





VEB DEUTSCHER VERLAG
FÜR GRUNDSTOFFINDUSTRIE
LEIPZIG

Von

a.o. Doz. Dr. sc. nat. Otto Leeder,
Dr. rer. nat. Rainer Thomas und
Dr. sc. nat. Werner Klemm

Einschlüsse in Mineralen

Mit 67 Bildern, einem Tafelteil
mit Schwarzweißfotografien und 23 Tabellen

Annotation

Leeder, Otto:

Einschlüsse in Mineralen / von Otto Leeder ;
Rainer Thomas und Werner Klemm. – 1. Aufl. –
Leipzig : Dt. Verl. für Grundstoffind., 1987. –
180 S. : 67 Bild., 23 Tab., 335 Lit.
NE: 2. Verf. ; 3. Verf. ;

Das erste deutschsprachige Buch zur Einschlußforschung gibt einen geschlossenen Überblick über Geschichte, physikochemische Grundlagen, Einzelmethoden und Anwendungsmöglichkeiten der Untersuchung von Einschlüssen in Mineralen. Es behandelt sowohl die thermobarometrischen Verfahren (Homogenisierungsmessungen, Druckbestimmungen, Kryometrie und Dekrepitographie) als auch die Bestimmungen des Lösungsschemismus, des Wassergehaltes, der Gaszusammensetzung und der Isotopenverhältnisse. Das Buch wendet sich in erster Linie an Mineralogen, Petrographen, Lagerstätten- und Rohstoffkundler, ist aber auch für Chemiker, Silikattechniker und Vertreter anderer technischer Disziplinen von Interesse.

Die auf dem Schutzumschlag abgebildeten Einschlußtypen sind eine Reproduktion der Originalzeichnungen von SORBY aus dem Jahre 1858.

ISBN 3-342-00088-0

1. Auflage

© VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie,
Leipzig 1987

VLN 152-915/94/87

Printed in the German Democratic Republic

Gesamtherstellung: Fachbuchdruck Naumburg

Lektor: Dipl.-Krist. H. Schwarz

Relaktionsschluß: 30. 5. 1986

LSV 1425

Bestell-Nr.: 541 925 1

04800

Vorwort

Der Gedanke, ein kleines Lehrbuch – einen Leitfaden – der Untersuchungen und nutzbringenden Anwendung der Untersuchungsergebnisse an Einschlüssen in Mineralen zu schreiben, reifte über längere Zeit und unter dem Einfluß verschiedenartiger Erfahrungen bei der Arbeit mit Einschlüssen.

An erster Stelle steht die Notwendigkeit, Studierende der Fachrichtungen Mineralogie und Geologie an Hochschulen mit den wichtigen Methoden der Einschlußforschung bekannt zu machen und sie zu befähigen, Untersuchungen selbst durchzuführen und deren Ergebnisse sowie Informationen aus der Literatur richtig anzuwenden und kritisch zu bewerten.

In der Literatur fällt das Mißverhältnis zwischen einer üppigen Fülle von Einzelbeiträgen in Zeitschriften, Sammelbänden und Spezialabhandlungen zu allen Problemen der Einschlußforschung einerseits und dem Mangel an systematisch aufbereiteten Monographien oder gar Lehrbüchern andererseits auf. Letztere werden repräsentiert durch die Arbeiten von ERMAKOV und DOLGOV (1979, in Russisch [085]), ZHILI (1982, in Chinesisch [310]) und ROEDDER (1984, in Englisch [228]).

Die Bereitstellung eines Leitfadens der Einschlußuntersuchungen in deutscher Sprache trägt auch dem Umstand Rechnung, daß die vielseitigen und wertvollen Methoden in den mitteleuropäischen Ländern bisher weniger Beachtung und Anwendung fanden als in der Sowjetunion, den Vereinigten Staaten von Amerika, Frankreich oder Japan. Das Büchlein könnte einen guten Dienst leisten, wenn es Geowissenschaftler in der Industrie und in Forschungszentren dazu anregt, den Einschlußuntersuchungen mehr Aufmerksamkeit zu widmen, und ihnen als »Leitfaden« beim Einstieg in die Welt der konservierten physikochemischen und mineralgenetischen Informationen hilft.

Ein weiteres Anliegen der Autoren ist der Versuch einer kritischen Wertung des Leistungsvermögens einzelner Methoden, der Stellung dieser im Rahmen systematischer Untersuchungen und der für volkswirtschaftlich wichtige Zielstellungen getroffenen Aussagen.

Die Autoren verbinden mit der Hoffnung auf Erreichung des Zieles ihrer Absichten und gute Aufnahme bei den Lesern einen aufrichtigen Dank an den VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie in Leipzig für die Drucklegung sowie an alle Helfer, die bei der Erarbeitung des Manuskriptes mitwirkten.

Doz. Dr. sc. nat. O. LEEDER,

Dr. rer. nat. R. THOMAS,

Dr. sc. nat. W. KLEMM

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	9
2.	Einschlüsse in Mineralen	11
2.1.	Abriss der Geschichte der Einschlüßuntersuchungen	12
2.2.	Erscheinungsbilder und Definition von Einschlüssen	14
2.3.	Klassifikation nach Größe, Form, Anordnung und Phasen	16
2.4.	Klassifikation nach der Entstehung	19
2.4.1.	Einschlüßtypen	21
2.4.2.	Einschlüßvergesellschaftungen	21
2.5.	Ableitung der Grundlagen und Ziele von Untersuchungsmethoden und Probleme der Deutung der Ergebnisse	27
3.	Physikochemische Grundlagen der Methodik der Einschlüßuntersuchungen	30
3.1.	Das H ₂ O-System	32
3.2.	Das CO ₂ -System	36
3.3.	Das binäre System H ₂ O—NaCl	36
3.4.	Das ternäre System H ₂ O—KCl—NaCl	41
3.5.	Das binäre System H ₂ O—CO ₂	43
3.6.	Das binäre System CO ₂ —CH ₄	46
3.7.	Das ternäre System CO ₂ —H ₂ O—NaCl	47
4.	Methoden der mineralogischen Thermobarometrie	50
4.1.	Physiographische Voruntersuchungen	50
4.2.	Thermometrie	52
4.2.1.	Visuelle Bestimmung oder Abschätzung der Temperatur	53
4.2.2.	Homogenisierungstemperaturen	54
4.2.2.1.	Geräte und Hilfseinrichtungen	54
4.2.2.2.	Probenpräparation und -vorbereitung	56
4.2.2.3.	Durchführung der Messungen	57
4.2.2.4.	Meßumfang, Genauigkeit und Reproduzierbarkeit	63
4.2.2.5.	Interpretation	66
4.2.3.	Quenching-Methode	67
4.2.4.	Dekrepatationsmethode	69
4.2.4.1.	Geräte und Hilfseinrichtungen	70
4.2.4.2.	Probenvorbereitung und Analysengang	72
4.2.4.3.	Meßumfang, Genauigkeit und Reproduzierbarkeit	72
4.2.4.4.	Anwendung und Interpretation	74

4.3.	Kryometrie	74
4.3.1.	Geräte und Hilfseinrichtungen	75
4.3.2.	Durchführung der Messungen	77
4.3.3.	Meßumfang, Genauigkeit und Reproduzierbarkeit	83
4.3.4.	Anwendung und Interpretation	84
4.4.	Druckbestimmung und Druckkorrektur	85
4.4.1.	Bestimmung des Druckes bei der Mineralbildung unter Verwendung von Phasengleichgewichten	87
4.4.2.	Isochoren-Schnitt-Methode	91
4.4.4.	Druckbestimmung nach der t_H/t_D -Methode nach NAUMOV und MALININ	95
4.4.4.	Sonstige Methoden der Druckbestimmung	99
4.4.5.	Graphische Ermittlung der Druckkorrektur	99
4.5.	Methoden der Dichte- und Viskositätsbestimmung	102
4.5.1.	Dichte mineralbildender Lösungen	102
4.5.2.	Bestimmung der Viskosität mineralbildender Lösungen	105
5.	Substantielle Untersuchungen an Einschlüssen	109
5.1.	Zielstellungen, Möglichkeiten, Grenzen	109
5.2.	Analyse von Einzeleinschlüssen	111
5.2.1.	Lichtmikroskopische Methoden	111
5.2.2.	Ultramikroanalysen	113
5.2.3.	Lasermikrospektralanalyse	114
5.2.4.	Laser-Ramanspektroskopie	115
5.2.5.	Elektronenmikroskopie und Elektronenstrahlmikroanalyse	116
5.3.	Summenanalyse	117
5.3.1.	Probenpräparation und -vorbereitung	117
5.3.2.	Analyse des Chemismus der Einschlußlösung	119
5.3.2.1.	Öffnen der Einschlüsse	119
5.3.2.2.	Extraktionszeit und -temperatur	121
5.3.2.3.	Durchführung der Extraktion	121
5.3.2.4.	Analyse der Extraktionslösung	122
5.3.3.	Bestimmung des Wassergehaltes	128
5.3.4.	Bestimmung der Schwefelwasserstoffkonzentration	129
5.3.5.	Analyse der Schwermetallgehalte	129
5.3.6.	Analyse der eingeschlossenen Gase	131
5.3.7.	Analyse der Isotopenzusammensetzung der Einschlußkomponenten	134
5.3.8.	Infrarotspektroskopische Untersuchungen	136
6.	Beispiele zur Anwendung der Einschlußuntersuchungen	138
6.1.	Ermittlung physikochemischer Größen	138
6.1.1.	Abschätzung des pH-Wertes	139
6.1.2.	Abschätzung des Redoxpotentials	139
6.1.3.	Abschätzung des Sauerstoffpartialdruckes	140
6.1.4.	Abschätzung der Reservoirtemperatur mit geochemischen Thermometern	140

6.2.	Gesteinsbildung und -umbildung	141
6.2.1.	Druckbestimmung anhand von CO ₂ -Einschlüssen in Peridotit Xenolithen aus Basalt	141
6.2.2.	Identifizierung von Tochterkristallphasen in Einschlüssen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) und der energiedispersiven Röntgenspektrometrie (EDS) – dargestellt am Beispiel der Untersuchungen an Topasspaltflächen	143
6.2.3.	Zur physikochemischen Entwicklung mineralbildender Lösungen	144
6.2.4.	Glas- und Flüssigkeitseinschlüsse in erzbegleitenden Magmatiten	145
6.2.5.	Nichtmischbare Phasen in magmatischen Prozessen	146
6.2.6.	Einschlüsse in metamorphen Gesteinen.	148
6.2.7.	Quarze unterschiedlicher Genese in Glassanden	149
6.2.8.	Halokinese unter Beteiligung wäßriger Lösungen	150
6.3.	Entstehung, Prognose und Erkundung von Lagerstätten	150
6.3.1.	Ergebnisse der Untersuchungen von Einschlüssen in Mineralen erzbergischer Zinn-Wolfram-Mineralisationen	151
6.3.2.	Isotopenzusammensetzung des Wassers in Gas-Flüssigkeits-Einschlüssen	153
6.3.3.	Erkundung von Kupferimprägnationslagerstätten	154
6.3.4.	Einschlußareolen bei Wolframlagerstätten.	154
6.3.5.	Untersuchungen eines Gangprofils in einer Fluoritlagerstätte.	155
6.4.	Technische Prozesse	156
6.4.1.	Bedeutung der Ergebnisse von Einschlußuntersuchungen für die Probleme der Lagerung von radioaktiven Spaltprodukten in Salzstöcken	156
6.4.2.	Bedeutung von Einschlüssen mineralbildender Medien in Edelsteinen	158
	Literaturverzeichnis	159
	Sachwörterverzeichnis	176

Die Tatsache, daß Einschlüsse in Mineralen Zeugnisse aus der Entstehungsgeschichte ihrer Wirte sind, bedarf heute keiner Erörterung mehr. Die Anstrengungen bei der weiteren Erforschung von Einschlüssen sind darauf gerichtet, die Erfahrungen der Vergangenheit mit den Kenntnissen und methodischen Möglichkeiten der Gegenwart so zu verbinden, daß die in den Einschlüssen enthaltenen genetischen Informationen umfassend nutzbar gemacht werden.

Die von sowjetischen Autoren 1968 vorgeschlagene und durch die internationale »Commission of ore-forming fluid inclusions« (COFFI) in Tokio-Kyoto 1971 bestätigte Bezeichnung »Thermobarogeochemie« weist auf die Hauptmethoden Thermometrie und Barometrie sowie geochemische Methoden dieser Disziplin hin. Sie erfaßt jedoch nicht die Gesamtheit der Einschlußforschung, die – im Grenzgebiet zwischen Physikochemie, Mineralogie, Geochemie und Petrologie/Lagerstättenlehre angesiedelt – inzwischen in die Bereiche der Analytischen Chemie, Kristallographie, Technischen Mineralogie, Ökonomischen Geologie und andere naturwissenschaftliche und technische Disziplinen übergreift.

Einschlüsse vermitteln als gesetzmäßige Begleiterscheinungen und Folgen von Kristallisations- und Erstarrungsvorgängen wichtige Einblicke in die Begleitumstände und den Verlauf der Übergänge in den festen Zustand. In technischen Prozessen werden sie als Informanten bewußt genutzt, indem sie Auskunft über die Richtigkeit der Prozeßparameter geben, den Produkten bestimmte Eigenschaften verleihen oder beabsichtigte Effekte erzielen. Bei Züchtungen hochreiner Kristalle, z. B. Silicium und Germanium für die Mikroelektronik, Galliumphosphid und -arsenid für die Optoelektronik, dotierter Rubine oder Fluorite für die Lasertechnik sowie Piezoquarzen, wird auf größtmögliche Einschlußarmut geachtet. Demgegenüber bilden die durch Entmischung von Schmelzen entstehenden Einschlüsse von Baddeleyit in Korund oder von Erdalkalifluoriden in Gläsern erwünschte und durch die Prozeßführung gezielt erreichte Erscheinungen. In der Edelsteinzüchtung gibt es Bemühungen, die Einschlüsse in Form und Anordnung den natürlichen Bildungen ähnlich zu gestalten, um eine Unterscheidung zu erschweren.

