

Flüssigkeitseinschlüsse in Mineralen

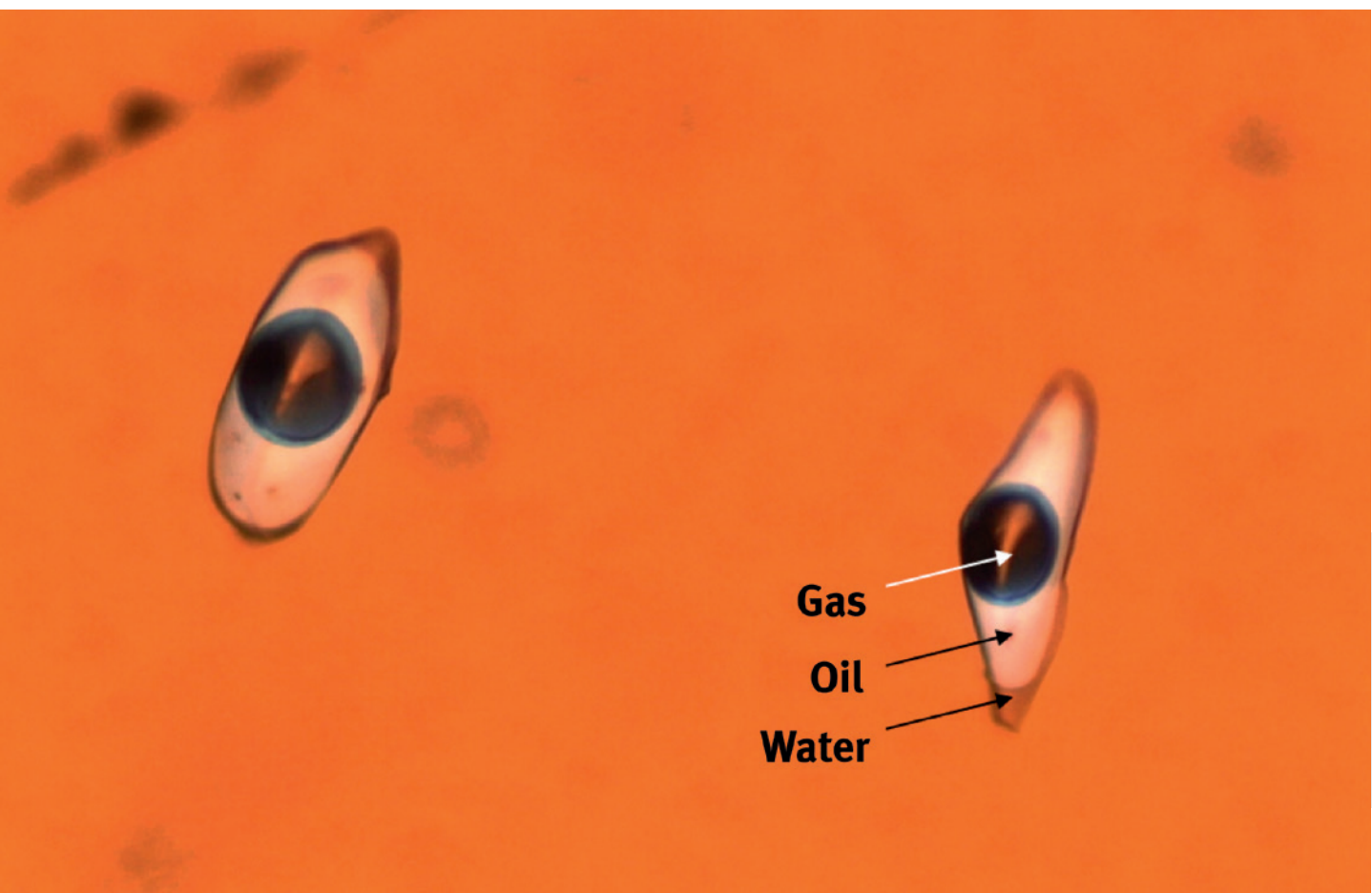
Geoarchive für die Migration von Fluiden und Gasen in der Erdkruste

Volker Lüders, Birgit Plessen

Deutsches GeoForschungsZentrum GFZ, Potsdam

The use of stable carbon and nitrogen isotopes in hydrocarbon exploration and active magmatic and/or hydrothermal systems (e. g. black smoker, volcanic and geothermal fields) is widely applied and provides important information about the sources and isotopic compositions of natural gases. However, no information about the composition, origin and fate of migrated gases can be obtained in unexplored hydrocarbon provinces or commercially dry fields due to the lack of gas tests during drilling. The same holds true for fossil magmatic and hydrothermal ore-forming systems. In such frontier areas gas-bearing fluid inclusions hosted in minerals can provide pointers to past gas migration and the origin of gases.

A new analytical method for simultaneous measurements of stable isotope ratios of nitrogen (N_2), methane (CH_4), and carbon dioxide (CO_2) in natural gas mixtures released by crushing of fluid inclusions in minerals was developed at the GFZ. Isotopic studies of fluid inclusion gases using this on-line method have been performed so far with regard to the origin of gases in hydrocarbon- and ore-forming systems. These studies have demonstrated the applicability and importance of the developed method in the field of Geo Resources research.



