ihren heutigen Zustand erreicht haben könnten (BRAUN ET AL 1990).

Um AP und TP auf Anomalien und Fraktionierungen der Elemente zu untersuchen, bedarf es des Vergleichs mit unalteriertem Probenmaterial. Dafür kommt nur FP (Hillscheider Basalt) in Frage, da aus den anderen Probenlokalationen kein frisches Material mehr zur Verfügung steht.

6.1. Multielementdarstellungen

Betrachtet man die Darstellungen der Multielementdiagramme der AP und TP zeichnen sich AP generell durch Abreicherungen und TP durch Anreicherungen der meisten Elemente im Vergleich mit FP des Hillscheider Basaltes aus (Abb. 6.1). Bei Werten um eins entsprechen die Elementkonzentrationen der untersuchten Proben denen des Hillscheider Basaltes. Bei Werten über eins sind Elementkonzentrationen gegenüber denen des Hillscheider Basaltes angereichert und bei Werten unter eins abgereichert. Dabei handelt es sich bei den untersuchten Proben der AP und TP wieder um das untersuchungstechnische Phänomen, da bei TP nur Grundmasse und AP Gesamtgestein untersucht wurde. Die Muster der AP aus der Bohrung und der TP des Hillscheider Diatremes sind zudem untereinander bis auf Konzentrationsunterschiede identisch, nicht so für die TP aus dem Ostschurf. Allen Multielementmustern gleich sind die Anreicherung der 'High Field Strength'-Elemente (Nb, Zr, Ti, Y, Sc). Nur TP des Hillscheider Diatrem weichen einmal davon ab, da sie Nb nicht an- aber auch nicht abgereichert haben. Die 'High Field Strength'-Elemente (kleine Kationen, grosse Ladung) sind die immobilsten Elemente während sekundärer Prozesse, unabhängig ob Metamorphose, hydrothermale

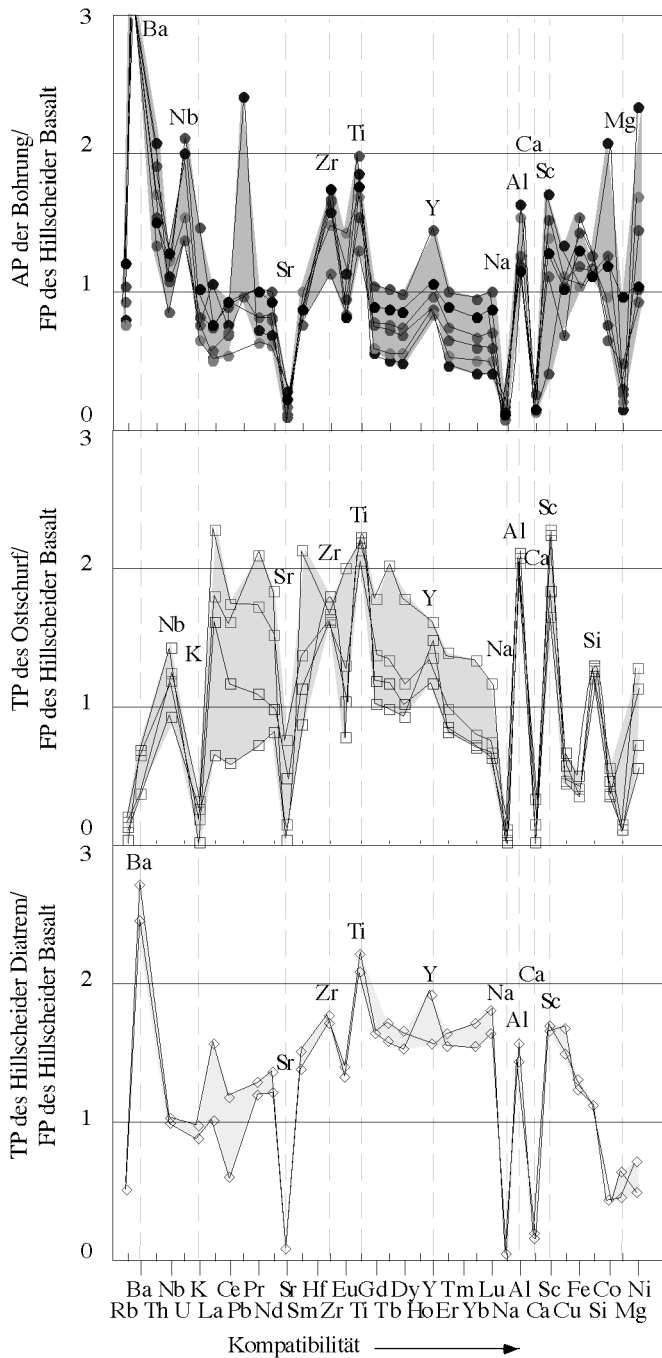


Abb. 6.1 zeigt eine Darstellung der untersuchten Elemente im Multielementdiagramm im Vergleich mit den FP des Hillscheider Basaltes. Dabei werden die Proben mit den Werten der FP des Hillscheider Basaltes normiert. Durch die Normierung werden An- und Abreicherungen der Elemente sichtbar gemacht. Die Proben sind getrennt nach unterschiedlichen Probenlokalationen dargestellt. Die Anordnung der Elemente im Multielementdiagramm erfolgte nach HOFMANN (1997).

Alteration oder Verwitterung. Sie werden nicht leicht in wässrigen Lösungen transportiert, außer die Lösungen enthalten sehr aggressive Substanzen, wie z.B. Fluor (CANN, 1970; PEARCE UND CANN, 1973; WINCHESTER UND FLOYD, 1977; FLOYD UND WINCHESTER, 1978). Abgereichert haben sich in allen Proben neben Na, Ca, Mg auch Sr. Sr wird in Carbonat, Plagioklas, Apatit eingebaut und ist möglicherweise zusammen mit diesen Mineralen oder nur einem davon aus dem Gestein gelöst worden. Für AP wurde bereits gezeigt, daß Sr zusammen mit Ca während des 'Leachens' entfernt worden sein kann, nicht so für die Proben des Hillscheider Diatrem. Alleine TP aus dem Otschurf weisen nicht für alle Proben eine totale Sr-Abreicherung auf, eventuell ist Sr noch in Apatit oder Calcit eingebaut. Der normative Mineralbestand korreliert mit Aufnahmen der Röntgendiffraktometrie und gibt zumindest bei einigen

TP aus dem Ostschurf Hinweis darauf, daß Apatit im Gestein auftreten könnte. Dagegen sind TP des Ostschurfes völlig abgereichert an K und Rb. K und Rb zeichnen sich durch ähnlichen Ionenradius aus und können sich daher gegenseitig substituieren. AP zeichnen sich zudem durch sehr hohe Anreicherung an Ba aus. Aus der Arbeit von FISCHER (1999) geht hervor, daß Ba in Zeolithen, den sekundären Mineralisationen vorliegt.

6.2. Klassifikation anhand der inkompatiblen Spurenelemente

Die 'High Field Strength'-Elemente bieten eine Möglichkeit um alterierte vulkanische Gesteine zu klassifizieren (CANN 1970, PEARCE UND CANN 1973, WINCHESTER UND FLOYD 1976, 1977, FLOYD UND WINCHESTER 1978, PEARCE UND NORRY 1979). Dabei verweisen WINCHESTER UND FLOYD (1977) darauf, daß selbst vulkanische Sedimente mit dieser Methode klassifiziert werden können, vorausgesetzt sie enthalten keine Fremdgesteinseinschlüsse.

Eine Klassifizierung mit absoluten Elementgehalten war nicht sinnvoll, da es bedingt durch die Abreicherung der kompatiblen Elemente zu einer Anreicherung der inkompatiblen Elemente kam. Das Diagramm von PEARCE UND CANN (1973) mit Ti und Zr (ppm) als Achsen (Abb. 6.2) zeigt, daß die untersuchten Proben weit aus den vorgegebenen Feldern herausfallen. Noch zu erkennen ist, daß sie mit den vorgegebenen Feldern linear korrelieren (graues Feld). Nach CANN (1970) weist diese lineare Korrelation darauf, daß die untersuchten Elemente (Zr, Nb, Ti, Y) keine Veränderungen, z.B. Fraktionierung dieser Elemente, durch sekundäre Prozesse erfahren haben. Untersuchungen ergaben, daß wenn sekundäre Prozessen Elemente fraktioniert haben, Korrelationen nicht mehr vorhanden waren, oder auch von einer positiven in eine negative Korrelationen umgewandelt worden sein können (CANN 1970).

Klassifizierungen anhand von Elementverhältnissen heben den Effekt der relativen Anreicherung auf. So konnte anhand der Nb/Y, Zr/TiO₂-Verhältnisse (Abb. 6.3) nach WINCHESTER UND FLOYD (1977) alle Proben als Alkalibasalte und Basanite/Nephelinite klassifiziert werden. Die Probenpunkte für alle Proben liegen dabei sehr eng beieinander. Wobei Y/Nb als Alkalinitätsindex und Zr/ TiO₂ als Differentiationsindex dienen. PEARCE UND CANN (1973) stellten fest, daß alkalische, im Vergleich zu tholeiitischen Vulkaniten eine größere Konzentration an Nb im Bezug zu Zr und Y haben. Das bedeutet, daß das Y/Nb Verhältnis mit zunehmend alkalischem Charakter abnimmt. Ursachen für die unterschiedlichen Elementkonzentrationen liegen nach PEARCE (1982) bereits an unterschiedlichen Elementkonzentrationen an diesen Elementen im Mantel, es handelt sich somit um primäre Mantelsignaturen.

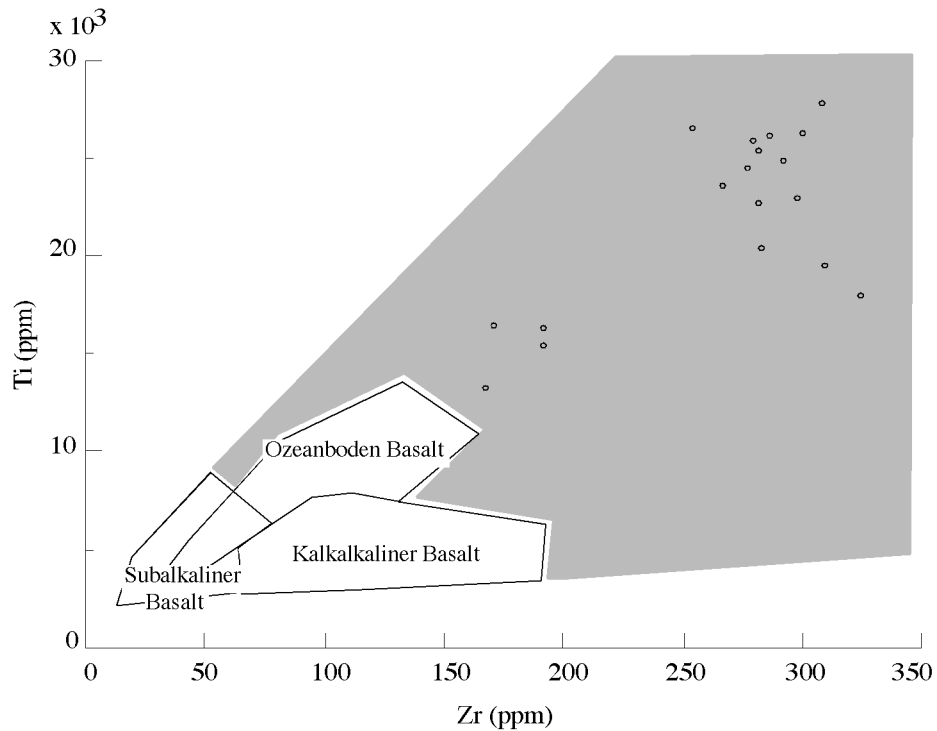


Abb. 6.2 zeigt ein leicht modifiziertes Ti-Zr Differenzierungsdiagramm nach PEARCE UND CANN (1973). Die Probenpunkte (schwarze Kreise) für AP aus der Bohrung, TP des Hillscheid Diatrem und TP aus dem Ostschurf plotten nicht in den vorgegebenen Feldern des Diagramms. Sie kommen alle im grau markierten Bereich zu liegen. Das bedeutet, daß die Werte für Ti und Zr noch mit den vorgegebenen Feldern korrelieren, aber durch relative Anreicherung erhöht worden sind.

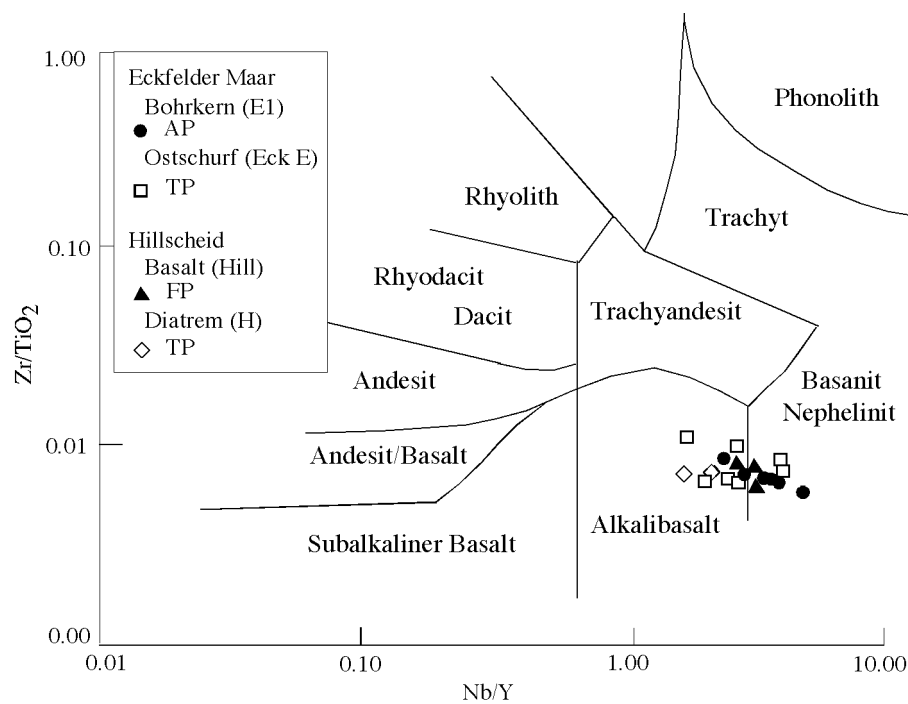


Abb. 6.3 zeigt eine chemische Klassifikation und Nomenklatur vulkanischer Gesteine anhand Zr/TiO_2 - Nb/Y nach WINCHESTER UND FLOYD (1977).

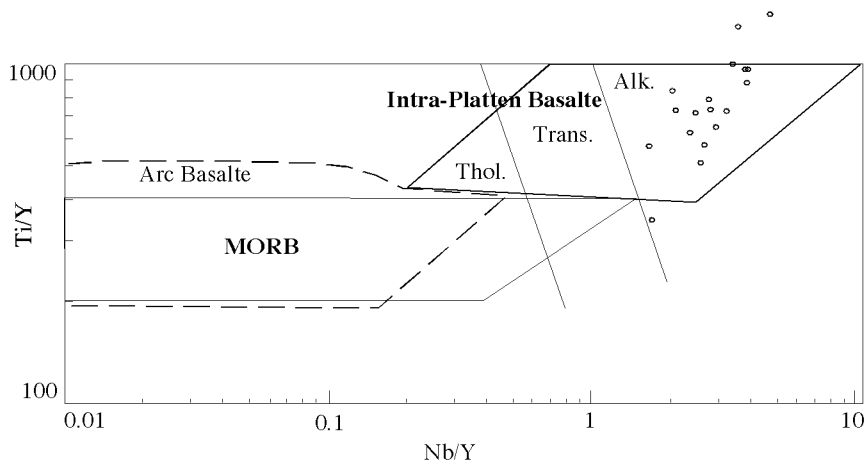


Abb. 6.4 zeigt ein Ti/Y-Nb/Y Diagramm für Basalte nach PEARCE (1982). Es werden Intraplatten Basalte, MORB und Arc- (Vulkanbogen) Basalte voneinander getrennt. Die Intraplatten-Basalte werden durch den Alkalinitätsindex (Nb/Y), in Tholeiitischen (Thol.), Übergangs- (Transitional; Trans.) und Alkalischen (Alk.) Basalttyp voneinander getrennt. Alle Probenpunkte (AP aus der Bohrung, TP des Hillscheider Diatrem, TP aus dem Ostschurf und FP des Hillscheider Basaltes) haben die gleiche Signatur (schwarze Kreise). Mit drei Ausnahmen plotten alle Proben im Feld für alkalische Intraplatten-Basalte. Die drei Ausnahmen (Eck E 32-TP, E1 29-AP und E1 41-AP) fallen ganz aus den vorgegebenen markierten Feldern heraus. Eck E 32-TP weist sehr niedrige Ti-Werte auf, die mit der ICP-MS gemessen wurden. Sonst fanden die Messungen für Ti mit der RFA statt. Die beiden Proben, die nach oben aus dem Feld fallen, weisen die niedrigsten Y-Werte auf (E1 29-AP und E1 41-AP).

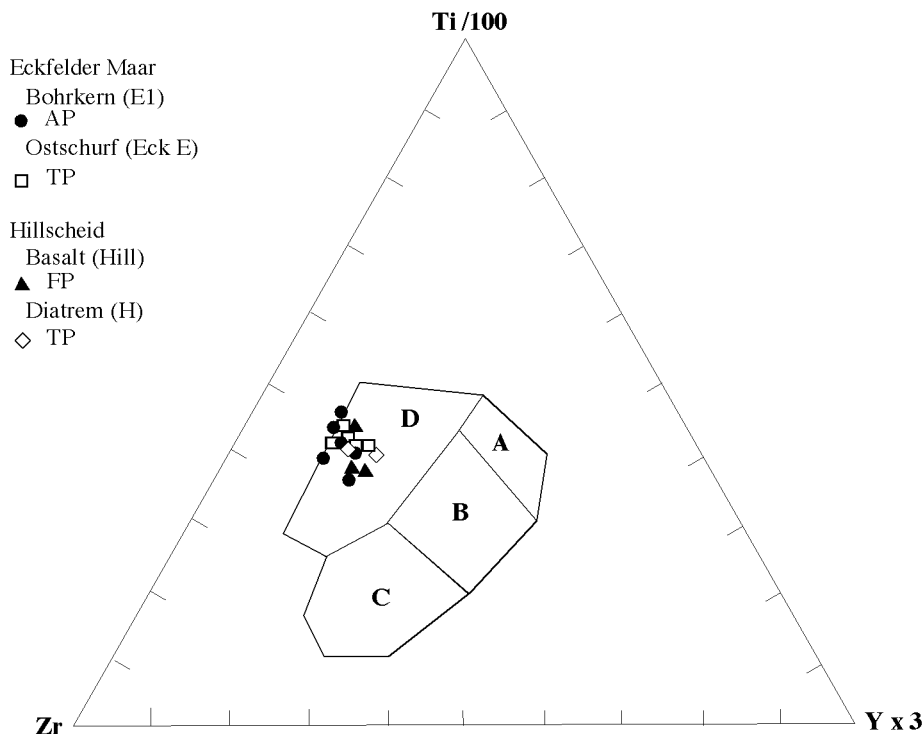


Abb. 6.5 zeigt eine Dreiecksdarstellung zur Differenzierung von Basalten anhand von Ti-Zr-Y nach PEARCE UND CANN (1973). Die Buchstaben innerhalb der markierten Felder stehen für: A: Inselbogen Tholeiite (Niedrig Na-Tholeiite); B: MORB, Inselbogen Tholeiite und Kalkalkali-Basalte; C: Kalkalkali-Basalte; D: Intraplatten-Basalte (Ozeaninseln; Interkontinentaler Basalt).

Alkalischer und tholeiitischer Vulkanismus trennt zudem unterschiedliche tektonische Regime voneinander. Ozeaninseln und kontinentale Basalte haben dabei $Y/Nb < 1$ und Ozeanbodenbasalte Verhältnisse $Y/Nb < 2$. Für die untersuchten Proben gilt $Y/Nb < 1$. Dies deutet auf interkontinentalen Vulkanismus (Abb. 6.4). Bei dieser Darstellungen fallen Probenpunkte aus der Graphik heraus. Dabei könnte es sich auch um analytische Probleme handeln. Die Werte für Ti wurden für die meisten zu untersuchenden Proben mit der RFA gemessen und nur für wenige Probe mit der ICP-MS. Die Probe die nach unten aus der Graphik herausfällt wurde mit der ICP-MS gemessen. Die zwei Proben die zu hohes Ti/Y Verhältnis aufweisen besitzen die niedrigsten Y-Werte. Dies könnte darauf hinweisen, dass Y fraktioniert worden ist. Eine weitere alternative Möglichkeit zur Bestimmung des tektonischen Rahmens, in dem die untersuchten Proben eruptiert sind, bietet eine Dreiecksdarstellung mit Ti, Zr und Y nach PEARCE UND CANN (1973), (Abb. 6.5). Mit Ausnahme von Nb werden dabei dieselben Elemente verwendet. Dabei plotten jetzt alle Probenpunkte innerhalb der festgelegten Felder, bzw. im Feld für Intraplatten-Basalte.

