

Kontinentales Tiefbohrprogramm der Bundesrepublik Deutschland Ramanpektroskopie und Mikrothermometrie an Mineralien und Flüssigkeitseinschlüssen

Christian Reutel & Eilfrun E. Horn (IGDL, Göttingen)

Problemstellung: Flüssigkeitseinschlüsse, während unterschiedlicher Stadien der Krustenevolution gebildet, können als direkte Informationsquelle zur Klärung geochemischer Fragestellungen beitragen. Die in den Einschlüssen als Fingerprints erhaltenen Paläofluide geben Hinweise auf Umlagerungen im Stoffhaushalt der Erdkruste und den damit einhergehenden Anreicherungsmechanismen während sedimentärer, hydrothermaler, magmatischer und metamorpher Prozesse, die zur Lagerstättenbildung führen können.

Methodik: Mittels Mikrothermometrie können Salinität, Zusammensetzung und Mindestbildungstemperatur der einschlussbildenden Lösung bestimmt werden. Diese Methode kann jedoch nur, abgesehen von bereits experimentell erfaßten Systemen (z.B. H₂O-NaCl, H₂O-KCl, N₂, CO₂, CH₄ etc.), Hinweise auf die Beteiligung weiterer Komponenten bei komplexeren Systemen geben. Bei Zumischung weiterer unbekannter Komponenten kommt es zu Temperaturverschiebungen der Phasenwechsel, die mit zur Verfügung stehenden Phasendiagrammen nur unzureichend erklärt werden können.

Durch den Einsatz der Ramanmikrosonde ist es möglich, "in situ"-Messungen an wässrigen Lösungen, Gasen und Festkörpern in Einschlüssen durchzuführen. In wässrigen Lösungen können z.B. CO₂, H₂S und CH₄ als gelöste Komponenten sowie mehratomige Ionen von NO₃⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻ und UO₂²⁺ identifiziert werden. Einatomige Ionen wie K⁺, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ und Cl⁻ können nur qualitativ nach Bildung entsprechender Hydratphasen während kombinierter mikrothermometrischer und ramanpektroskopischer Untersuchungen nachgewiesen werden (DUBESSY ET AL., 1982).

Die Analyse von Gasen (CO₂, CH₄, N₂, H₂S, H₂, CO, C₂H₆ etc.) erfolgt i. a. quantitativ in Bezug auf die molaren Verhältnisse.

Festkörperspektren können desweiteren zur Strukturcharakterisierung und Unterscheidung polymorpher Minerale beitragen.

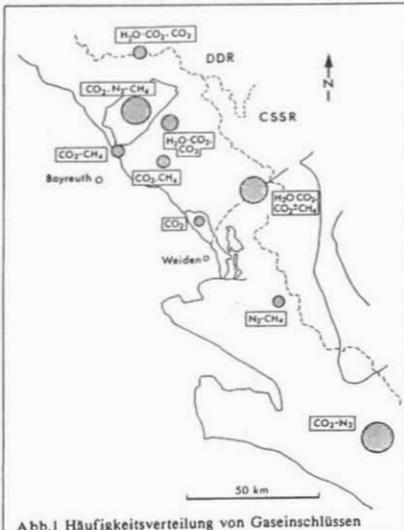


Abb.1 Häufigkeitsverteilung von Gaseinschlüssen

Der Einsatz von Objektiven bis zu 150 facher Vergrößerung an der Ramanmikrosonde "Ramanor U1000" (ISA Jobin Yvon) erlaubt punktuelle Analysen von Einschlüssen bis 2 µm Größe.

Ergebnisse: Aufgrund differenzierter Fluidsysteme bietet der Westrand der Böhmisches Masse gute Voraussetzungen für den Einsatz beider Methoden. Neben wässrigen Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung, Salinität und Bildungstemperatur ist das Auftreten von Gaseinschlüssen mit und ohne wässriger Phase besonders signifikant (Abb.1). Die Einschlüsse zeigen schon durch ihre Lagebeziehung im Dünnschliffbild abzugrenzende genetische Bedingungen an.

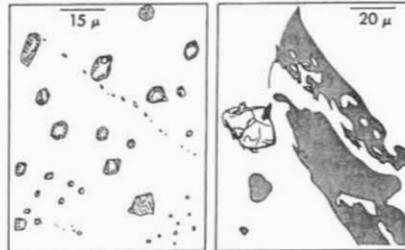


Abb.2 (s. Text)

Abb.3 (s. Text)

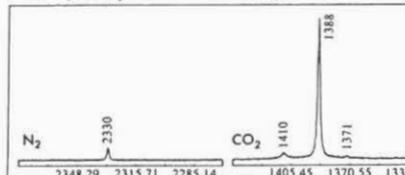


Abb.4 Spektrum von CO₂-N₂ Einschuß (Bodenmais)

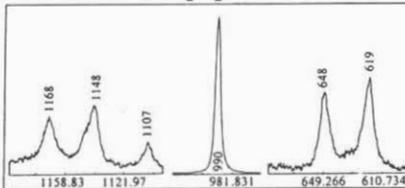


Abb.5 Spektrum von Festkörper/Baryt (Bodenmais)

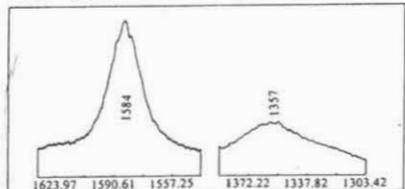


Abb.6 Spektrum von ungeordnetem Graphit (s. Text)