Flüssigkeitseinschlüsse in Mineralen

Fluide spielen eine entscheidende Rolle bei geochemischen und geodynamischen Prozessen und sind Medien für Stoff- und Wärmetransport in der Erdkruste. Rezente Fluid- und Gasmigrationen aus der Erdkruste an die Erdoberfläche werden z. B. in aktiven Geothermalfeldern oder am Ozeanboden in submarinen Hydrothermalsystemen („black smoker“) beobachtet und sind Gegenstand geowissenschaftlicher Untersuchungen. Zeugen vergangener Fluidmigrationen im Verlauf der Erdgeschichte sind Erdgasakkumulationen in Sedimentbecken oder Mineralisationen, z. B. entlang tektonischer Störungszonen, aber auch Erzabscheidungen in wirtschaftlich wichtigen Lagerstätten. Ein direkter Zugang für die Untersuchung von Fluiden, die vor Millionen von Jahren Stoffabsätze in der Erdkruste bewirkten, findet sich in Form von Flüssigkeitseinschlüssen in Mineralen. Hierbei handelt es sich um mikroskopisch kleine, meist 10 bis 50 µm große, mit Flüssigkeit und/oder Gas gefüllte Hohlräume in Mineralen, die während des Kristallwachstums oder zu einem späteren Zeitpunkt beim Verheilen von Rissen in Kristallen infolge tektonischer Beanspruchung gebildet wurden. Entsprechend unterscheidet man primäre und sekundäre Flüssigkeitseinschlüsse (Abb. 1). Primäre Flüssigkeitseinschlüsse, die direkt während des Kristallwachstums gebildet wurden und somit winzige Mengen der heißen mineralbildenden Lösung eingeschlossen haben, liefern direkte Informationen über die Druck- und Temperaturbedingungen während des Kristallwachstums sowie über die chemische Zusammensetzung der mineralbildenden Lösung und gegebenenfalls über die Zusammensetzung von Gasen, die in der Lösung enthalten waren.

Am häufigsten sind zweiphasige Flüssigkeitseinschlüsse in Mineralen enthalten, die neben einer wässrigen Einschlussfüllung auch eine Gasblase beinhalten. Die gasförmige Phase in Flüssigkeitseinschlüssen besteht oft aus reinem Wasserdampf, aber auch aus komplexen Gasmischen von Kohlendioxid (CO₂), Methan (CH₄), Schwefelwasserstoff (H₂S) und/oder Stickstoff (N₂). Einschlüsse mit nur einer reinen Gasspezies (z. B. CO₂ oder CH₄) sind weniger häufig. Die Isotopenverhältnisse der

in Flüssigkeitseinschlüssen enthaltenen Gase in Mineralen aus verschiedenen geologischen Milieus (z. B. magmatisch, hydrothermal, sedimentär) liefern wichtige Informationen zur Herkunft und Migration natürlicher Gase.

Sekundäre Flüssigkeitseinschlüsse, die nach der Kristallisation, d. h. meist Millionen Jahre später infolge von Verheilen von Rissen im Kristall in Gegenwart von Fluiden entstanden sind, können gänzlich verschiedene Druck- und Temperaturinformationen liefern und sich auch in ihrer chemischen Zusammensetzung deutlich von der chemischen Zusammensetzung primärer Flüssigkeitseinschlüsse unterscheiden. Dennoch liefern auch sie wichtige Informationen über Fluidmigrationen in der Erdkruste im Verlauf der Erdgeschichte.

Analytik

Doch wie können die winzigen Mengen an Gas in diesen Einschlüssen auf ihre Isotopenzusammensetzung analysiert werden? Am Deutschen GeoForschungsZentrum GFZ wurde hierfür eine neue Methode für direkte simultane Messungen von Kohlenstoff- und Stickstoff-Isotopenverhältnissen in geringen Gasmengen entwickelt (Plessen und Lüders, 2012), die beim Mahlen von Mineralkörnern in einem Edelstahl-Crusher aus darin enthaltenen Flüssigkeitseinschlüssen freigesetzt werden (Abb. 2). Die freigesetzten Gase werden mit einem Helium-Gasstrom durch ein Molekularsieb (mol sieve in Abb. 2) geleitet, wo sie voneinander getrennt werden. Nach der Separation der Gase erfolgt die sequenzielle Einleitung (N₂ → CH₄ → CO₂) in ein Oxidationsrohr. Nachdem N₂ dieses passiert hat, wird in dem Oxidationsrohr bei einer Temperatur von 950 °C durch simultane Injektion von Sauerstoff CH₄ zu CO₂ oxidiert. Das in den aus Flüssigkeitseinschlüssen freigesetzte natürliche CO₂ passiert als letztes Gas die Oxidationssäule. Danach werden die separierten Gase in eine Reduktionssäule eingeleitet, in der bei 600 °C überschüssiger Sauerstoff abgetrennt wird. Das durch die Oxidation von CH₄ entstandene Wasser (CH₄ + 2O₂ → CO₂ + H₂O) wird anschließend abgetrennt und nach Passieren eines zweiten Molekularsiebs werden die separierten Gase in das Massenspektrometer eingeleitet. Dort erfolgt die simultane Messung der δ¹⁵N (normalisierte ¹⁵N/¹⁴N-Isotopenverhältnisse)-Werte von N₂ und der δ¹³C (normalisierte ¹³C/¹²C-Isotopenverhältnisse)-Werte von CH₄ und CO₂. Der Vorteil der am GFZ entwickelten Methode für die Messung von Isotopenverhältnissen von Gasen in Flüssigkeitseinschlüssen gegenüber bisherigen Methoden beruht darin, dass während einer einzigen Messung gleichzeitig die Isotopenverhältnisse von drei Gasen statt einer Gasspezies gemessen werden können und nur geringe Probenmengen von 0,2 bis 1 g benötigt werden (herkömmlich 10 bis 15 g).