6.3. REE Darstellungen

Die REE sind getrennt nach Probenlokationen dargestellt (Abb. 6.6). Alle REE-Muster weisen einen steilen Verlauf für die untersuchten Proben auf, d.h. hohe Anreicherung der LREE und geringere Anreicherung der HREE. Das REE-Muster des Hillscheider Basaltes ist zum Vergleich in die Abbildungen der REE der TP und AP eingefügt worden (dunkler Balken). Dies verdeutlicht, daß der Verlauf der REE-Muster für alle untersuchten Proben dem des Hillscheider Basaltes ähnlich ist. D.h., der Verlauf der REE ist mindestens parallel, wenn nicht identisch mit dem des Hillscheider Basaltes. AP zeichnen sich, wie im Multielementdiagramm im Vergleich mit den Proben des Hillscheider Basaltes dadurch aus, daß sie REE-Konzentrationen vergleichbar oder unterhalb denen des Hillscheider Basaltes besitzen. REE-Konzentrationen für TP, aus dem Ostschurf des Eckfelder Maeres und dem Hillscheider Diatrem liegen über den gemessenen Werten der REE des Hillscheider Basaltes. Sie spiegeln den Unterschied zwischen Gesamtgesteins- und Grundmasseanalyse wieder (s.o.). Dazu kommt eine positive Eu-Anomalie für zwei Proben der AP. Dies ist noch besser zu sehen an Abbildungen der REE, bei denen die Proben der TP und AP mit den Werten des Hillscheider Basaltes normiert werden (Abb. 6.7). Schon bei den Voruntersuchungen war diese positive Eu- Anomalie aufgefallen, da sie nur für eine 'geleachte' Probe, nicht allerdings für dieselbe unbehandelte Probe aufgetreten war, so daß es sich höchstwahrscheinlich um die Folgen des 'Leachens' der Proben handelt (Kap. 4.2.1). Neben der positiven Eu-Anomalie zeichnen sich TP, mit einer Ausnahme, durch kleinere aber negative Eu-Anomalien aus. Eine negative Anomalie könnte rechnerisch z.B. entstehen, wenn Proben des Hillscheider Basaltes eine positive Eu-Anomalie besäßen (Fraktionierung von Plagioklas). Allerdings ist keine positive Anomalie bei Betrachten des REE-Muster des Hillscheider Basaltes zu erkennen (Abb. 6.6). Bis jetzt gibt es keine Korrelation in der Literatur, die belegt, daß Eu-Anomalien alleine quellensignifikant sein können und

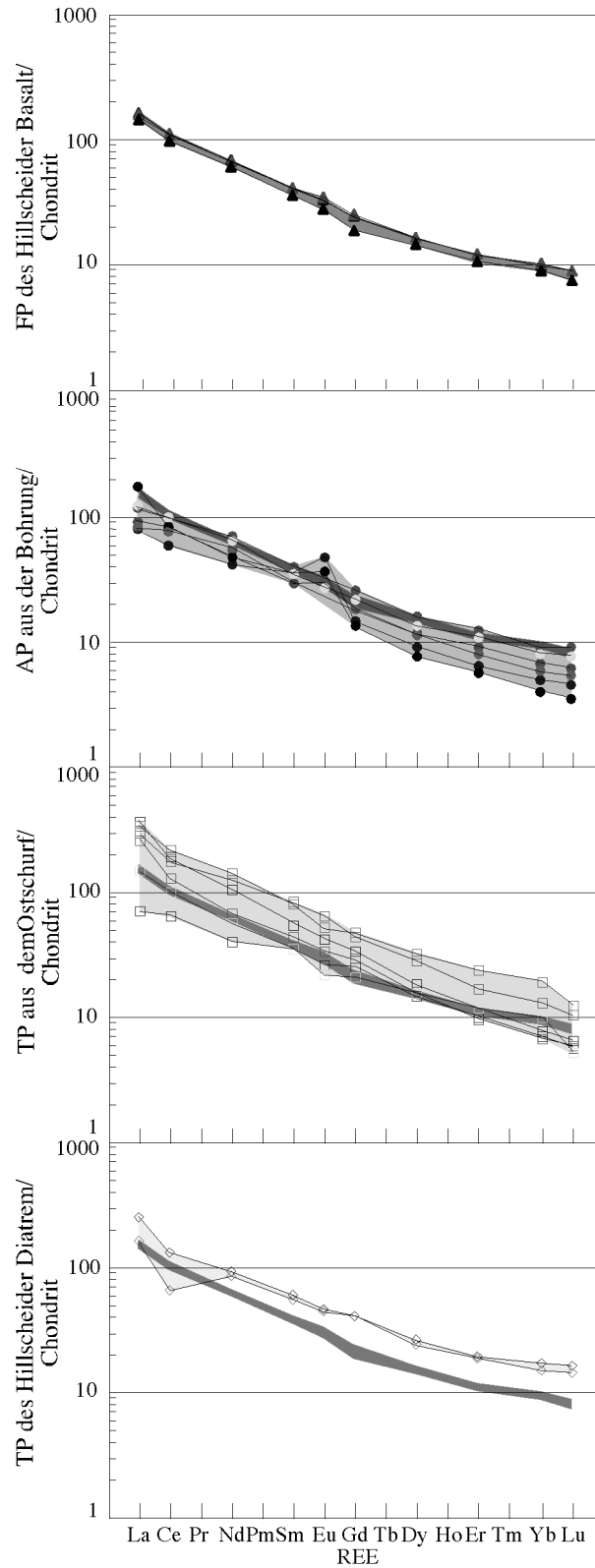


Abb. 6.6 zeigt eine Darstellung der gemessenen REE der untersuchten Proben getrennt nach Probenlokationen. Zuoberst sind FP des Hillscheider Basaltes dargestellt. Ihr Muster ist zum Vergleich in alle folgenden REE-Muster eingefügt worden (dunkelgrauer, dicker Streifen). Die Proben wurden mit den Werten für Chondrite aus NAKAMURA (1974) normiert.

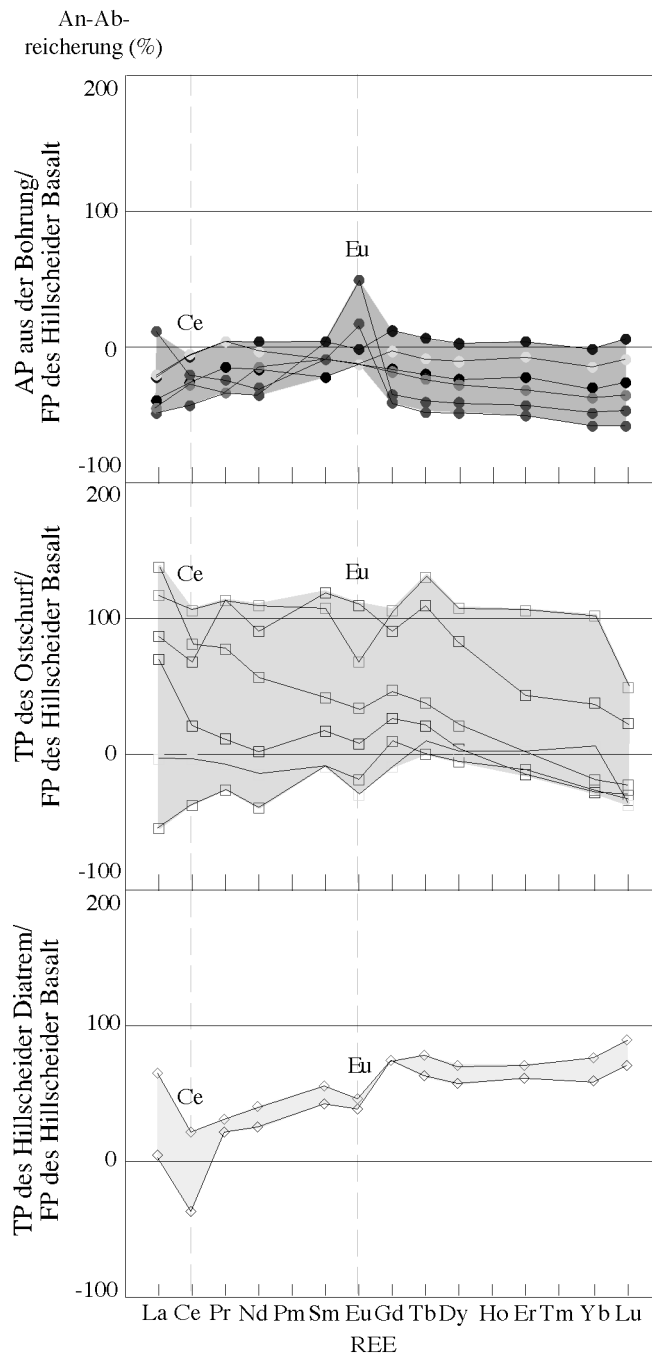


Abb. 6.7 zeigt die REE der TP aus dem Ostschurf des Eckfelder Maars, der TP aus dem Hillscheider Diatrem und den AP aus der Bohrung im Verhältnis zu den FP des Basalt von Hillscheid. Das heißt, TP und AP wurden mit den Werten der FP des Hillscheider Basaltes normiert. Dabei sollen Abweichungen einzelner REE und Fraktionierungen der LREE zu den HREE aufgezeigt werden.

nicht auch durch Alterationsprozesse entstehen könnten (CULLERS, 1987, NESBITT 1979). Bezieht man sich aber auf den Vergleich der untersuchten Proben mit dem Hillscheider Basalt, würden in diesem Falle die Anomalien darauf weisen, daß sie alterationsbedingt entstanden sein müssten. Hinzu kommt für meisten TP eine negative Ce-Anomalie. Ce ist zusammen mit Eu besonders unter den REE. Beide können in zwei verschiedenen Wertigkeiten auftreten.

Während alle weiteren Lanthaniden vor allem dreiwertig auftreten. Eu tritt dabei zwei- und dreiwertig und Ce drei- und vierwertig auf. BRAUN ET AL. (1990) beobachteten unter lateritischen (oxidierenden) Bedingungen eine Anreicherung von Ce^{4+} und schlossen daraus, daß unter reduzierenden Bedingungen, in wassergesättigten Bereichen eines Verwitterungsprofils Ce herausgelöst wird. Das bedeutet, daß für Ce oberflächennahe Prozesse, wie Verwitterung einen Einfluss auf die Wertigkeit haben kann. Für Eu wurde die Abhängigkeit der auftretenden Wertigkeiten bisher mehr im Zusammenhang mit unterschiedlichen Sauerstoff fugazitäten bei Schmelzbildungsprozessen beschrieben, darum auch die Annahme, daß wenn Eu-Anomalien auftreten, diese primäre Signaturen sein sollten. PRICE ET AL. (1991) beschreiben eine negative Ce-Anomalie bei der Untersuchung von stark verwitterten basaltischen Gesteinen. Allerdings trat keine negative Ce-Anomalie bei geringer Verwitterung auf. So würde nach PRICE ET AL. (1991) die Ce-Anomalie auf ein fortgeschrittenes Stadium der Verwitterung hinweisen. Die TP des Ostschurfes weisen zudem einen Trend der Abreicherung der HREE auf, die Muster knicken nach Gd nach unten. Umgekehrt dazu scheinen die Proben des Hillscheider Diatrem neben der Ce-Anomalie noch die LREE abzureichern. Die Abreicherung HREE im Zusammenhang mit sekundären Prozessen wurden bisher nicht beschrieben. Eine Abreicherung der LREE wurde u.a. bei FREY ET AL. (1974), HART ET AL. (1974), BIENVENU ET AL. (1990) nach hydrothermalen Alterationsprozesse an basaltischem Glas beschrieben.

Als weitere Möglichkeiten des Testens, ob primär oder sekundär beeinflusste Elementverhältnisse vorhanden sind, bietet es sich an, die Daten auf mögliche Korrelationen der REE untereinander und mit anderen Elementen zu untersuchen. Dabei geht man davon aus, daß die Elemente primär miteinander korrelieren müssen, die sich bei der Schmelzbildung ähnlich hochinkompatibel verhalten, so daß der Grad der Aufschmelzung und des späteren Fraktionierung (bei Schmelzbildungsprozessen) keinen großen Einfluss auf deren Elementverhältnisse haben. Ihre Elementverhältnisse bleiben, wenn sie nicht durch sekundäre Prozesse fraktioniert worden sind, innerhalb einer Magmenprovinz gleich. Neben den REE zählen dazu z.B. Ba, Sr, Rb, Nb, P, K. P und Nd weisen gleiche Austauschfähigkeit für beide Elemente im Bezug auf basaltische Magmen auf (HOFMANN UND WHITE 1983, SUN UND MCDONOUGH 1989). Abbildung 6.8 zeigt u.a. Nd und P gegeneinander geplottet. Nd, ein REE, soll dabei synonym für alle REE stehen. Im Falle, daß Werte von Nd gestört sind, kann vermutet werden, daß dies auch für die weiteren REE gilt (PRICE ET AL. 1991). Als Basis der Korrelationsgeraden zwischen P und Nd wurden die Probenpunkte des Hillscheider Basaltes mit dem Nullpunkt verbunden. Dabei zeigt sich, daß bis auf wenige Ausnahmen, keine Korrelation vorhanden ist. TP des Hillscheider Diatrem und zwei TP aus dem Ostschurf liegen auf der Korrelationsgeraden. Die fehlende Korrelation weist auf Abreicherungen des mobilen Elementes P und nicht auf gestörte REE Werte. Alle weiteren hochinkompatiblen Elemente im Bezug auf Schmelzbildungsprozesse wie Ba, Rb, Sr und

Nb scheiden ebenfalls für Untersuchungen zur Korrelation aus, da sich wie P mobil gegenüber sekundären Prozessen verhalten. Außer Ba und Nb sind alle diese Elemente stark abgereichert worden. Die REE wurden noch untereinander auf Fraktionierung der LREE zu HREE untersucht (Abb. 6.8). Für La/Lu wurde bereits gezeigt, daß Lu bei Untersuchungen anhand der Tonfraktion abgereichert werden kann (CULLERS 1986). Allerdings korrelieren auch AP aus der Bohrung nicht miteinander, obwohl es sich dabei nicht um Untersuchungen an der Tonfraktion handelt (Abb. 6.8). Das Yb/Nd Verhältnis zeigt allerdings noch eine Korrelation der AP zusammen mit FP des Hillscheider Basaltes (Abb. 6.8). Von TP kann dies nicht behauptet werden. Ihre Verhältnisse weisen eindeutige Anzeichen der Fraktionierungen der HREE zu den LREE im Vergleich mit dem Hillscheider Basalt auf und damit auf gestörte Elementverhältnisse.

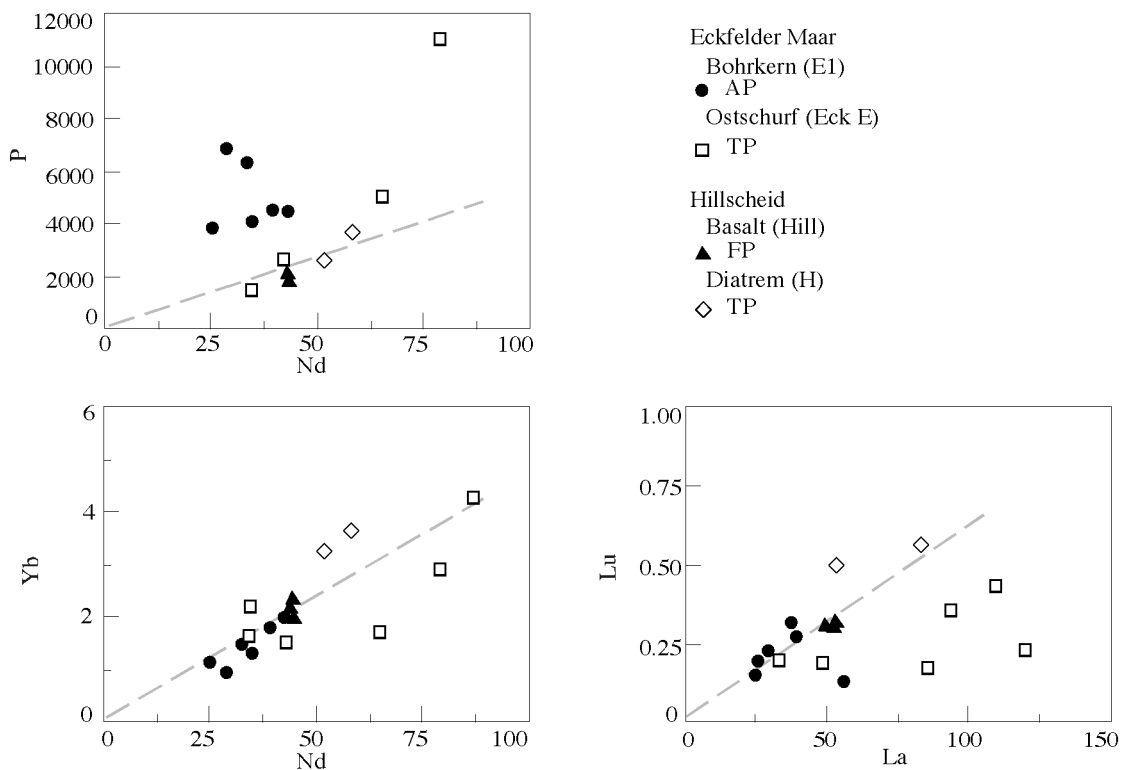


Abb. 6.8 zeigt verschiedene Korrelationsdiagramme (P gegen Nd, Yb gegen Nd und La gegen Lu). Eine fehlende Korrelation weist dabei auf gestörte Elementverhältnisse. Die FP des Hillscheider Basaltes bilden zusammen mit dem Nullpunkt eine Basis für die Korrelationsgeraden. Bis auf P gegen Nd korrelieren die Werte der AP aus der Bohrung mit FP des Hillscheider Basaltes. Probenpunkte der TP des Otschurfes streuen und weisen keinerlei Korrelation auf.

6.4. Zusammenfassung

Zusammengefaßt kann zu den Mustern der Multielementdiagramme gesagt werden, daß sich die Muster der AP und TP des Hillscheider Diatrem innerhalb einer Probenlokation und untereinander sehr gleichen. Die größten Unterschiede sind die Konzentrations-unterschiede, die allerdings untersuchungstechnisch erklärbar sind. Die Muster der TP aus dem Ostschurf sind weniger einheitlich. Bei allen Proben haben sich die 'High Field Strength'-Elemente, inkompatiblen Elemente bezüglich sekundärer Alterationsprozesse angereichert. Nur für TP des Hillscheider Diatrem zeigte sich eine Fraktionierung von Nb. Die mobilen Elemente wurden teilweise bis völlig abgereichert (P, Na, Ca, Mg, K, Sr, Rb). Ausnahmen bilden (1) Ba-Anreicherung der AP, (2) geringe Abreicherung von Ca und damit verbunden geringere Abreicherung an Sr für einige TP des Ostschurfes und (3) vollständige K- und damit verbunden Rb-Abreicherung für alle TP des Ostschurfes.

Die 'High Field Strength' Elemente bieten eine Möglichkeit der Klassifizierung der Proben. Alle Proben weisen auf alkalibasaltische bzw. basanitische/nephelinitische Ausgangsmagmen hin, die in einem interkontinentalen Bereich eruptiert sind. Es gibt anhand der Spurenelementuntersuchung keinerlei Hinweise auf höher differenzierten trachytischen Vulkanismus. Zudem ist noch interessant, das die Probenpunkte eine geringe Streuung innerhalb der Diagramme aufweisen, bzw. meist eng beieinander liegen.

Allerdings haben die Klassifizierung der Proben anhand der inkompatiblen Spurenelemente auf weitere Schwierigkeiten der zu untersuchenden Proben hingewiesen. Abgesehen von messtechnischen Problemen (zu niedrige Messwerte für Ti bei der Messung mit der ICP-MS statt mit der RFA), weisen zwei AP aus der Bohrung zu niedriges Ti/Y Verhältnis auf, wobei für diese Proben die niedrigsten Werte für Y gemessen wurden. Dies könnte auf gestörte Y Werte und damit auf Fraktionierung der inkompatiblen Spurenelemente hinweisen. PRICE ET AL. (1991) haben eine Korrelationen von anormalen Häufigkeiten von Ba, Y und REE bei Alteration (Verwitterung) von Basalten festgestellt. Allerdings korrelierten dabei anormale Anreicherungen der REE mit Anreicherungen von Y, während hier eine Abreicherung von Y zusammen mit Anreicherung von Ba vorliegen könnte.

Die REE-Muster weisen insgesamt darauf hin, daß nicht mehr die originalen REE-Konzentrationen vorliegen und auch die REE-Verhältnisse gestört sein müssen. Eine Ce-Anomalie liegt vor bei TP des Hillscheider Diatrem, seltener bei TP des Ostschurfes und gar nicht bei AP aus der Bohrung. Alle TP weisen im Vergleich mit FP des Hillscheider Basaltes negative Eu-Anomalien auf. Proben der AP können dagegen positive Eu-Anomalien haben, deren Ursache höchstwahrscheinlich durch die Aufbereitung der Proben verursacht worden ist. Dazu kommen noch eine Fraktionierung der LREE im Verhältnis zu HREE der TP aus dem Ostschurf während sich bei den TP aus dem Hillscheider Diatrem eine gegenläufige Fraktionierung der REE andeutet. Diese Fraktionierungen waren am deutlichsten bei der Korrelation der REE

Verhältnisse untereinander zu sehen, da keine Korrelation der REE untereinander mehr vorhanden ist, einzige Ausnahme bilden AP bei Yb/Nd Verhältnis, die jedoch auch bei La/Lu miteinander korrelieren sollten. Insgesamt weisen die untersuchten AP und TP das gesamte Spektrum aller Nebenerscheinungen für gestörte Elementverhältnisse der REE für alterierte Proben auf, Ce-Anomalie, negative und positive Eu-Anomalie und Fraktionierung der LREE zu HREE.

7. Diskussion

Untersucht wurde Probenmaterial aus verschiedenen Lokationen des Eckfelder Maares, die tonigen Proben (TP) des Ostschurfes, die alterierten Proben (AP) und die tonigen Proben (TP) aus der Bohrung, die tonigen Proben (TP) des Hillscheider Diatremes und die frischen Proben (FP) des Hillscheider Basaltes. AP aus der Bohrung des Eckfelder Maares sind zusammen mit den FP des Hillscheider Basaltes noch makroskopisch als basische Vulkanite zu erkennen. Für die TP war ein Zuordnen der Proben als vulkanisches und vor allem basisches Gestein makroskopisch nicht mehr möglich. Für die TP aus der Bohrung konnte gezeigt werden, daß es sich dabei nicht um tertiäre Eifelvulkanite handeln kann, u.a. da sie hohe SiO_2 -Gehalte und Quarzmineralisationen besitzen. Ein Unterschied zwischen den untersuchten Proben des Hillscheider Basaltes und den weiteren untersuchten vulkanischen Proben ist, daß es sich bei allen weiteren Proben um sogenannte Hydroklastika handelt. Die Proben weisen unterschiedlichen Blasengehalt bis hin zu glasiger Grundmasse auf. Innerhalb einer Probenlokation sind sich die Proben am ähnlichsten. Sie weisen zu unterschiedlichen Graden Parallelen mit den Proben der anderen Lokationen auf.

Den TP aus dem Ostschurf des Eckfelder Maares und den TP aus dem Hillscheider Diatrem ist gemeinsam die tonige (smektitische), gelblich braune, muschelrig brechende, poröse bis dichte Grundmasse, die neben Spinell keine weiteren Mineraleinschlüsse aber viele unterschiedlich große (mm-cm), kantige und silbrig-grüne Nebengesteinsbruchstücke besitzen. Die TP sind wasserreich (20%), Ti ist relativ angereichert, alle weiteren mobilen Elemente sind abgereichert und die immobilen Elemente bezüglich sekundärer Prozesse ('High Field Strength'-Elemente) sind relativ angereichert. Eine geochemische Klassifikation anhand der inkompatiblen Spurenelemente ordnet die TP den Basaniten/ Alkalibasalten zu. Folgende Beobachtungen: smektitische Umwandlungsprodukte, spheroidale tonige Körper bei REM-Aufnahmen (FURNES 1980), Wassereinlagerung bis zu 20% (FURNES 1979), Anreicherung von Fe_2O_3 und H_2O und manchmal auch von TiO_2 und Abreicherung der weiteren Oxide (FURNES 1980), geochemische Klassifikation als basische Vulkanite, weisen auf Umwandlungsprodukte aus basaltischem Glas. Diese Umwandlungsprodukte aus basaltischem Glas (Sideromelan) werden Palagonite genannt. D.h., daß es sich bei den TP des Ostschurfes des Eckfelder Maares und den TP des Hillscheider Diatrem neben den AP aus der Bohrung und den Proben des Hillscheider Basaltes ebenfalls um undifferenzierte basische Ausgangsprodukte handelt. Die ursprünglich glasige Grundmasse der TP ist allerdings viel anfälliger für Alterationsprozesse. Die Begriffe Bims oder Tuff sollten bei der Beschreibung der TP in Zukunft vermieden werden, da diese bisher fälschlicherweise impliziert

haben, daß es sich um differenzierte, saure Vulkanite handeln könnte (LUTZ 1993, ZSÓTÉR 1996, PIRRUNG 1991, 1994 und 1998). Die Vermutung, daß es sich dabei um Bimse handeln könnte, führten bei LUTZ (1993) und ZSÓTÉR (1996) zudem dazu, daß sie wahrscheinlich Nebengesteinsfragmente gemeinsam mit der tonigen Grundmasse analysiert haben.