Besondere Bedeutung haben Durchführung und Auswertung von Einschlußuntersuchungen in Mineralen aus Gesteinen und Lagerstätten mineralischer Rohstoffe erlangt, da sie Zeugen von Prozessen darstellen, die zum Teil vor Hunderten von Millionen Jahren abließen und auf anderen Wegen nicht reproduzierbar sind. Die mittels komplexer mikroskopischer, physikalischer und mikrochemischer Verfahren erlangten Daten liefern Informationen über die physikochemischen Grundgrößen Temperatur, Druck, Dichte, Viskosität, Chemismus von Lösungen und Schmelzen, Konzentrationen von Haupt- und Spurenelementen, Gaszusammensetzung, Isotopenverhältnisse u. a. m.

Der Schwerpunkt der geowissenschaftlichen Untersuchungen liegt auf den Gas-Flüssigkeits-Einschlüssen, zwei- und mehrphasigen Einschlüssen mit überwiegend gas-

förmigen und flüssigen Phasen. Sie sind besonders geeignet, die o. a. Informationen zu liefern.

Die Voraussetzung zur Entschlüsselung der gemessenen Daten für mineralgenetische Zwecke sind Kenntnisse über Bildungsvorgänge und -umstände, die aus Synthesen, thermodynamischen Berechnungen oder Analogien abgeleitet werden können. Unser heutiges Wissen basiert auf der Umsetzung von Erfahrungen, die im Verlauf einer fast zweihundertjährigen Geschichte der Einschlußuntersuchungen gesammelt wurden. Diese Geschichte ist vergleichbar mit der Enträtselung der Schrift einer unbekanntes Sprache, etwa der Keilschrift. Der Entdeckung der Zeichen und ihrer Anerkennung als semantische Elemente folgte die Entschlüsselung ihrer Kombinationen. Wir kennen bereits viele Wörter und sind dabei, die Sprache der Einschlüsse zu erlernen.

Der Umfang der bereits geleisteten Arbeit, die jährliche »Zuwachsrate« an Informationen aller Art und der Einsatz der modernsten Mittel der Wissenschaft und Technik lassen erkennen, daß die Untersuchung der Einschlüsse nicht zum Selbstzweck erfolgt oder nur zur statischen Feststellung bestimmter Zustände in einer fernen Vergangenheit. Die Einschlußforschung besitzt wichtige dynamische Komponenten, die auf die Rekonstruktion geologischer Prozesse in Raum und Zeit, die Aufklärung von Konzentrationvorgängen innerhalb unserer Erdkruste und besonders die Erweiterung der Ressourcen fester mineralischer Rohstoffe gerichtet sind. Sie kann diese Aufgaben jedoch nur in enger Kooperation mit anderen geowissenschaftlichen und naturwissenschaftlichen Disziplinen erfüllen und bedarf als Teil eines Ganzen der ständigen wechselseitigen Information, kritischen Auseinandersetzung, Befruchtung und Weiterentwicklung.

Der vorliegende »Leitfaden« entsteht in einer Zeit der allgemeinen Anerkennung der Bedeutung der Einschlußforschung, des Übergangs von der Pionierarbeit einzelner beharrlicher Forscher zur Routinearbeit und der raschen Akkumulation weiteren Wissens. Er setzt sich weder die enzyklopädische Zusammenfassung der umfangreichen Erkenntnisse und Erfahrungen hunderter Spezialisten noch die Zusammenstellung erfolgssicherer Rezepte zum Ziel. Er bescheidet sich mit der Vermittlung von Grundlagen und Anregungen oder – um im obigen Bild zu bleiben – einiger Vokabeln und grammatikalischen Regeln der Sprache der Einschlüsse.

Einschlüsse werden in der Regel erst bei mikroskopischen Untersuchungen von Kristallen, Mineralkörnern oder Gesteinen sichtbar. Nur selten sind sie mit bloßem Auge, beispielsweise durch die Bewegung einer Gasblase in einer Flüssigkeit (»Enhydros«), erkennbar. Bei den üblichen petrographischen Dünnschliffuntersuchungen wird ihnen wenig Beachtung geschenkt oder gar Bedeutung beigemessen.

Befaßt man sich mit den Einschlüssen in speziellen mikroskopischen Mineralpräparaten, so fällt ihre Vielfalt in Form, Größe, räumlicher Anordnung, Phasenbestand und -verhältnissen, Farbe und Transparenz und anderen Eigenheiten auf. Sorgfältigere Untersuchungen zeigen, daß diese Eigenschaften bestimmten Regeln gehorchen. Es gibt monotone Einschlußbilder und sehr komplexe Vergesellschaftungen unterschiedlicher Typen, gesetzmäßige Assoziationen und ebenso gesetzmäßige Ausschließlichkeiten, Bindungen an Eigenschaften der kristallinen Materie und Abhängigkeiten von den Entstehungsbedingungen. Bereits aus diesen physiographischen und paragenetischen Besonderheiten lassen sich wichtige Schlußfolgerungen ziehen.

Die Kenntnisse über Einschlüsse entwickelten sich über einen langen Zeitraum, den wir mit etwa 200 Jahren angeben können. Es ist empfehlenswert, die wechselhafte Geschichte der Entwicklung der Einschlußforschung bis zum heutigen Tag zu verfolgen, zumal bereits vor über 100 Jahren ein weitgehend geschlossenes Konzept zur Untersuchung dieser Erscheinungen und ihrer geowissenschaftlichen Anwendung vorlag. SORBY hat in seinen zahlreichen und heute noch lesenswerten Arbeiten, von denen die 1858 erschienene am häufigsten zitiert wird [259], eine sehr sorgfältige, kritische und nützliche Übersicht über die Vielfalt der Einschlüsse gegeben. Unter Rückgriff auf Arbeiten älterer Autoren und eigene Untersuchungen entwickelte er die erste Klassifikation nach formalen (Form, Anordnung, Füllungsgrad) und genetischen Gesichtspunkten, die heute noch Gültigkeit haben. Auf SORBY gehen auch die grundlegenden Experimente zurück, die die Entwicklung der modernen Thermobarogeochemie bestimmten: Homogenisierungstemperaturen, Abschätzung des Druckeinflusses, Zusammensetzung der eingeschlossenen Lösungen und Kristalle sowie Kontrollsynthesen.

Die stürmische Entwicklung der Einschlußforschung in der Neuzeit geht vermutlich auf zwei wichtige Einflüsse zurück, die auch eine Reihe von Vorbehalten überwinden halfen. An erster Stelle ist der Nachweis einer Anwendbarkeit auf wirtschaftliche Probleme zu nennen, der besonders von den sowjetischen Wissenschaftlern mit ERMAKOV an der Spitze geführt wurde. Der zweite Impuls kam aus der Verfeinerung und Erweiterung der Meßmethoden, die die Zerstreung von Zweifeln, eine Verdichtung des Faktenmaterials und neue Ergebnisse mit sich brachten. In dieser Weise verflochten sich Forscherdrang, ökonomische Probleme und Zuwachs an wissenschaftlichen und technischen Voraussetzungen zu einer langen, fruchtbaren Entwicklung.

2.1. Abriss der Geschichte der Einschlüßuntersuchungen

Die ersten Erwähnungen von Einschlüssen mobiler Phasen in Mineralen stammen von dem Römer CLAUDIAN (4. Jahrhundert u. Z.) und dem zentralasiatischen Gelehrten ABU REYKHAN AL-BIRUNI, der im 11. Jahrhundert lebte.

Im Jahre 1672 beschrieb R. BOYLE erstmals große, bewegliche Gasblasen in Quarz. Die Beobachtungen von D. DE DOLOMBIEU (1792), T. E. LOVIC (1805), H. E. DWIGHT (1820) und anderen bezogen sich ebenfalls auf makroskopisch sichtbare Libellen. In diese Zeit fallen aber auch die ersten stofflichen Untersuchungen von Einschlüßinhalten, die von S. BREISLAK (1818) und H. DAVY (1820) ausgeführt wurden.

Die ersten systematischen Untersuchungen über das Verhalten von verschiedenen Mineralen beim Erhitzen, an Lichtbrechungserscheinungen der Einschlüßlösungen, zur Zusammensetzung der eingeschlossenen Substanzen sowie zu den kristalloptischen Eigenschaften der Tochterminerale führte D. BREWSTER in den Jahren von 1823 bis 1861 aus. Diese Arbeiten wurden von H. C. SORBY stark beachtet, aufgegriffen und weitergeführt.

In dem für die Entwicklung der Einschlüßforschung entscheidenden Zeitraum zwischen 1820 und 1860 wurden einzelne Versuchsergebnisse von W. NICHOL, der 1828 erstmals Flüssigkeitseinschlüsse in Mineraldünnschliffen beschrieb, J. DUMAS (Lösungen in Salzmineralien, 1830), H. ROSE (Gase in Salzen, 1839), R. BUNSEN (Gasanalyse aus Salzeinschlüssen, 1851), A. KENNGOTT (Einschlüsse in vielen Mineralen, 1852), F. SALM-HORSTMAR (»Tochter«kristalle in Einschlüssen, 1853), R. BLUM u. a. (Bitumina in Einschlüssen, 1854), D. FORBES (Mineraleinschlüsse, 1857) und anderen publiziert.

H. C. SORBY kann als Begründer der Einschlüßforschung angesehen werden (vgl. S. 36), indem er die Erkenntnisse seiner Zeitgenossen mit eigenen Erfahrungen und Überlegungen verband. Er schuf in den Jahren 1856 bis 1880 das theoretische und experimentelle Fundament einer Disziplin, die erst 60 Jahre später größere Bedeutung erlangen sollte.

Unter Verwendung der Technologie und Terminologie SORBYS führten die deutschen Petrographen F. ZIRKEL (1862) und H. VOGELSANG (1864) die Untersuchungen an gesteinsbildenden Mineralen weiter. Im Verlauf der systematischen und umfangreichen Beobachtungen und Messungen an Hunderten von Proben aus intrusiven und effusiven Gesteinen, Schlacken, Gläsern und jungen Laven gelang es insbesondere ZIRKEL, in den Jahren zwischen 1862 und 1893 die gesamte Vielfalt der Einschlüßtypen zu erfassen und zu beschreiben. Er befaßte sich als erster mit Glaseinschlüssen in Magmatit-Mineralen sowie ihren Rekristallisationsformen und Begleitphasen. An mehrphasigen Einschlüssen führte er chemische und spektralanalytische Untersuchungen durch.

ZIRKEL und VOGELSANG widmeten umfangreiche Abschnitte in ihren Büchern den Erscheinungen und Untersuchungen von Einschlüssen in gesteinsbildenden Mineralen. Auch ROSENBUSCH beteiligte sich an Untersuchungen und wies in seinen Lehrbüchern auf die Erscheinungen hin. Für Rußland setzte sich A. P. KARPINSKIJ (1880) detailliert und kritisch mit den Arbeiten von BREWSTER, SORBY, ZIRKEL, VOGELSANG und anderen auseinander, nachdem dort erste Arbeiten durch A. AUERBACH, P. LUKŠO und M. KRENOFOSKIJ ausgeführt worden waren.

In der Mitte des 19. Jahrhunderts gewinnt die Anwendung der Einschlüßuntersuchungen in ganz Europa und auch in den USA rasch an Breite, so daß bis zur Jahrhundertwende über 150 Arbeiten in der Literatur veröffentlicht waren. Es ist nicht auszuschließen, daß mit den kritischen Äußerungen von J. A. PHILLIPS und F. ZIRKEL eine Zurückhaltung bei der Anwendung einsetzt, die sich auch zu Beginn des 20. Jahrhunderts auswirkt.

In rund 50 Arbeiten bis zum Jahr 1920, die mit Namen wie H. ROSENBUSCH, J. KOENIGSBERGER, A. R. HUNT, G. TSCHERMAK, G. SPEZIA, W. LINDGREN, A. N. WINCHELL, E. WEINSCHENK, R. W. CLARK u. a. verbunden sind, werden vor allem Anwendungen der Untersuchungsmethoden auf verschiedene Probleme der Gesteins- und Lagerstättenforschung dargelegt.

Als wichtige Einschnitte können die Arbeiten von R. SCHARIZER (1920) und R. NACKEN (1921) angesehen werden, die sich kritisch mit Einwänden befassen und die Anwendbarkeit der Temperatur- und Druckbestimmungen begründen. Unter den weiteren Einzelbeiträgen dieser Zeit sind auch die Veröffentlichungen von N. L. BOWEN (1928) zur Temperaturmessung und von J. N. BRÖNSTEDT (1928) zu den Stoffsystemen der in Einschlüssen auftretenden Salze mit Wasser zu nennen. H. SEIFERT (1930) wies in seinem umfangreichen Beitrag über geologische Thermometer die Messungen an Gas-Flüssigkeits-Einschlüssen als wichtige Methode der Temperaturbestimmung aus und beschrieb Beispiele ihrer Anwendung.

Für die weiteren Untersuchungen wichtige physikochemische Grundlagen schufen G. TAMANN und A. RÜHENBECK mit den T - p - V -Daten des Wassers in weiten Druck- und Temperaturgrenzen sowie E. L. QUINN und C. L. JONES mit ihrer Kohlendioxid-Monographie, die auf den Untersuchungen von E. H. AMAGAT (1892/93) aufbauen und von A. und C. MICHELS (1936) fortgesetzt werden. JA. D. ZEL'VENSKIJ (1937) befaßte sich mit der Löslichkeit von CO_2 in Wasser unter Einschlußbedingungen. Von N. J. CHITAROV und L. A. IVANOV wurden 1939 und 1940 bedeutende Beiträge zum Verhalten von Wasser und wäßrigen Lösungen unter kritischen Bedingungen geliefert. Auch die Untersuchungen von A. BENRAT (u. a. 1942) zur Löslichkeit der Salze in Wasser unter erhöhten Temperaturen reihen sich in die wichtigen Vorarbeiten der Physikochemie der Einschlußforschung ein, zu denen ebenfalls die Beiträge von W. H. BARNES (1938), O. MAASS (1938), N. E. DORSEY (1940), R. WIEBE (1941), W. B. KAY (1941), R. W. GORANSON (1942) u. a. gehören.