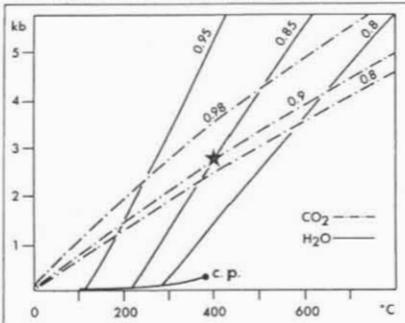


Abb.7 Isochorendarstellung der Meßdaten (Beispiel 5) mit Schnittpunkt kogenetischer Fluide

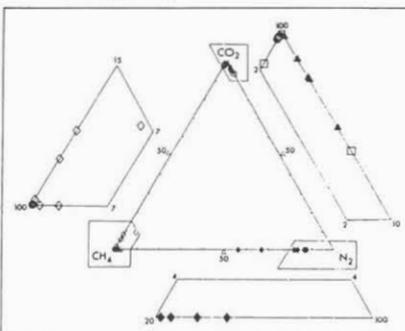


Abb.8 Analyseergebnisse an Gaseinschlüssen im Konzentrationsdiagramm CO₂-CH₄-N₂

An ausgewählten Beispielen sollen einige Ergebnisse dargestellt werden:

Beispiel 1: Bodenmais

-grobkristalliner Quarz mit zahlreichen einphasigen Einschlüssen, als großflächige cluster und diffus über die gesamte Fokussierebene verteilt (Abb.2)
-sekundäre Einschlussbahnen von zweiphasig wässrigen Generationen mit großen Fluid/Gas Verhältnissen
-Festkörpereinschlüsse parallel zur Schließfläche (Abb.3)
Kryometrische Messungen an den einphasigen Einschlüssen ergaben Schmelzwerte von -57,4° bis -56,8°C (CO₂-Schmelzpunkt -56,6°C).

Ramanmikrosondeanalysen wurden daraufhin routinemäßig auf in Frage kommende Gasbeimischungen durchgeführt. Dabei wurden im Bandenbereich von CO₂ und N₂ Anregungen festgestellt (Abb.4). Die quantitativen Auswertungen der Spektren ergaben Zusammensetzungen von 94,9 - 99,5 mol% CO₂ und 0,5 - 5,1 mol% N₂. Die Untersuchungen an den Festkörpern lieferten Linien in der Reihenfolge ihrer Signalstärke bei 990, 619, 648, 1140, 1168 und 1107 cm⁻¹ (Abb.5). Durch Vergleich mit Literaturdaten und eigenen Referenzmessungen konnten die Festkörper als Baryt identifiziert werden.

Beispiel 2: Münchberger Gneissmasse

Prasinit-Phyllit-Serie

-Quarzexudat mit einphasigen sekundären Einschlüssen, die bei -115°C in eine fluide und eine Gasphase entmischen und zwischen -91,8 und -77°C in die fluide Phase homogenisieren.

Quantitative Analysen ergaben zwischen 85,75 und 99,93 mol% CH₄, 0,07 und 8,6 mol% CO₂ und 0,7 und 2,43 mol% N₂, wobei die Kombination aller drei Gase nur in einem Einschuß nachgewiesen werden konnte.

Beispiel 3:Goldberggrund

Hangendgneis der Münchberger Gneissmasse

-Quarzexudat mit einphasigen sekundären Einschlüssen, bei denen eine Entmischung in eine fluide und eine Gasphase unterhalb -145°C erfolgt. Die Homogenisierung der Einschlüsse findet zwischen -130 und -100°C statt.

Die Ramanpektren zeigen Linien im Bereich der N₂- und CH₄-Schwingungen mit molaren Verhältnissen von 56 bis 87 mol% N₂ und 13 bis 44 mol% CH₄.

Beispiel 4: Kropfmühl

- Quarz mit seltenen einphasigen Einschlüssen.

Neben der für CH₄ charakteristischen Linie zeigte ein Einschuß weitere Peaks im Bandenbereich von 1300 - 1400 und 1550 - 1600 cm⁻¹ (Abb.6). Durch Vergleich der Spektren mit Literaturangaben (z.B. PASTERIS ET AL., 1986) konnte in dem Einschuß ungeordnetes graphitisches Material identifiziert werden.

Beispiel 5: Windischeschenbach

- Quarz mit zahlreichen einphasigen Einschlüssen, untergeordnet 2-phasig wässrige Fluide (z.T. kogenetisch). Sowohl Mikrothermometrie als auch Ramanuntersuchung ergaben reines CO₂.

Durch Kenntnis der in den Einschlüssen enthaltenen Komponenten und der Einschlussdichten läßt sich aus den mikrothermometrischen und ramananalytischen Daten eine PT-Bestimmung mit Hilfe des Isochoren-Schnittlinienverfahrens durchführen (Abb.7). Danach können die PT-Bedingungen zur Zeit der Einschlussbildung mit ca. 2,8 kb und 400°C angegeben werden.

Schlußfolgerung:

In Kombination mit mikrothermometrischen Untersuchungen ist die Ramanpektroskopie ein wertvolles und notwendiges Hilfsmittel zur exakten Erfassung und Quantifizierung der volatilen Komponenten im C-O-H-N-S System, zur Identifizierung von Festkörpern in Einschlüssen und im Wirtsmaterial sowie zum Nachweis in Lösung befindlicher Ionen. Ein großer Vorteil gegenüber anderen Methoden (z.B. Gaschromatographie und Massenspektrometrie) ist die punktuelle und zerstörungsfreie Anwendung, die Mischungseffekte wie bei anderen extraktiven Verfahren ausschließt.

Literatur:

DUBESSY ET AL. (1982): Chem. Geol. 37: 137-150
PASTERIS ET AL. (1986): Econ. Geol. 81: 915-930