Links: Mikroskopaufnahme von wasser-, öl- und gashaltigen Flüssigkeitseinschlüssen in Quarz aus einer Kluftfüllung in triassischem Sandstein, Niedersächsisches Becken. Die Größe der Einschlüsse liegt bei 50 µm. (Aufnahme: V. Lüders, GFZ)

Left: Photomicrograph of water, oil, and gas-bearing fluid inclusions in quartz from a fracture-fill mineralization hosted by Triassic sandstone, Lower Saxony Basin. The size of the inclusions is about 50 µm.



Kontakt: V. Lüders
(volker.lueders@gfz-potsdam.de)

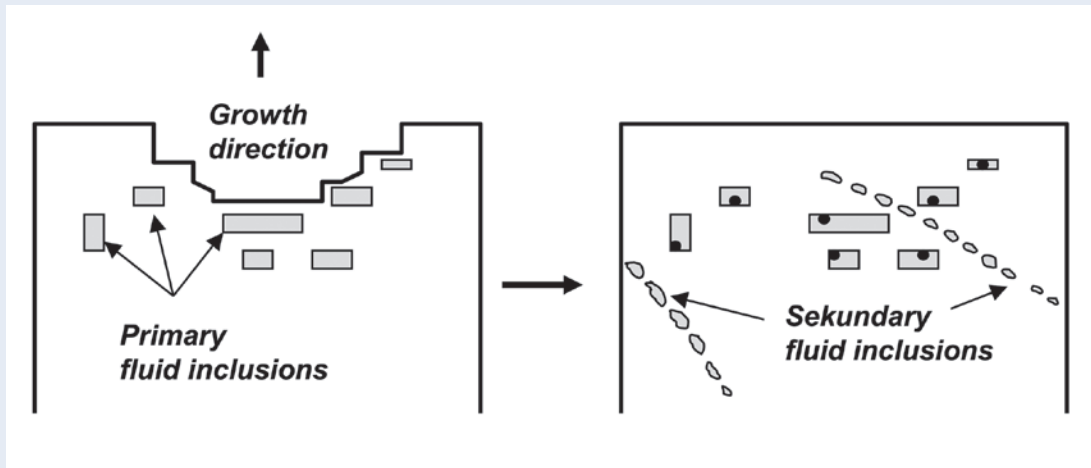


Abb. 1: Schematische Darstellung zur Bildung primärer Flüssigkeitseinschlüsse in einem Kristall (links) und Verheilen eines später entstandenen Risses und Bildung sekundärer Flüssigkeitseinschlüsse (rechts). Primäre Flüssigkeitseinschlüsse in der rechten Darstellung haben nach der Einschlussbildung infolge von Druck- und Temperaturabnahme nach der Kristallisation eine Gasblase ausgebildet (modifiziert nach Roedder, 1984).

Fig. 1: Schematic illustration showing the mechanism of entrapment of primary fluid inclusions in a crystal (left) and healing of a later fracture and entrapment of secondary fluid inclusions (right). Primary inclusions shown in the right drawing have nucleated a vapor bubble after fluid entrapment due to decreasing temperature and pressure conditions after crystallization of the host mineral (modified after Roedder, 1984).