Mit den Arbeiten von G. G. LEMMLEJN in den Jahren 1929 bis 1955, die in Westeuropa weitgehend unbeachtet blieben, wurde die Entwicklung nationaler »Schulen« eingeleitet, die in den vierziger und fünfziger Jahren von N. P. ERMAKOV in der Sowjetunion, G. DEICHA in Frankreich, F. G. SMITH in Kanada und E. ROEDDER in den Vereinigten Staaten von Amerika weitergeführt wurde. Von diesen Zentren gingen die Impulse für die wesentlichen Fortschritte in theoretischer und methodischer Hinsicht, für die Ausbildung von spezialisierten Wissenschaftlern und die damit mögliche Ausbreitung der Untersuchungsmethoden sowie für die internationale Zusammenarbeit aus. Wichtige Beiträge zu dieser Entwicklung kamen von den oben genannten Wissenschaftlern und G. G. GRUŠKIN, JU. A. DOLGOV, A. I. ZACHARČENKO, V. A. KALJUŽNYJ, V. B. NAUMOV u. v. a. aus der UdSSR, J. C. TOURAY und B. POTY (Frankreich), V. POMĂRLEANU und M. SAVUL (Rumänien), H. IMAI, H. OHMOTO, S. TAKENOUCI u. a. (Japan), E. INGERSON, G. C. KENNEDY, R. O. RYE, F. J. SAWKINS u. a. (USA) und aus anderen Ländern.

Das erste zusammenfassende Werk über die Geschichte der Einschlußforschung und den Stand der Kenntnisse wurde 1953 von F. G. SMITH (Toronto, Kanada [252]) vorgelegt. Die Übersetzung ins Russische wurde durch G. G. LEMMLEJN (1956) [253] vorgenommen, die er mit vielen Angaben zu den Beiträgen russischer und sowjetischer Forscher ergänzte. Der vorliegende Abriss der Geschichte fußt auf diesen Arbeiten. Die sehr sorgfältige und als Empfehlung ausgeführte Analyse zur Geschichte, Stand und Möglichkeiten der Einschlußforschung von F. G. SMITH konnte aber den Methoden in Westeuropa ebenso wenig zum Durchbruch verhelfen wie die zusammenfassende Arbeit von C. W. CORRENS [053].

Die vergangenen zwanzig Jahre sind durch rasche Zunahme der Zahl der Publikationen und namhaften Spezialisten, die Ausweitung des Einsatzes auf viele Zweige

der Wissenschaft und Technik sowie die Intensivierung der internationalen Zusammenarbeit gekennzeichnet. Die Anzahl der Veröffentlichungen wurde 1953 mit etwa 400 für den gesamten Zeitraum seit Beginn des 19. Jahrhunderts angegeben. Etwa die gleiche Menge erschien nochmals bis zum Jahre 1970, verfünffachte sich aber bis zum Jahr 1978. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt wird die Anzahl einschlägiger Publikationen auf über 10000 geschätzt.

Auf Beschluß des XXI. Internationalen Geologenkongresses wurde zum XXII. IGC, der 1964 in New Delhi, Indien, stattfand, die »Internationale Kommission für erzielbare Lösungen« gegründet. Ihr gehörten Vertreter der Länder Belgien, Bulgarien, ČSSR, Frankreich, Griechenland, Holland, Indien, Japan, Jugoslawien, Mongolische Volksrepublik, Polen, Rumänien, Schweiz, Sowjetunion und USA an. Seit dieser Zeit treffen sich die Delegierten der Mitgliedsländer, deren Anzahl sich laufend vergrößert, im Rhythmus von zwei Jahren zu speziellen Treffen oder im Rahmen der Internationalen Geologenkongresse.

In der Sowjetunion werden seit 1963 im Abstand von drei bis sechs Jahren Allunionskonferenzen zur Thermobarogeochemie durchgeführt, deren Ergebnisse auch im Rahmen der COFFI Verbreitung finden. Vertreter der westeuropäischen Länder haben sich zu einer Vereinigung (E.C.R.F.I.) zusammengeschlossen, die ebenfalls im festen Rhythmus Zusammenkünfte zu Problemen der Einschlußforschung ermöglicht. Eine besondere Form des Erfahrungsaustausches und der Qualifizierung auf den Gebieten der Einschlußuntersuchungen sind die Sommerkurse (»short courses«), die im internationalen Maßstab in verschiedenen Gastgeberländern stattfanden. Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß der geschichtliche Ablauf der Entwicklung und die raschen Fortschritte der Methodik, der theoretischen Fundierung, den vielseitigen Anwendungen und der internationalen Organisation und Kooperation die Einschlußforschung als wichtige wissenschaftliche Disziplin ausweisen.

2.2. Erscheinungsbilder und Definition von Einschlüssen

Die mikroskopische Betrachtung eines geeigneten Präparates eröffnet häufig einen Einblick in eine verwirrende Welt von Einschlußbildern, die sich durch Größen, Formen, Anordnungen und Füllungen unterscheiden (s. Bilder auf den Tafeln I bis VI).

Einschlüsse nehmen ein *Größenspektrum* über sieben Zehnerpotenzen zwischen lichtmikroskopisch gerade noch sichtbaren Dimensionen ($n \cdot 0,1 \mu\text{m} = n \cdot 10^{-4} \text{mm}$) und mehreren Millimetern ($n \cdot 10^1 \text{mm}$) ein. In seltenen Fällen erreichen sie Durchmesser von Zentimetern oder Dezimetern. Ihre Anzahl wurde in Größenordnungen zwischen 10^6 und 10^{11} je Kubikzentimeter bestimmt, erhöht sich aber auf etwa 10^{14} , wenn man definitionsgerechte Einschlüsse in elektronenmikroskopischen Dimensionen (10^{-6} bis 10^{-5}mm) berücksichtigt. Die Zusammenhänge zwischen Größe, Anzahl, Volumina und Gewichtsanteil lassen sich aus einem Diagramm ablesen (Bild 2.1).

Die *Einzelvolumina* von Einschlüssen sind den Ausführungen entsprechend sehr klein, so daß auch ihre Summe nur einen Anteil von weniger als 1% des Gesamtvolumens besitzt. Für einen weißen Quarz mit einer Milliarde Einschlüssen in einem Kubikzentimeter, deren mittlerer Durchmesser einen Mikrometer betragen soll, wurde ein Gewichtsanteil der eingeschlossenen leichtflüchtigen Bestandteile von 0,1% ermittelt. Ein Gramm Wasser je Tonne Quarz ($1 \text{g} \cdot \text{t}^{-1}$, 1 ppm) erfordert zwanzigtausend Einschlüsse von $10 \mu\text{m}$ Kantenlänge je Kubikzentimeter.

Einschlüsse entsprechen mit isometrischen und geradflächig begrenzten (Würfel,

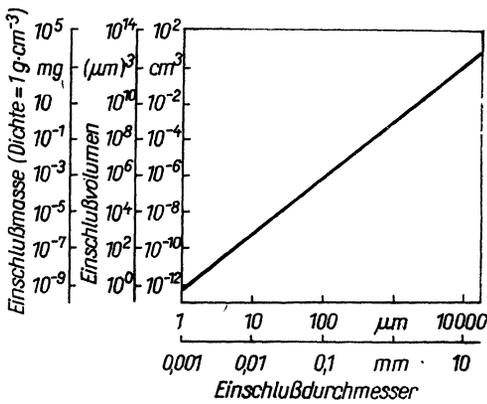


Bild 2.1. Zusammenhang zwischen Durchmesser, Volumen und Masse von Einschlüssen (nach [223])

Prismen, Pyramiden) oder langgestreckt-röhrenähnlichen *Formen* dem kristallographischen Aufbau des Wirtminerals. Sie können aber auch kugelig, oval oder unregelmäßig-amöboid geformt sein (s. Bilder 2.2, Tafel I). Großflächige Einschlüsse mit geringer Dicke sind aus energetischen Gründen selten.

Einschlüsse treten einzeln, in charakteristischen Gruppen, in Zonen oder massenhaft entlang der flächigen Gebilde auf (s. Bilder 2.2, Tafel I, bis 2.5, Tafel IV). In Abhängigkeit von fester, flüssiger oder gasförmiger Füllung unterschiedlicher Zusammensetzung zeigen sie feine oder stark ausgeprägte Grenzkonturen gegenüber ihrer Umgebung, die durch die Lichtbrechungsunterschiede bedingt sind. Sehr große Unterschiede der Brechungsindizes können zu einer Überdeckung des Einschlußinhaltes führen. Stark anisotrope Minerale zeigen Doppelbilder der Einschlüsse (s. Bild 2.2f, Tafel I).

Der *Einschlußinhalt* ist in der Regel durchsichtig und farblos. Trübungen sind auf rekristallisierte Gläser sowie hohe Anteile an Schmelzlösungen oder kristalline Phasen zurückzuführen. Farbige Minerale als Tochterkristalle sind seltener, ebenso Bitumina oder undurchsichtige Sulfidkörner (s. Bilder 2.3c, Tafel II, 2.5d, Tafel IV). Die Transparenz der Einschlüsse wird somit durch die Art und das Volumenverhältnis der eingeschlossenen Phasen beeinflusst.

Die Erscheinungsbilder von Einschlüssen in Mineralen sind den Ausführungen entsprechend so vielfältig und wechselhaft, daß bei ihrer *Definition* nur die prinzipiellen gemeinsamen Merkmale berücksichtigt werden dürfen:

Einschlüsse sind hermetisch abgeschlossene und stofflich selbständige Körper in natürlichen oder technischen kristallinen Aggregaten, die während deren Entstehung oder/und nachfolgender Prozesse eingeschlossen wurden und Phasengrenzen gegen das einschließende Medium besitzen.

Die Definition erlaubt eine eindeutige Abgrenzung gegenüber anderen Erscheinungen inhomogenen Materialaufbaus, wie sie Gitterfehler, Mikroheterogenitäten in isomorphen Stoffsystemen sowie durch Wachstum, Deformation und Lösungsprozesse bedingte intra- und intergranulare Hohlräume (Zwickel, Drusen, Poren, Lunker, Risse usw.) darstellen. Auf der Grundlage der Definition lassen sich Einschlüsse als material- und genesebedingte spezifische Erscheinungen in der Parageneseforschung verwenden, um Auskunft über die Gesetzmäßigkeiten des gemeinsamen Entstehens von Mineralen zu geben. Dazu können Beobachtungen und Messungen an Gefüge- und Stoffeigenschaften herangezogen werden. Bereits die Unterschiede in struktureller (Größe, Form, Anzahl), textueller (Anordnung in Raum), substantieller (Phasen-

anzahl und -verhältnisse) sowie genetischer Hinsicht (primär, pseudoprimär, sekundär) geben wichtige Anhaltspunkte für mikroparagenetische Fragestellungen, wie die nachfolgenden Klassifikationen zeigen sollen.

2.3. Klassifikation nach Größe, Form, Anordnung und Phasen

Eine detaillierte Systematisierung von Einschlüssen nach einzelnen Gefüge- und Phasenmerkmalen ist nicht sinnvoll, da die wesentlichen Unterschiede zwischen Mineralen einer Paragenese einerseits und Vertretern einer Mineralart in verschiedenen genetischen Formationen andererseits häufig mehrere Merkmale betreffen.

Die bereits beim Erscheinungsbild aufgeführten Strukturmerkmale Größe, Form und Anzahl wurden bisher allgemein nur zu qualitativen Aussagen herangezogen. Quantitative Messungen sind möglich, wurden vereinzelt durchgeführt und sind für spezielle Aufgaben nötig (s. Abschn. 2.2., 4.2.1.). Systematische Untersuchungen mit elektronischen Bildanalysegeräten könnten darüber Auskunft geben, ob weitere quantitative Daten (Formfaktoren, Verteilungsstatistik u. a.) einen Wert für genetische Unterscheidungen oder Einstufungen haben.

Die Einschlußgröße besitzt eine erhebliche Bedeutung für die Durchführbarkeit quantitativer Messungen der Temperatur, des Druckes und der Salinität. Dabei ergibt sich aus der absoluten Größe ein Grenzwert, bei dessen Unterschreitung auch die Anwendung stärkster Mikroskopobjektive eine Durchführung der Analysen nicht möglich macht. Er kann mit etwa drei bis fünf Mikrometer angegeben werden.

Die Ausbildung der kristallographisch bedingten systemspezifischen Hohlformen kann sowohl bei primärgenetischen (s. Abschn. 2.4.) als auch in metamorph beanspruchten Mineralen auftreten. Isometrische, quadratisch oder dreieckig begrenzte sind für kubische oder auch orthorhombische Minerale charakteristisch (Halit, Fluorit, Baryt u. a.). Mineralvertreter wirteliger Kristallsysteme (tetragonal, hexagonal, trigonal) sind oft durch langgestreckte, prismatisch begrenzte Einschlüsse gekennzeichnet (besonders Beryll, aber auch Turmalin, Apatit, Cassiterit u. a.; s. Bild 2.2c, Tafel I). Die Systeme niedrigerer Symmetrie (monoklin, triklin) besitzen keine spezifischen Merkmale im Bereich der Hohlformen.

Die weitaus größte Anzahl der Einschlüsse zeigt abgewandelte Konturen in Form von Kugeln, Tropfen oder verschiedenartigen Ovaloiden. Genetisch können sie den pseudoprimären oder auch sekundären Bildungen zugeordnet werden. Bei letzteren treten häufig auch amöbide oder konkav begrenzte, meist komplizierte Formen auf (s. Bild 2.2d, Tafel I). Die *Anordnung* der Einschlüsse im Raum läßt sich nach statistisch-homogener Verteilung, Bindung an kristallographisch bedingte Zonen und Auftreten in beliebig orientierten Flächen gliedern. Sie ist das Ergebnis der Bildungs- und Umbildungsvorgänge des jeweiligen Mineralkornes, so daß sich aus den textuellen Merkmalen der Einschlußverteilung wertvolle Hinweise für das Aufsuchen diagnostisch wichtiger Vertreter ergeben. Damit ist bereits vorweggenommen, daß sich nicht jeder Einschluß für die spezifischen Untersuchungen eignet.

Die ohne erkennbare Orientierung oder Gruppierung im Mineralkorn verteilten Einzelschlüsse sind mit großer Wahrscheinlichkeit primärer Entstehung. Die Entscheidung über ihre diagnostische Eignung bedarf zusätzlicher Beobachtungen, da diese Einschlüsse durch die erdrückende Fülle anderer Bildungen und ihre Anfälligkeit gegenüber nachfolgenden Veränderungen häufig schwer zu finden sind.