Die Unterschiede zwischen den TP sind der Grad der Vertonung der Grundmasse. TP des Hillscheider Diatremes besitzen noch eine glasige Grundmasse, ein größeres Porenvolumen, eine geringere Abreicherung der mobilen Elemente und eine dadurch bedingte geringere relative Anreicherungen von Al und Si. Eine Ausnahme bildet die deutlich höhere relative Anreicherung von Fe. Die Eisenanreicherung ist schon im Zusammenhang mit der Palagonitisierung beschrieben worden (FURNES 1980). Weitere Unterscheidungsmerkmale für die TP in Abhängigkeit von der Probenlokation sind eine Ce-Anomalie (nur für zwei TP des Ostschurfes) und die Anreicherungen von Ba nur für die TP des Hillscheider Diatremes. Die TP des Eckfelder Maares haben dagegen Ca zusammen mit Sr nicht vollständig abgereichert. Dafür haben sie aber K zusammen mit Rb vollständig abgereichert. Insgesamt weist die geringere Abreicherung der mobilen Elemente für die TP des Hillscheider Diatremes im Vergleich mit den Proben der TP des Ostschurfes des Eckfelder Maares auf geringere Alterationen hin.

Die Proben des Eckfelder Maares aus der Bohrung (AP) und aus dem Ostschurf (TP) unterscheiden sich durch unterschiedliche Grundmassen. Die TP besaßen ehemals glasige und besitzen heute eine vollständig vertonte Grundmasse. Sie haben mit der Vertonung alle mobilen Elemente vollständig abgereichert. AP aus der Bohrung besitzen eine feinkristalline Grundmasse. Sie zeichnen sich im Vergleich zu den TP aus dem Ostschurf durch eine geringere Abreicherung der mobilen Elemente aus. Daneben konnte bei den AP das mobile Element Ba angereichert werden. PRICE (1991) beschreibt bei der Verwitterung basaltischer Proben eine Anreicherung von Ba gekoppelt mit einer Anreicherung der REE und von Y. Dies korreliert nicht mit den dargestellten Untersuchungsergebnissen. Bei zwei Proben der AP ist Y sogar abgereichert worden. Ba wurde in den Zeolithen akkumuliert (FISCHER 1999). Für weitere Ba-Verbindungen (z.B. BaSO_4) gibt es keinerlei Hinweise. Ba konnte höchstwahrscheinlich alleine aus den Verwitterungsprodukten (z.B. Feldspat) in den Zeolithen angereichert werden. Die Barium-Verfügbarkeit ist allerdings pH abhängig, d.h. sie nimmt mit der Ionenstärke der Austauschlösung ab (PUCHELT 1972). Die Zeolithe stellen eine der ersten kristallinen Phasen bei der Palagonitisierung dar. Sie können durch Herauslösen von Al aus Glas gebildet werden. Durch das herausgelöste Al reagieren allerdings die Porenwässer sauer. Diese werden jedoch wieder durch die sekundär gebildeten Zeolithe neutralisiert (VAN BREEMEN UND WIELMAKER 1974). Die schnelle Bildung basischer Porenwässer und damit von Zeolithen, haben im Bereich der AP und TP aus dem Ostschurf neben der Anreicherung von Ba (alleine für AP) ebenfalls die Abreicherung vieler weiterer Ele-

mente verhindert. Z.B. würden die REE ebenfalls durch saure Wässer herausgelöst. Sie konnten nur unter neutralen Bedingungen wieder in die sekundären Tonminerale eingebaut und sogar relativ angereichert werden. Auch die Karbonate können sich nur nach der Zeolithbildung in einem alkalischen Umfeld bilden und auch die schwerlöslichen Oxide aus Fe und Ti werden nur in neutralen Wässern nicht abgereichert (BURKOV UND PODPORIHA 1967, EVANS 1969). TP aus dem Otschurf haben keine Ba-Anomalie. Dies deutet darauf hin, daß sie Ba nicht haben akkumulieren können oder daß es dort gar nicht zur Verfügung stand. Wesentlich in diesem Zusammenhang ist, daß in Eckfeld die Entstehung der Alterationsprodukte alleine mit den mit der Maareruption in Zusammenhang stehenden Prozessen erklärt werden können und nichts dafür spricht, daß sich daran noch hydrothermale Prozesse angeschlossen haben müssen. Im Otschurf des Eckfelder Maares findet man neben unverwittertem Devongestein auch völlig alteriertes Devongestein, als auch die völlig vertonten Vulkaniklastika. Diese sind in Bereichen von Rutschungen, die nach der Ablagerung stattgefunden haben, nicht deformiert worden. Dies könnte neben der Palagonitisierung auch ein Hinweis darauf sein, daß die Proben des Otschurfes ebenfalls durch Verwitterung ihren heutigen Zustand erreicht haben könnten. Dies ist gut vorstellbar, wenn man miteinbezieht, daß zur Zeit der Ablagerung im Mitteleozän ein feuchtwarmes subtropisches Klima mit Jahresmitteltemperaturen von 25°C herrschte.

Die TP des Hillscheider Diatrem und die AP aus der Bohrung des Eckfelder Maares unterscheiden sich ebenfalls durch unterschiedliche Grundmassen. Allerdings sind die TP des Hillscheider Diatrem im Gegensatz zu den TP aus dem Otschurf des Eckfelder Maares geringer vertont und weisen dadurch eine geringere Abreicherung der mobilen Elemente auf. Geochemisch weisen sie einen ähnlichen Grad der An- und der Abreicherung von gleichen Elementen auf.

Zusammengefasst weist der Zustand der Proben und die Geochemie darauf, daß die Proben des Hillscheider Diatrem im Gegensatz zu den Proben des Eckfelder Maares geringer alteriert sind. Neben der Entstehung der Vulkaniklastika durch eine phreatomagmatische Eruption unterlagen die Proben des Eckfelder Maares dem Einfluss der Alteration, die mit der Ablagerung der Proben in unmittelbarer Nähe zum Maar zusammenhängt (Palagonitisierung). Die Proben des Otschurfes des Eckfelder Maares (Kraterrandfazies) verwitterten anschließend im feuchtwarmen subtropischen Klima, das zur Zeit ihrer Entstehung im Tertiär herrschte. Die geringere Alteration der Proben des Hillscheider Diatrem könnte verursacht worden sein durch folgende Unterschiede: (1) Alter der Entstehung (d.h. Dauer der Einwirkung der Verwitterung), (2) Eruptionstyp (phreatomagmatisch= wasserreich, strombolianisch= wasserarm) (3) Transportprozesse (Rückfall im Maarkrater, Rutschungen oder Lahar/fluviatil).

Für die TP des Hillscheider Diatremes liegt keine absolute Altersdatierung vor. Es ist somit nicht auszuschließen, daß die Proben des Hillscheider Diatremes jünger sind und daher geringer alteriert sind. Allerdings bewirkt das Wasser in den Porenräumen von blasigen Vulkaniklastika, in Kombination mit erhöhter Temperatur direkt während oder unmittelbar im Anschluß an die Maareruption die Palagonitisierung (FULLER 1982). Dies bedeutet, daß im Zusammenhang mit dem unterschiedlichen Alterationsgrad der Entstehungszeitpunkt der Proben keine Rolle spielen dürfte, solange es sich nicht um heiße, frische Proben handelt. Untersuchungen zum Ablauf der Palagonitisierung beschreiben, daß unabhängig vom Alter der Proben, also von der Dauer der Palagonitisierung, glasige Grundmasse zurückbleiben kann, wenn der Palagonitisierungsprozess vorzeitig abgebrochen wird, da das Porenvolumen soweit abgenommen hat, daß keine fluiden Phasen mehr zirkulieren können und die Proben mehr oder weniger impermeabel geworden sind (FURNES 1974, HAY UND ILJIMA 1986). Diesen Endzustand könnten die dichten TP aus dem Ostschurf des Eckfelder Maares erreicht haben. Von den TP des Hillscheider Diatremes kann dies nicht behauptet werden, da sich blasige mit weniger blasigen Teilbereichen der Grundmasse abwechseln.

Die Zentren der vulkanischen Lokationen des Eckfelder Maares, des verkleinerten Hillscheider Diatremes und auch des Hillscheider Basaltes liegen auf einer Störung, entlang der höchstwahrscheinlich das Magma nach oben steigen konnte. Entlang dieser Störung könnte auch Wasser eingedrungen und mit dem Magma in Berührung gekommen sein. In allen drei Lokationen gibt es Hinweise die zumindest für eine anfängliche Maarphase sprechen, entweder durch die entstandenen vulkanischen Produkte (Eckfelder Maar und Hillscheider Diatrem) oder durch das Ausmaß der Lokation (Hillscheider Basalt 250-100 m). Die Wasserzufuhr und damit die Heftigkeit und Dauer der Maarphasen müsste dabei von Süden nach Norden abgenommen haben. Im sogenannten Hillscheider Diatrem wäre dann nur noch mit einer initialen Maarphase zu rechnen und beim Hillscheider Basalt mit einer anfänglichen Maarphase, der dann jeweils Schlackentätigkeiten folgten. Solche Abfolgen von initialer Maarphase und anschließender Schlackentätigkeit sind typisch bei fast allen Schlackenkegeln der Westeifel. Eine vergleichbare Eruptionsreihe, auf räumlich engem Raum und von ebenfalls annähernd gleichem Alter, stellen z.B. der Mosenbergvulkan mit Trockenmaar im NE und Schlackenkegeln weiter im SW dar. Die Schlacken des sogenannten Hillscheider Diatrem hätten die ersten Produkte einer initialen Maarphase überdecken und so vor der folgenden Verwitterung durch das subtropische Klima schützen können. Allerdings sind keine Schlacken im Bereich des sogenannten Hillscheider Diatremes zu finden. Für Schlackentätigkeit sprechen könnte die hohe geomagnetische Anomalie auf deren Raum die Lokation anhand der Bohrung eingeschränkt werden sollte.

Im letzten Sommer (1999) stieß man bei einer Bohrung im vermuteten Zentrum der geomagnetischen Anomalie des Hillscheider Diatremms nach 20 Meter auf anstehendes Gestein. In den 20 Metern über dem Anstehenden fand man mächtige Basaltblöcke aus dem Hillscheider Basalt, sogenannten Hangschutt. Dieser Hangschutt könnte zumindest im Bereich der Bohrung die gemessene geomagnetische Anomalie verursacht haben. Allerdings ist bei Betrachten der gemessenen Intensitäten der Geomagnetik auffallend, daß die höchsten Intensitäten sich auf einen kleineren Bereich im Nordosten der Anomalie beschränken (PIRRUNG 1998). Dieses kleinere, nordöstlich gelegene Zentrum hoher geomagnetischer Anomalie korreliert zudem mit dem Verlauf der Störung, die durch die drei vulkanischen Lokationen streicht (s.o.). So weist die Bohrung aus dem Sommer 1999 darauf, daß die vermutete Größe des Diatremms eventuell zu groß angegeben ist und das Hillscheider Diatrem auf einen kleineren Bereich im Nordosten der Anomalie eingeschränkt werden müsste. Allerdings fehlen zur Absicherung der Existenz eines Diatremms neben der Geomagnetik noch Untersuchungen zur Gravimetrie. Als weiteres Argument für die Existenz eines Diatremms spricht, daß die Proben des Hillscheider Diatremms zur Zeit ihrer Entstehung im Bereich einer Hohlform (heute 380 m NN) abgelagert worden sein müssen, die zur vermuteten tertiären Entstehungszeit der TP des Hillscheider Diatremms 100 Meter unter der damaligen Landoberfläche lag. Auch das heutige Entwässerungsnetz und damit der Verlauf der Lieser haben sich erst in jüngerer Zeit gebildet. Die fehlende Hohlform schließt aus, daß es sich bei den TP des Hillscheider Diatremms um primäre Fallablagerungen eines nahegelegenen Vulkanes handeln könnte.

Die Proben des Hillscheider Diatremms könnten auch erst zu einem späteren Zeitpunkt an die heutige Lokation gelangt sein. Die geochemischen Daten (Ba-Anomalie) könnten auf Herkunft aus dem Eckfelder Maar hinweisen. Es gibt aber kein transportierendes Medium vom Eckfelder Maar, da zwischen den beiden Lokationen ein Hügel liegt und auch die Lieser in die entgegengesetzte Richtung strömt. Dagegen hätte die Lieser fluviatil Vulkanite aus dem Randbereich des Hillscheider Basalt transportieren können. Auch der kurze Transport dürfte den Proben keinen großen Schaden zugefügt haben. Die Proben des Hillscheider Diatremms könnten der vulkanischen Breccie entsprechen, die sich heute nur noch versteckt unter jüngeren Sedimenten im ENE des Hillscheider Basaltes befindet. Gegen fluviatilen Transport, auch aus weiter entfernten Gebieten, spricht der gut erhaltene Zustand der Proben und die Sortierung der Ablagerung im Bereich des Hillscheider Diatremms.

Zuletzt bietet sich noch zweimal der Hillscheider Basalt als Quelle für die TP des Hillscheider Diatremms an. Zum einen kann man auch eine mögliche Vergrößerung der Lokation des Hillscheider Basaltes und damit dessen Randbreccie diskutieren, in dem man den Aufschluss des Hillscheider Diatremms der Randbreccie des Hillscheider Basaltes zuordnet.

Untersuchungen zur Geomagnetik zwischen den beiden Lokationen weisen jedoch keine Anomalie im Zwischenraum zwischen dem Hillscheider Diatrem und dem Hillscheider Basalt auf. Zudem findet man zwischen den Lokationen Hillscheider Basalt und dem Hillscheider Diatrem anstehendes Devon.

Allerdings könnten die TP des Hillscheider Diatremes, zusammen mit den Blöcken des Hillscheider Basaltes, aus dem Randbereich des Hillscheider Basaltes (Breccie) als Hangschutt transportiert worden sein. Die Talung südlich des Hillscheider Basaltes müsste dabei vollständig aufgefüllt und später wieder ausgeräumt worden sein, denn die Lokationen des Hillscheider Diatremes befinden sich nicht unterhalb des Hillscheider Basaltes, sondern an der gegenüberliegenden Hangseite.

Damit ergibt sich aus der Diskussion für die Entstehung und Ablagerung der untersuchten Vulkanite aus den verschiedenen Lokationen folgendes Ablagerungsschema: Die vulkanischen Produkte im Eckfelder Maar entsprechen einer Maareruption. Die vulkanischen Lockerprodukte wurden anschließend palagonitisiert und unterlagen im Bereich des ehemaligen Kraterrandes (Ostschurf) der Verwitterung im feuchtwarmen subtropischen Klima des Miozäns. Keine Hinweise gibt es auf später folgende Materialzufuhr durch hydrothermale Prozesse. Die vulkanischen Produkte des Hillscheider Diatremes können auf Grund des geringeren Ausmaßes der Lokation (50 auf 100 Meter Durchmesser) nur noch einer initialen Maareruption zugeordnet werden. Dies könnte auch mit der geringeren Alteration der vulkanischen Lockerprodukte korrelieren. Zudem könnten die Proben des Hillscheider Diatremes durch eine nachfolgende Schlackentätigkeit abgedeckt und damit vor der nachfolgenden Verwitterung geschützt worden sein. Es gibt allerdings keine Ablagerungsprodukte die dies belegen. Zum anderen ist es aber auch nicht auszuschließen, daß es sich bei den Proben des sogenannten Hillscheider Diatremes um Umlagerungsprodukte, bzw. um Hangschutt aus dem Hillscheider Basalt handelt. Damit wird allerdings das Hillscheider Diatrem in seiner Existenz als eigenständige Lokation in Frage gestellt. Klärung dieser Fragen könnten eine Bohrung im Zentrum der geomagnetischen Anomalie (Intensitätsmaximum) und auch die Gravimetrie geben. Die Ausmasse der Lokation des Hillscheider Basaltes (250-100 m Durchmesser) sprechen auch dort für eine anfängliche Maarphase vor der folgenden Schlackentätigkeit.

8. REE und weitere Spurenelemente des Hillscheider Basaltes und weiterer tertiärer Eifelvulkanite

8.1. Hocheifelvulkanite

Die REE und weitere Spurenelemente und deren Elementverhältnisse sollen diskutiert werden, da sie Aufschlüsse über den Ursprung der Magmen und der Mantelzusammensetzung geben können. Dabei sollen die untersuchten Proben mit weiteren Proben des tertiären Eifelvulkanismus verglichen werden, um genetische Korrelationen des Hillscheider Basaltes mit weiteren tertiären Eifelvulkaniten zu untersuchen. Für diese Betrachtungen bieten sich von allen in dieser Arbeit untersuchten Proben nur noch die frischen Proben des Hillscheider Basaltes an. Die untersuchten Proben aus dem Eckfelder Maar, aus dem Ostschurf (Kraterrand) und aus der Bohrung im Eckfelder Maar (Schlotfüllung) und die Proben aus dem sogenannten Hillscheider Diatrem eignen sich mehr. In den vorangegangenen Kapiteln ist gezeigt worden, daß die Proben aus diesen Aufschlüssen so stark alteriert sind, daß die Elementverhältnisse (z.B. REE) dieser Proben gestört worden sind. Die geochemischen Daten für weitere basische, tertiäre Eifelvulkanite (Hocheifelvulkaniten) stammen aus HUCKENHOLZ UND BÜCHEL (1988). Mehr Untersuchungsergebnisse zur Geochemie der Tertiären Eifelvulkaniten sind, u.a. auch entgegen Hinweisen in Arbeiten (WÖRNER 1986, HUCKENHOLZ 1983) nicht publiziert. HUCKENHOLZ UND BÜCHEL (1988) haben beinahe 200 basische tertiäre Vulkanite geochemisch untersucht und aufgrund unterschiedlicher Gehalte von normativ ne und mg' ($Mg/Mg+Fe_{gesamt}$) in fünf Gruppen voneinander getrennt, den Olivinbasalt, den Alkaliolivinbasalt, den Nephelinbasanit I, den Nephelinbasanit II und Olivinnephelinit (Tab. 11). Vergleicht man die tertiären Eifelvulkanite mit den Proben des Hillscheider Basaltes haben alle zusammen eine homogene Zusammensetzung (SiO_2 44 ± 2 (Gew%), $MgO \approx 11$ (Gew%), hohe Gehalte (Gew%) der Alkalioxide: $Na_2O \approx 3.25$ und $K_2O \approx 1.2$ und durchschnittliche Gehalte (Gew%) von TiO_2 von ≈ 2.6 und P_2O_5 von ≈ 0.6). Diese chemischen Eigenschaften der Hauptelementoxide sind typisch für Alkalibasalte (im Sinne von alkalibasaltisch oder tholeiitisch). Alle zeichnen sich durch SiO_2 -Untersättigung und normativ 'ne' aus. Eine Klassifikation dieser Proben anhand von SiO_2 gegen K_2O+Na_2O ordnet die basischen tertiären Eifelvulkanite den Alkalibasalten, Basaniten und Nephelinbasaniten zu. Mg' weist mit Werten z.T. unter 0.5 auf beginnende Fraktionierung ursprünglich primitiverer Magmen hin (primär $mg' = 0.6-0.65$). Cr-Gehalte ≈ 300 ppm und Ni-Gehalte ≈ 200 ppm weisen jedoch auf primäre Magmatite des Tertiären Eifelvulkanismus, so auch der Hillscheider Basalt, eine Ausnahme bildet der Olivinbasalt aus HUCKENHOLZ UND BÜCHEL (1988), (Tab. 11).

8.2. REE

Alle REE-Muster der Tertiären Eifelvulkanite aus HUCKENHOLZ UND BÜCHEL (1988) und die des Hillscheider Basaltes besitzen steilen Verlauf und weisen damit auf starke Fraktionierung der REE (Abb. 8.1). Der Grad der Anreicherung der REE in den Proben gegenüber Chondriten beträgt bei den LREE $\times 200$ und für die HREE $\times 6$. Damit beträgt die Anreicherung der LREE gegenüber den HREE für $(La/Yb)_N \approx 25$ (Chondrit normiertes Verhältnis von La gegen Yb). Die Werte für HREE (Lu_N 6-9) und die LREE (La_N 150-250) weisen geringe Variationen auf, während LREE etwas größere Schwankungen besitzen. Die Muster verlaufen alle parallel und weisen keine Anomalien auf.

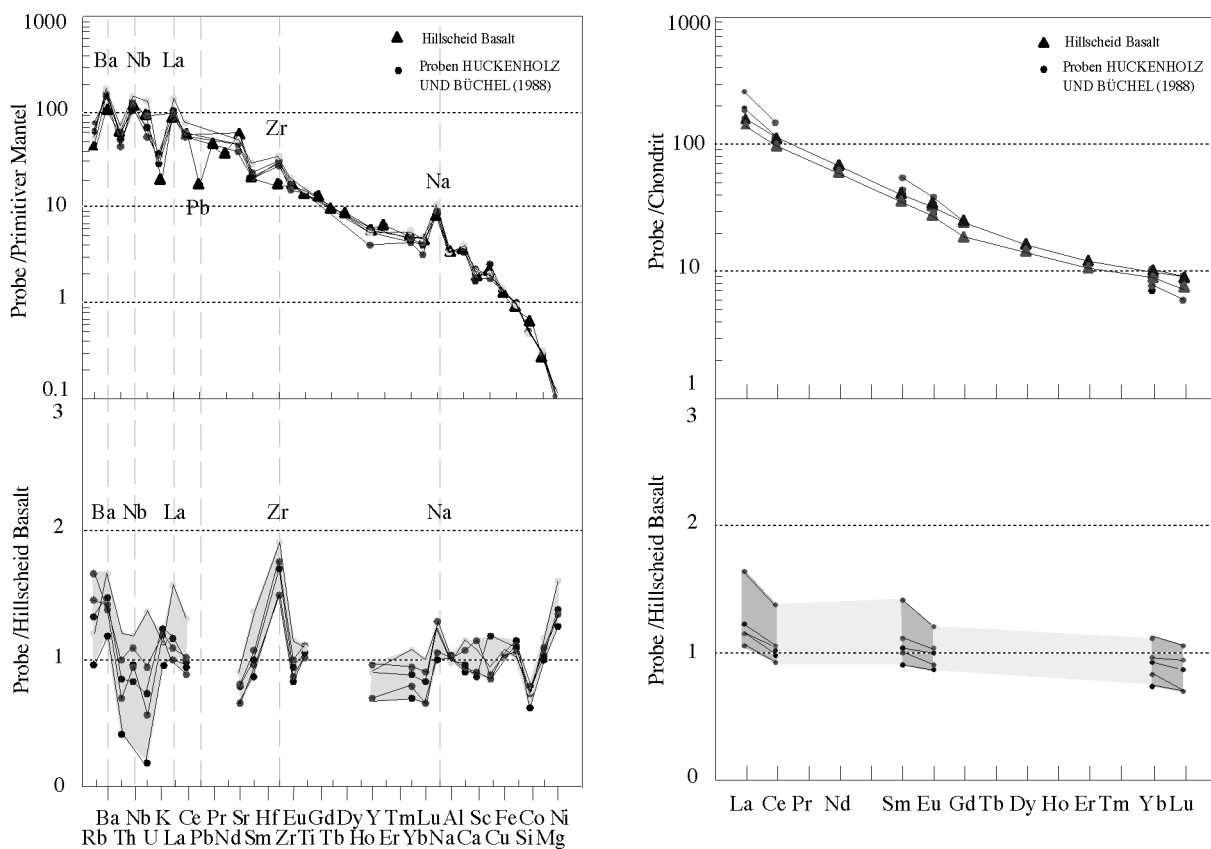


Abb. 8.1 zeigt eine Darstellung aller untersuchten Elemente des tertiären Eifelvulkanismus (HUCKENHOLZ UND BÜCHEL 1988) zusammen mit den Proben des Hillscheider Basaltes im Multielementdiagramm. Die Elemente sind mit zunehmender Inkompatibilität von links nach rechts angeordnet und mit Werten für primitiven Mantel aus HOFMANN (1988) normiert. Die REE wurden mit Werten für Chondrite aus NAKAMURA (1974) normiert. Jeweils darunter werden Proben von HUCKENHOLZ UND BÜCHEL (1988) mit den Werten des Hillscheider Basaltes normiert um An- und Abreicherungen der tertiären Eifelvulkanite gegenüber den Proben des Hillscheider Basaltes zu veranschaulichen.