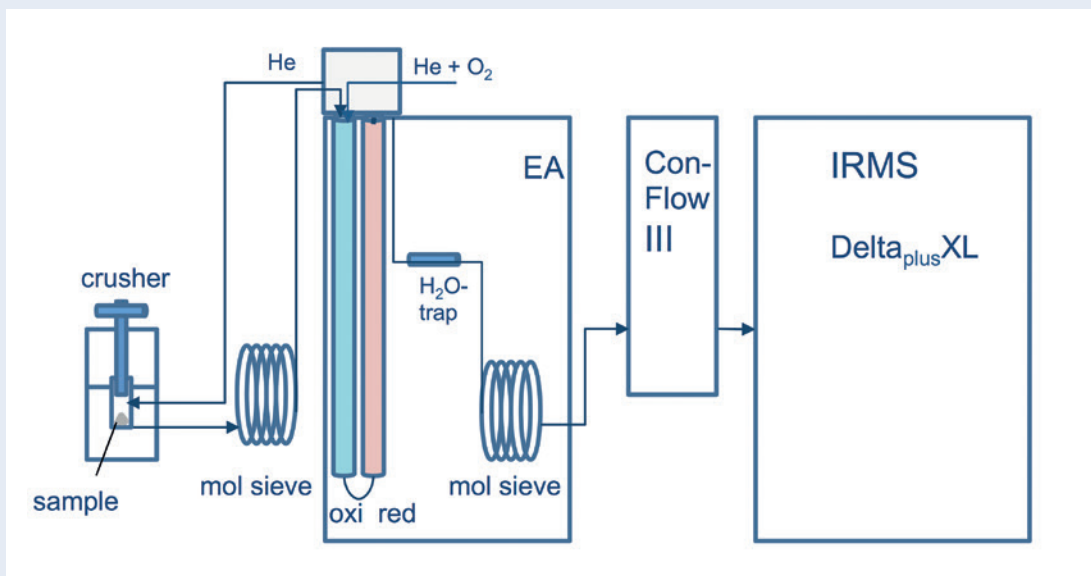


Abb. 2: Schematische Darstellung des analytischen Aufbaus für simultane On-line-Messungen stabiler Isotopenverhältnisse von N₂, CH₄ und CO₂ von Gasen aus Flüssigkeitseinschlüssen unter Verwendung eines Proben-Crushers (Entwurf und Konstruktion: Hochdrucklabor am GFZ), eines Elementanalytators (EA) und eines Continuous-Flow (Con-Flow III)-Massenspektrometers (IRMS DeltaplusXL)

Fig. 2: Schematic diagram of the analytic setup for simultaneous on-line measurements of stable isotope ratios of N₂, CH₄, and CO₂ of fluid inclusion gases using a sample crusher (design and construction: GFZ high-pressure lab), gas chromatography, an elemental analyzer (EA), and a continuous-flow (Con-Flow III) isotope ratio mass spectrometer (IRMS DeltaplusXL)

Kohlenwasserstoff-Systeme

Die Untersuchung stabiler Kohlenstoff- und Stickstoff-Isotopenverhältnisse ($\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{15}\text{N}$ -Werte) von natürlichen Gasen findet eine breite Anwendung in der Kohlenwasserstoff-Exploration und liefert wertvolle Hinweise über die Herkunft von Kohlenwasserstoffen und anderen Gasen wie z. B. N_2 oder CO_2 (Schoell, 1980; Rooney et al., 1995; Berner et al., 1995; Kroos et al., 2008; Lüders et al., 2012). Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von CH_4 in natürlichen Gaslagerstätten werden in erster Linie durch das polymere organische Material (Kerogen) in Erdöl-/Erdgas-Muttergesteinen charakterisiert (Tissot und Welte, 1984). Zudem können auch die Versenkungsgeschichte, die Migration oder das Mischen von Gasen unterschiedlicher thermischer Reife und Herkunft sowie lokale Alterationsprozesse einen wesentlichen Einfluss auf die Isotopenzusammensetzung von Kohlenwasserstoffen haben (Vieth-Hillebrandt, 2017). Kerogene und biogene Gase entstehen während der Diagenese (Verfestigung von Sedimenten in einem Sedimentbecken) von Erdölmuttergesteinen z. B. durch bakterielle Umwandlung organischer Substanz. Frühdiagenetisches biogenes Gas, das durch methanogene Mikroben gebildet wird, ist typischerweise an leichtem Kohlenstoff (^{12}C) angereichert und hat daher sehr negative $\delta^{13}\text{C}_{(\text{CH}_4)}$ -Werte (Abb. 3). Mit zunehmender Überlagerung in einem Sedimentbecken gelangen potenzielle Erdöl-/Erdgas Muttergesteine in Bereiche erhöhter Druck- und Temperaturbedingungen und die darin enthaltene organische Substanz erfährt eine thermische Veränderung, die als Reife eines Erdöl-/Erdgas Muttergesteins bezeichnet und in Reifegrade unterteilt wird (Abb. 3). Ab einem bestimmten Reifegrad setzt die biogene Gasbildung aus. Sinkt das Muttergestein weiter ab, erfolgt nun eine thermische Umwandlung des organischen Materials, bei der zunächst Erdöl und anschließend Kohlenwasserstoffe freigesetzt werden. Dieses Stadium der thermischen Erdöl-/Erdgasgenerierung wird als Katagenese bezeichnet. Bei der thermischen Zersetzung werden zunächst die ^{12}C - ^{12}C -Kohlenstoffbindungen und bei weiter steigenden Temperaturen die stabileren ^{13}C - ^{12}C -Kohlenstoffbindungen zerbrochen (Sackett, 1978), was zu einer Fraktionierung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des gebildeten Methans führt (Abb. 3). Bei gleicher thermischer Reife der Muttergesteine unterscheiden sich Gase, die aus mariner organischer Substanz gebildet wurden, von Gasen, die aus terrestrischen Kerogenen entstanden sind, durch deutlich negativere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte (Schoell, 1980; Rooney et al., 1995). Unabhängig vom Kerogentyp im Muttergestein ist häufig eine deutliche, temperaturabhängige Korrelation zwischen zunehmender thermischer Reife (Maturität) des Muttergesteins und zunehmenden $\delta^{13}\text{C}_{(\text{CH}_4)}$ -Werten zu beobachten (Abb. 3).