Geradlinige Anordnungen von Einschlüssen, die in Beziehungen zu Elementen des Kristallbaues stehen (Schnittfiguren, Spaltbarkeit, parallele Wiederholung, polari-

sationsoptische Auslöschungslage u. a.), weisen auf eine Entstehung im Zusammenhang mit der Primärgenese des Minerals hin. Die Eigenschaften der auf solchen Wachstumszonen anzutreffenden Einschlüsse müssen mit denen der Einzeleinschlüsse nicht identisch sein, da sie durch Wachstumsunterbrechungen bedingt sein können. Auf Flächen beliebiger Orientierung, die häufig auch nicht geradlinig verlaufen, sind in der Regel Massenanhäufungen von Einschlüssen anzutreffen. Sie besitzen untereinander oft identische Ausbildung und Eigenschaften, die sie als sekundäre Bildungen ausweisen. Sie spiegeln »Verheilungs«prozesse nach mechanischer Beanspruchung wider, die zu einem beliebigen Zeitpunkt nach der Entstehung des Minerals abgelaufen sein können (Bild 2.2e, Tafel I).

Den größten Wert für physiographische und analytisch-diagnostische Zwecke haben die in Einschlüssen enthaltenen Phasen und ihr Volumenverhältnis. Unter den Phasen befinden sich bei Normaltemperatur verschiedenartige Vertreter aller drei Aggregatzustände, deren Art und Menge von den Bildungsbedingungen abhängt (Bild 2.6).

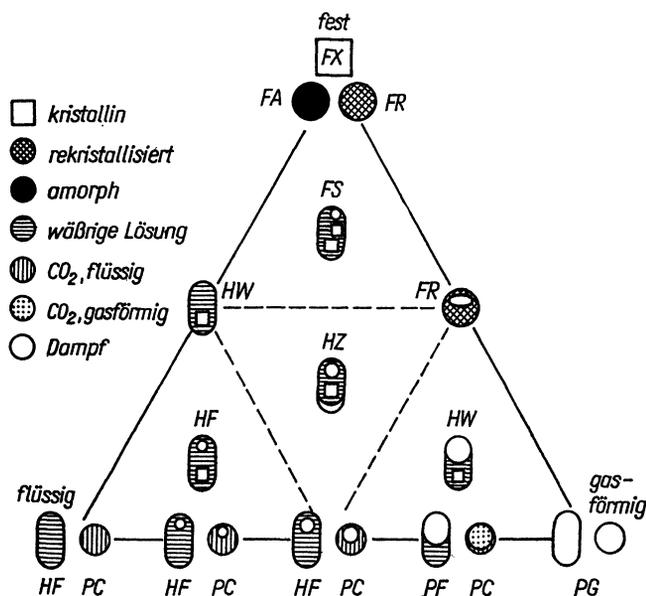


Bild 2.6. Schematische Übersicht über Phasenzusammensetzung und -verhältnisse in Einschlüssen im Dreieckdiagramm fest – flüssig – gasförmig (Abkürzungen s. Tabelle 2.1)

Festeinschlüsse werden durch Minerale oder Gläser repräsentiert, wobei zwischen einphasigen Vertretern und festen Substanzen in Mehrphaseneinschlüssen zu unterscheiden ist (Bilder 2.6, 2.3, Tafel II, bis 2.7, Tafel V). In mehrphasigen Einschlüssen treten auch quasi-feste Gele und Bitumina auf. Bei der Beurteilung und diagnostischen Verwendung von Festeinschlüssen ist zu berücksichtigen, daß sie systemfremd sein sowie zu den Stoffsystemen des Wirtes oder der eingeschlossenen Lösung gehören können. Ihre Unterscheidung ist mit Hilfe der Mikroskopie, der Mikrospektralanalyse oder durch Erhitzung möglich (s. Abschn. 4.1.).

Als *flüssige* Phasen in Einschlüssen wurden Wasser, wäßrige Lösungen verschiedener Salze (NaCl, KCl, CaCl₂, NaHCO₃, MgCl₂ u. a., s. Abschn. 3.3.), verflüssigte Gase (CO₂, CH₄, H₂S u. a.) und Bitumina festgestellt. Im Übergangsbereich zwischen festem und flüssigem Zustand stehen die Schmelzlösungen, die Gele und die Gläser, deren Verhalten bei Erhitzungsversuchen bekannt sein muß. Die Anwesenheit flüssiger Phasen kann in Einschlüssen mit komplizierten Phasengemischen übersehen werden (Bild 2.5a, Tafel IV).

Tabelle 2.1. Klassifikation und Nomenklatur von Einschlüssen nach Phasenzusammensetzung (genetischer Einschlusstyp, z. B. *FX*, *PF*, *HZ* usw.; Piktogramme), Hauptkomponenten (Spalte *X*, *K*, *A_g* usw.), wichtigen Begleitern (Spalte mit *K_e*, *K_s*, *K_l*, *A_g* usw.), Phasenveränderungen (z. B. *F + G → F*) und Homogenisierungstyp (*HT*, z. B. *t_{H/G}*); (nach /084/, /287/, /278/)

F				Feste, magmatische Einschlüsse		Abkürzungen	
	X	mineralisch	X			A	Amorphsubstanz
	R	rekristallisiert	K	<i>K_e</i> , <i>K_s</i> , <i>K_l</i> , <i>A_g</i> , <i>A_x</i>		C,c	Kohlendioxid 
	A	amorph, glasig	<i>A_g</i>	<i>K</i> , <i>F_c</i> , <i>G</i>		F	Flüssigkeit, Lösung
	S	Schmelzlösungen	<i>K_l</i>	<i>K_e</i> , <i>K_s</i> , <i>F_x</i> , <i>G_x</i>		G	Gase
P				Pneumatolytische Einschlüsse		K	Kristalle, Aggregate
	G	gasförmig	<i>G_x</i>	<i>K</i> , <i>F</i> , <i>A_g</i> ; <i>G_d</i>		S	Schmelzen
	F	fluid-wäbrig	<i>G_d</i>	<i>F_w</i> , <i>K</i> , <i>A_k</i>		X	Mineraleinschlüsse
	C	Kohlendioxid	<i>F_c</i>	<i>G_c</i>		Indizes	
H				Hydrothermale (wäbrige) Lösungen		b	bituminös
	F	flüssig, echte Lösungen	<i>F_w</i>	<i>K_l</i> , <i>K_s</i> , <i>K_e</i> , <i>F_x</i> , <i>G_d</i>		d	dampfförmig 
	Z	zusammengesetzt(F,C)	<i>F_w</i>	<i>F_c</i> , <i>K</i> , <i>G_x</i> , <i>A</i>		e	Erzminerale 
	W	wäbrig-kolloidal	<i>F_w</i>	<i>K</i> , <i>A_k</i> , <i>G_d</i>		g	glasig 
M				Einschlüsse in Metamorphiten		k	kolloidal
	Z	zusammengesetzt(C,F)	<i>F_c</i>	<i>F_w</i> , <i>G_c</i> , <i>K</i>		l	leichtlöslich 
	C	Kohlendioxid	<i>F_c</i>	<i>G_c</i> , (<i>K</i>)		n	Stickstoff
	N	Stickstoff	<i>F_n</i>	<i>F_w</i> , <i>G_n</i> , <i>K</i>		s	schwerlöslich
	B	Bitumina, Kohlenwasserstoffe	<i>F_b</i>	<i>F_w</i> , <i>K</i>		w	wäbrig 
Ko				Kombinierte Einschlüsse		X	Gemisch

Einschlusstyp	Phasenveränderung	HT	Einschlusstyp	Phasenveränderung	HT
HF 	$F + G \rightarrow F$	$t_{H/F}$	HZ 	$F + F_c + G_c \rightarrow F + F_c$	$t_{Hc/F}$
HF 	$F + G \rightarrow$ überkritisch	$t_{H/K}$	HZ 	$F + F_c + G_c \rightarrow F + G_c$	$t_{Hc/G}$
HF 	$G + F \rightarrow G$	$t_{H/G}$	FS 	$F + K_l + K_s + G \rightarrow F + K_l + K_s$	$t_{H/F}$
HF 	$F + G + K \rightarrow F + G \rightarrow F$	$t_{H/F}$	FA 	$A_g + G \rightarrow S$ $K_s + G \rightarrow S$	t_s
HF 	$F + G + K_l + K_l \rightarrow F + K_l \rightarrow F$	$t_{H/F}$	PC 	$F_c + G_c \rightarrow F_c$ $G_c + F_c \rightarrow G_c$	$t_{Hc/F}$ $t_{Hc/G}$

Zu den *gasförmigen* Phasen in Einschlüssen gehören neben den Hauptvertretern Wasserdampf, Kohlendioxid und Stickstoff auch Methan (Ethan, Propan u. a.), Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefelwasserstoff, Helium, Argon und andere Edelgase sowie Halogen-Wasserstoff-Verbindungen. Selbständige Gasphasen fallen im mikroskopischen Bild durch den Lichtbrechungsunterschied zur Umgebung (Relief) und die Brownsche Bewegung auf (Bilder 2.3., Tafel II, 2.5., Tafel IV). Diese zitternde Bewegung wird durch hohe Viskosität der Einschlüßlösung oder größere Feststoffanteile gehemmt. Fehlende Bewegung von Gasblasen zeigt Gläser an. Ein Teil der Gase ist in der flüssigen Phase gelöst (s. Abschn. 4.5.2.).

Grundsätzlich besteht die Möglichkeit, daß verschiedene Vertreter *aller drei* Aggregatzustände in einem Einschluß oder in den Einschlüssen einer Mineralart vereinigt sind. Dieser Umstand enthält aber bereits eine paragenetische Information, da in der Regel die qualitative und quantitative Zusammensetzung des Einschlußinhaltes von den Entstehungsbedingungen des Minerals bestimmt wird. Die sorgfältige Feststellung und Auswertung der Phasenkombination ist die wichtigste Aufgabe der mikroskopisch-physiographischen Untersuchung der Einschlußpräparate und die wesentliche Voraussetzung für alle anschließenden quantitativen Analysen.

Die Phasenverhältnisse in Einschlüssen werden durch thermische Einflüsse (Erhitzung, Abkühlung) verändert. Darauf beruhen zwei wichtige Untersuchungsmethoden der Einschlußforschung – die Homogenisierungs-Thermometrie und die Kryometrie (s. Abschn. 4.2., 4.3.). Die Veränderungen sind in der Regel reversibel und wiederholbar, so daß sie als Test für die Dichtigkeit des Einschlusses herangezogen werden. Die Beurteilung irreversibler Veränderungen bedarf sorgfältiger Beobachtungen und Überlegungen (s. Abschn. 4.2.2.).

Die Kombinationen fester, flüssiger und gasförmiger Substanzen in Einschlüssen bilden die Grundlage verschiedener Klassifikationen für physiographische, diagnostische und analytische Zwecke. Sie berücksichtigen formale, paragenetische und dynamische Gesichtspunkte oder sind bereits mit genetischen Aspekten gekoppelt.

Die von uns verwendete Klassifikation (Tabelle 2.1) entstand durch starke Vereinfachung des ERMAKOVschen Systems (ERMAKOV [084]) unter Einbeziehung von Einschlüssen in Mineralen metamorpher Zustandsbereiche (TOMILENKO und ČUPIN [287]) und Berücksichtigung des Verhaltens der Phasen beim Erhitzen (THOMAS [278]).

2.4. Klassifikation nach der Entstehung

Die vorausgegangenen Ausführungen enthielten bereits Hinweise darauf, daß die Ausbildung von Einschlüssen genetisch bedingt ist. Dabei wurde zwischen Primär- und Sekundärgenese unterschieden. Die Primärgenese kann unter den Bedingungen eines Magmas, spätmagmatisch-pegmatitischer Schmelzen, pneumatolytischer Fluida oder hydrothermalen Lösungen sowie im sedimentären oder im metamorphen Bildungsmilieu erfolgen. Die genannten Entstehungsumstände bedingen charakteristische Einschlußparagenesen. Analoges gilt für technische Prozesse.

Natürliche Mineralbildungsprozesse sind selten kurzzeitige und einaktige Vorgänge. Die ausgeschiedenen Minerale unterliegen stofflichen Wechselbeziehungen mit der Mutterschmelze oder -lösung, den Paragenesepartnern und der Umgebung unter den sich verändernden Bedingungen der Ausscheidung. Mineralparagenesen können durch mechanische, chemische und/oder thermische Einflüsse zu beliebiger Zeit nach ihrer Entstehung beeinflusst, überlagert und zerstört werden. Dabei werden auch ihre Einschlußparagenesen einsinnig und irreversibel verändert.

Die bedingenden, begleitenden und nachfolgenden Einflüsse hinterlassen in den Mineralen charakteristische Spuren, die in den Einschlüssen fixiert sind. Der gesetzmäßige Zusammenhang zwischen Bildungs-umstand und Einschlußtyp erlaubt es der Einschlußforschung, qualitative und quantitative Bestimmungen von Bildungsparametern vorzunehmen. Die entsprechenden Merkmale müssen aber von Ergebnissen zufälliger oder anomaler Einflüsse unterschieden werden, die zu Fehldeutungen führen können.