Die starke Fraktionierung der LREE zu den HREE und die niedrigen (Chondrit normiert unter 10) und gleichbleibenden Gehalte für HREE weisen auf Granat als Mineralphase im Mantel während des Schmelzbildungsprozesses (HUCKENHOLZ UND BÜCHEL 1988, WÖRNER 1986). Zudem spricht der hohe Grad der Anreicherung im Vergleich zu den Chondriten für niedrige

Aufschmelzgrade. Der Grad der Aufschmelzung kann dabei nie so hoch gewesen sein, daß Granat völlig aufgeschmolzen worden ist, da die Werte für Yb für alle untersuchten Proben gleichbleibend niedrig sind. Neben Olivin werden in der Literatur auch Mineralisationen von Spinell, oft auch in Form von Mantelxenolithen beschrieben (HUCKENHOLZ UND BÜCHEL 1988). Diese müssen beim Magmenaufstieg mitgerissen worden, da der Bereich der Schmelzbildung für Spinellperidotite über dem Bereich des Granatperidotit im Mantel liegt.

8.3. Weitere Spurenelemente

Die inkompatiblen Spurenelemente für die Hocheifelvulkanite weisen mit Werten von Rb \approx 30 ppm, Sr \approx 800 ppm, Ba \approx 900 ppm; Nb \approx 75 ppm, mit Ausnahme für Rb auf hohe Werte. Sie gleichen den Werten für den Hillscheider Basalt, mit Rb \approx 20, Sr \approx 1000, Ba \approx 600 und Nb \approx 70. Da es sich bei den Hocheifelvulkaniten um Mittelwerte handelt, kann nichts über die Variabilität der Daten untereinander gesagt werden, jedoch weisen sie auch im Vergleich mit den Proben des Hillscheider Basaltes keine große Schwankungen auf. Die hohen Elementgehalte der inkompatiblen Spurenelemente sind typisch für Alkalibasalte (GAST 1968). Ein Vergleich der kompatiblen Elemente, wie Co, Cr, Ni weist für die tertiären Eifelvulkanite, einschließlich dem Hillscheider Basalt ebenfalls sehr konstante Werte auf. Die einzige Ausnahme bilden wieder die Olivinbasalte aus HUCKENHOLZ UND BÜCHEL (1988), (Tab. 11).

Für weitere Vergleiche wurden alle Elementgehalte mit Werten von primitivem Mantel normiert (Tab. 13) und mit zunehmender Kompatibilität, von links nach rechts, im Bezug auf die Bildung mafischer Schmelzen, im Multielementdiagramm dargestellt. Die inkompatiblen Elemente besitzen niedrige Mineral-/Schmelzverteilungskoeffizienten, was bedeutet, daß sie bei beginnender Schmelzbildung in die Schmelze gehen und sich dort anreichern (alle Werte über eins im Multielementdiagramm). Die hochinkompatiblen Elemente (Rb, Ba, K, Nb, Sr) besitzen untereinander sehr ähnliche (nämlich sehr niedrige) Verteilungskoeffizienten, so daß sie bei Schmelzbildungsprozessen nicht fraktioniert werden und den Elementverhältnissen der Mantelschmelze entsprechen müssten. Dies bedeutet, daß bei Herkunft aus einer Quelle die Proben gleiche Elementverhältnisse der hochinkompatiblen Elemente aufweisen müssen (HOFMANN UND WHITE 1983). Eine Fraktionierung dieser Elemente (positive und negative Peaks im Multielementdiagramm) und abweichende Verhältnisse im Vergleich zum primitivem Mantelgestein können Hinweise auf vom primitivem Mantel zu unterscheidende Quellen geben, die die Bildung der Magmen beeinflusst haben (HOFMANN UND WHITE 1983, HOFMANN ET AL. 1986, HOFMANN 1997, NEWSOM ET AL. 1986, SUN & MCDONOUGH 1989).

Die Probenpunkte plotten im Multielementdiagramm sehr eng beieinander und weisen parallelen Verlauf der dargestellten Probenpunkte auf (Abb. 8.1). Das heißt, sie zeichnen sich durch gleiche Elementgehalte aus. Zudem zeigen sich gemeinsame positive als auch negative Anomalien, hohe oder niedrigere Elementkonzentrationen, die den leicht konvexen Verlauf der

Verbindungsline der Elementpunkte unterbrechen. Von rechts nach links zeigt sich eine positive Na-Anomalie, positive Zr-Anomalie (mit Ausnahme des Hillscheider Basaltes), negative Pb-Anomalie (alleine für den Hillscheider Basalt), negative K-Anomalie und eine positive Ba-Anomalie. Negative Pb-Anomalie gekoppelt mit positiver Nb-Anomalie weisen auf Mantelsignatur der Eruptiva (HOFMANN 1988) und damit auf primäre Mantelschmelzen hin. Mantelsignatur kann gesichert für die Proben des Hillscheider Basalt und trotz fehlender Pb-Signatur aber aufgrund des parallelen Verlaufs aller dargestellten Probenpunkte, auch für die Proben des tertiären Eifelvulkanismus angenommen werden. Zudem weist WÖRNER (1986) anhand von isotope-geochemischen Untersuchungen zu tertiären und quartären Eifelvulkaniten auf deren Mantelsignatur hin. Neu ist dies für die Proben des Hillscheider Basalts.

Bei Betrachten der Elementverhältnisse (Tab. 12) fällt auf, daß die Daten der tertiären Eifelvulkanite und vor allem einschließlich der des Hillscheider Basaltes sehr gut untereinander korrelieren. Sie lassen daher auf eine gemeinsame Quelle schließen (HOFMANN UND WHITE 1983). Eine Ausnahme stellt zum Beispiel das Nb/U Verhältnis für den Olivinnephelinit dar (HUCKENHOLZ UND BÜCHEL 1988), (Tab. 11), dabei liegt der gemessene Wert für U mit 0.4 ppm sicherlich unter der zu messenden Fehlergrenze. In Abbildung 8.2 fällt ebenfalls auf, daß die dargestellten Probenpunkte immer relativ eng um die Korrelationsgerade plotten und sich somit neben ähnlichen Verhältnissen, auch durch ähnliche Konzentrationen auszeichnen. Die Elementverhältnisse der tertiären Eifelvulkanite einschließlich der des Hillscheider Basaltes weichen zum Teil jedoch beträchtlich von typischen Elementverhältnissen für primitive Mantelgesteine ab. Das Verhältnis für Ba/Rb beträgt 11.3 für primitiven Mantel (HOFMANN 1997). Das Ba/Rb-Verhältnis für die tertiären Eifelvulkanite von 25-36 weist für alle Proben zu hohe Werte auf und korreliert mit der positiven Ba-Anomalie im Multielementdiagramm. Die Verhältnisse für K/Nb (Primitiver Mantel = 418) und Sr/Nb (Primitiver Mantel = 30) liegen unter denen des primitiven Mantels (K/Nb = 90-170; Sr/Nb = 10-14). Für K wurde ein negativer Peak, und damit eine Abreicherung von K schon angedeutet. Damit könnte auch das niedrige K/Nb Verhältnis verbunden sein. Jedoch stellt sich bei Betrachten des niedrigen Sr/Nb Verhältnis die Frage, ob dies auch auf Sr Abreicherung oder auf Nb Anreicherung weist. Das Rb/La Verhältnis (0.43 - 0.75) liegt ebenfalls unter dem Verhältnis für primitiven Mantel (0.872). Alles zusammen gibt Hinweise auf einen verarmten Mantel, verarmt an Rb, K und eventuell an Sr und angereichert an Ba und eventuell an Nb.

8.4. Spurenelementgehalte im Mantel

Die Spurenelementgehalte im Mantel, bzw. von der Magmenquelle werden nur für die Proben des Hillscheider Basaltes berechnet. Im folgenden werden die Spurenelementkonzentrationen im Mantel für die weiteren tertiären Eifelvulkanite und damit auch die kogenetische Beziehungen der tertiären Eifelvulkanite untereinander diskutiert.

Die Voraussetzung für eine Modellierung des Spurenelementgehaltes im Mantel ist, daß nur Magmatite mit primärer Schmelzzusammensetzung herangezogen werden, die während des Magmenaufstiegs nicht kontaminiert wurden, bzw. verändert worden sind.

Entgegen den Cr- und Ni- Gehalten weist mg' für die Proben des Hillscheider Basaltes darauf hin, daß es sich um leicht fraktionierte Magmen handeln könnte. Geht man von einer Fraktionierung aus, so muss hauptsächlich Olivin fraktioniert sein. In den Proben tritt nur Olivin neben wenig Spinell in einer weitgehend feinkörnigen Grundmasse auf. Bei Spinell handelt es sich wahrscheinlich nicht um Mineralisationen aus dem Schmelzbildungsbereich sondern um Teile von Mantelxenolithen (HUCKENHOLZ UND BÜCHEL 1988). Spinell zeichnet sich zudem durch zu vernachlässigende geringe Schmelzverteilungskoeffizienten aus. Olivin hat ebenfalls geringe Schmelzverteilungskoeffizienten v.a. für die Lanthaniden, d.h. daß eine Fraktionierung von Olivin auf die Verteilung der REE zur Folge haben kann, daß REE in der Schmelze angereichert werden. Es kommt aber zu keiner Fraktionierung der REE und die Elementverhältnisse bleiben ungestört. Zu berücksichtigen bleibt, daß es sich nach der Berechnung der REE-Gehalte der Mantelquelle um maximale Gehalte handelt.

Zudem haben Untersuchungen zur Isotopie (WÖRNER 1986) für die tertiären und quartären Eifelvulkanite ergeben, daß auch Krustensignaturen keinen zu berücksichtigenden Einfluß auf die Vulkanite haben können. Auch Nb- und Pb-Gehalte weisen primär auf Mantelsignatur der Eruptiva (s.o.).

Die Grundlagen zur Berechnung des Spurenelementgehaltes der Magmenquelle basieren auf den Gleichungen von GAST (1968), SHAW (1970) und SCHILLING UND WINCHESTER (1966).

$$c^i = \frac{c_0^i}{D_0^i + F(1 - P^i)} \quad (1)$$

Dabei errechnet sich bei nicht modalem Aufschmelzen (d.h., die Minerale gehen nicht in den Anteilen in die Schmelze, in denen sie im Mantel vertreten sind), c^i die Konzentration eines beobachteten Elements in der Schmelze, aus c_0^i der Konzentration desselben Elements in der Ausgangsquelle, D_0^i dem Gesamtverteilungskoeffizient, der sich aus der Summe der individuellen Verteilungskoeffizienten D^i , oft auch als K_d oder Mineral/Schmelz-Verteilungskoeffizient, gewichtet nach Anteilen α^i in denen die Minerale im Mantel auftreten. P^i ist entsprechend D_0^i ein Gesamtverteilungskoeffizient, der sich allerdings aus den Anteilen p_i zu dem die Minerale in Schmelze gehen, errechnet. F ist der Grad der Aufschmelzung.

Gleichung (1) wurde zur Berechnung der Spurenelementkonzentration in der Ausgangsquelle nach c_0^i aufgelöst.

$$c_0^i = c^i \left[D_0^i + F(1 - P^i) \right] \quad (1)'$$

Gegeben sind die gemessenen Elementkonzentrationen der untersuchten Proben, die gleichgesetzt werden können mit den Elementkonzentrationen in der Schmelze (c^i). Zur Lösung der Gleichung (1') fehlen noch die Gesamtverteilungskoeffizienten (D_0^i); die mineralogische Zusammensetzung des Mantels, um die Gesamtverteilungskoeffizienten nach Anteilen (α^i) zu dem die Minerale im Mantel auftreten gewichten zu können; zur Berechnung von P^i die Anteile (p_i) zu dem die Minerale in die Schmelze gehen und der Grad der Aufschmelzung (F).

(i) Die Zusammensetzung des Mantels im Bereich eines Granatperidotit stammt aus JOHNSON (1990): 0.50 Olivin, 0.25 Orthopyroxen, 0.15 Klinopyroxen, 0.10 Granat. Die Minerale gehen dabei mit folgenden Anteilen in die Schmelze: 0.13 Olivin, 0.12 Orthopyroxen, 0.25 Klinopyroxen, 0.50 Granat.

(ii) Die Schmelzverteilungskoeffizienten D_0 sind aus der Literatur ausgewählt (Tab. 14). Die Auswahlkriterien waren bei Wahlmöglichkeiten, daß es sich um Verteilungskoeffizienten für hohen Druck (30 Gpa), hohe Temperatur (1500°C) und um niedrige Aufschmelzgrade handeln sollte.

(iii) Der Aufschmelzgrad F konnte mit der Annahme, daß die Mantelzusammensetzung 2-5 mal chondritische Zusammensetzung besitzt, berechnet werden (KAY UND GAST 1973). Die Berechnung muß mit Chondrit normierten Werten für c^i durchgeführt werden, so daß für c_0^i Werte zwischen 2 und 5 eingesetzt werden können. Da es sich dabei nur um eine Annäherung an F handelt, reicht es, als Berechnungsgrundlage die Gleichung für modales Aufschmelzen zu benutzen.

$$\frac{c^i}{c_0^i} = \frac{1}{F + D - FD} \quad (2)$$

Aufgelöst nach F :

$$F = \frac{c_0^i / c^i - D}{(1 - D)} \quad (2)'$$

Dabei ergeben sich selbst bei sechsfacher chondritischer Zusammensetzung des Mantels Aufschmelzgrade unter 10%.

Nach Einsetzen aller Parameter aus (i)-(iii) in Gleichung (1') konnte die gleichmäßigsten REE Konzentrationen im Mantel für modales Aufschmelzen mit dreifach chondritischer Zusammensetzung des Mantels, bei Aufschmelzgraden um die 1% ($F = 0.01$) modelliert werden. Alleine Yb lag mit nahezu gleichbleibend fünffach-chondritischer Konzentration im Mantel immer darüber.

Der Prozeß des Aufschmelzens des Mantels kann mit partiellem oder fraktioniertem Aufschmelzen beschrieben werden. Die obigen Berechnungen fanden unter der Annahme der partiellen Schmelzbildung statt. Dabei verlassen große Schmelzmengen nach Einstellen eines Gleichgewichts das zurückbleibende Residuum. Bei fraktioniertem Aufschmelzen verlassen kleine Teilmengen ohne Einstellen eines Gleichgewichtes das zurückbleibende Residuum. Damit kommt es bei fraktioniertem Aufschmelzen bei niedrigen Aufschmelzgraden zu den größten Anreicherungen der inkompatiblen Spurenelemente, d.h., daß bei hohen Aufschmelzgraden die Konzentration der inkompatiblen Elemente im Residuum sehr viel rascher gegen null gehen und es zu höheren Konzentrationen in den gebildeten Schmelzen kommen kann. Keine erkennbaren Unterschiede zeigen sich dagegen bei den kompatiblen Elementen. Bei niedrigen Aufschmelzgraden, wie bei den vorliegenden Proben spielt die Art der Aufschmelzung keine große Rolle bei der Betrachtung der Elementkonzentrationen im Mantel. Berechnungen der REE-Gehalte im Mantel bei 1% fraktioniertem Aufschmelzen weisen auf 2.5- bis 3-fach chondritische Zusammensetzung der Spurenelemente im Mantel.

Neben Yb sind auch weitere HREE während es Aufschmelzens nahezu konstant geblieben, entsprechend der Situation bei Aufschmelzen von Pyroxen. Versucht man die Magmatite des Hillscheider Basaltes anhand des Aufschmelzens von dominant Pyroxen und nicht Granat, bzw. eines Spinellperidotit anstatt eines Granatperidotits zu modellieren, gelingt dies nicht. Pyroxene zeichnen sich zwar durch gleichbleibende Verteilungskoeffizienten der HREE aus, allerdings besitzen diese Verteilungskoeffizienten >1 (Tab. 14), so daß es schon bei Aufschmelzgraden um 0.1 % zu einer doppelt so hohen Anreicherung für Yb und der weiteren HREE kommt, wie sie für die Proben des Hillscheider Basaltes gemessen wurden.

Auf eine kogenetischen Beziehungen der tertiären Eifelvulkanite und des Hillscheider Basaltes wurde bereits mit der guten Korrelation der inkompatible Spurenelemente im Bezug auf partielle Schmelzbildung hingewiesen (Abb. 8.2). D.h. es kann von einer Mantelquelle für alle tertiären Eifelvulkanite ausgegangen werden. Ergänzend können neben den inkompatiblen Spurenelementen die REE untereinander auf Korrelation untersucht werden, da sie zur Berechnung der Mantelquelle benutzt worden sind (Abb. 8.3). Wieder zeigt sich eine sehr gute Korrelation der Probenpunkte untereinander. Zudem zeigen sich dabei nochmals die gleichbleibenden Werte für Yb bei unterschiedlichen La-Gehalten.

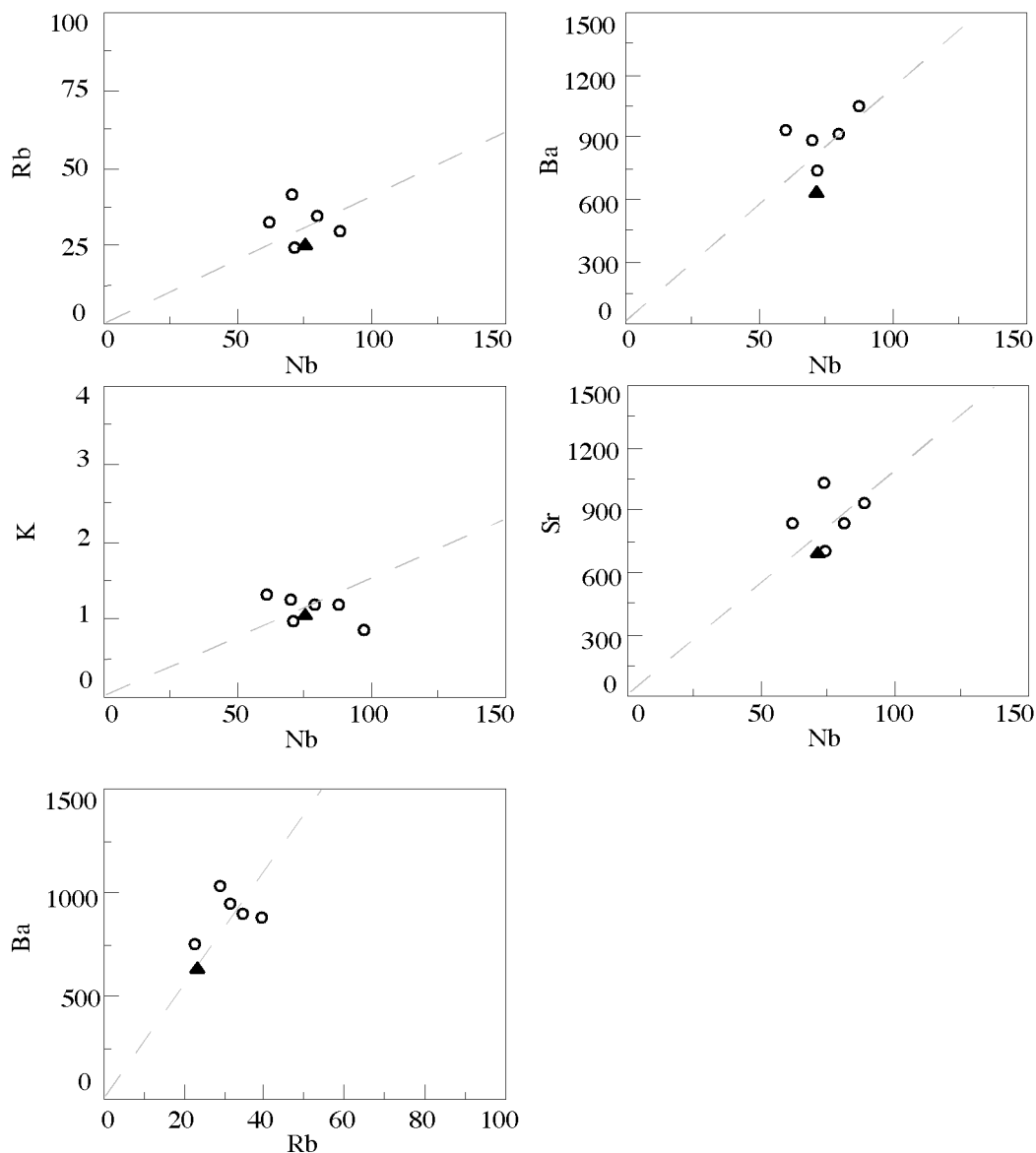


Abb. 8.2 zeigt Elementverhältnisse der inkompatiblen Elemente im Bezug auf mafische Mineral-/Schmelzverteilungskoeffizienten der tertiären Eifelvulkanite aus HUCKENHOLZ UND BÜCHEL (1988) (Kreise) und des Hillscheider Basalt (ausgefülltes Dreieck) (SUN UND McDONOUGH, 1989; HOFMANN UND WHITE, 1983).

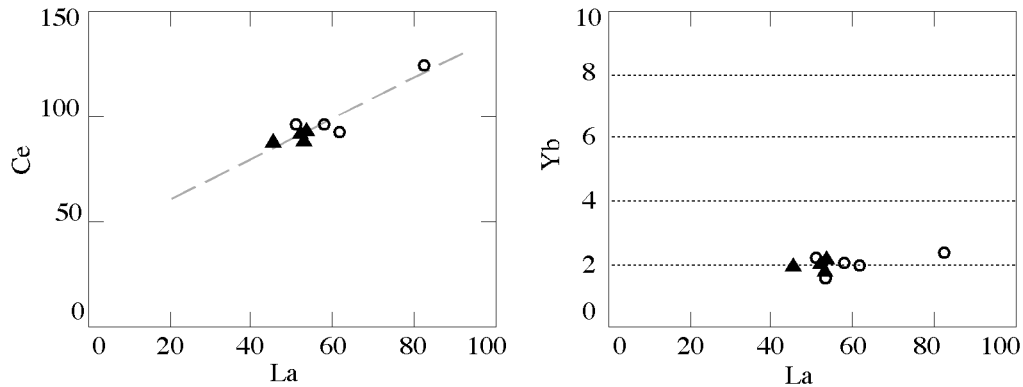


Abb. 8.3 Dargestellt sind Korrelation der REE der Proben aus HUCKENHOLZ UND BÜCHEL (1988) (Kreise) und der Proben des Hillscheider Basaltes (Dreiecke).