Um nun die oben beschriebenen Umwandlungsprozesse organischen Materials aus der geologischen Vergangenheit zu rekonstruieren, wurden isotopengeochemische Untersuchungen an gasreichen Flüssigkeitseinschlüssen in Mineralen aus Kluftmineralisationen in oberkarbonischen und mesozoischen Sedimentgesteinen aus dem Niedersächsischen Becken durchgeführt (Lüders et al., 2012; Lüders und Plessen, 2015). Das Nie-

dersächsische Becken ist die wichtigste Erdöl- und Erdgasregion in Deutschland. Paläozoische Muttergesteine für Erdgas, das meist aus permischen Speichergesteinen gefördert wird, sind oberkarbonische Kohleflöze. Mesozoische Muttergesteine für Erdöl und Erdgas sind vornehmlich jurassische und unterkretazische Schwarzschiefer. Jurassische Schwarzschiefer aus oberflächennahen Bohrungen in der Hilsmulde sind durch unterschiedliche Reife der darin enthaltenen organischen Substanz charakterisiert (Rullkötter et al., 1988). Die Kohlenstoff-Isotopenverhältnisse von Methan aus Flüssigkeitseinschlüssen in horizontalen, früh entstandenen, calcitgefüllten Klüften innerhalb der Bohrung Harderode belegen, dass die Entstehung von Methangas bereits eingesetzt hatte, bevor das Muttergestein seine heutige Reife $R_o = 0,88\%$ erreichte (Abb. 4). In Gegensatz zu dieser frühen Entstehung von Methan beinhalten Flüssigkeitseinschlüsse in Mineralen (Quarz, Calcit) aus später gebildeten, vertikalen Klüften der Bohrung Haddessen Methan, das aus hochreifem Muttergestein ($R_o = 1,45\%$) entstanden ist. Darüber hinaus gibt es Hinweise auf eine junge bakterielle Methanbildung, die vermutlich mit einer Zufuhr glazialer Wässer im Pleistozän in Zusammenhang steht.

Die Untersuchungsergebnisse belegen, dass Gase aus Flüssigkeitseinschlüssen wertvolle Hinweise auf die Bildung von Methan und Kohlenwasserstoffen, deren Migration entlang Störungen und die Reife der Muttergesteine zum Zeitpunkt der Gasgenerierung liefern (Abb. 4).

Erzlagerstätten

Die Untersuchung von Flüssigkeitseinschlüssen in Erz- und Gangartmineralen wie z. B. Quarz oder Karbonate aus fossilen Lagerstätten ist eine wichtige Methode in der Lagerstättenforschung. Fast alle Informationen über Druck- und Temperaturbedingungen sowie zur chemischen Zusammensetzung erzbildender Lösungen resultieren aus der Untersuchung von Flüssigkeitseinschlüssen. Neben wässrigen Einschlüssen sind in Mineralen aus Erzlagerstätten auch häufig gasreiche Einschlüsse enthalten. Hierbei überwiegen CO_2 -führende Einschlüsse, die in magmatischen und metamorphen Systemen häufig in Quarz, aber in einigen Fällen auch in Erzmineralen enthalten sind.

Ein besonderes Augenmerk gilt wegen seines hohen Werts der Entstehung von Goldlagerstätten. Die größten Goldlagerstätten der Erde bilden paläo-sedimentäre Gold-Quarkonglomerat-Lagerstätten (sogenannte „Placer Deposits“), goldhaltige massive Pyritvererzungen und goldführende Quarzgänge. Quarze aus Goldlagerstätten beinhalten für gewöhnlich wässrige, niedrigsalinare, CO_2 -haltige Flüssigkeitseinschlüsse, die neben CO_2 auch andere Gase wie N_2 und/oder Kohlenwasserstoffe beinhalten können (Ridley und Diamond, 2000). Allgemein wird vermutet, dass die Herkunftsbereiche von CO_2 und Gold eng miteinander verknüpft sind. Somit können isotopengeochemische Untersuchungen an CO_2 -haltigen Flüssigkeitseinschlüssen nicht nur die Frage zur Herkunft von CO_2 , sondern auch zur Herkunft des Goldes beantworten.