Tabelle 2.2. Genetische Klassifikation und Charakterisierung von Einschlüssen und Mineralen (nach ERMAKOV, 1972)

Klasse (Alter)	Form (Genese)	Ausbildung, diagnostische Merkmale	Abarten nach ERMAKOV
1. Primäre Einschlüsse (syngenetische E.)	1. Zonal	1. normales Wachstum 2. Mehrzellen-, Spiral-, Vizinal-Wachstum	5
	2. Azonal	1. normales Wachstum 2. unregelmäßig-spontanes Wachstum 3. Skelett- und Drusenwachstum 4. Metasomatose	7
	3. Anomal	1. anhaftende Gasblasen nach Sieden 2. leere Vakuolen	3
2. Pseudoprimäre Einschlüsse (subsyngenetische E.)	1. Syngenetische Risse	1. in »ausgewachsenen« Kristallen 2. in dendritischen und mehrzelligen Anwachszonen sowie in Transformations-hohlräumen 3. mit nachfolgenden Wachstumszonen	
	2. Regeneration	1. beschädigter Kristalle 2. korrodierter Oberflächen	
	3. Sekretion	1. radiale oder 2. konzentrisch-schalige Hohlräume mit Synaerese-(Alterungs-)Resten von Gelen	
	4. Postgenetische Risse	1. (dendritische) Verheilung von Rissen nach Kataklyse 2. »Auto«metasomatose mit und ohne Stoffzufuhr	5
	5. Anomal	1. nach Einschnürung (»necking«) 2. unvollständige Zerstörung 3. Umfüllung von präexistenten Einschlüssen 4. »Explosions«folgen	5
3. Sekundäre Einschlüsse (epigenetische E.)	1. Metasomatose, Auslaugung	rißnahe, unvollständige Metasomatose oder Auslaugung und Bildung neuer Minerale mit Einschlüssen in Wirt und Gast	3
	2. Anomal	nach Undichtwerden und Trennung von Flüssigkeit und Gas durch Diffusion	

2.4.1. Einschlußtypen

Die genetischen Klassifikationsprinzipien sind den nachfolgenden Definitionen, der Übersicht (s. Tabelle 2.1) und den Erläuterungen zu entnehmen.

Primäre (syngenetische) Einschlüsse wurden mit dem Wirtsmaterial gebildet und spiegeln die physikochemischen Bedingungen der Entstehung wider. Sie sind häufig idiomorph ausgebildet und treten in der Regel und in Abhängigkeit vom Wachstumsmechanismus einzeln oder in charakteristischen Gruppen auf (s. Abschn. 2.3., Tabelle 2.2 und Bild 2.2, Tafel I). Bei sehr raschen Kristallisationsprozessen (z. B. von Greisenquarzen) treten unregelmäßig »amöboid« geformte primäre Einschlüsse auf, die mit sekundären Bildungen verwechselt werden können. *Pseudoprimäre* (subsyngenetische, auch pseudosekundäre) Einschlüsse gehören noch in das Bildungsmilieu der Minerale, besitzen aber bereits Merkmale veränderter Bedingungen. Sie treten seltener einzeln als vielmehr entlang von Wachstumszonen und kristallographisch bedingten Flächen auf (s. Abschn. 2.3. und Tabelle 2.2, Bild 2.2, Tafel I). Primäre und pseudoprimäre Einschlüsse werden auch als »normal« oder »authigen« bezeichnet. Sie sind als »protohomogen« anzusprechen, wenn sie unter veränderten Bedingungen nachfolgender Prozesse erhalten geblieben sind.

Sekundäre (epigenetische) Einschlüsse wurden unter Bedingungen gebildet, die sich von der Primärgenese unterscheiden. Ihre Untersuchung läßt Rückschlüsse auf den Charakter der Umbildungen zu. Sie sind meistens an Formen späterer mechanischer Zerstörung (Risse, Spalten, Klüfte usw.) oder chemischer Beeinflussung (Korrosion, Auflösung) gebunden. Sie fallen durch massenhaftes Auftreten in verheilten Flächen oder durch ungleichmäßig-amöboide bis -konkave Formen auf (s. Abschn. 2.3. und Tabelle 2.2, Bild 2.2e, Tafel I).

Kombinierte Einschlüsse tragen Typenmerkmale verschiedenartiger, aber genetisch benachbarter Einschlußparagenesen. Sie sind von physiographisch-diagnostischem Wert, da sie zusätzlich Informationen einbringen können (Bild 2.8) [008].

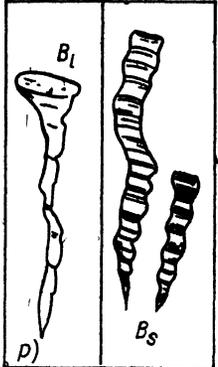
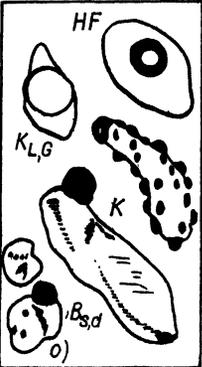
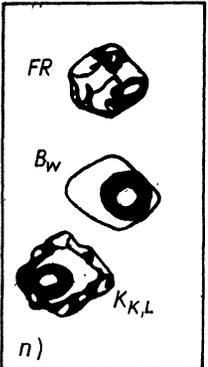
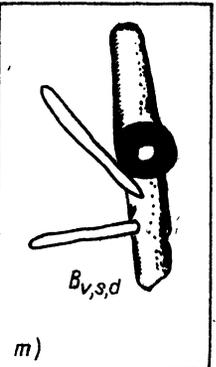
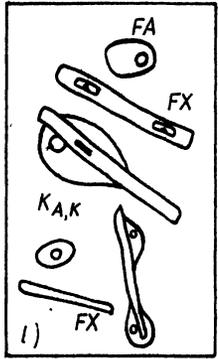
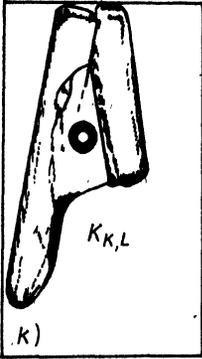
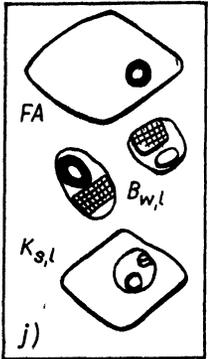
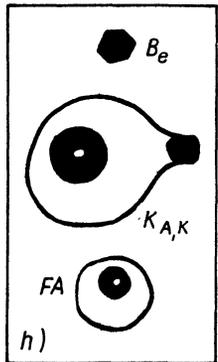
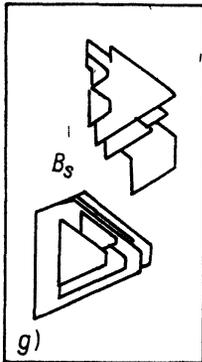
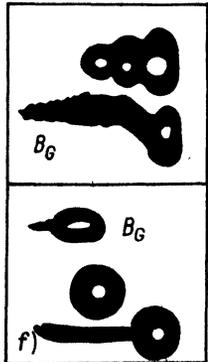
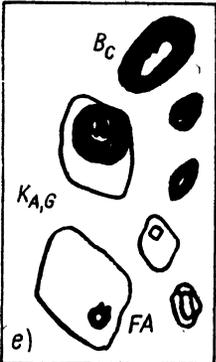
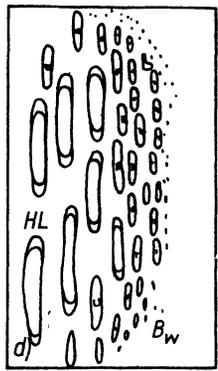
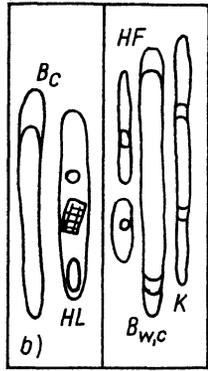
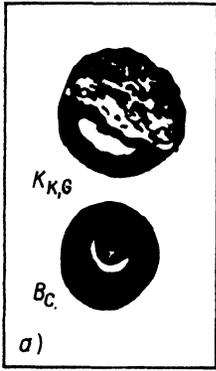
Begleitende Einschlüsse entstehen zufällig neben normalen, sind aber meist merkmalsärmer und entsprechen nicht der Typencharakteristik. Sie entstehen beim heterogenen Verschluß langgestreckter Primäreinschlüsse (»necking«, Bilder 2.8, 2.9) oder bei der Kristallisation großflächiger Einschlüsse (»splitting«, Bild 28d). Sie sind in der Regel ohne physiographische oder analytische Bedeutung, können aber Informationen über den Ablauf der Kristallisationsprozesse liefern [008].

Anomale Einschlüsse sind zufällige Ergebnisse von lokalen Abweichungen bei den Bedingungen der Primärbildung oder von beliebigen nachfolgenden oder unabhängigen Prozessen. Sie können dem erfahrenen Analytiker Hinweise auf lokale Überhitzungen, Explosionen, Umfüllungen, De- und Rehermetisierung, Einfrieren in Bodennähe u. a. m. geben. In der Regel erschweren sie die Untersuchungen, fallen durch stark abweichende physiographische Merkmale auf und ergeben unsinnige Meßwerte (Bild 2.10) [008], [116], [119].

Die Unterscheidung der Einschlußtypen ist aus genetischen und phänomenologischen Gründen nicht einfach und bedarf entsprechender Einarbeitung und des Verständnisses für den dynamischen Prozeß der Mineral-, Gesteins- und Lagerstättenbildung.

2.4.2. Einschlußvergesellschaftungen

Ein wichtiges Hilfsmittel für die richtige Einordnung von Einschläüssen ist die Kenntnis der typischen Vergesellschaftungen in bestimmten Bildungsbereichen, die in Anlehnung an Definition und Sinn der Mineralparagenese (BREITHAUPT, 1849) von



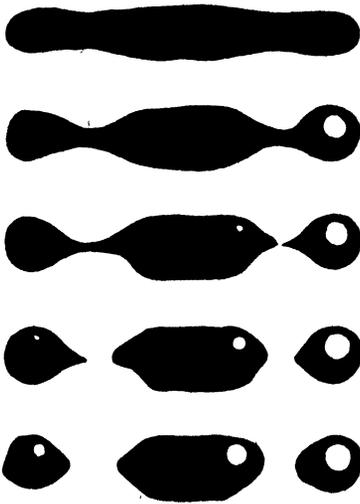


Bild 2.9. Abschnürung (»necking«) eines Einschlusses während der Abkühlung unter Bildung heterogener Gas-Flüssigkeits-Verhältnisse in begleitenden und anomalen Einschlüssen [218], [008]

uns als *Einschlußparagenese* bezeichnet wird. Die Erweiterung des Paragenesebegriffes auf Einschlüsse ist insofern gerechtfertigt, als die Einschlußassoziationen gesetzmäßig auftreten und für die Bildungsumstände repräsentativ sind. Sie stellen gleichzeitig ein wichtiges, objektives und quantitativ faßbares Mittel der Parageneseforschung dar.

Minerale intrusiv-magmatischer Bildung (gesteinsbildende Minerale Bestandteile liquidmagmatischer Lagerstätten) sind durch kristalline Mineraleinschlüsse (Spurenminerale, Festeinschlüsse) und glasförmig erstarrte oder bereits rekristallisierte Schmelzreste gekennzeichnet (Bild 2.4, Tafel III). Die Schmelzeinschlüsse besitzen häufig Kugel- oder Tropfenform und enthalten mitunter Salz- und Erzkristalle sowie Gasblasen. Letztere können durch den Erstarrungsprozeß fixiert und deformiert werden (Bild 2.4a, Tafel III). Schmelzeinschlüsse bringt man mit Hilfe von Hochtemperaturheiztischen zum Aufschmelzen und Homogenisieren (s. Abschn. 4.2.2.) und erhält wichtige petrogenetische Daten. Ihre Erkennung wird durch die Rekristallisation der Gläser erschwert. Demgegenüber sind die Mineraleinschlüsse nicht Gegenstand thermobarometrischer Untersuchungen.

Quarze magmatischer Gesteine enthalten im allgemeinen mehrere Generationen von Einschlüssen, die »magmatische«, »pneumatolytische« und »hydrothermale« Züge tragen können. Sie geben über die komplizierten Vorgänge der magmatisch-postmagmatischen Mineralbildung Auskunft.

Die Einschlußparagenesen in Mineralen vulkanischer Gesteine unterscheiden sich von den oben genannten durch höhere Anteile an Gläsern fluidareicher Silikatschmelzen und Gasblasen sowie geringere Anteile an Mineraleinschlüssen.

◀ Bild 2.8. Übersicht und Beispiele kombinierter (*K*) und begleitender (*B*) Einschlüsse (nach [008] – weitere Abkürzungen s. Tabelle 2.1)

Mineralische Einschlüsse: Silikate in Diamant: g),

Pyrit in Amethyst, Sylvin in Halit: p)

Ilmenitkristall in Glaseinschluß: h)

wässrige Lösung in kristallinem Einschluß: k)

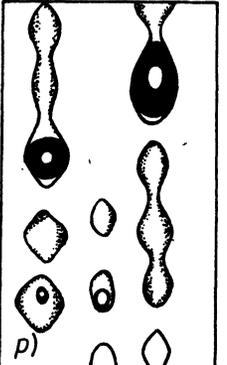
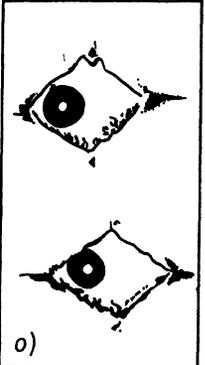
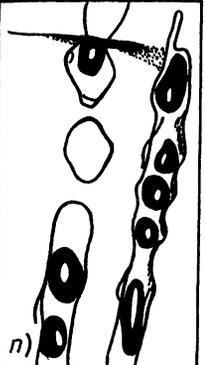
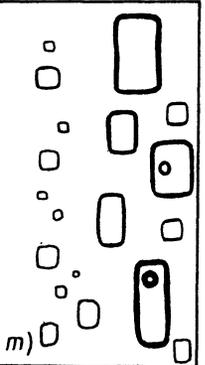
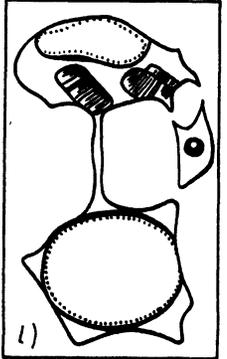
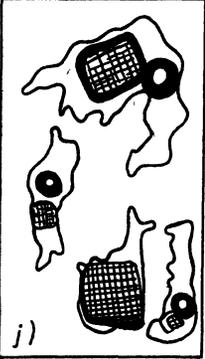
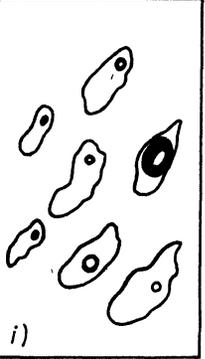
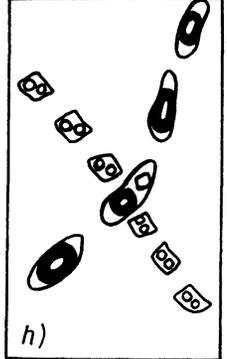
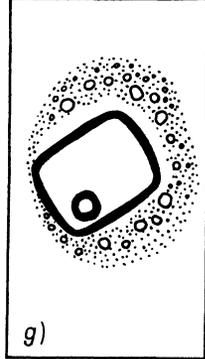
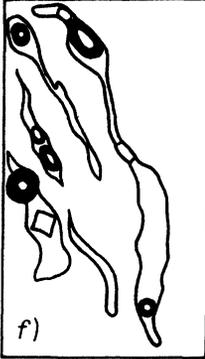
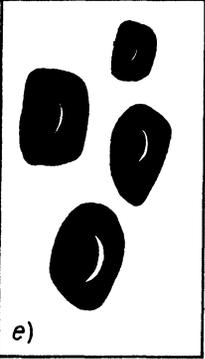
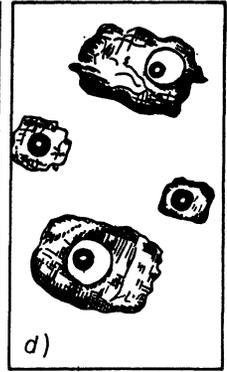
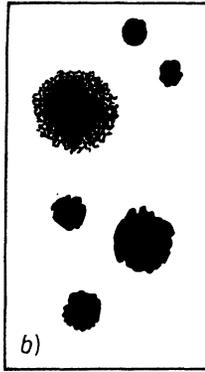
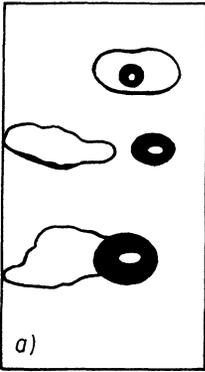
Heterogenisierung von Schmelzen: e), j)