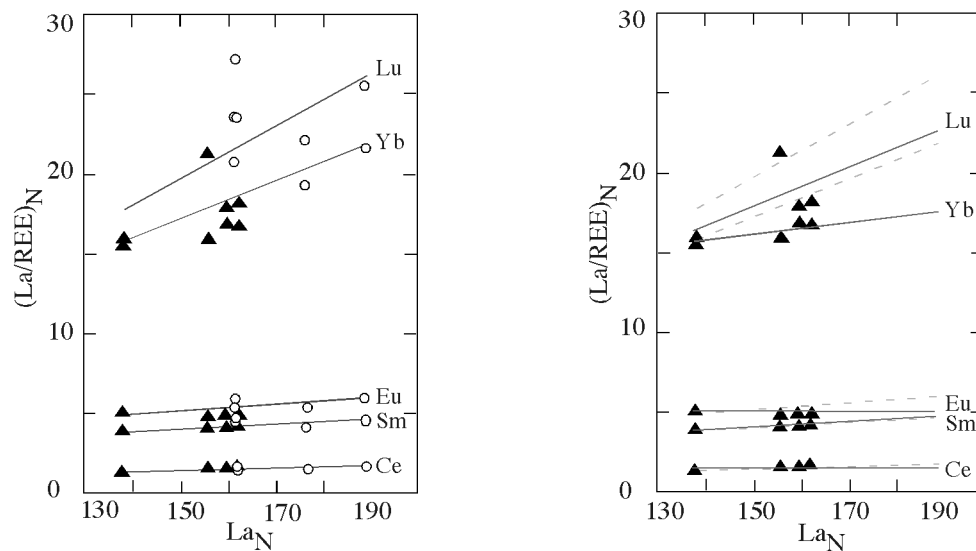


Abb. 8.4 Die Darstellung links zeigt die normierten La/REE-Verhältnisse, aufgetragen gegen normierten Werte für La, für die Proben des Hillscheider Basaltes (Dreiecke) und den Proben aus HUCKENHOLZ UND BÜCHEL (1988) (Kreise). Die Darstellung rechts zeigt das selbe nur für die Proben des Hillscheider Basaltes allein. Die gestrichelte Gerade in der rechten Darstellung sind die Korrelationsgeraden, die aus der linken Abbildung zum Vergleich übernommen worden sind. Eine Korrelation der dargestellten Proben weist auf deren kogenetische Beziehung hin (MINSTER UND ALLEGRE 1978). Die Proben wurden mit Werten für Chondrite aus NAKAMURA (1974) normiert.

Plottet man die REE nach der Vorlage von MINSTER UND ALLEGRE (1978) untereinander, um kogenetischen Beziehungen untereinander in Abhängigkeit von der Korrelation zu untersuchen, stellt man fest, daß bei Lu und Yb (HREE) die Korrelation stark abgenommen hat. Das selbe gilt nicht nur für die Proben der tertiären Eifelvulkanite einschließlich den Proben des Hillscheider Basaltes, sondern auch für die Proben des Hillscheider Basaltes untereinander (Abb. 8.4).

Daher vermute ich, daß die Korrelation der HREE nicht zu Stande kommt, da sich die untersuchten Proben neben korrelierenden Verhältnissen auch durch zu ähnliche Elementkonzentrationen auszeichnen. D.h., die Elementverhältnisse streuen nicht weit genug im Raum um eine gute Korrelation zu erhalten.

Zusammengefaßt läßt sich die Bildung der Magmatite des Hillscheider Basaltes am besten aus einem Granatperidotit, mit zwei- bis dreifacher chondritischer Ausgangszusammensetzung der Magmenquelle und bei niedrigen Aufschmelzgraden um ein Prozent modellieren. Die Schmelzbildungsprozesse, wie fraktionierte oder partielle Schmelzbildung, sind bei so niedrigen Aufschmelzgraden nicht voneinander zu trennen. Die hohen Yb-Gehalte weisen eventuell auf Anreicherungen der HREE (bzw. für Yb) im Mantel. Auch wenn Berechnungen für die Spurenelementgehalte im Mantel nur für die Proben des Hillscheider Basaltes durchgeführt wurden, gelten diese Aussagen auch für alle weiteren Proben des tertiären Eifelvulkanismus, da die Elementverhältnisse der inkompatiblen Spurenelemente einschließlich der REE auf kogenetische Beziehungen der Proben hingewiesen haben.

9. Vergleich der tertiären Eifelvulkanite mit weiteren tertiären Vulkan-gebieten und Diskussion

Offen bleibt nach den Untersuchungen zu den REE und zu den weiteren Spurenelementen, die Frage der Entstehung der Magmen. Was ist als Mantelquelle anzunehmen? Bisherige Untersuchungen zur Isotopie nach WÖRNER (1986) deuten für die tertiären und die quartären Eifelvulkanite auf eine Mantelquelle ähnlich dem HIMU. Das $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis für tertiären Eifelvulkanite liegt zwischen 0.7033-0.7037 (HUCKENHOLZ UND BÜCHEL 1988). Sie grenzen damit einen engen Bereich mit niedrigen Sr Werten und mit Sr Isotopenverhältnissen zwischen PREMA und HIMU, im Feld der OIB ein (ZINDLER UND HART 1986). Eine Korrelation dieser Sr-Daten mit radiogenem Pb ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) von ≈ 19 und Nd von 0.51262 bis 0.51280 für Eifelvulkanite (Tertiär und Quartär) könnte aber neben HIMU auch auf PREMA als Mantelquelle hinweisen.

Die Spurenelement- und die REE-Gehalte und die daraus berechneten Elementverhältnisse der tertiären Eifelvulkanite und des Hillscheider Basaltes weisen auf Abreicherung der hochinkompatiblen Elemente K und Rb und auf zu hohe Ba/Rb Verhältnisse im Vergleich mit primitivem Mantel hin. Dies ist typisch für HIMU. Allgemeiner ausgedrückt weisen sie auf einen Mantel hin, der verarmt ist an K, Rb, Sr und angereichert an Ba, Nb. Da es sich um hochinkompatible Elemente handelt, lassen sich deren Fraktionierungen nicht alleine mit Mantelaufschmelzprozessen erklären (HOFMANN UND WHITE 1983).

In der Arbeit von CHAUVEL UND JAHN (1983) wurden Untersuchungsergebnisse zu tertiären Vulkaniten des Massif Central dargestellt, die geochemisch den tertiären Eifelvulkaniten sehr ähnlich sind. Es handelt sich um Alkali-Basalte (im Sinne von alkalisch oder tholeiitisch), die im interkontinentalen Bereich aufgedrungen sind. Es sind ebenfalls SiO_2 -untersättigte Magmen, die in zwei Gruppen geteilt werden können: die primitiven Magmatite und die daraus durch fraktionierte Kristallisation entstandenen differenzierteren Magmatite. Isotopenuntersuchungen gaben ebenfalls keine Hinweise auf Krustensignaturen, mit Ausnahme für die hochdifferenzierten Magmatite (Rhyolithe).

Die Elementkonzentrationen der hochinkompatiblen Spurenelemente, z.B. Rb ≈ 50 ppm, Sr ≈ 800 ppm, Ba ≈ 600 ppm und Nb ≈ 100 sind hoch. Ein Vergleich dieser Verhältnisse mit primitivem Mantel weist für K/Nb (≈ 133 niedrigere Werte und für Rb/Sr 0.0625 höhere Elementverhältnisse auf (Tab. 12). Die Elementverhältnisse für Sr/Nb (≈ 8) und Ba/Nb (≈ 6) liegen etwas unterhalb den für primitivem Mantel typischen Elementverhältnissen. Dagegen korrelieren die Elementkonzentrationen für Ba/Rb (≈ 12), Ba/La (≈ 10), Rb/La (≈ 0.83) gut mit den Elementverhältnissen für primitiven Mantel. Eine Kombination dieser Elementverhältnisse weist auf zu hohe Konzentrationen für Nb und Sr und zu niedrige Konzentrationen

für K in der Tertiären Magmenquelle des Massif Central hin. Bei Vergleich dieser basischen Vulkanite (Basanite) mit den tertiären Eifelvulkaniten im Multielementdiagramm scheinen sie, mit Ausnahme der Ba-Anomalie, zudem gleiche Anomalien zu besitzen. Allerdings ist der Mantel unter der Eifel im Vergleich mit einem primitivem Mantel neben der Anreicherung von Ba (und eventuell Nb) stärker abgereichert, nämlich nicht alleine an K sondern auch an Rb und eventuell Sr.

Die REE des Massif Central besitzen ähnliche, eventuell etwas geringere Fraktionierung bei den HREE zu den LREE (Abb. 9.1). Bei ähnlicher Quelle könnte diese Fraktionierung mit größeren Aufschmelzgraden und die größeren Schwankungen der LREE der dargestellten Proben des Massif Central mit fraktionierter Kristallisation zusammenhängen.

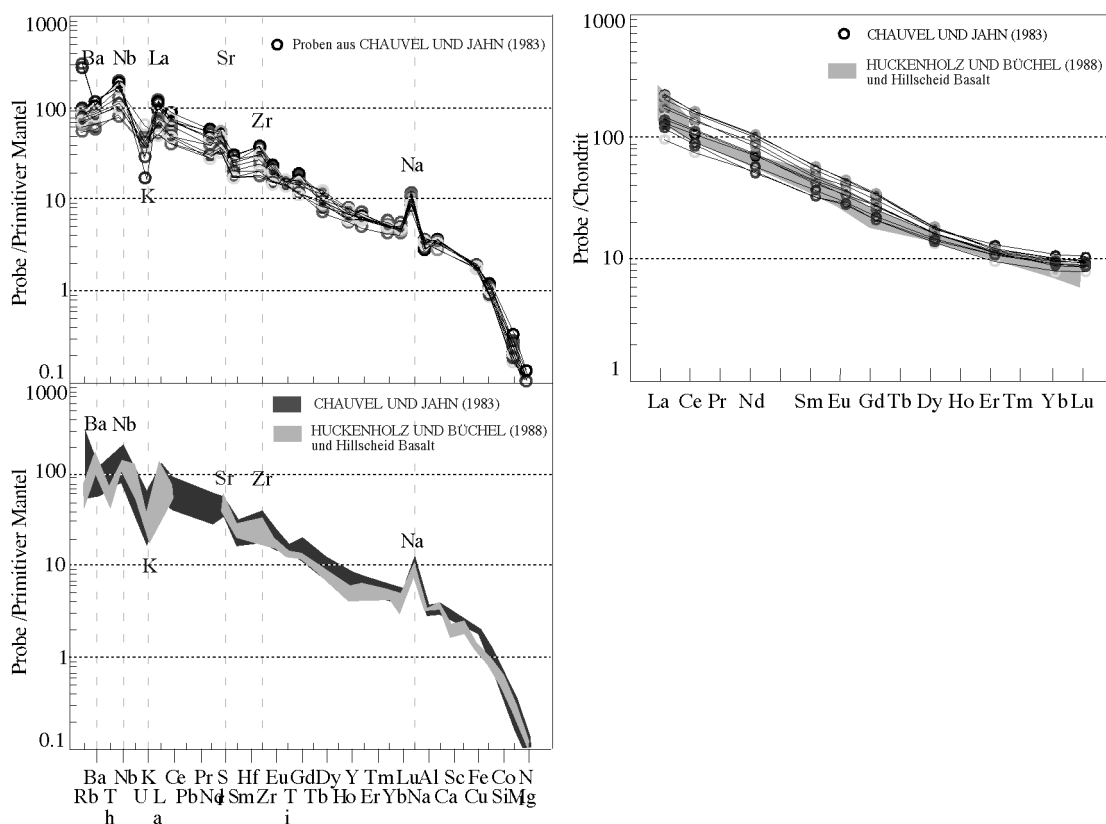


Abb. 9.1 zeigt eine Darstellung der basischen tertiären Vulkanite aus dem Massif Central (Frankreich) im Multielementdiagramm und getrennt davon die REE-Gehalte (CHAUVEL UND JAHN 1983). Die Daten zur Normierung für den primitiven Mantel stammen aus HOFMANN (1988) und für die Chondrite aus NAKAMURA (1974). Zum Vergleich wurde der Tertiäre Eifelvulkanismus zusammengefaßt in die Darstellung der REE eingefügt. Bei der Darstellung der Multielemente wurden die Proben der Tertiären Vulkanite aus dem Massif Central und der Eifel voneinander getrennt zusammengefaßt und in einer zweiten Darstellung miteinander verglichen.

CHAUVEL UND JAHN (1983) vermuten, daß sich die Alkalibasalte des Massif Central durch 10% und 20% Schmelzbildung im Mantel im Bereich eines Spinellperidotit gebildet haben. Kummulate von Spinellperidotit werden auch innerhalb der basischen Vulkanite gefunden. Der Schmelzbildungsbereich im Mantel soll durch fluide Phasen metasomatisiert worden sein, so daß es zu einer Anreicherung der LREE in einer ursprünglich an LREE und Rb verarmten

Magmenquelle kam. Die Kummulate stammen dabei aus der Zeit vor der Metasomatose. Die Hocheifelvulkanite aber auch die Vulkanite des Massif Central zeichnen sich noch durch K-Anomalie aus, die sich nicht erklären läßt. Zudem bedarf es nach der Modellierung der Mantelschmelzen des Hocheifelvulkanismus aus dem Bereich eines Granatperidotits nicht einer Anreicherung an LREE. Hingegen könnte die Ba-Anreicherung der Hocheifelvulkanite ebenfalls auf fluide Phasen im Mantel hinweisen, die zu einer Metasomatose der Mantelquelle geführt haben könnte.

CLASS ET AL. (1998) untersuchten Alkalibasalte der Comoren, also nicht aus dem interkontinentalen sondern aus intraozeanischen Bereich, die sich neben deutlicher Ba-Anomalie auch durch eine K-Anomalie auszeichnen, vergleichbar mit den Anomalien der Alkalibasalte des Massif Central und v.a. der Hocheifel. Sie entwickeln anhand der Isotopie, den Spurenelementen und weiteren Elementen ein Modell mit möglicher Schmelzbildung durch Mischung von tiefen Plumeschmelzen und lithosphärischem Mantel. Die Entstehung von Alkalibasaltprovinzen wurden schon früher im Zusammenhang mit Plume-Aktivität gesehen (MORGAN 1972, GIROT ET AL. 1978).

Amphibol im Residuum wäre in der Lage K zu fraktionieren. Amphibol ist jedoch nicht unter den Temperaturverhältnissen im Mantelbereich eines Granat- oder auch Spinellperidotits stabil, sondern nur im Bereich des lithosphärischen Mantels (Harzburgit). Kleine Schmelzmengen lithosphärischen Mantels sollten durch konduktives Erhitzen eines tieferliegenden Plumes gebildet werden, die später auch mit größeren Mengen von Plumematerial gemischt werden könnten (CLASS ET AL. 1998). Die niedrigen K/Nb-Verhältnisse (170-80), zu niedrig für typische Alkalibasalte, korrelieren ebenfalls mit der Aufschmelzung von Harzburgit (lithosphärischen Mantel) als Quellensignatur (aufgrund des Puffereffekts von restlichem Amphibol in der Quelle). Die Werte korrelieren auch mit erhöhtem Nb, d.h. daß bei geringeren Mengen an Schmelzbildung das Verhältnis von K/Nb erniedrigt wird. Erhöhte Bariumgehalte könnten auf metasomasierten lithosphärischen Mantel weisen. Der lithosphärische Mantel könnte mit (carbonatischen) Fluiden aus der unteren Mantelquelle (Plume) metasomatiert worden sein (CLASS ET AL. 1998).

Die Idee eines Plume im Gebiet unterhalb des tertiären Eifelvulkanismus ist nicht neu. Vom Kelberger Hoch wird auch angenommen, daß es den Bereich eines Plume im Mantel widerspiegelt (thermischen Anomalie und Hebungen, mit Maxima im Zentrum des Kelberger Hochs), so daß eine Korrelation der tertiären Eifelvulkanite mit dem Modell von CLASS ET AL. (1998) möglich ist. Auch für das Massif Central gibt es heute Hinweise auf Plumeaktivität. Die Spurenelementgehalte und deren Verhältnisse könnten mit dem Ansatz aus der Arbeit von CLASS ET AL. (1998) korreliert werden. Neben Schmelzen aus dem Bereich des lithosphärischen Mantels und Fluiden aus einem Plume, deuten die großen Anreicherungen

der Lanthaniden und die Yb-Gehalte auf Schmelzen aus dem Bereich eines Granat-Peridotits. Entweder kam es dabei zu einer Mischung von Schmelzen aus dem unteren Mantelbereich mit lithosphärischen Mantel und fluiden Phasen aus einem Plume oder aber an die Stelle des unteren Mantels treten Schmelzen aus einem Plume.

10. Zusammenfassung

Das untersuchte Probenmaterial konnte auf der Basis von seinem heutigen Zustand in drei Gruppen unterteilt werden: (1) Frische Proben (FP) des Hillscheider Basaltes, die im Gegensatz zu allen weiteren untersuchten Proben makroskopisch keine Alteration aufweisen, (2) Alterierte Proben (AP), bestehend aus den Lapilli und Schlacken aus der Bohrung des Eckfelder Maares, die sich makroskopisch vor allem durch weitreichende sekundäre Auffüllung aller primärer Hohlräume mit Calcit auszeichnen und (3) Tonige Proben (TP), die sich neben einer vollständig vertonten Grundmasse durch unterschiedliche Gehalte an Fremdgesteinseinschlüssen und Spinell-Relikten auszeichnen. Eine Ausnahme unter den TP bilden die TP aus der Bohrung des Eckfelder Maares.

Die TP aus der Bohrung des Eckfelder Maares besitzen hohe SiO_2 -Gehalte und Quarz-mineralisationen und lassen sich am ehesten mit den herauspräparierten Fremdgesteinseinschlüssen aus den TP des Eckfelder Maares vergleichen. Dies korreliert mit den mikroskopischen Beobachtungen von Fischer (1999), der die TP aus der Bohrung der ehemaligen Mesozoisch Tertiären Verwitterungsoberfläche (MTV) zugeordnet hat, so daß es sich hierbei im Gegensatz zu allen weiteren Proben nicht einmal um vulkanisches Probenmaterial handelt.

Bei allen weiteren untersuchten vulkanischen Proben handelt es sich um basische undifferenzierte Vulkanite. Die TP konnten aus der Kombination der Hauptelementchemie, den Aufnahmen der Röntgendiffraktometrie und des Normativen Mineralbestandes für Tonminerale als Palagonite identifiziert werden, als Umwandlungsprodukte aus ehemaligem basaltischen Glas (Sideromelan).

Die Untersuchungen der Spurenelemente weisen große Parallelen aller untersuchten Vulkanite (FP, AP, TP) untereinander auf, wobei die AP und die TP alle mobilen Elemente abgereichert und alleine die inkompatiblen Elemente im Bezug auf sekundäre Verwitterungsprozesse („High Field Strength“-Elemente) angereichert haben. Eine Ausnahme bildet Ba, welches ebenfalls zu den mobilen Elementen im Zusammenhang mit sekundären Verwitterungsprozessen zu zählen ist. Ba ist in Zeolithen angereichert (Harmotom). Die Zeolithbildung, Calcium und die geringe Abreicherung der REE, die hohe Wassereinlagerung der TP, die vollständige K-Abreicherung lassen sich mit der Palagonitisierung, bzw. mit der Maareruption in Verbindung stehenden Prozessen, die mit viel Wasser und erhöhter Temperatur einhergehen, erklären. Zudem gibt es Hinweise auf Verwitterung der TP des Ostschurfes des Eckfelder Maares. Es gibt aber keine Hinweise auf Materialzufuhr, bzw. daß die Proben noch durch hydrothermale Alteration umgewandelt worden sind.

Die TP aus dem Hillscheider Diatrem und die TP aus dem Otschurf unterscheiden sich durch unterschiedlichen Alterationsgrad der Proben. Die TP aus dem Hillscheider Diatrem besitzen noch Reste glasiger Grundmasse, Porenvolumen, geringere Abreicherung aller mobilen Elemente und im Gegenzug dazu geringere Anreicherung der 'High Field Strenght'-Elemente.

Der geringere Alterationsgrad der Proben des Hillscheider Diatrem läßt sich unterschiedlich erklären. Zum einen deutet eine Bohrung (Sommer 1999) darauf, die Größe des Hillscheider Diatrem, kartiert anhand von Geomagnetik, viel zu groß angegeben worden ist. Bei einer Bohrung im Zentrum der gemessenen geomagnetischen Anomalie des Hillscheider Diatrem stieß man bereits nach 20 Metern auf anstehendes Devongestein. In den 20 Metern Hangschutt darüber befanden sich Basaltblöcke des Hillscheider Basaltes, die als Hangschutt dort zu liegen gekommen sind. Dies weist in diesem Bereich darauf, daß die geomagnetische Anomalie durch die darüberliegenden Basaltblöcke verursacht worden sein sollte. Im Nordosten der gemessenen geomagnetischen Anomalie im Bereich des Hillscheider Diatrem gibt es einen kleineren Bereich (50 auf 100 Meter Durchmesser) der sich im Vergleich zum Bereich der Bohrung durch höchste Anomaliewerte auszeichnet. Es liegt nahe, das sogenannte Hillscheider Diatrem maximal auf diesen Bereich einzuschränken. Die untersuchten Proben des sogenannten Hillscheider Diatrem liegen immer noch in dessen Randbereich, nur nun statt im Osten im südlichen Randbereich. Die Entstehung des kleineren Hillscheider Diatrem könnten mit initialer Maarphase erklärt werden, korrelierbar auch mit geringere Wasserzufuhr, so daß eine weitreichende Alteration der Proben im Bereich des Schlot es verhindert wurde. Weiter könnte der initialen Maarphase noch Schlackentätigkeit gefolgt sind, so daß es zu einer Abdeckung der ersten Ablagerungen kam und die Proben zudem der Verwitterung im Miozän entgangen sind. Allerdings gibt es keine Funde die eine Schlackentätigkeit belegen.

Andererseits kann man auch von nicht primärer Ablagerung der Proben des sogenannten Hillscheider Diatrem ausgehen. Zusammen mit den Bruchstücken des Hillscheider Basaltes die man in der Bohrung (Sommer 1999) über dem anstehenden Devon gefunden hat, könnten die Proben des sogenannten Hillscheider Diatrem aus der Randbreccie des Hillscheider Basaltes als Hangrutschungen ihren heutigen Standort erreicht haben. Die geomagnetische Anomalie im Bereich des Hillscheider Diatrem zeichnet dann den Bereich nach, in dem das Material des Hillscheider Basaltes (Schlot und Randbreccie) mittels Hangrutschung zu liegen gekommen ist. Damit ist allerdings die Existenz des Hillscheider Diatrem in Frage gestellt. Eine Klärung dieses Problems könnte man u.a. durch ergänzende Messungen der Gravimetrie erhalten oder indem man noch eine Bohrung im Bereich der höchsten geomagnetischen Anomalie durchführt.