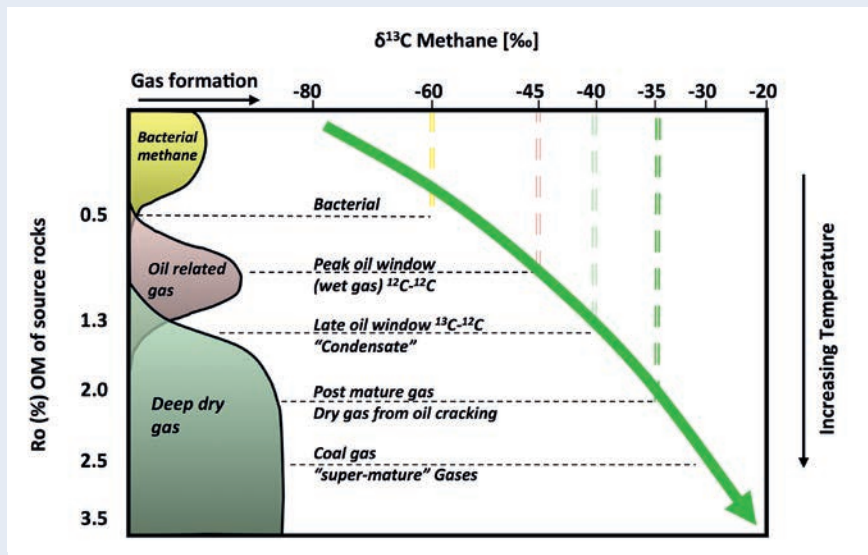


Abb. 3: Klassifizierung natürlicher Gase und Intervalle der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Methan mit zunehmender thermischer Reife (R_o) der organischen Substanz (OM für Organic Matter; Abb. modifiziert nach Schoell, 1980)

Fig. 3: Classification of natural gases and ranges of $\delta^{13}\text{C}$ values of methane with increasing maturity (R_o) of organic matter (OM) (modified after Schoell, 1980)

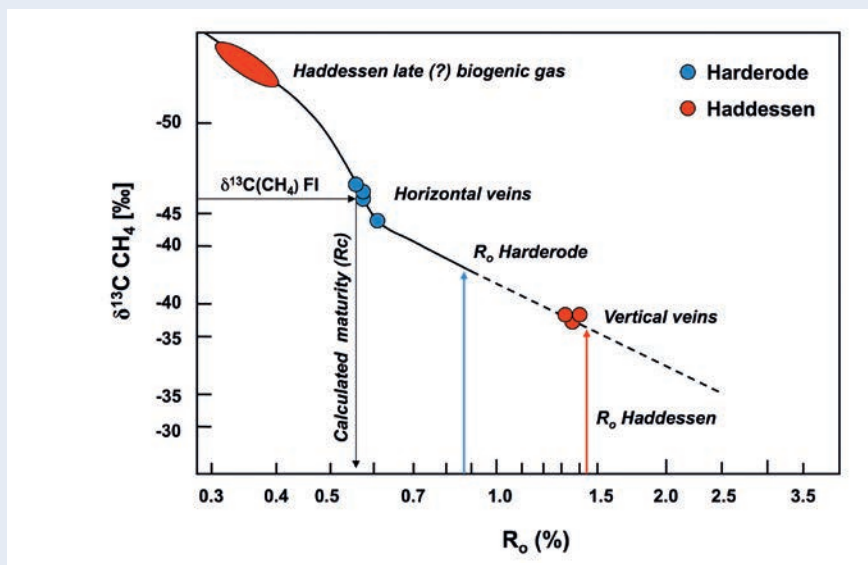


Abb. 4: Maturität (R_o) organischer Substanz in Erdöl-/Erdgasmuttergesteinen der Bohrungen Harderode und Haddessen (Hilmsulde) vs. $\delta^{13}\text{C}_{(\text{CH}_4)}$ -Werte von Methan aus Flüssigkeitseinschlüssen (FI für Fluid Inclusions) in Calcit sowie die daraus kalkulierte Maturität (R_c) des Muttergesteins zum Zeitpunkt der Gasbildung

Fig. 4: $\delta^{13}\text{C}_{(\text{CH}_4)}$ values of fluid inclusion gases vs. maturity (R_o) of source rocks of organic matter in the Harderode and Haddessen well, Hills Syncline also showing the calculated maturity (R_c) derived from stable isotopic composition of methane from fluid inclusions (FI) in calcite