Mehrphaseneinschlüsse in Magmatitmineralen: i), l), m)

Einschlußveränderung nach Sieden: a), b), f), n), o)

»splitting« auf verheltem Riß: d)

Bitumen auf Quarzflächen: c)



Besonders komplizierte Einschlüßkombinationen besitzen die Minerale aus Alkaligesteinen und Karbonatiten, die sich allgemein bereits durch Volatilenreichtum und verhältnismäßig niedrige Schmelztemperaturen auszeichnen. Als Einschlüßphasen treten Silikatminerale, Erze und Salze auf, die in Matrixsubstanzen von Schmelzlösungen oder hochkonzentrierte Solen von Alkali- und Erdalkali-Halogeniden und entsprechenden Sulfaten und Karbonaten eingebettet sind. Sie werden von verschiedenen Gasen (CO_2 , CO , N_2 , Edelgase, Kohlenwasserstoffe) begleitet. Neben diesen sind Einschlüsse mit gasförmigem und flüssigem CO_2 zu finden (Bilder 2.3d, Tafel II, 2.4e, Tafel III).

Einen ähnlichen Aufbau besitzen die Einschlüß-Assoziationen in *Pegmatitmineralen*, wobei jedoch zwischen Pegmatoiden, Granitpegmatiten und Alkaligesteinspegmatiten charakteristische Unterschiede bestehen (Bild 2.4, Tafel III).

Für den *pneumatolytischen* Bildungsbereich sind koexistierende Einschlüsse mit unterschiedlichem Homogenisierungsverhalten charakteristisch. Die wäßrigen Gas-Flüssigkeits-Einschlüsse können bei etwa gleichen Temperaturen in der Gasphase, in der Lösung oder unter kritischen Erscheinungen homogenisieren, was auf besondere physikochemische Bildungsumstände schließen läßt (Bild 4.5, Abschn. 4.2.2.). Zur Einschlüßparagenese der Pneumatolytminerale gehören auch salz- und CO_2 -reiche Einschlüßtypen (Bild 2.11, Tafel VI). Von genetischer und diagnostischer Bedeutung sind auch Mineraleinschlüsse aus der Gesamtparagenese, z. B. Wolframit, Rutil, Nb—Ta-Minerale u. a. im Cassiterit.

Der *hydrothermale* Bildungsbereich ist durch die Entstehung von Paragenesen aus Sulfidzonen und Gangarten gekennzeichnet. Für die Rekonstruktion der allgemeinen oder der formationsspezifischen Bildungsbedingungen werden in erster Linie Gas-Flüssigkeits- oder Dreiphasen-Einschlüsse in den transparenten karbonatischen, sulfatischen und fluoridischen Begleitern sowie Quarz herangezogen (Bilder 2.4, Tafel III, 2.5, Tafel IV). Die opaken Sulfide sind für die üblichen thermobarometrischen Untersuchungen ungeeignet: Sphalerite mit geringen Eisgehalten bilden eine Ausnahme.

Die unmittelbare Übertragung der an Gangarten gemessenen Druck-Temperaturwerte auf die Sulfidminerale ist problematisch, da Kontrollen über die Richtigkeit fehlen. Dieses Problem besteht auch bei anderen Mineralparagenesen, in denen Abweichungen der Meßergebnisse zwischen analytisch gleichwertigen Partnern festgestellt wurden. Sulfidminerale können mit Hilfe der Summenanalyse des Wassergehaltes, der Salzzusammensetzung und der Gasgehalte sowie der Dekrepitation (s. Abschn. 4.2.4.) untersucht und bewertet werden. Diese Methoden gestatten auch Vergleiche mit analogen Analysen von Gangartmineralen und damit die Bestätigung der paragenetischen Zusammenhänge. Mikroskopische Untersuchungen an Sulfiden könnten mit Hilfe der Infrarot-Mikroskopie durchgeführt werden.

Einige Sulfidminerale enthalten, sofern sie bei höheren Temperaturen gebildet wurden, Mineraleinschlüsse in fester Form, die als Einsprenglinge, myrmekitische Verwachsungen, Entmischungen u. a. m. in Erscheinung treten (Bild 2.7e, Tafel V). Ihre Verwendung als genetisch-diagnostisches Merkmal war vor der Entwicklung der

◀ Bild 2.10. Beispiele anomaler Einschlüsse [008]

- Tochtereinschlüsse in Temperaturgradienten nach Sieden: a), c), g), k)
- Anomalisierung durch Mineralumwandlung: b), n)
- Heterogenisierung durch Undichtwerden (Diffusion): e), i), j), o)
- Verheilung durch heterogenisierende Lösung: f)
- Umfüllung durch Überschneidung von Rissen: h)
- Heterogenisierung durch Abschnürung (necking): l), p)
- Zweiphaseneinschlüß in Halit: m)
- Tropfen von Kanadabalsam: d)

Thermobarometrie im heutigen Sinn bekannt, bewegt sich aber außerhalb deren Betrachtungsweise und Methodik. Sie spielen eine große Rolle in der klassischen Erz-mikroskopie, wo sie nicht nur zur genetischen Einstufung, sondern auch zur relativen und absoluten Bestimmung der Bildungstemperatur herangezogen werden. Die Einteilung der Einschlüsse in opaken Mineralen durch SCHNEIDERHÖHN [245] erfolgte nach ähnlichen genetischen Gesichtspunkten, wie sie eingangs für Einschlüsse allgemein aufgestellt wurden. SCHNEIDERHÖHN unterscheidet in anschaulicher Weise

- ältere Fremdgäste,
- Familiengäste und
- junge Einwanderer.

In den Familiengästen sind unschwer primärgenetische Partner zu erkennen, die sich unter den gleichen thermodynamischen Bedingungen aus einem Mehrkomponenten-Stoffsystem abscheiden. Häufige Vertreter sind FeS_2 , $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$, CuFeS_2 u. a. in ZnS oder $\text{Cu-Pb-Fe-Sulfantimonide}$ in PbS . Sie können zum Teil auch zu pseudo-primären Bildungen gezählt werden.

Junge Einwanderer entsprechen den sekundären Einschlüssen, die zu einem beliebig späteren Zeitpunkt eingedrungen sind. Im Gegensatz zu den sekundären Gas-Flüssigkeits-Einschlüssen in Gangarten sind sie im Zuge komplizierter Korrosions- und Verdrängungsreaktionen entstanden, auf die Sulfide empfindlicher reagieren (»Reaktionsparagenesen«). Im weiteren Sinn sind diese interessanten Erscheinungen ebenfalls Objekte der Einschlüßforschung und im genetischen Gesamtzusammenhang zu sehen. Auf Grund ihrer mineralischen Spezifik werden sie jedoch mit anderen Methoden untersucht (s. Abschn. 5.2.).

Die bisher nicht erwähnten älteren Fremdgäste stellen ein besonderes Problem dar, das in den thermobarometrischen Bereich der Einschlüßforschung kaum Eingang findet. Grundsätzlich besteht bei allen Bildungsprozessen die Möglichkeit, daß durch Einflüsse der mechanischen Zerstörung, Umkristallisation, Kristallisationsgeschwindigkeit u. a. präexistente Fremdschubstanz als Einschluß übernommen wird. Diese Einschlüsse sind genetisch älter und systemfremd. Ihre Existenz muß berücksichtigt werden, so daß ihre Erkennung von Bedeutung ist.

Einschlüßuntersuchungen im *sedimentären* Bereich verfolgen zwei Ziele, die sich grundsätzlich unterscheiden: Erkennung und Bewertung der Herkunft klastischer Anteile am Gestein anhand deren Einschlußparagenesen und Untersuchung der Einschlüsse neugebildeter Minerale in Sedimentiten. Von typischen Paragenesen sedimentärer gesteinsbildender Minerale kann deshalb beispielsweise nur bei konkretionären Quarzen in Quarziten, bei Calciten in verschiedenen Karbonatgesteinen, bei Anhydriten und Gipsen sowie in den Mineralassoziationen des Salinars gesprochen werden.

Die Einschlüsse in Ton- und Karbonatgesteinen entziehen sich aufgrund ihrer geringen Größe den üblichen thermobarometrischen Untersuchungen, während Sümmentanalysen des Einschlüßinhaltes durch Einflüsse von Poren- und Haftwässern sowie von den an Tonmineralen adsorbierten Anteilen unkontrollierbar überlagert und verfälscht werden.

In Salzmineralen finden sich massenhaft kleine Flüssigkeits- (Laugen-)Einschlüsse, die mitunter Bitumen enthalten. Unter bestimmten Bildungsumständen treten auch zweiphasige und gasgefüllte Einschlüsse auf (PETRIČENKO [198], Bild 2.7h, Tafel V).

Eine besondere Bedeutung hat die Untersuchung von Einschlüssen in Mineralen *metamorpher* Gesteine erlangt. Die Einschlüsse zeichnen sich durch drei Besonderheiten aus:

- sie sind nach Auslöschung aller älteren primärgenetischen Merkmale primärmetamorph;

- sie nehmen in Abhängigkeit vom Metamorphosegrad die mineralspezifischen »idiomorphen« Hohlraumformen ein;
- sie enthalten hohe Anteile an Gasen (CO₂, N₂), häufig auch in verflüssigter Form.

Die Vergesellschaftung von Einschlüssen in Mineralen metamorpher Gesteine wird durch die Koexistenz von Bildungen der progressiven (prograden) und der regressiven (retrograden) Stadien der Metamorphose kompliziert.

Im Gegensatz zu den regionalmetamorphen Gesteinen tragen die Minerale der sogenannten kontaktmetamorphen Bildungen die Einschlußmerkmale pneumatolytischer Metasomatite (s. vorn).

In synthetischen und *technischen* Produkten wird das Einschlußbild ebenfalls durch die physikochemischen Parameter geprägt, die in den Schmelzen oder Lösungen herrschen. Im Unterschied zu den geologischen Bedingungen lassen sich die Einschlußuntersuchungen in der Technik direkt zur Prozeßkontrolle und -optimierung heranziehen (Bild 2.7g, Tafel V).

2.5. **Ableitung der Grundlagen und Ziele von Untersuchungsmethoden und Probleme der Deutung der Ergebnisse**

Eine Grundidee der Einschlußforschung beruht auf der Erwartung, in den Einschlüssen Zeugen der substantiellen und physikochemischen Umstände der Mineralbildung zu finden. Sie stützt sich auf logische Überlegungen, umfangreiche Beobachtungen und Messungen, thermodynamische Berechnungen und Ergebnisse von Syntheseexperimenten.

Die wesentlichsten *Voraussetzungen* für die Übereinstimmung des Modells mit der Wirklichkeit und die Richtigkeit der Schlußfolgerungen sind

- die Übereinstimmung der stofflichen Zusammensetzung und der druck- und temperaturrelevanten Eigenschaften mit denen des mineralbildenden Ausgangsmediums (Schmelze, Fluidphase, Lösung),
- die stoffliche Homogenität des mineralbildenden Mediums zum Zeitpunkt des Einschlusses und
- die Erhaltung des primären Charakters der Substanz in den zur Untersuchung herangezogenen Einschlüssen.

Die Erfüllung dieser Voraussetzungen ist nicht eindeutig überprüfbar und nachweisbar, da sich der natürliche Prozeß nicht wiederholen oder nachvollziehen läßt und Syntheseexperimente zwangsläufig unter abweichenden, meist vereinfachenden und statischen Bedingungen durchgeführt werden müssen. Die Voraussetzung der Repräsentanz des Einschlußinhaltes für die Primärsubstanz muß als erfüllt angenommen werden, auch wenn die Umstände und Einzelschritte der Mineralbildung nicht bekannt sind. Diese Vereinbarung beruht auf der wissenschaftlichen Logik und den Ergebnissen aller bisherigen Untersuchungen. Es ist eine wesentliche Aufgabe der Einschlußforschung, die Richtigkeit dieser Prämissen zu beweisen.

Die Voraussetzung der Homogenität hat in erster Linie Bedeutung für die Temperaturbestimmungen mittels Homogenisierung und Dekrepitation. Eine Nichterfüllung dieser Voraussetzung hätte zur Folge, daß der Absolutwert der Temperaturmessung verlorenginge, aber die Bedeutung der relativen Einstufungen erhalten bliebe. Die Homogenitätsfrage betrifft sowohl die Phasenzusammensetzung des Ausgangsmediums für eine Mineralart als auch die Übereinstimmung der Ausgangsmitteln der kogenetischen Mineralarten einer Paragenese.