Zum Vergleich mit den Proben aus dem Feld des Hocheifelvulkanismus boten sich alleine noch die FP des Hillscheider Basaltes an. Dabei zeigt sich eine sehr gute Korrelation mit den Aussagen von HUCKENHOLZ UND BÜCHEL (1988). Es handelt sich dabei um typische Proben aus dem Rand des tertiären Vulkanfeldes, stark SiO_2 -untersättigte Magmatite mit SiO_2 -Gehalten

unter 42% und normativ ‚ne‘. Vergleiche der REE und weiterer Spurenelemente weisen neben gleichen Elementverhältnissen auch gleiche An- und Abreicherung der Elemente im Vergleich mit primitiven Mantel auf. Dies wiederum weist auf die Bildung der untersuchten tertiären Proben aus der selben Magmenquelle. Beim Modellieren der Mantelschmelze anhand der REE konnte gezeigt werden, daß sie sich im Bereich eines Grantperidotits mit geringer Aufschmelzung um 1% gebildet haben müssen. Vergleiche der tertiären Eifelvulkanite mit primitiven Mantel ergaben für die tertiären Eifelvulkanite Hinweise auf einen an K, Rb und Sr verarmten Mantel mit Anreicherung an Ba und eventuell auch an Nb. Dies weist darauf, daß sich die Schmelzen des tertiären Eifelvulkanismus nicht nur durch Aufschmelzen primitiven Mantels gebildet haben können. Die Arbeiten von CHAUVEL UND JAHN (1983) und vor allem von CLASS ET AL. (1998) geben Hinweise auf weitere Prozesse, wie z.B. Aufschmelzung von lithosphärischem Mantel (K-Anomalie) oder aber auch auf Fluide Phasen (Ba) eventuell auch aus einem Plume (Kelberger Hoch) oder sogar auf Mischungen aus Plume-Schmelzen, Mantelschmelzen und lithosphärische Mantelschmelzen.

11. Literatur

AHORNER L. (1983) Historical seismicity and present-day microearthquake activity of the Rhenish Massif, Central Europe. In: Fuchs K. et al. (eds.) *Plateau Uplift*, Springer-Verlag Berlin, 198-221.

ALLÈGRE C.J., MINSTER J.F. (1978) Quantitative models of trace element behavior in magmatic processes. *Earth and Planetary Science Letters* 38, 1-25.

ALLÈGRE C.J., DUPRÉ B., LAMBRET B., RICHARD P. (1981) The subcontinental versus oceanic debate, I Lead-Neodymium-Strontium isotopes in primary alkali basalts from a shield area: the Ahaggar volcanic suite. *Earth and Planetary Science Letters* 52, 85-92.

BIENVENU P., BOUGAULT H., JORON J.L., TRIEUL M., DMITRIEV L. (1990) MORB alteration: Rare earth element/non-rare-earth hygromagmaphile element fractionation. *Chemical Geology* 82, 1-14.

BOCK R. (1972) *Aufschlußmethoden der anorganischen und organischen Chemie*. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße, 232 p.

BRAUN J.-J., PAGEL M., MULLER J.-P., BILONG P., MICHARD A., GUILLET B. (1990) Cerium anomalies in lateritic profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 781-795.

CANN J.R. (1970) Rb, Sr, Y, and Nb in some ocean floor basaltic rocks. *Earth and Planetary Science Letters* 10,7-10.

CANTAREL P., LIPPOLT H. J. (1977) Alter und Abfolge des Vulkanismus der Hocheifel. *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie, Monatshefte* 10, 600-612.

CHAUVEL C., HOFMANN A.W., VIDAL P.H. (1992) HIMU-EM: The French Polynesian connection. *Earth and Planetary Science Letters* 110, 99-119.

CHAUVEL C., JAHN B.-M. (1984) Nd-Sr isotope and REE geochemistry of alkali basalts from Massif Central, France.

CLASS C., GOLDSTEIN S.L., ALTHERR R., BACHÈLERY P. (1998) The Process of Plume lithosphere Interactions in the Ocean Basin-the Case of Grand Comore. *Journal of Petrology* 39, 881-903.

CONDIE K.C. (1991) Another look at rare earth elements in shales. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 2527-2531.

- CONDIE K.C., DENGATE J., CULLERS R.L. (1995) Behavior of rare earth elements in palaeoweathering profile on granodiorite in the Front Range, Colorado, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 279-295
- CULLERS R.L., BARRETT C., CARLSON R., ROBINSON B. (1987) Rare-earth element and mineralogic changes in Holocene soil and stream sediment: a case study in the wet mountains, Colorado, U.S.A.. *Chemical Geology* 63, 275-297.
- FISCHER C. (1999) Grobklastika im mitteleozänen Eckfelder Maar (Südwesteifel).-Sedimentologische und petrographische Analyse. *Mainzer Naturwissenschaftliches Archiv* 37 (in press)
- FISHER R.V., SCHMINCKE H.-U. (1984) *Pyroclastic Rocks*. Springer-Verlag Berlin, 472 p.
- FLOYD P.A., WINCHESTER J.A. (1975): Magma type and tectonic setting discrimination using immobile elements. *Earth and Planetary Science Letters* 27, 211-218.
- FLOYD P.A., WINCHESTER J.A. (1978): Identification and discrimination of altered and metamorphosed volcanic rocks using immobile elements. *Chemical Geology* 21, 291-306.
- FRANZEN J.L. (1993) Das biostratigraphische Alter der Fossilagerstätte Eckfelder Maar bei Manderscheid (Eifel). *Mainzer naturwissenschaftliches Archiv* 31, 201-214.
- FREY F.A., BRYAN W.B., TOMPSON G. (1974) Atlantic ocean floor: geochemistry and petrology of basalts from Legs 2 and 3 of the Deep Sea Drilling Project. *Journal of Geophysical Research* 79, 5507-5527.
- FURNES H. (1978) Element mobility during palagonitization of a subglacial hyaloclastite in Iceland. *Chemical Geology* 22, 249-264.
- FURNES H. (1980) Chemical changes during palagonitisation of alkali olivin hydroclastics, Santa Maria, Azores. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen* 138, 14-30.
- GAST P.W. (1968) Trace element fractionation and the origin of tholeiitic and alkaline magma types. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 32, 1057-1086.
- GOVINDARAJN K. (1994) Compilation of working values and sample description for 383 geo-standards. *Geostandard Newsletters* 18 (Special Issue), 1a 158.
- GREEN T.H. (1994) Experimental studies of trace-element partitioning applicable to igneous petrogenesis - Sedona 16 years later. *Chemical Geology* 117, 1-36.

GROH K., JUNGBLUTH J.H. (1994) Vorläufige Mitteilungen zur Najaden-Fauna des Eckfelder Maares. Rundgespräch Fossilagerstätte Eckfeld- (Maar?), Abstract, Naturhistorisches Museum Mainz/ Landessammlung Rheinland-Pfalz.

HART S.R., BROOKS C. (1974) Clinopyroxene-matrix partitioning of K, Rb, Cs, Sr and Ba. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 38, 1799-1896.

HART S.R., DUNN T. (1993) Experimental cpx/melt partitioning of 24 trace elements. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 113, 1-8.

HOFMANN A.W., WHITE W.M. (1983) Ba, Rb and Cs in the earth mantle. *Zeitschrift für Naturforschung* 38a, 256-266

HOFMANN A.W., FEIGENSON M.D. (1983) Case studies on the origin of basalt. I. Theory and reassessment of Grenada basalts. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 84, 382-389.

HOFMANN A.W., FEIGENSON M.D., RACZEK I. (1984) Case studies on the origin of basalt: III. Petrogenesis of the Mauna Ulu eruption, Kilauea, 1969-1971. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 88, 24-35

HOFMANN A.W. (1988) Chemical differentiation of the Earth: the relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters* 90, 297-314.

HOFMANN A.W., JOCHUM K.P., SEUFERT N.M. AND WHITE W.M. (1986) Nb and Pb in oceanic basalts: new constraints on mantle evolution. *Earth and Planetary Science Letters* 79, 33-45.

HOFMANN A.W. (1997) Mantle geochemistry: the message from volcanism. *Nature* 385, 219-229.

HORN P., MÜLLER-SOHNUS D., HUCKENHOLZ H.G. (1985) K-Ar mineral ages of Hocheifel Volcanics. *Terra cognita* 5, 279.

HUCKENHOLZ H.G. (1983) Tertiary Volcanism of the Hocheifel Area. In: Fuchs K. et al.(eds.) *Plateau Uplift*, Springer-Verlag Berlin, 121-128.

HUCKENHOLZ H.G., BÜCHEL G. (1988) Tertiärer Vulkanismus der Hocheifel (DMG - Tagung 1988). *Fortschritte in der Mineralogie* 66 (Beih 2), 43-82.

- JOHNSON K.T.M. (1990) Melting in the Oceanic Upper Mantle: An Ion Microprobe Study of Diopsides in Abyssal Peridotites. *Journal of Geophysical Research* 95, 2661-2678.
- KAY R.W., GAST P.W. (1973) The rare earth content and the origin of alkali-rich basalts. *Journal of Geology* 81, 653-682.
- KELEMAN P.B., JOHNSON K.T.M., KINZLER R.J., IRVING A.J. (1990) High-field-strength element depletions in arc basalts due to mantle-magma interaction. *Nature* 345, 521-524.
- KENNEDY A.K., LOFGREN G.E., WASSERBURG G.J. (1993) An experimental study of trace element partitioning between olivine, orthopyroxene and melt in chondrules: equilibrium values and kinetic effects. *Earth and Planetary Science Letters* 115, 177-195.
- LEMAITRE R.W., BATEMAN P, DUDEK A., KELLER J., LAMEYRE LE BAS M.J., SABINE P.A., SCHMID R., SORENSON H., STRECKEISEN A., WOOLLEY A.R., ZANETTIN B. (1989) *A classification of igneous rocks and glossary of terms*. Blackwell, Oxford.
- LIPPOLT J. (1983) Age distribution of Volcanic Activity in Space and Time. In: Fuchs K. et al. (eds.) *Plateau Uplift*, Springer-Verlag Berlin, 112-120.
- LIPPOLT H. J., FUHRMANN U. (1980) Vulkanismus der Nordeifel: Datierungen von Gang- und Schlotbasalten. *Aufschluss* 31, 540-547.
- LUTZ H. (1993). Zur Sedimentologie der Leithorizonte des "Eckfelder Maars" bei Manderscheid/ Eifel (Mittel-Eozän; Deutschland). *Mainzer naturwissenschaftliches Archiv* 31, 65-83.
- MERTZ D.F., SWISHER C.C., FRANZEN J.L., NEUFFER F.O., LUTZ H. (2000) Numerical dating of the Eckfelder maar fossil site, Eifel, Germany: a calibration mark for the Eocene time scale. *Naturwissenschaften* 87, 270-274.
- MESCHEDE M. (1986): A method of discriminating between different types of mid-ocean ridge basalts and continental tholeiites with the Nb-Zr-Y diagram. *Chemical Geology* 83, 55-69.
- MINSTER J.F., ALLÈGRE C.J (1978) Systematic Use of Trace Elements in Igneous Processes. Part III: Inverse Problem of Batch Melting in Volcanic Suites. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 68, 37-52.
- MOCEK B. (1994) Geochemische Untersuchungen zur Identifizierung der Protolithen der Hochdruckeinheit von Siphnos, Kykladen (Griechenland). Doktorarbeit, Universität Hannover, Germany, 164 p.

- NAKAMURA N. (1974) Determinations of REE, Ba, Fe, Mg, Na and K in carbonaceous and ordinary chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 38, 757-775.
- NEGENDANK J.F.W., IRION G., LINDEN J. (1982) Ein eozänes Maar bei Eckfeld nordöstlich Manderscheid (SW-Eifel). *Mainzer Geowissenschaftliche Mitteilungen* 11, 157-172.
- NESBITT H.W. (1979) Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature* 279, 206-210.
- NESBITT H.W., YOUNG G.M. (1982) Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature* 299, 715-717.
- NESBITT H.W., YOUNG G.M. (1984) Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 1523-1534.
- NESBITT H.W., YOUNG G.M. (1989) Formation and diagenesis of weathering profiles. *Journal of Geology* 97, 129-147.
- NEWSOM H.E., WHITE W.M., JOCHUM K.P., HOFMANN A.W. (1986) Siderophile and chalcophile element abundances in oceanic basalts, Pb isotope evolution and growth of the Earth's core. *Earth and Planetary Science Letters* 80, 299-313.
- NICHOLLS I.A. AND HARRIS K.L. (1980) Experimental rare earth partition coefficients for garnet, clinopyroxene and amphibole coexisting with andesitic and basaltic liquids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 287-308.
- PEARCE J.A., CANN J.R. (1973) Tectonic setting of basic volcanic rocks determined using trace element analyses. *Earth and Planetary Science Letters* 19, 290-300.
- PEARCE J.A., NORRY M.J. (1979) Petrogenetic implications of Ti, Zr, Y, and Nb variations in volcanic rocks. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 69, 33-47.
- PEARCE J.A. (1982) Trace element characteristics of lavas from destructive plate boundaries. In: Thorpe R.S. (ed.), *Andesites*. Wiley Chichester, 525-548.
- PFEFFER H. (1996) Kristallchemie natürlicher Tonmineralstandards. Doktorarbeit, Universität Mainz, 140 p.
- PFLUG H.D. (1959) Die Deformationsbilder im Tertiär des rheinisch-saxonischen Feldes. *Freiberger Forschungshefte* 71, 110 p.

PIRRUNG B.M. (1991) Geologische und geophysikalische Untersuchungen am tertiären Maar (?) bei Eckfeld, Südwesteifel. Diplomarbeit am Institut für Geowissenschaften, Universität Mainz, 167 p.

PIRRUNG B.M. (1992) Zur Frage der Entstehung eozäner Sedimente im "Eckfelder Maar" bei Manderscheid, Südwesteifel. *Mitteilungen Polichia* 79, 139-158.

PIRRUNG B.M. (1998) Zur Entstehung isolierter alttertiärer Seesedimente in zentraleuropäischen Vulkanfeldern. *Mainzer Naturwissenschaftliches Archiv* 20, 117 p.

PIRRUNG B.M., BÜCHEL G (1994) Das Eckfelder Maar - ein tertiäres Maar der Hocheifel. *Mainzer naturwissenschaftliches Archiv* 16, 39-53

PRICE R.C., GRAY C.M., WILSON R.E., FREY F.A., TAYLOR S.R. (1991) The effects of weathering on rare-earth element, Y and Ba abundances in Tertiary basalts from south-eastern Australia. *Chemical Geology* 93, 245-265.

RAIKES S., BONJER K.-P. (1983) Large-scale mantle heterogeneity beneath the Rhenish Massif and its vicinity from teleseismic p-residuals measurements. In: Fuchs K. et al. (eds.) *Plateau Uplift*, Springer-Verlag Berlin, 315-331.

SCHEIBNER B. (1998) $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Datierung an Basalten der Eckfelder Vulkangruppe (Westeifel/Bundesrepublik Deutschland). Diplomarbeit am Institut für Geowissenschaften, Universität Mainz.

SCHILLING J.G., WINCHESTER J.W. (1966) Rare earth in Hawaiian basalts. *Science* 153, 867-669.

SCHMINCKE H.-U., MERTES H. (1979) Pliocene and Quaternary Volcanic Phases in the Eifel Volcanic Fields. *Naturwissenschaften* 66, 614 p.

SHAW D.M. (1970) Trace element fractionation during anatexis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 34, 237-343.

SHIMIZU N., KUSHIRO I. (1975) The partitioning of rare earth elements between garnet and liquid at high pressures: preliminary experiments. *Geophysical Research Letters* 2, 413-416.

SUN S.-S., MCDONOUGH W.F. (1989) Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts:

implications for mantle compositions and processes. In: A.D. Saunders, M.J. Norry (eds), *Magmatism in the Ocean Basins*. Geological Society London, Special publications 42, 313-345.

TERA F., EUGSTER O., BURNETT D.S., WASSERBURG G.J. (1970) Comparative study of Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr and Ba abundances in achondrites and in Apollo 11 lunar samples *Proc Apollo 11 Lunar Sci Conf 2*, 1637-1657.

TRIBUTH H., LAGALY G.A. (1986 a) Aufbereitung und Identifizierung von Boden- und Lagerstättentonen. I. Aufbereitung der Proben im Labor. *GIT Labor-Fachzeitschrift 6*, 524 - 529.

TRIBUTH H., LAGALY G.A. (1986 b) Aufbereitung und Identifizierung von Boden und Lagerstättentonen. II. Korngrößenanalyse und Gewinnung von Tonsubfraktionen. *GIT Labor-Fachzeitschrift 8*, 771- 776.

TRIBUTH H., LAGALY G.A. (1991) *Identifizierung und Charakterisierung von Tonmineralen*. Berichte der deutschen Tonmineralgruppe e.V., 262 p.

VON DER BRELIE G., QITZOW H.W., STADLER G. (1969) Neue Untersuchungen im Alttertiär von Eckfeld bei Manderscheid (Eifel). *Fortschritte in der Geologie, Rheinland und Westfalen 17*, 27-40.

WEBER C.O. (1853) Über das Braunkohlelager von Eckfeld in der Eifel. *Verh. Naturhistor. Ver. Preuss. Rheinlande Westfalens 10*, 409-415.

WINCHSTER J.A., FLOYD P.A. (1976) Geochemical magma type discrimination: Application to altered and metamorphosed basic igneous rocks. *Earth and Planetary Science Letters 28*, 459-469.

WINCHSTER J.A., FLOYD P.A. (1977) Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements. *Chemical Geology 20*, 325-343.

WÖRNER G., ZINDLER A., STAUDIGEL H., SCHMINCKE H.-U. (1986) Sr, Nd, and Pb isotope geochemistry of Tertiary and Quaternary alkaline volcanics from West Germany. *Earth and Planetary Science Letters 79*, 107-119.

ZINDLER A., HART S. (1986) Chemical geodynamics. *Annual Revue of Earth and Planetary Science* 14, 495-571.

ZSÓTÉR M. (1996) Petrographische und geochemische Charakterisierung von Gesteinen (Tuffe und Alkalibasalte) im Bereich des Eckfelder Maars (Westeifel). Diplomarbeit am Institut für Geowissenschaften, Universität Mainz, 80 p.

Tabellen

Tabelle 1: Probenauflistung	103
Tabelle 2: Reproduzierbarkeit und Nachweisgrenzen für Haupt-und Spurenelementbestimmungen mit der RFA	105
Tabelle 3: Vergleich des selbst aufbereiteten und mit der ICP-MS gemessenen Probenmaterials der Standardprobe Jb-3 mit Daten aus der Literatur	106
Tabelle 4: Haupt-, Spuren-, RE-Elementgehalte und Norm Minerale der Vulkanite	107
Tabelle 5: Fremdgesteinsbruchstücke (XI) aus der Matrix der tonigen Klasten aus dem Ostschurfes des Eckfelder Maares	111
Tabelle 6: Tonige Klasten (TP) aus der Bohrung des Eckfelder Maares	112
Tabelle 7: Calcit aus der Bohrung des Eckfelder Maares	113
Tabelle 8: Vergleich unterschiedlich aufbereiteter Proben der AP aus der Bohrung des Eckfelder Maares	114
Tabelle 9: Vergleich unterschiedlich aufbereiteten Probenmaterials der Matrix zweier TP aus dem Ostschurf des Eckfelder Maares	115
Tabelle 10: Haupt-, Spuren- und RE- Elementgehalte der FP des Hillscheider Basaltes	116
Tabelle 11: Haupt-, Spuren und RE-Elementgehalte für tertiäre basische Eifelvulkanite aus HUCKENHOLZ UND BÜCHEL (1988)	117
Tabelle 12: Vergleich der Elementverhältnisse, der meist inkompatiblen Elemente bei der Bildung mafischer Schmelzen	118
Tabelle 13: Haupt- und Spurenelementkonzentrationen für primitiven Mantel aus HOFMANN (1988) und REE-Konzentrationen für Chondrite aus NAKAMURA (1974)	119
Tabelle 14: Verteilungskoeffizienten für basaltische Systeme	120
Tabelle 15: Haupt-, Spuren- und RE-Elementgehalte für tertiäre basische Vulkanite des Massif Central aus CHAUVEL UND JAHN (1983)	121

Tabelle 1
Probenauflistung

Probenbezeichnung	Probe	Untersuchte Komponenten	Farbe	Max mm	Untersuchungsmethoden
Eckfelder Maar TK 5806, R:2558600, H: 555350, 340m NN					
Ostschurf R: 2558680, H: 5553564, 337m NN, Fazies I-III					
Eck E 1-TP	I toniger Klast	Matrix	ocker	100	Rödiff., RFA, ICP MS
Eck E 2-XI	I XI aus tonigem Klast	Gesamtgestein	hellgrün	2	RFA
Eck E 3-TP	I toniger Klast± Min, XI	Matrix	weißlich, gelb	60	Rödiff., RFA, ICP MS
Eck E 7-TP	III pyroklastische Breccie	Matrix toniger Kl.	hellgelb, ocker	50	REM, Rödiff, RFA, ICP-MS
Eck E 7-XI	III XI aus tonigem Klast	Gesamtgestein	hellgrün	2	RFA
Eck E 8-XI	III XI aus tonigem Klast	Gesamtgestein	hellgrün	2	RFA
Eck E 9-TP	III pyroklastische Breccie	Gesamtgestein	bunt		Rödiff.
Eck E 9-XI	III pyroklastische Breccie	Bims	ocker	20	RFA, Rödiff.
Eck E 9-XI	III XI aus tonigem Klast	Gesamtgestein	hellgrün	2	RFA, Rödiff.
Eck E 9-XI	III XI aus tonigem Klast	Gesamtgestein	hellgrün	2	RFA, Rödiff.
Eck E 10-TP	III pyroklastische Breccie	Matrix toniger Kl.	hellbeige	70	REM, Rödiff, RFA, ICP-MS
Eck E 15-TP	II toniger Klast± Min, XI	Matrix	weiß, beige	60	REM, Rödiff, RFA, ICP-MS
Eck E 16-TP	II toniger Klast± Min, XI	Matrix	beige	60	REM, Rödiff, RFA, ICP-MS
Eck E 16-XI	II XI aus tonigem Klast	Gesamtgestein	silbrig-grün	5	Rödiff.
Eck E 31-TP (M)	III pyroklastische Breccie	Matrix	rotbraun	20	ICP-MS
Eck E 31-TP (sB)	III toniger Klast± Min, XI	Gesamtgestein Matrix toniger Kl.	ocker	10	Rödiff., RFA, ICP MS
Eck E 31-TP (rB)	III toniger Klast± Min, XI	Matrix	ocker	10	ICP-MS
Eck E 31-TP (b sauber)	III toniger Klast± Min, XI	Gesamtgestein Matrix toniger Kl.	ocker	5	ICP-MS
Eck E 31-TP (dB)	III XI aus tonigem Klast	Gesamtgestein	hellgelb	2	ICP-MS
Eck E 32-TP (M)	II pyroklastische Breccie	Matrix	rotbraun	20	ICP-MS
Eck E 32-TP (sB)	II toniger Klast± Min, XI	Gesamtgestein Matrix toniger Kl.	ocker	10	Rödiff., RFA, ICP MS
Eck E 32-TP (rB)	II toniger Klast± Min, XI	Matrix	ocker	10	ICP-MS
Eck E 32-TP (b sauber)	II toniger Klast± Min, XI	Gesamtgestein Matrix toniger Kl.	ocker	10	ICP-MS
Eck E 32-XI (d1)	II XI	Gesamtgestein	hellgrün	2	ICP-MS
Eck E 32-XI (d2)	II XI	Gesamtgestein	hellgelb	2	ICP-MS
Bohrung E1/1996 R: 25 58593, H 55 53415, 332,6m NN, Endteufe 123.1m					
Teufe (m)					
E1 128-AP	45.3	Lapilli	Gesamtgestein (l) dunkelgrün, grau	5	Dünnschl, RFA, ICP-MS