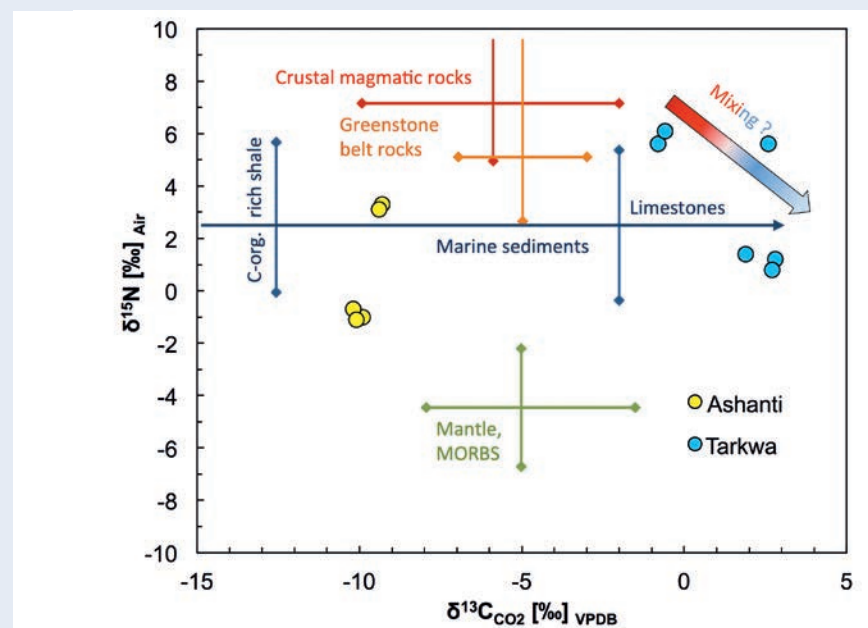


Abb. 5: $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ vs. $\delta^{15}\text{N}$ -Diagramm gasreicher Einschlüsse in Quarz aus der proterozoischen Ganglagerstätte Ashanti und dem Placer Deposit Tarkwa. CO_2 -reiche Fluide in Ashanti stammen vermutlich aus der thermischen Zersetzung organischer Substanz. Die $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von Gasen aus Einschlüssen in Quarzgeröllen aus Tarkwa deuten auf eine Mischung von magmatischem CO_2 und CO_2 , das aus der Auflösung von Karbonatgesteinen stammt, hin. Eine Zufuhr von CO_2 und N_2 aus dem Erdmantel erscheint in beiden Lagerstätten unwahrscheinlich.

Fig. 5: $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ vs. $\delta^{15}\text{N}$ relationship of quartz-hosted fluid inclusions from Proterozoic vein-type (Ashanti) and placer gold (Tarkwa) deposits. CO_2 -rich fluids at Ashanti seem to be derived from thermal decomposition of organic matter. The $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values of inclusions hosted in Tarkwaian pebble quartz suggest mixing of magmatic CO_2 and CO_2 being derived from decarbonation of limestones. A mantle origin of CO_2 and N_2 at both studied sites is unlikely.

Als mögliche Quellen für CO₂ und Gold werden die Herkunft aus dem Erdmantel und/oder metamorphe Fluid-Gestein-Wechselwirkungen diskutiert (McCuaig und Kerrich, 1988). Zur genaueren Charakterisierung möglicher Herkunftsbereiche von CO₂ und Gold bietet die Untersuchung von Isotopenverhältnissen von Gasen aus Flüssigkeitseinschlüssen ein neues Untersuchungsgebiet. Als Beispiel werden isotopengeochemische Untersuchungen an Gasen aus Flüssigkeitseinschlüssen in Quarzen aus wirtschaftlich bedeutenden, proterozoischen Goldlagerstätten in Ghana (Westafrika) nachfolgend vorgestellt.

Die untersuchten Proben stammen aus der gangförmigen Goldlagerstätte Ashanti und dem Tarkwaian Paleoplacer Gold Deposit. Quarze aus beiden Vorkommen beinhalten vergleichbare CO₂-Einschlüsse, was vermuten ließ, dass die goldführenden Quarzgerölle in Tarkwa einem älteren, dem Ashanti-Typ ähnlichen, gangförmigen Goldvorkommen entstammen (Klemd, 1989). Die $\delta^{13}\text{C}_{(\text{CO}_2)}$ -Werte der untersuchten Gase aus Flüssigkeitseinschlüssen widerlegen jedoch dieses Modell. Während die $\delta^{13}\text{C}_{(\text{CO}_2)}$ -Werte der Einschlüsse in goldführenden Gangquarzen aus der Ashanti-Mine ausschließlich deutlich negativ sind, sind die $\delta^{13}\text{C}_{(\text{CO}_2)}$ -Werte von Einschlüssen aus dem Tarkwaian Paleo-Placer Gold Deposit meist positiv (Abb. 5) und schließen daher einen vergleichbaren Herkunftsbereich für das CO₂ (und vielleicht auch für das Gold) in beiden Lagerstätten aus. Die Untersuchungsergebnisse zeigen auch, dass eine oft diskutierte CO₂-Herkunft aus dem Erdmantel für die untersuchten Vorkommen unwahrscheinlich ist, da die $\delta^{13}\text{C}_{(\text{CO}_2)}$ -Werte von Mantel-CO₂ zwischen -4 und -7 ‰ liegen und sich daher von den gemessenen $\delta^{13}\text{C}_{(\text{CO}_2)}$ -Werten der Flüssigkeitseinschlüsse deutlich unterscheiden. Dies gilt auch für N₂, der neben CO₂ in einigen Proben enthalten ist. Die gemessenen $\delta^{15}\text{N}$ -Werte der Flüssigkeitseinschlüsse sind deutlich schwerer als die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von Mantelstickstoff (-2 bis -8 ‰; Abb. 5).