Die Erfüllung der Voraussetzung der Originalität der jeweiligen Einschlußfüllung läßt sich mit Hilfe der Erfahrung am physiographischen Bild und mittels statistischer Auswertung der Meßergebnisse überprüfen. Das schließt die Möglichkeiten ein, daß aufgrund von Überprägungen in bestimmten hydrothermalen Gängen, in Salzgesteinen, in Metamorphiten und in anderen Bildungen keine primären Einschlüsse mehr gefunden und untersucht werden können.

Die genannten Voraussetzungen sind untereinander und in bezug auf die Gültigkeit der Ergebnisse aller in der Einschlußforschung eingesetzten Untersuchungsmethoden ungleichwertig. Sie müssen bei den einzelnen Methoden durch spezielle Voraussetzungen, Vorbehalte und Einschränkungen ergänzt werden, so daß stets der Wert eines Ergebnisses durch die kritische Abwägung der Grenzen in seinem realen Kern erkannt werden kann (Tabelle 2.3).

Die *Methoden* der Temperaturmessung basieren gemeinsam auf der Erwartung, daß die Rehomogenisierung der in Einschlüssen vorhandenen Gas- und Flüssigkeitskomponenten zu einem Temperaturwert führt, der der primären Homogenität und damit der Bildungstemperatur proportional ist. Dieser ist durch Messung des Volumenverhältnisses (s. Abschn. 4.2.1.), Aufheizen unter Beobachtung (s. Abschn. 4.2.2.) und Dekreпитation (s. Abschn. 4.2.4.) erreichbar. Der Gehalt der eingeschlossenen wäßrigen Lösungen an gelösten Salzen wird mit Hilfe der Bestimmung der Gefrierpunktniedrigung festgestellt. Diese ebenfalls relative Methode führt zur Kenntnis einer Konzentration, die im allgemeinen einer NaCl-Lösung äquivalent ist, obwohl auch qualitative Angaben über andere Lösungspartner gemacht werden können (s. Abschn. 4.3.). Sie ist von Wert für Korrekturen der Temperaturmessungen unter Berücksichtigung des Druckes (s. Abschn. 4.4.), für relative Einstufungen von Paragenesen (s. Abschn. 5.2.) und für die Bewertung von chemischen Summenanalysen des Einschlußinhaltes (s. Abschn. 5.3.).

Am stärksten abhängig von Modellen und Erfüllung von bestimmten Voraussetzungen ist die Abschätzung oder Berechnung des Druckes innerhalb von Einschlüssen (s. Abschn. 4.4.). Die Unsicherheiten und statistischen Spannweiten können aber wegen der Bedeutung der Ergebnisse in Kauf genommen werden.

Mit konservativen mikroskopischen Methoden können auch Informationen über Dichte und Viskosität der eingeschlossenen Lösungen erhalten werden (s. Abschn. 4.5.).

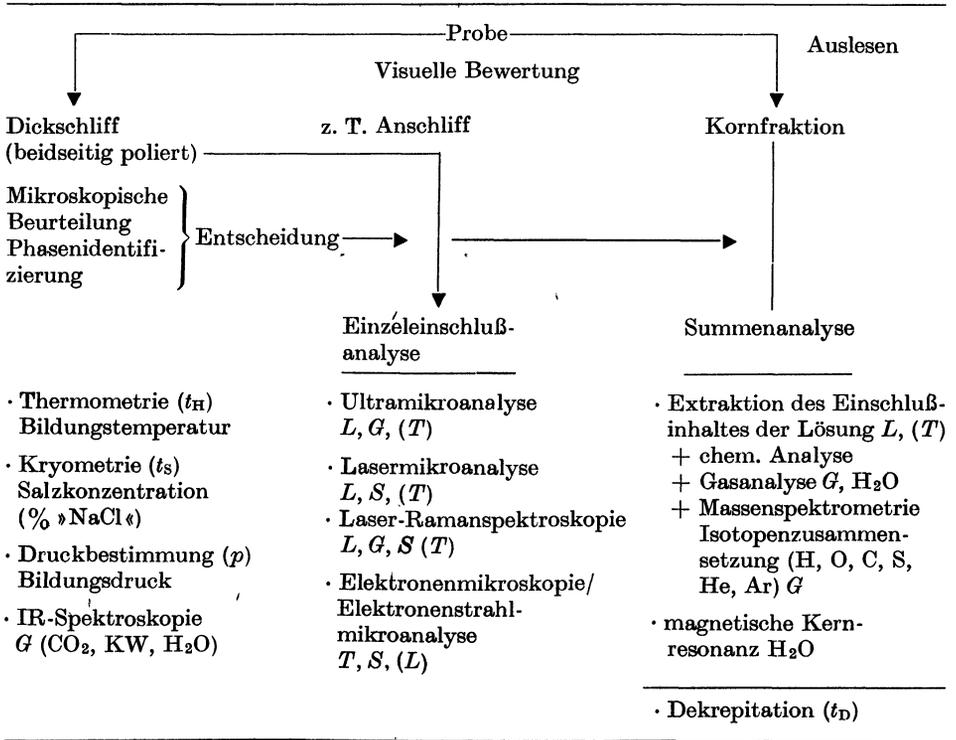
Durch die Einführung moderner Untersuchungsverfahren wurde die Palette der zerstörungsfreien Analyse von Einzeleinschlüssen erheblich erweitert (s. Abschn. 5.2.3. bis Abschn. 5.2.5.). Sie setzen jedoch, im Gegensatz zu den konventionellen Verfahren, die Verfügbarkeit aufwendiger Geräte wie Elektronenmikroskop, Elektronenstrahl-Mikrosonde, Raman-Spektrometer u. a. voraus. Die durch sie erhaltenen Daten sind als wertvolle Ergänzungen und Zusatzinformation zu werten und ersetzen nicht die physiographische, thermobarometrische und kryometrische Differentialanalyse.

Eine Sonderrolle muß den Untersuchungsverfahren beigemessen werden, die unmittelbare chemisch-analytische Bestimmungen am Inhalt einzelner Einschlüsse ermöglichen. Sie bedürfen besonderer Voraussetzungen bei der Präparation, der Auswahl geeigneter Einschlüsse und der Analysetechnik. Aussagekräftige individuelle Untersuchungen von Einzeleinschlüssen mit Hilfe der Ultramikroanalyse vermögen sehr wertvolle Beiträge zu leisten, stellen im Rahmen der Einschlußforschung aber Ausnahmeverfahren dar (s. Abschn. 5.2.2.).

Im Gegensatz dazu lassen sich die Summenanalysen verschiedener Komponenten des Einschlußinhaltes mit vertretbarem präparativem und methodischem Aufwand im Verhältnis zur Aussagefähigkeit sowie mit allgemein besser zugänglicher Gerätetechnik durchführen. Sie gehören in Form der chemischen Bestimmung des gelösten Einschlußinhaltes (s. Abschn. 5.3.2.), der Gaschromatographie (s. Abschn. 5.3.6.) und isotopengeochemischer Analyse (s. Abschn. 5.3.7.) zu den geläufigeren Methoden und stehen in einer Reihe mit den eingangs beschriebenen konventionellen Verfahren. Wichtige Zusatzinformationen stammen aus der exakten Wasserbestimmung (s. Abschn. 5.3.4.) und der Analyse von Spurenelementen in den Einschlüssen (s. Abschn. 5.3.5.).

Bei diesen summarischen Analysen darf niemals die Tatsache vernachlässigt werden, daß

Tabelle 2.3. Übersicht über die Möglichkeiten der thermobarometrischen und chemischen Analyse von Einzeleinschlüssen



Analyse der

L Lösung

G Gase

T Tochterminerale

S feste Einschlüsse

() quantitative Angaben nur teilweise möglich

durch die Präparationsspezifität alle Typen und Generationen von Einschlüssen erfaßt werden, die sich in der zur Durchführung der Untersuchung erforderlichen Probenmenge befinden. Der Einfluß der einzelnen Einschlußgenerationen kann durch vorangehende mikroskopische, thermobarometrische und kryometrische Untersuchungen bestenfalls abgeschätzt werden.

Schlußfolgernd kann gesagt werden, daß sich aus den Einschlußuntersuchungen *einmalige Informationen über die Bedingungen und Prozesse der Mineral-, Gesteins- und Lagerstättenentstehung ergeben, die durch andere Methoden nicht erhältlich sind.* Der Wert dieser Informationen wird durch einen verantwortungsvollen Umgang bei der Schaffung und Auswertung erhöht.

3

Physikochemische Grundlagen der Methodik der Einschlußuntersuchungen

Das Verständnis der Methoden der mineralogischen Thermobarometrie setzt ein Minimum an physikochemischen Kenntnissen voraus, die im folgenden kurz abgehandelt werden sollen.

Die Beziehungen der Phasen einfacher Stoffsysteme sind für weite Temperatur-, Druck- und Konzentrationsbereiche hinreichend bekannt, relativ einfach und übersichtlich.

Die Methoden der Einschlußuntersuchungen beruhen im wesentlichen auf der Messung der Temperaturen von Phasenübergängen in mikroskopisch kleinen Einschlüssen in Mineralen mittels Heiz- und Kühltischen, wobei zwei Grundannahmen für deren Interpretation von grundlegender Bedeutung sind [036]:

- Einschlüsse stellen geschlossene Systeme mit konstantem Einschlußvolumen und konstanter Zusammensetzung dar;
- bei der Bildung der Einschlüsse wurden im Mineralwirt homogene Phasen eingeschlossen.

Diese beiden Voraussetzungen sind sicherlich bei den meisten Einschlüssen erfüllt. Ausnahmen und Abweichungen ergeben sich aus

- Veränderung des Einschlußvolumens durch die thermische Ausdehnung des Einschlußwirts,
- Abwanderung von Einschlußkomponenten infolge natürlicher, partieller Dekrepitation,
- Diffusion von Komponenten in den oder aus dem Einschluß heraus (z. B. Wasserstoff),
- Einschließung von heterogenen Phasengemischen (z. B. Suspensionen oder unterschiedliche Anteile bereits entmischter Phasen),
- Unterschieden in den Volumenverhältnissen durch Abschnürvorgänge (necking-down phenomena, division par l'étranglement) bei bereits erfolgter Heterogenisierung der Phasen während des Abkühlens.

Als Grundlage für die Behandlung von heterogenen Phasensystemen in Einschlüssen dient die von W. GIBBS in den Jahren 1876 bis 1878 entwickelte *Phasenlehre*.

Zwischen der Zahl der Freiheitsgrade F (z. B. Temperatur, Druck, Konzentration), der Zahl der Komponenten K und der Zahl der im System existierenden Phasen P besteht die Beziehung

$$P + F = K + 2 \quad (3.1)$$

Dieses Phasenregel ermöglicht es, unterschiedlichste Gleichgewichtssysteme nach gemeinsamen Eigenschaften, z. B. nach der Zahl der Freiheitsgrade F oder der Komponenten K , zu ordnen ([297] Tabelle 3.1). Gleichgewichte mit der Phasenzahl $P = K + 2$ haben keinen Freiheitsgrad und werden als nonvariant (invariant) bezeichnet. Damit sind Temperatur und Druck sowie in Mehrstoffsystemen die Zu-

Tabelle 3.1. Zusammenhang zwischen Freiheitsgrad F , der Zahl der Komponenten K und der Zahl der Phasen P heterogener Systeme

F	$K = 1$	$K = 2$	$K = 3$	$K = 4$
$K + 2 - P = 0$ (nonvariant)	$P = 3$ Eis, Wasser, Dampf	$P = 4$ Eis, Salz, ge- sättigte Lösung, Dampf	$P = 5$ Eis, 2 Salze, ge- sättigte Lösung, Dampf	$P = 6$ Eis, 3 Salze, ge- sättigte Lösung, Dampf
$K + 2 - P = 1$ (univariant)	$P = 2$ Wasser, Dampf	$P = 3$ Salz, gesättigte Lösung, Dampf	$P = 4$ 2 Salze, ge- sättigte Lösung, Dampf	$P = 5$ 3 Salze, ge- sättigte Lösung, Dampf
$K + 2 - P = 2$ (divariant)	$P = 1$ Dampf	$P = 2$ Lösung, Dampf	$P = 3$ Salze, gesättigte Lösung, Dampf	$P = 4$ 2 Salze, ge- sättigte Lösung, Dampf
$K + 2 - P = 3$ (trivariant)		$P = 1$ Dampf	$P = 2$ Lösung, Dampf	$P = 3$ Salz, gesättigte Lösung, Dampf

sammensetzung der Phasen bestimmt. Im p - T -Diagramm stellt sich das nonvariante Gleichgewicht als Punkt dar, der in Abhängigkeit von der Anzahl der koexistierenden Phasen als Tripel-, Quadrupel-, Quintupelpunkt usw. bezeichnet wird.

Im Einstoffsystem des Wassers ergibt sich ein Tripelpunkt am Schmelzpunkt des Eises, an dem in der p - T -Ebene des Phasendiagramms Eis, Wasser und Wasserdampf im Gleichgewicht miteinander dargestellt werden können. Analoge Diagramme lassen sich auch für die Einstoffsysteme von CO_2 , CO , CH_4 , SO_2 und H_2S aufstellen, die aufgrund des vergleichbaren Verhaltens bei Einführung der reduzierten Zustandsvariablen (t/t_K , p/p_K , V/V_K) sogar eine einheitliche Betrachtung ermöglichen.

Im Zweistoffsystem H_2O — NaCl ist der eutektische oder kryohydratische Punkt ein Quadrupelpunkt: Es koexistieren die beiden festen Phasen Hydrohalit ($\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und Eis mit der gesättigten NaCl -Lösung und dem Dampf der gesättigten Lösung. Aus einer Phasenzahl $P = K + 1$ resultiert ein univariantes (monovariantes) Gleichgewicht mit einem Freiheitsgrad: Es kann über eine Variable frei verfügt werden, während die übrigen Variablen festgelegt sind.