Fortsetzung Tabelle 1

Probenauflistung

Bohrung E1/1996 R: 25 58593, H 55 53415, 332,6m NN, Endteufe 123.1m

	Teufe					
E1 28-AP	45.4	Lapilli	Gesamtgestein (l)	dunkelgrün, grau	5	Dünnschl, RFA, ICP-MS
E1 29-AP	47.2	Lapilli	Gesamtgestein (l)	dunkelgrün, grau	5	Dünnschl, RFA, ICP-MS
E1 29 cc	47.2	Ader	Calcit	klar	10	Dünnschl, RFA
E1 37-AP	64.7	Schlacke	Gesamtgestein	schwarzgrau	80	Dünnschl, RFA, ICP-MS
E1 37-AP	64.7	Schlacke	Gesamtgestein (l)	schwarzgrau	80	Dünnschl, RFA, ICP-MS
E1 37-AP (gep)	64.7	Schlacke	Matrix	schwarzgrau	80	ICP-MS
E1 37 cc	64.7	Porenfüllung	Calcit	klar	5	RFA
E1 41-AP	71.4	Schlacke	Gesamtgestein	schwarzgrau	80	Dünnschl, RFA, ICP-MS
E1 41-AP	71.4	Schlacke	Gesamtgestein (l)	schwarzgrau	80	RFA, ICP-MS
E1 43-AP	77.2	Lapilli	Gesamtgestein (l)	dunkelgrün, grau	5	Dünnschl, RFA, ICP-MS
E1 34a-TP		toniger Klast± Min, XI	Matrix	weiss-grau		Rödiff., RFA
E1 48-TP		toniger Klast± Min, XI	Matrix	weiss-gelb		Rödiff., RFA
E1 48 2-TP		toniger Klast± Min, XI	Matrix	hellgelb		Rödiff., RFA
E1 49 1-TP		toniger Klast± Min, XI	Matrix	grau		Rödiff., RFA
E1 49 x-TP		toniger Klast± Min, XI	Matrix	weiss-grau		Rödiff., RFA
E1 53 a-TP		toniger Klast± Min, XI	Matrix	hellgelb-grau		Rödiff., RFA
E1 55 2-TP		toniger Klast± Min, XI	Matrix	dunkelgelb		Rödiff., RFA
E1 56-TP		toniger Klast± Min, XI	Matrix	rosa		Rödiff., RFA
E1 57-TP		toniger Klast± Min, XI	Matrix	rosa-braun		Rödiff., RFA
E1 58-TP		toniger Klast± Min, XI	Matrix	rosa-braun		Rödiff., RFA

Hillscheid**Hillscheid Diatrem R: 25 58700, H: 55 53950, 380m NN**

H 35-TP	tontiger Klast± Min, XI	Matrix	ocker	30	Rödiff., RFA, ICP MS,
H 37-TP	tontiger Klast± Min, XI	Matrix	ocker	30	Rödiff., RFA, ICP MS,

Hillscheid Basalt R: 25 58650, H 55 54180, 440m NN

Hillsch-FP	Festgestein	Gesamtgestein	dunkelgrau	riesig	Dünnschl, RFA, ICP-MS
Hillsch 7a-FP	Festgestein	Gesamtgestein	dunkelgrau		Dünnschl, RFA, ICP-MS
Hillsch 8-FP	Festgestein	Gesamtgestein	dunkelgrau		Dünnschl, RFA, ICP-MS
Hillsch 8a-FP	Festgestein	Gesamtgestein	dunkelgrau		Dünnschl, RFA, ICP-MS

Abkürzungen in alphabetischer Reihenfolge:

B Bims; b-sauber Bims gepickt; cc Calcit; (l) Probe vor Analyse mit 2%-iger Essigsäure von Calcit befreit; d1 Xenolith aus Gesamtgestein; d2 Xenolith aus Gesamtgestein; dB Xenolith aus Bims; Dünnschl Dünnschliff; KI Klaster; M Matrix Gesamtgestein; Min Mineral; rB nicht sauber gepickte Bimse; Rödiff. Röntgendiffraktometer; XI Xenolith, Xm gerundeter Xenolith (Melanophyr?)

Tabelle 2

Reproduzierbarkeit und Nachweisgrenzen für Haupt- und Spurenelementbestimmungen mit der RFA am Institut für Geowissenschaften der Universität Mainz

Reproduzierbarkeit und Nachweisgrenze (NWG)* der Spurenelemente				Reproduzierbarkeit der Hauptelementmessungen*		
Element	x (ppm)	s (%)	NWG (ppm)	Oxid	x (Gew %)	s (%)
Sc			3.3			
V	220	0.8	1.1	SiO ₂	44.2	0.13
Cr	435	1.2	2.1	TiO ₂	2.17	0.16
Co	57	3.9	1.9	Al ₂ O ₃	12.33	0.25
Ni	345	0.8	1.1	Fe ₂ O ₃	12.27	0.11
Cu	60	3.7	0.4	MnO	0.19	0.88
Zn	105	1.3	1.8	MgO	12.23	0.23
Ga	18	3.9	1.4	CaO	10.06	0.16
Rb	44	2.4	1.3	Na ₂ O	2.7	0.61
Sr	755	0.3	1.4	K ₂ O	1.08	0.45
Y	26	2.4	1.6	P ₂ O ₅	0.62	0.48
Zr	223	0.7	1.1	Cr ₂ O ₃	0.063	0.54
Nb	77	0.4	1	NiO	0.043	0.56
Ba	585	0.6	6.6			
La	278	0.7	3.6			
Ce	406	0.9	9.1			
Pr	39	4.9	2.5			
Nd	109	2	5.1			
Sm	8	22	6.9			
Hf	24	5	2.5			
Ta	23	4.3	3.2			
Pb	30	2	2			
Th	13	3.1	1			
U	5	6	1.6			

* NWG wurde aus der dreifachen Untergrundschwankung bestimmt, ermittelt an hausinternen Kontrollproben (10-fach Messung)

* ermittelt an einer hausinternen Kontrollprobe (10-fach Messung)

Tabelle 3

Vergleich des selbst aufbereiteten und mit der ICP-MS gemessenen Probenmaterials der Standardprobe Jb-3 mit Daten aus der Literatur

REE	JB-3 Literatur	JB-3 7	JB-3 7 2	JB-3 8	JB-3 8 2	JB-3 9	JB-3 10	JB-3 11	JB-3 11	JB-3 12	Abweichung s% (s max)
La	8.89	10.63	10.88	9.84	9.23	8.68	9.31	21.22	21.84	11.85	13 (33)
Ce	21.5	23.48	22.94	22.81	21.98	20.65	22.47	19.51	20.32	19.15	1 (7)
Pr	3.39	3.75	3.51	3.66	3.37	3.11	3.41	2.99	3.11	3.11	5 (12)
Nd	15.4	17.91	17.58	17.46	17.03	15.78	17.33	14.95	15.42	14.97	7 (16)
Sm	4.27	5.02	4.7	4.79	4.56	4.23	4.69	3.99	4.16	4.08	5 (12)
Eu	1.31	1.46	1.51	1.38	1.44	1.35	1.47	1.29	1.36	1.34	7 (15)
Gd	4.47	5.16	5.21	4.98	5.05	4.64	5.11	4.42	4.66	4.65	9 (17)
Tb		0.84	0.78	0.81	0.75	0.7	0.78	0.66	0.69	0.67	
Dy	4.55	5.65	5.39	5.28	5.12	4.79	5.3	4.47	4.64	4.6	11 (24)
Ho	0.79	0.98	1.02	0.92	0.97	0.9	1.02	0.91	0.95	0.93	21 (29)
Er	2.61	3.29	3.19	3.17	3.09	2.83	3.11	2.68	2.81	2.78	15 (26)
Tm	0.41	0.34	0.39	0.32	0.38	0.34	0.39	0.34	0.35	0.34	14 (22)
Yb	2.62	3.06	2.94	2.97	2.81	2.61	2.95	2.42	2.53	2.48	5 (17)
Lu	0.39	0.47	0.44	0.44	0.43	0.41	0.44	0.38	0.41	0.4	9 (21)
Hf	2.68	4.55	4.96	4.23	4.24	3.59	4.06	3.86	3.59	3.95	55 (85)

JB-3 7, JB-3 8, JB-3 9, JB-3 10, JB-3 11, JB-3 12 sind 6 Proben des Standard JB-3 (Govindarjn, 1994) die jeweils getrennt voneinander aufbereitet und analysiert wurden. JB-3 7 und JB-3 8 wurden zu einem späteren Zeitpunkt nochmals gemessen und werden dann umbenannt in JB-3 7 2 und JB-3 8 2, um die Beständigkeit der Aufschlußlösungen zu testen. JB-3 11 wurde zweimal hintereinander gemessen (testen der Reproduzierbarkeit des hohen La -Wert).

Tabelle 4

Haupt-, Spuren-, RE-Elementgehalte und Norm Minerale der Vulkanite

Eckfelder Maar Ostschurf									
	Eck E 1- TP	Eck E3- TP	Eck E 7- TP	Eck E 9- XI	Eck E 10- TP	Eck E 15- TP	Eck E 16- TP	Eck E 31- TP (sB)	Eck E32- TP (sB)
Gew %									
SiO ₂	44.73	45.62	47.28	46.39	46.63	45.07	45.32		
Al ₂ O ₃	22.89	23.62	21.52	19.9	25.78	25.73	23.65		
Fe ₂ O ₃	4.65	4.62	5.41	8	4.86	3.41	3.68		
FeO	0.05	0	0	0	0.06	0.07	0.06		
MnO	0	0	0	0.01	0	0	0.01		
MgO	0.94	0.91	1.28	1.98	1.31	1.26	1.28		
CaO	0.1	0.1	2.88	0.41	0.23	3.33	1.36		
Na ₂ O	0.81	0.05	nd	0.2	0.17	nd	0.29		
K ₂ O	0.05	0.01	0.17	0.46	0.23	0.27	0.16		
TiO ₂	3.77	4.31	4.08	4.49	4.63	4.35	4.07		
P ₂ O ₅	0.42	0.46	2.12	0.22	0.3	2.14	0.9		
Cr ₂ O ₃	0.0709	0.0793		0.0748			0.0691		
NiO	0.0102	0.0106		0.0111			0.0261		
LOI	22.55	19.8	17.15	17.85	16.14	14.92	19.71		
Total	101.04	99.61	101.89	100	100.34	100.55	100.59		
Cr (ppm)	485	542		511			472		
Ni (ppm)	80	83		87			205		
S Gew (%)		0			0				
Gew % ohne LOI									
SiO ₂	57.75	57.24	57.07	56.47	55.6	52.97	56.44		
Al ₂ O ₃	29.55	29.64	25.97	24.22	30.74	30.24	29.46		
Fe ₂ O ₃	6	5.76	6.53	9.74	5.8	4.01	4.58		
FeO	0.06	0	0	0	0.07	0.08	0.07		
MnO	0	0	0	0.01	0	0	0.01		
MgO	1.21	1.14	1.54	2.41	1.56	1.48	1.59		
CaO	0.13	0.13	3.48	0.5	0.27	3.91	1.69		
Na ₂ O	1.05	0.06	n.d.	0.24	0.2	n.d.	0.36		
K ₂ O	0.06	0.01	0.21	0.56	0.27	0.32	0.2		
TiO ₂	4.86	5.4	4.92	5.47	5.51	5.11	5.07		
P ₂ O ₅	0.54	0.58	2.56	0.27	0.36	2.52	1.12		
Total	100	100	100	100	100	100	100		
CIA	94	99	98	93	96	95	96		
Spuren (ppm)									
Sc	52	53			65	66	48	76	56
V	478	426			462	444	412	430	329
Cr	593	612			573	574	494	713	658
Co	31	31			23	24	37	7	40
Ni	82	88			114	179	204	134	137

Fortsetzung Tabelle 4

Haupt-, Spuren-, RE-Elementgehalte und Norm Minerale der Vulkanite

	Eckfelder Maar Bohrung						Hillscheid Diatrem		Hillscheid (Basalt)
	E1-128- AP	E1 28- AP	E1 29- AP	E1 37- AP	E1 41- AP	E1 43- AP	H 35- TP	H 37- TP	Hillsch 7a- FP
Gew %									
SiO ₂	49.04	42.18	44.43	41.26	40.93	42.54	39.39	39.3	41.64
Al ₂ O ₃	15.22	20.29	19.24	15.46	18.24	14.65	16.64	18	13.76
Fe ₂ O ₃	14.9*	11.93*	11.97*	15.14*	9.94*	13.30*	12.27*	11.49*	4.63
FeO									5.8
MnO	0.04	0.08	0.05	0.05	0.05	0.09	0.04	0.28	0.17
MgO	2.79	1.44	2.42	4.44	1.74	9.09	5.39	3.81	10.2
CaO	1.41	2.69	1.41	2.67	1.34	1.61	1.49	1.8	11.41
Na ₂ O	0.49	0.34	0.3	0.19	0.52	0.29	0.07	0	2.97
K ₂ O	0.76	0.69	1.33	0.68	0.56	0.93	0.73	0.81	0.71
TiO ₂	3.4	3.93	4.22	2.7	3.42	3.81	4.13	4.36	2.47
P ₂ O ₅	0.89	1.32	0.78	1.19	0.71	0.89	0.44	0.64	0.46
Cr ₂ O ₃	0.08	0.0866	0.0583	0.0473	0.0444	0.084			0.0454
NiO	0.0229	0.0551	0.0341	0.0192	0.0296	0.0237			0.0204
LOI	14.8	13.84	12.76	15.57	13.84	12.91	19.4	19.5	2.7
Total	103.84	98.87	98.99	99.41	91.37	100.22	99.99	99.99	97.63
BaO	0.6	1.63	0.79	1.22	5.66	0.44			
Cr (ppm)	547	593	398	324	304	575			311
Ni (ppm)	180	433	268	151	233	186			160
S Gew (%)				0	0.03		0	0	0
Gew % ohne LOI									
SiO ₂	54.75	48.79	51.11	48.61	49.8	48.5	48.88	49.13	43.86
Al ₂ O ₃	17	23.47	22.14	18.21	22.19	16.71	20.65	22.5	14.49
Fe ₂ O ₃	16.63*	13.8*	13.77*	17.84*	12.1*	15.17*	15.22*	14.36*	4.88
FeO									6.11
MnO	0.04	0.08	0.06	0.06	0.06	0.1	0.05	0.35	0.18
MgO	3.11	1.67	2.78	5.23	2.12	10.37	6.69	4.76	10.74
CaO	1.57	3.11	1.62	3.15	1.63	1.84	1.85	2.25	12.02
Na ₂ O	0.55	0.39	0.35	0.22	0.63	0.33	0.09	0	3.13
K ₂ O	0.85	0.8	1.53	0.8	0.68	1.06	0.91	1.01	1.05
TiO ₂	3.8	4.55	4.86	3.18	4.16	4.34	5.12	5.45	2.6
P ₂ O ₅	0.99	1.53	0.9	1.4	0.86	1.01	0.55	0.8	0.48
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100
CIA	85	85	84	81	87	83	84	89	34
Spuren (ppm)									
Sc	12	49	44	32	40	37	49	48	29
V	299	448	455	335	371	367	459	502	290
Cr	561	639	456	371	352	567	467	497	327
Co	50	137	83	43	63	78	28	28	66
Ni	162	369	228	147	267	163	77	112	159

Fortsetzung Tabelle 4

	Eck E 1- TP	Eck E3- TP	Eck E 7- TP	Eck E 9- XI	Eck E 10- TP	Eck E 15- TP	Eck E 16- TP	Eck E 31- TP (sB)	Eck E32- TP (sB)
Spuren (ppm)									
Cu	35	34			40	26	28	62	40
Zn	55	63			52	46	60	65	84
Ga	22	22			26	22	20.3	31	24
Rb	nd	1			3	4	5	14	4
Sr	322	494			38	148	789	110	104
Y	26	27			34	37	31	34	52
Zr	282	280			309	287	277	310	325
Nb	103	105			69	92	88	93	88
Ba	327	425			233	232	404	530	317
Spuren (ppm) ICP MS									
Hf		10			9	11	10	10	9
REE (ppm) ICP MS									
La		86			34	95	121	110	49
Ce		110			56	152	164	187	87
Pr		12			8	23	19	23	10
Nd		42			35	79	65	87	35
Sm		9			7	17	11	16	7
Eu		2.63			1.97	5.08	3.26	4.07	1.7
Gd		8.02			6.88	12	9.21	13	5.68
Tb		1.06			0.89	1.84	1.21	2.03	0.97
Dy		5.56			5.04	9.76	6.41	11	5.38
Ho		0.82			0.83	1.43	0.98	1.37	0.51
Er		2.18			2.29	3.73	2.63	5.31	2.63
Tm		0.2			0.22	0.41	0.24	0.06	0
Yb		1.5			1.55	2.86	1.71	4.21	2.19
Lu		0.2			0.19	0.35	0.22	0.43	0.18
Norm Minerale									
ap	0.4**	0.5**	5	0.5	0.3**	5	2.1		
ill	3.3	0.1	2.1	5.7	2.8	3.3	2		
sm	25.6	7.9	6.9	16.5	18.8	21.6	19		
h�/lim	4.7	4.6	5.4	8	4.9	3.6	3.7		
k	40.3	56.8	52	38.7	54.3	50.9	48.6		
ilm	0.1				0.1	0.2	0.1		
rt	3.4	4.3	4.1	5	4.6	4.3	4		
qz	7.3	13.7	17.8	13.6	6.9	5.3	10.1		
LOI	15.6	11.6	9.6	11.6	8.1	6.8	12		
total	100.7	99.5	101.9	99.6	100.8	101.1	101.6		

Fortsetzung Tabelle 4

	E1-128- AP	E1 28- AP	E1 29- AP	E1 37- AP	E1 41- AP	E1 43- AP	H 35- TP	H 37- TP	Hillsch 7a- FP	
Spuren (ppm)										
Cu	62	80	67	41	67	61	89	100	60	
Zn	67	62	79	77	81	126	114	116	76	
Ga	25	12	17	16	n.d.	20	24	20	17	
Rb	25	19	29	22	18	29	12	12	24	
Sr	100	281	122	166	220	224	73	76	1032	
Y	33	24	20	22	19	24	44	36	23	
Zr	283	267	282	192	254	298	293	301	171	
Nb	79	82	92	63	90	94	73	76	74	
Ba	5417	14582	7112	10916	50672	3910	1540	1706	630	
Pb	n.d.	7.2	8.7	2.9	n.d.	8.6			3	
Th	7.5	10.1	9.3	6.5	8.3	7.3			4.9	
U	n.d.	3.8	4	2.6	2.9	n.d.			1.9	
Spuren (ppm) ICP MS										
Hf	6.6	7.35	8.01	5.32	7	7.11	8	12	6	
REE (ppm) ICP MS										
La	39	56	27	30	26	40	53	83	53	
Ce	83	71	64	66	51	86	56	110	94	
Pr	11	8	7	9	7	11	13	14	11	
Nd	43	29	35	34	26	40	52	58	43	
Sm	8	7	7	6	8	7	11	12	8	
Eu	2.38	2.84	2.07	2.09	3.61	2.07	3.34	3.54	2.53	
Gd	6.99	3.67	5.06	5.16	4.02	5.98	10.9	10.98	6.71	
Tb	0.92	0.45	0.66	0.69	0.51	0.79	1.43	1.56	0.91	
Dy	5.37	2.65	3.8	4.01	3.04	4.66	8.31	9.05	5.49	
Ho	0.96	0.44	0.63	0.72	0.51	0.83	1.49	1.57	0.93	
Er	2.69	1.24	1.75	1.99	1.45	2.37	4.18	4.39	2.7	
Tm	0.29	0.11	0.17	0.21	0.14	0.26	0.47	0.51	0.28	
Yb	2.02	0.86	1.28	1.44	1.06	1.75	3.29	3.67	2.14	
Lu	0.3	0.12	0.18	0.21	0.15	0.26	0.49	0.54	0.3	
Norm Minerale										
ap	2	3.1	1.8	2.8	1.7	2.1	1	1.5	ap	1
ill	9	10.1	16.4	8.4	6.9	11.4	9	10	ill	4.9
sm	31	38.1	30.7	49.6	35.5	26.6	38	37.4	or	6.1
hä/lim	14.3	11.9	12	15.1	9.9	13.3	12.3	11.5	ab	9.5
k	14	17	19.3	2.6	20.3	10.9	11.9	14.8	ne	9.1
ilm				6		18.6	8.6	5.6	an	22.5
rt	3.3	3.9	4.2	2.7	3.4	3.8	4.1	4.4	mt	7.2
qz	15.5	3.3	7.2	0.5	4.6	5.4	0.2	0.2	di	26.6
LOI	10.3	9.2	7.3	11.6	9	7.1	14.9	14.4	ol	12.6
total	99.4	99.6	98.9	99.3	96.3	99.2	100	100		99.5
BaO	0.6	1.63	0.79	1.22	5.66	0.44				

* Gesamteisengehalt

** P2O5 nomativ aufgeführt, da zu wenig CaO

Tabelle 5

Fremdgesteinsbruchstücke (X1) aus der Matrix der tonigen Klasten aus dem Ostschurfes des Eckfelder Maares

	Eck E 2-X1	Eck E 9-X1	Eck E 9-X1	Eck E 9-X1	Eck E 7-X1	Eck E 8-X1
Gew %						
SiO ₂	69.82	46.39	83.13	70.51	79.19	68.02
Al ₂ O ₃	14.04	19.9	10.26	17.03	11.65	17.6
Fe ₂ O ₃	4.59	8	1.72	2.03	2.41	4.3
FeO	0.95	0	0	0.81	0.14	0.23
MnO	0	0.01	0	0	0	0
MgO	1.44	1.98	0.74	1.34	0.57	1.1
CaO	0.11	0.41	0.08	0.08	0.52	0.37
Na ₂ O	0.76	0.2	1.21	1.04	0.9	0.32
K ₂ O	2.3	0.46	1.92	3.63	1.05	1.37
TiO ₂	0.79	4.49	0.55	1	1	1.2
P ₂ O ₅	0.11	0.22	nd	nd	0.33	0.18
LOI	5.56	17.85	2.22	4.12	4.78	8.38
Total	10.47	100	101.83	101.59	102.5	103.1
Gew %						
SiO ₂	73.56	56.47	83.46	72.34	81.04	71.81
Al ₂ O ₃	14.79	24.22	10.3	17.47	11.92	18.58
Fe ₂ O ₃	4.84	9.74	1.73	2.08	2.47	4.54
FeO	1	0	0	0.83	0.14	0.24
MnO	0	0.01	0	0	0	0
MgO	1.52	1.98	0.74	1.37	0.58	1.16
CaO	0.12	0.41	0.08	0.08	0.53	0.39
Na ₂ O	0.8	0.2	1.22	1.07	0.92	0.34
K ₂ O	2.42	0.56	1.93	3.72	1.07	1.45
TiO ₂	0.83	4.49	0.55	1.03	1.02	1.27
P ₂ O ₅	0.12	0.22	n.d.	n.d.	0.34	0.19
Total	100	100	100	100	100	100
CIA	76	92	69	73	84	86