Ausblick

Die isotopengeochemische Untersuchung kleinster Gasmengen in Flüssigkeitseinschlüssen liefert wertvolle Informationen über die Entstehung wirtschaftlicher Georessourcen (Kohlenwasserstoff- und Erzlagerstätten). In naher Zukunft werden noch höher auflösende Massenspektrometer zu Verfügung stehen, mit denen die hier vorgestellte Methodik weiter verfeinert werden kann. Denkbar wäre der Einsatz von Lasern, um Gase aus Flüssigkeitseinschlüssen zu extrahieren. Auch wird es möglich sein, die Untersuchungsmethodik auf weitere Isotopensysteme (z. B. Deuterium und Sauerstoff) anzuwenden, um noch mehr Informationen über Herkunft und Migration von Fluiden im Verlauf der Erdgeschichte zu erhalten, die Hinweise über mögliche, bislang verborgene Rohstoffvorkommen in der Erdkruste liefern können.

Literatur

- Berner, U., Faber, E., Scheeder, G., Panten, D. (1995): Primary cracking of algal and landplant kerogens: Kinetic models of isotope variations in methane, ethane and propane. - *Chemical Geology*, 126, 3-4, pp. 233-245, 10.1016/0009-2541(95)00120-4.
- Klemd, R. (1998): Comment on the paper by Schmidt Mumm et al. High CO₂ content of fluid inclusions in gold mineralisations in the Ashanti Belt, Ghana: a new category of ore forming fluids? (*Mineralium Deposita* 32: 107-118, 1997). - *Mineralium Deposita*, 33, 3, pp. 317-319, 10.1007/s001260050151.
- Krooss, B. M., Plessen, B., Machel, H. G., Lüders, V., Littke, R. (2008): Origin and distribution of non-hydrocarbon gases. - In: Littke, R., Bayer, U., Gajewski, D., Nelskamp, S. (Eds.), *Dynamics of Complex Intracontinental Basins. The Central European Basin System*, Springer, pp. 433-458.
- Lüders, V., Plessen, B. (2015): Stable carbon isotope ratios of CH₄-rich gas inclusions in shale-hosted fracture-fill mineralization: A tool for tracing hydrocarbon generation and migration in shale plays for oil and gas. - *Marine and Petroleum Geology*, 63, pp. 68-81, 10.1016/j.marpetgeo.2015.02.017.
- Lüders, V., Plessen, B., di Primio, R. (2012): Stable carbon isotopic ratios of CH₄-CO₂-bearing fluid inclusions in fracture-fill mineralization from the Lower Saxony Basin (Germany) – A tool for tracing gas sources and maturity. - *Marine and Petroleum Geology*, 30, 1, pp. 174-183, 10.1016/j.marpetgeo.2011.10.006.
- McCuaig, T. C., Kerrich, R. (1998): P-T-t-deformation-fluid characteristics of lode gold deposits: evidence from alteration systematics - *Ore Geology Reviews*, 12, 6, pp. 381-453, 10.1016/S0169-1368(98)80002-4.
- Plessen, B., Lüders, V. (2012): Simultaneous measurements of gas isotopic compositions of fluid inclusion gases (N₂, CH₄, CO₂) using continuous-flow isotope ratio mass spectrometry. - *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 26, 9, pp. 1157-1161, 10.1002/rcm.6201.
- Ridley, J. R., Diamond, L. W. (2000): Fluid chemistry of orogenic lode gold deposits and implications for genetic models. - *Reviews in Economic Geology*, 13, p. 141-162.
- Roedder, E. (1984): *Fluid inclusions: an introduction to studies of all types of fluid inclusions, gas, liquid, or melt, trapped in materials from earth and space, and their application to the understanding of geologic processes*, (Reviews in Mineralogy ; 12), Washington, D. C. : Mineralogical Society of America, 644 p.
- Rooney, M. A., Claypool, G. E., Chung, H. M. (1995): Modelling thermogenic gas generation using carbon isotope ratios of natural gas hydrocarbons. - *Chemical Geology*, 126, 3-4, pp. 219-232, 10.1016/0009-2541(95)00119-0.
- Rullkötter, J., Leythaeuser, D., Horsfield, B., Littke, R., Mann, U., Müller, P. J., Radke, M., Schaefer, R. G., Schenk, H.-J., Schwochau, K., Witte, E. G., Welte, D. H. (1988): Organic maturation under the influence of a deep intrusive heat source: a natural experiment for quantitation of hydrocarbon generation and expulsion from a petroleum source rock (Toarcian shale, northern Germany). - *Organic Geochemistry*, 13, 4-6, pp. 847-856, 10.1016/0146-6380(88)90237-9.
- Sackett, W. M. (1978): Carbon and hydrogen isotope effects during the thermocatalytic production of hydrocarbons in laboratory simulation experiments. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, 6, Pt. A, pp. 571-580, 10.1016/0016-7037(78)90002-9.
- Schoell, M. (1980): The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 5, pp. 649-661, 10.1016/0016-7037(80)90155-6.
- Tissot, B. P., Welte, D. H. (1984): *Petroleum formation and occurrence*, 2nd rev. and enl. ed., Berlin [u.a.] : Springer, 699 p.