Tabelle 6
Tonige Klasten (TP) aus der Bohrung des Eckfelder Maares

	E1 34a- TP	E1 48- TP	E1 48 2- TP	E1 49 1- TP	E1 49x- TP	E1 53a- TP	E1 55 2- TP	E1 56- TP	E1 57- TP	E1 58- TP
Gew %										
SiO ₂	77.86	68.17	54.3	65.91	61.38	61.64	77.47	81.65	68.98	75.81
Al ₂ O ₃	11.88	16.54	24.13	18.14	19.71	20.15	12.4	8.41	16.07	11.35
Fe ₂ O ₃	1.28	1.82	2.31	2.65	2.13	2.32	1.11	1.24	2.46	2.87
FeO	0.11	0.13	0.16	0.83	0	0.23		0	0	0.13
MnO	0	0.01	0	0.02	0.01	0	0	0	0	0
MgO	0.66	0.88	1.21	1.39	1.05	1.26	0.62	0.59	1.13	1
CaO	0.2	0.31	0.49	0.2	0.38	0.44	0.21	0.21	0.33	0.29
Na ₂ O	0.1	0.27	0.2	0.16	0.36	0.21	0.1	0.33	0.16	0.12
K ₂ O	1	1.79	2.46	3.47	2.27	2.37	1.01	1.16	1.97	1.35
TiO ₂	1.11	1.2	1.34	0.95	1.71	1.64	1.13	1.35	1.42	1.22
P ₂ O ₅	0.03	0.04	0.04	0.05	0.05		0.03	0.04	0.05	0.05
LOI	5.7	8.1	11.9	6.2	9.3	9.7	5.9	4.5	7.4	5.8
Total	99.94	99.28	98.16	100.06	98.35	99.99	99.98	99.48	99.97	100
Gew % ohne LOI										
SiO ₂	82.62	74.76	62.6	70.22	68.5	68.26	82.34	85.97	74.52	80.47
Al ₂ O ₃	12.52	18.14	27.97	19.32	22.13	22.31	13.18	8.85	17.36	12.05
Fe ₂ O ₃	1.36	2	2.68	2.82	2.39	2.57	1.18*	1.31*	2.66*	3.05
FeO	0.12	0.14	0.19	0.88	0	0.25				0.14
MnO	0	0.01	0	0.02	0.01	0	0	0	0	0
MgO	0.7	0.96	1.4	1.48	1.18	1.39	0.66	0.62	1.22	1.06
CaO	0.21	0.34	0.57	0.21	0.34	0.49	0.22	0.22	0.36	0.31
Na ₂ O	0.11	0.3	0.23	0.17	0.4	0.23	0.11	0.35	0.17	0.13
K ₂ O	1.06	1.96	2.85	3.7	2.55	2.62	1.07	1.22	2.13	1.43
TiO ₂	1.18	1.32	1.55	1.01	1.92	1.82	1.2	1.42	1.53	1.3
P ₂ O ₅	0.03	0.04	0.05	0.05	0.06	0	0.03	0.04	0.05	0.05
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
CIA	87	82	85	79	83	83	87	78	83	82
Norm Minerale										
ap (P ₂ O ₅)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		0.1	0.1	0.1	0.1
ill	15.2	22	31.9	42.7	27.8	29.2	12.4	14.3	24.2	16.6
sm	10.7	21.8	27	17.1	25.2	25.6	12.3	14.9	17.5	14.2
hä/lim	1.3	1.8	2.3	2.7	2.1	2.3	1.1	1.2	2.5	2.9
k	10.7	9.6	18.7		10.5	9.2	11.7		8.5	6
ilm	0.2	0.3	0.3	1.8		0.5				0.3
rt	1	0.2	1.2	0.1	1.7	1.4	1.1	1.4	1.4	1.1
qz	56.3	37.8	12	33.1	25.4	24.6	56.6	64.4	40.3	54.5
LOI	3.5	4.7	5	3.4	5.3	7.1	4.8	3.1	5.4	4.4
Total	99	99.33	98.6	101	98.3	101	100	99.4	99.9	100

Tabelle 7

Calcit aus der Bohrung des Eckfelder Maares

	Calcit Porenfüllung E1 37 cc	Calcit Ader E1 29cc
Gew %		
SiO ₂	0.45	0
Al ₂ O ₃	0.26	0.03
Fe ₂ O ₃ *	4.08	2.81
FeO		
MnO	0.71	0.88
MgO	3.36	1.43
CaO	77.74	78.52
Na ₂ O	0.01	0
K ₂ O	0	0
TiO ₂	0.03	0.02
Total		

* Gesamteisengehalt

Tabelle 8

Vergleich unterschiedlich aufbereiteter Proben der AP aus der Bohrung des Eckfelder Maares

Proben	Gew (%)													
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	BaO	LOI	Total
E1 37-AP	24.1	9.27	6.12	3.19	0.27	3.81	21.7	0.1	0.39	1.49	0	0.8	28	95.88
E1 37-AP (l)	41.3	15.5	15.14*		0.05	4.44	2.67	0.19	0.68	2.7	1.19	1.2	15.6	100.6
E1 41-AP	30.1	13.8	4.53	3.26	0.21	2.04	13.2	0.5	0.41	2.36	0	4.5	21.3	96.18
E1 41-AP (l)	40.9	18.2	9.94*		0.05	1.74	1.34	0.52	0.56	3.42	0.71	5.7	13.8	96.95
E1 37-AP	33.9	13	8.59	4.48	0.38	5.35	30.5	0.14	0.55	2.09	0	1.1		100
E1 37-AP (l)	48.5	18.2	17.8*		0.06	5.22	3.14	0.22	0.8	3.17	1.4	1.9		100
E1 41-AP	39.8	18.2	5.99	4.31	0.28	2.69	17.7	0.66	0.54	3.12	0	6		100
E1 41-AP (l)	49.2	21.9	11.95*		0.06	2.09	1.61	0.63	0.67	4.11	0.85	6.8		100
	Spuren (ppm)													
	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba
E1 37-AP	41	259	257	29	105	27	53	9	14	510	16	111	38	7033
E1 37-AP (l)	32	335	371	43	147	41	77	16	22	166	22	192	63	10916
E1 41-AP	44	374	326	53	190	69	67	n.d.	12	361	16	200	73	49221
E1 41-AP	43	348	304	58	219	61	65	n.d.	14	404	18	187	68	40669
E1 41-AP (l)	40	371	352	63	267	67	81	n.d.	18	220	19	254	90	50672
	REE (ppm)													
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
E1 37-AP (g)	38	90	12	48	9	2.92	7.56	1.03	6.09	1.03	2.95	0.32	2.28	0.31
E1 37-AP	21	47	6	23	4	1.32	3.62	0.47	3	0.47	1.5	0.13	1.22	0.16
E1 37-AP (l)	30	66	9	34	6	2.09	5.16	0.69	4.01	0.72	1.99	0.21	1.44	0.21
E1 41-AP	11	40	6	28	6	1.75	4.46	0.54	3.63	0.55	1.68	0.08	1.39	0.07
E1 41-AP (l)	26	51	7	26	8	3.61	4.02	0.51	3.04	0.51	1.45	0.14	1.06	0.15
E1 37 bs**														
Gewichts %	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Feo	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	BaO	LOI	Total
	36.9	15.4	12.3		0.3	3.7	18.4	0.5	0.51	3.05	0.5	5	3.59	100.2
Spuren (ppm)	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba
		313	459	57	214	71	67	5	12	426	26	190	67	45028

*Gesamteisengehalt

**Die in der Diplomarbeit von Birgit Scheibner (bs) angegebenen Haupt- und Spurenelemente (vgl. vor allem Ba) der Probe E1 37 entsprechen den Messdaten von E 41. Nach erneuter Aufbereitung von Probenmateriel, um zu testen ob nicht eine Vertauschung der Proben (E1 37 und 41) meinerseits vorliegt, stellte sich heraus, dass B. Scheibner bei der Analyse der Hauptelemente und der Spurenelemente die Proben verwechselt haben muß (Doppelbestimmung der E1 41).

Abkürzungen: (l) ‚geleached‘, (g) gepickt

Tabelle 9

Vergleich unterschiedlich aufbereiteten Probenmaterials der Matrix zweier TP aus dem Ostschurf des Eckfelder Maares

	Eck E 31- TP (M)	Eck E 31- TP (sB)	Eck E 31- TP (rB)	Eck E 31- TP (b sauber)	Eck E 32- TP (M)	Eck E 32- TP (sB)	Eck E 32- TP (rB)	Eck E 32- TP (b sauber)	Eck E 32 XI (d1)	Eck E 32 XI (d2)	Eck E 31 XI (dB)
Spuren (ppm) ICP MS											
Sc	49	38	34	35	26	38	35	34	11	5	19
Ti	8509	19500	21970	31830	9838	17960	29720	35240	4610	1838	7093
Ga	20	16	18	18	23	28	30	30	24	9	14
Zr	179	250	260	276	172	197	228	269	113	60	143
Hf	6	10	9	10	7	9	9	10	5	3	6
REE (ppm) ICP MS											
La	89	110	103	96	37	49	45	48	41	30	55
Ce	161	187	187	168	86	87	94	102	79	60	101
Pr	22	23	22	22	11	10	10	11	11	8	13
Nd	85	87	85	84	43	35	37	43	41	32	48
Sm	19	16	16	18	10	7	8	10	8	7	9
Eu	6	4	4	5	3	2	2	3	2	2	2
Gd	17	13	13	15	7	6	7	8	6	5	8
Tb	3	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1
Dy	15	11	11	13	6	5	6	7	6	4	8
Ho	2	1	2	2	1	0.5	0.9	1	1	0.7	1
Er	8	5	5	6	3	3	3	3	3	2	4
Tm	0.73	0.07	0.2	0.6	0.27	0	0.19	0.3	0.35	0.17	0.32
Yb	6	4	4	4	3	2	2	3	3	2	4
Lu	1	0.43	0.46	0.65	0.4	0.19	0.31	0.38	0.46	0.26	0.53

Abkürzungen:

M: Matrix der Probe ohne sie von Einschlüssen oder sonstigem gesäubert zu haben;

sB: Probe gepickt, so dass nur verwitterte Glaspartikel analysiert werden konnten

rB: Nur grobe Abtrennung der sauberen verwitterten Glaspartikel;

b sauber: sauber gepickt, keine Abtrennung einer kleineren Fraktion, wie bei den drei erst genannten Proben (m, sB, rB)

d1: Devon Schiefer (grün, kantig), aus der Matrix der TP gepickt

d2: Devon Sandstein, Matrix kaolinitisiert, Matrix der TP gepickt

dB: Sandstein Devon, aus Bims präpariert

Tabelle 10

Haupt-, Spuren- und RE- Elementgehalte der FP des Hillscheider Basaltes

Probe	Gew %														Total
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Feo	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	NiO	LOI	
Hillsch 7a	41.6	13.76	4.63	5.8	0.17	10.2	11.4	2.97	0.71	2.47	0.46	0.05	0.02	2.7	97.63
Hillsch bs	40.1	14.2	11.91*		0.19	13.3	10.5	3.2	0.69	2.19	0.44	0.04	0.03	2.74	99.48
Hillsch mz	42.5	13.7	3.81	7.08	0.18	10.6	11.8	3.34	0.86	2.57	0.44	0.05	0.02	2.03	99.03

Proben	Spuren (ppm)													
	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba
Hillsch 7a	29	290	327	66	159	60	76	17	24	1032	23	171	74	630
Hillsch bs		276	348	53	207	68	81	18	16	1021	26	168	69	588
Hillsch mz		303	324	51	163	56	86	17	81	874	24	192	73	607

Proben	REE (ppm)													
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Hillsch 7a	53	94	11	43	8	2.53	6.71	0.91	5.49	0.93	2.7	0.28	2.14	0.3
Hillsch 8	53	93	11	43	8	2.51	6.68	0.91	5.46	0.91	2.64	0.28	2.09	0.3
Hillsch 8a	51	94	11	43	8	2.56	6.81	0.9	5.54	0.92	2.68	0.29	2.16	0.3
Hillsch	46	83	10	37	7	2.12	5	0.81	4.76	0.72	2.35	0.17	1.94	0.25

Hillsch bs: Basalt von Hillscheid analysiert von SCHEIBNER (1998).

Hillsch mz: Basalt von Hillscheid analysiert von ZCOTER (1996).

Alle weiteren Analysenwerte stammen aus dieser Arbeit

*Gesamteisengehalt

Tabelle 11

Haupt-, Spuren und RE-Elementgehalte für tertiäre basische Eifelvulkanite aus HUCKENHOLZ UND BÜCHEL (1988)

	OB (n= 3)	AOB (n=40)	NB (n=61)	NB2 (n=70)	ON (n=20)
Gew %					
SiO ₂	47.44	46.13	45.46	43.55	42.32
Al ₂ O ₃	14.35	14.26	14.26	13.95	13.42
Fe ₂ O ₃	4.34	4.46	3.86	4.35	4.09
FeO	6.35	6.5	6.85	6.47	6.95
MnO	0.18	0.19	0.19	0.19	0.2
MgO	10.08	10.49	10.44	11.04	11.77
CaO	10.33	10.67	11	12.21	13.1
Na ₂ O	2.78	2.96	3.46	3.6	3.47
K ₂ O	1.01	1.24	1.28	1.17	1.17
TiO ₂	2.51	2.51	2.58	2.72	2.67
P ₂ O ₅	0.63	0.58	0.6	0.75	0.85
Total	100	100	100	100	100
Spuren (ppm)					
Sc		26	25±1.8	33±4.0	31±0.7
V		135	225±70	265±90	225±55
Cr	117	395	300±120	300±130	325±20
Co	42	52	50±11	49±10	50±10
Ni	199	255	220±60	215±30	255
Cu	51	51	71	53	56±10
Zn	143	138	108±12	94±13	128
Rb	23	40	32±15	35±14	29±12
Sr	693	695	825±180	835±330	925
Y		16	21±4	22±3	21±3
Zr		255	290±50	300±38	325
Nb	71	70	61±12	80±4	88
Ba	740±65	875±220	930±250	895±190	1045±190
Th	2.1	3.4	4.2±0.7	4.9±0.6	5.9±0.3
U	0.4	1.1	1.4±0.6	1.8±0.05	2.6±0.3
REE (ppm)					
La	53	53	62±13.6	58±10	83±3.9
Ce	88	94	92±21	96±15	124±6
Sm	7	7.7	8.0±1.1	8.6±0.6	10.9±0.4
Eu	2.1	2.2	2.4±0.3	2.5±0.2	2.9±0.2
Yb	1.5	1.7	1.9±0.05	2.0±0.1	2.3±0.1
Lu	0.2	0.2	0.25±0.05	0.27±0.05	0.3

Abkürzungen:

OB Olivinbasalt, AOB Alkaliolivinbasalt, NB I und NBII Nephelinbasanit, ON Olivinnephelinit

Tabelle 12

Vergleich der Elementverhältnisse, der meist inkompatiblen Elemente bei der Bildung mafischer Schmelzen

	OB	AOB	NB	NBII	ON	Hill	pr Mantel	Literatur	Anmerkung aus der Literatur
Ba/Rb	32	22	29	25	36	26	11.3	Hofmann (1997)	konstant
Nb/U	117.5	63.6	43	44	34	38	40-70		konstant
Ce/Pb						31.6	10	Chauvel et al. (1992)	HIMU= >25, erhöhtes Pb
Rb/Sr	0.03	0.05	0.04	0.04	0.03	0.02	0.03	Hofmann et al. (1986) Newsom et al. (1986)	HIMU= geringer als primitiver Mantel aufgrund Rb Abreicherung.
K/Nb	118	147	174	121	110	87	418		
Sr/Nb	9.76	9.93	13.5	10.44	10.51	13.9	29.49	Price et al. (1991)	K Abreicherung oder Nb Anreicherung?
Ba/Nb	10.42	12.5	15.25	11.19	11.87	8.5	9.8		
Ti/Sm	2149	1954	1933	1896	1468	1783	2809		
Ce/Ba	0.12	0.107	0.099	0.107	0.119	0.149	0.265		Höher als pr Mantel, auf- grund aufspaltender Eigen- schaften (unterschiedlicher Kd)
Sr/Ba	0.936	0.794	0.887	0.933	0.885	1.638	3.01	Hofmann & Feigenson (1984)	
Ba/La	13.96	16.51	15	15.43	12.59	11.89	9.85		Abreicherung der Quelle
Rb/La	0.43	0.75	0.516	0.603	0.349	0.45	0.872	Hofmann (1997)	wenn niedriger als pr Mantel

Daten für OB, AOB NB, NBII, ON aus HUCKENHOLZ UND BÜCHEL (1988) (Tab.11) und Hill steht für Hillscheid Basalt (Tab.10) im Vergleich mit den Elementverhältnissen für (pr) primitiven Mantel (Tab. 13).

Tabelle 13

Haupt- und Spurenelementkonzentrationen für primitiven Mantel aus HOFMANN (1988) und REE-Konzentrationen für Chondrite aus NAKAMURA (1974)

	primitiver Mantel	Chondrit
Oxid (Gew%)		
SiO ₂	45.96	
Al ₂ O ₃	4.06	
FeO	7.54	
MgO	37.78	
CaO	3.21	
Na ₂ O	0.332	
Na ₂ O (MgO=8%)	0.332	
TiO ₂	0.181	
Spuren (ppm)		Spuren (ppm)
La	0.6139	0.329
Ce	1.6011	0.865
Pr	0.2419	
Nd	1.1892	0.63
Sm	0.3865	0.203
Eu	0.1456	0.077
Gd	0.5128	0.276
Tb	0.094	
Dy	0.6378	0.343
Ho	0.1324	
Er	0.4167	0.225
Tm	0.0643	
Yb	0.4144	0.22
Lu	0.0637	0.0339
K	258.2	
Rb	0.5353	
Sr	18.21	
Ba	6.049	
Hf	0.2676	
Zr	9.714	
Ta	0.0351	
Nb	0.6175	
U	0.0203	
Th	0.0813	
Pb	0.175	
Y	3.94	
Sc	14.88	
Co	104	
Ni	2080	
Cu	28	
Sn	0.15	

Tabelle 14
Verteilungskoeffizienten für basaltische Systeme

Element	Olivin	Klinopyroxen	Orthopyroxen	Granat
La	0.0003 a	0.054 b	0.0025 d	0.01
Ce	0.0001 a	0.09 b	0.005 d	0.021 f
Nd	0.0004 a	0.2 b	0.01 d	0.087 f
Sm	0.0011 a	0.3 b	0.02 d	0.217 f
Eu	0.00075 a	0.42 b	0.03 d	0.320 f
Gd	0.0012 a	0.42 c	0.04 d	0.498 f
Tb	<i>0.0013</i>	<i>0.4</i>	<i>0.045</i>	<i>0.75</i>
Dy	0.0014 a	0.44 b	0.05 d	1.06 f
Ho	<i>0.0072</i>	<i>0.4</i>	<i>0.6</i>	<i>1.5</i>
Er	0.013 a	0.4 b	0.07 d	2.00 f
Tm	<i>0.02</i>	<i>0.4</i>	<i>0.09</i>	<i>3.4</i>
Yb	0.03 a	0.430 b	0.011 d	4.03 f
Lu	0.039 a	0.4 b	<i>0.013</i>	5

a KENNEDY ET AL. (1992), b HART UND SUNN (1993), d KELEMAN (1990), e Nicholls und Harris (1980),
f SHIMUZU UND KUSHIRO (1975). Die kursiv gedruckten Werte wurden per Interpolation ermittelt.

Tabelle 15

Haupt-, Spuren- und RE-Elementgehalte für tertiäre basische Vulkanite des Massif Central aus CHAUVEL UND JAHN (1983)

Sample No. Anal. No	Cantal				Aubrac			Mont Dore			Chaîne des Puys	
	MC1 5008	MC6 5009	MC 13 5011	MC16 5012	MC 3 5125	MC 4 5126	MC 5 5127	MC 19 5256	MC 23 5203	MC 30 5307	MC 31 5129	MC 33 5131
Gewicht %												
SiO ₂	42.82	43.20	42.37	42.40	45.59	46.24	45.40	45.09	45.63	43.47	44.90	45.00
Al ₂ O ₃	13.52	13.47	12.52	11.58	14.32	14.99	13.72	15.05	15.19	14.03	15.27	14.80
Fe ₂ O ₃ *	13.12	12.72	13.03	12.41	12.59	12.60	12.78	12.46	12.48	12.03	13.32	12.72
MnO	0.20	0.19	0.20	0.19	0.19	0.19	0.19	0.18	0.19	0.19	0.20	0.19
MgO	9.60	10.46	11.15	12.83	8.25	7.37	9.98	7.19	7.67	6.40	7.20	7.89
CaO	10.83	11.04	10.83	12.04	10.93	9.37	10.94	10.73	11.15	10.94	11.05	10.95
Na ₂ O	3.08	4.12	4.01	3.13	3.57	3.32	2.86	3.35	3.73	2.63	3.11	3.09
K ₂ O	1.90	1.10	1.10	1.39	0.65	1.64	1.42	1.64	1.75	2.43	1.62	1.41
TiO ₂	2.78	3.00	3.08	2.97	2.89	3.00	2.74	2.98	2.90	3.07	2.73	2.58
P ₂ O ₅	1.23	0.81	0.92	0.94	0.64	0.73	0.52	0.72	0.66	0.73	0.59	0.54
LOI	1.46	0.01	0.09	0.36	0.32	0.52	-0.23	0.83	-0.33	4.15	-0.52	-0.41
Total	100.54	100.11	99.30	100.24	99.94	99.97	100.32	100.22	100.64	100.07	99.47	98.76
Spuren (ppm)												
Rb	53	54	167	45	150	36	30	38	47	50	41	39
Sr	967	873	979	967	691	760	613	1009	791	887	661	608
Ba	733	710	643	66	391	379	371	555	554	585	534	478
Y	33	29	30	32	28	26	23	29	29	31	24	24
Zr	363	302	368	388	259	262	181	239	259	303	198	201
Nb	120	110	123	122	71	81	50	70	81	99	71	64
V	246	243	263	290	309	245	316	294	323	315	355	343
Cr	274	339	342	574	329	213	526	173	166	205	150	185
Ni	151	181	219	284	124	103	171	103	79	73	71	87
Co	47	49	53	57	48	43	51	43	44	42	44	48
REE (ppm)												
La	77.3	58.5	68.9	73.4	44.6	48.9	32.2	47.5	46.8	62.0	42.8	40.5
Ce	149.6	121.5	142.8	149.0	94.5	104.9	67.7	-	100.1	125.7	81.7	75.6
Nd	65.9	58.9	64.3	69.8	46.2	49.1	34.6	47.3	48.1	55.4	37.7	33.4
Sm	1.4	10.5	11.3	12.1	8.8	9.2	7.0	9.0	8.8	9.9	7.8	7.0
Eu	3.4	3.2	3.4	3.6	2.7	2.9	2.2	2.9	2.7	3.0	2.3	2.2
Gd	9.3	8.7	9.6	9.9	7.2	7.6	6.1	7.7	7.2	8.1	6.3	6.0
Dy	6.1	6.3	6.5	6.6	5.3	5.7	4.7	5.6	5.3	5.8	5.1	4.9
Er	3.1	2.8	2.8	2.8	2.6	2.6	2.2	2.5	2.6	2.6	2.5	2.5
Yb	2.5	2.2	2.2	2.3	2.1	2.2	1.8	2.0	2.2	2.2	2.2	2.1
Lu	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

* Gesamteisengehalt