In der p - T -Ebene wird ein univariantes Gleichgewicht als Kurve dargestellt. Als Beispiel sollen die Dampfspannungskurve des Wassers in dem Einstoffsystem H_2O oder die Dreiphasenkurve im Zweistoffsystem H_2O — NaCl , an der sich NaCl + gesättigte NaCl -Lösung + Dampf im Gleichgewicht befinden, genannt werden (s. Bilder 3.1, 3.4, 4.22 u. a.).

Im Fall von $P = K$ ist das Gleichgewicht divariant (bivariant), und im System kann über zwei Variable verfügt werden. Im p - T -Diagramm bildet sich das divariante Gleichgewicht als Existenzfeld in Form einer Fläche ab, so z. B. im Zweistoffsystem H_2O — NaCl das Gleichgewicht zwischen ungesättigten Lösungen und ihren Dämpfen. Durch Angabe von Druck und Temperatur ist das divariante Gleichgewicht völlig bestimmt (Bild 3.1).

Aus der Tabelle 3.1 und den Ausführungen folgt, daß bei einer vorgegebenen Komponentenzahl K die Zahl der Freiheitsgrade F mit steigender Phasenzahl P immer

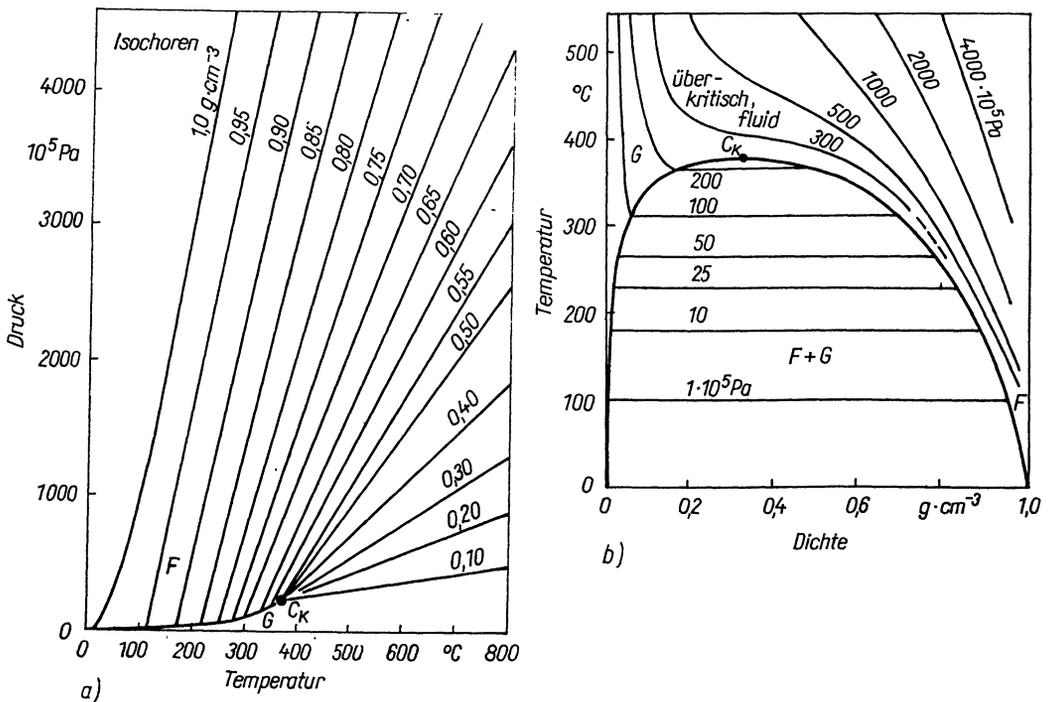


Bild 3.1. Druck-, Dichte- und Temperaturbeziehungen im System H_2O

- a) Druck-Dichte-Temperatur-Diagramm des Wassers nach FISHER [086]. Die Zweiphasenkurve für die Koexistenz von Flüssigkeit (F) und Dampf (G) endet am kritischen Punkt (C_K) bei $374\text{ }^\circ\text{C}$, $220 \cdot 10^5\text{ Pa}$ und der Dichte von $0,32\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
- b) Temperatur-Dichte-Diagramm für das System H_2O (nach [124])

F flüssiges Wasser F/G fluider, überkritischer Zustand
 G dampfförmiges Wasser C_K kritischer Punkt ($374,15\text{ }^\circ\text{C}$, $220 \cdot 10^5\text{ Pa}$, $0,32\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
 $F + G$ Zweiphasengebiet

kleiner wird. Mit anderen Worten: Verringert man die Zahl der Freiheitsgrade F eines Gleichgewichtes bei einer gegebenen Komponentenzahl K durch Variation des Druckes, der Temperatur oder der Zusammensetzung, so erhöht sich die Zahl der Phasen – im System tritt eine neue Phase auf. Die GIBBSsche Phasenlehre gestattet eine thermodynamische Behandlung heterogener Gleichgewichte und ermöglicht es auch in komplizierten Systemen (wie sie beispielsweise durch die natürlichen C—O—H—N—S-Elektrolytsysteme charakterisiert werden [303]), die Gleichgewichtsverhältnisse qualitativ zu erfassen.

Ausgehend von den für die Thermobarometrie wichtigsten Einstoffsystemen H_2O und CO_2 werden in der Reihenfolge die beiden binären Systeme H_2O — $NaCl$ und H_2O — CO_2 sowie das ternäre System $CO_2 + H_2O$ — $NaCl$ näher behandelt. Abschließend wird kurz auf komplexere Systeme eingegangen.

3.1. Das H_2O -System

Viele Flüssigkeitseinschlüsse bestehen aus reinem Wasser, aus niedrigkonzentrierten wäßrigen Salzlösungen oder sogar aus wasserhaltigen Salzschnmelzen; Wasser ist in den meisten Einschlüssen Hauptkomponente.

Grundlage für die Ermittlung der Bildungsbedingungen von Mineralen anhand von Einschlüssen wäßriger Lösungen ist das im Bild 3.1 dargestellte Temperatur-Druck-Diagramm des Wassers. Von der Dampfspannungskurve (Zweiphasenlinie) des Wassers, die das Gleichgewicht zwischen dem flüssigen und dem dampfförmigen Zustand darstellt und am kritischen Punkt ($t_K = 374,15^\circ\text{C}$, $p = 220 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $d = 0,32 \text{ g/cm}^3$) endet, zweigen Linien gleicher Dichte (Isodensen, Isochoren) ab. Die kritische Isochore ($d_K = 0,32 \text{ g/cm}^3$) gilt als Fortsetzung der Dampfspannungskurve.

An einem Beispiel soll die Bedeutung der Dampf-Flüssigkeits-Beziehung im System H_2O demonstriert werden.

Ein bei 250°C mit reinem Wasser völlig gefüllter und hermetisch abgeschlossener Hohlraum heterogenisiert beim Abkühlen um wenige Grade infolge der Volumenkontraktion der wäßrigen Phase. Es erscheint eine Dampfblase, die sich beim weiteren Sinken der Temperatur vergrößert, um schließlich bei 20°C ein Volumen von 20 % einzunehmen. Erhitzt man diesen Einschluß langsam, so verringert sich das Volumen der Dampfblase bis zu deren völligem Verschwinden bei 250°C . Diese Temperatur wird als Homogenisierungstemperatur (t_H) oder Schließtemperatur bezeichnet (s. Abschn. 4.2.2.). Ein Einschluß, der zu $\frac{2}{3}$ seines Volumens mit Wasser gefüllt ist, homogenisiert nach dem H_2O -Zustandsdiagramm bei 320°C und einem Druck von $120 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ (entsprechend der Abzweigung der Isochore 0,66 von der Zweiphasenlinie). Weitere Temperatursteigerung verursacht einen starken Druckanstieg im Einschluß, der beim Überschreiten der Festigkeit des Wandmaterials zur Dekrepitation, zur Zersprengung des Einschlusses führen kann (s. Abschn. 4.4.3.). In Einschlüssen mit geringer Dichte (kleinem Füllungsgrad) steigt der Druck nach der Homogenisierung nicht so stark an.

Die Dichte des Einschlußinhaltes entscheidet über die Art der Homogenisierung, über den Homogenisierungstyp (Tabelle 3.2). Der kritischen Temperatur ($374,15^\circ\text{C}$) des Wassers entspricht eine kritische Dichte von $d_K = 0,326 \text{ g/cm}^3$ und eine Homogenisierung mit kritischen Erscheinungen ($t_{H/K}$). Einschlüsse mit höherer Dichte homogenisieren in der flüssigen ($t_{H/F}$) und solche mit geringerer Dichte in der dampfförmigen Phase ($t_{H/G}$). Die Tabelle 3.2 gibt auch den Zusammenhang mit dem Füllungsgrad, d. h. dem Verhältnis des Gasvolumens zum Gesamtvolumen, und dem spezifischen Volumen, d. h. dem reziproken Wert der Dichte, wieder.

Aus den bisherigen Ausführungen folgt, daß die Homogenisierungstemperatur in der Regel die tiefstmögliche Bildungstemperatur eines Minerals darstellt.

Tabelle 3.2. Homogenisierungsverhalten von Einschlüssen mit reinem Wasser

Dichte [g · cm ⁻³] bei 20 °C	Spez. Volumen [cm ³ · g ⁻¹] bei 20 °C	Füllungsgrad [%]	Homogenisierungstyp
≥ 0,998	≤ 1,002	99,8	homogene Flüssigkeit
> 0,326	< 3,07	> 32,6	$t_{H/F}$
0,326	3,07	32,6	$t_{H/K}$
< 0,326	> 3,07	< 32,6	$t_{H/G}$
≤ 1,73 · 10 ⁻⁵	> 57836	0	homogener Dampf

$t_{H/F}$ Homogenisierung in der flüssigen Phase
 $t_{H/K}$ Homogenisierung mit kritischen Erscheinungen
 $t_{H/G}$ Homogenisierung in der Gas-(Dampf-)Phase

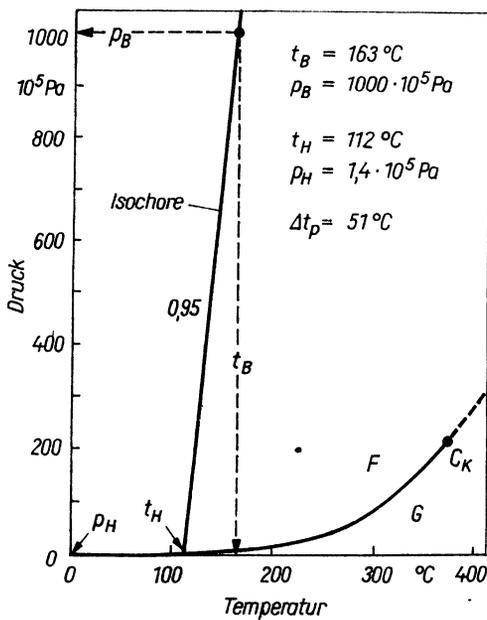


Bild 3.2. Schematische Darstellung des Zusammenhanges zwischen Bildungstemperatur (t_B), Bildungsdruck (p_B), Homogenisierungstemperatur (t_H) und Homogenisierungsdruck (p_H)

In den weiteren Ausführungen soll der Einfluß des Druckes erläutert werden (Bild 3.2). Ein bei der Bildungstemperatur t_B und dem Bildungsdruck p_B in einem Mineral eingeschlossener Flüssigkeitstropfen füllt den von ihm eingenommenen Hohlraum beim Abkühlen (entlang der Isochore) so lange vollständig aus, bis die Zweiphasenkurve erreicht wird. Beim weiteren Abkühlen heterogenisiert der Einschuß, und es bildet sich eine Dampfblase, die sich bis zum Erreichen des entsprechenden Volumenverhältnisses (Füllungsgrades) bei Raumtemperatur vergrößert. Zwischen t_H und t_B bleibt also der Einschuß entlang der Isochore im p - T -Raum sowohl beim Aufheizen als auch beim Abkühlen einphasig. Die Differenz zwischen t_B und t_H kann, wie aus dem schematischen Bild 3.2 ersichtlich ist, allein aus den Homogenisierungsmessungen nicht abgeleitet werden.

Die Homogenisierungstemperatur t_H ist eine Funktion der Bildungstemperatur t_B

$$t_H = f(t_B) \quad (3.2)$$

Im allgemeinen gilt die Beziehung

$$t_H \leq t_B \quad (3.3)$$

Aus der Ungleichung (3.3) erhält man durch Einführen des druckabhängigen Korrekturfaktors Δt_p die Näherungsgleichung

$$t_B \approx t_H + \Delta t_p \quad (3.4)$$

mit $\Delta t_p \geq 0^\circ\text{C}$.

Nur bei Kristallisationen unter niedrigen Drücken kann der Wert für Δt_p vernachlässigt werden. Nach LEMMLEJN und KLEVCOV [151] sowie ROEDDER und KOPP [232] kann die Druckkorrektur Δt_p insbesondere für hochthermale Bildungen sehr große Werte (z. T. weit über 100°C) annehmen. Aus diesen Gründen ist es unbedingt erforderlich, den während der Einschußbildung herrschenden Druck zu bestimmen oder wenigstens größenordnungsmäßig abzuschätzen (s. Abschn. 4.4.). Neben dem Druck besitzt auch die Salzkonzentration der Einschußlösungen einen Einfluß auf

die Differenz zwischen Homogenisierungs- und Einschluß- bzw. Bildungstemperatur; da sie den Anstieg der Isochoren verändert (s. Abschn. 3.2.).

Aus den dargelegten Zusammenhängen ergibt sich die Notwendigkeit, zur hinreichend genauen Rekonstruktion der Bildungsbedingungen mehrere Teilaufgaben zu lösen. Ihre logische Reihenfolge entspricht den im Kapitel 4. näher erläuterten methodischen Komplexen:

- Bestimmung des Füllungsgrades (s. Abschn. 4.2.1.)
- Bestimmung der Homogenisierungstemperatur (s. Abschn. 4.2.2.)
- Ermittlung der Salinität der Einschlußlösung (s. Abschn. 4.3.)
- Feststellung des Isochorenverlaufes (s. Abschn. 4.4.2.)
- Abschätzung oder Bestimmung des Bildungsdruckes (s. Abschn. 4.4.)
- Korrektur der Homogenisierungstemperatur (s. Abschn. 4.4.5.)

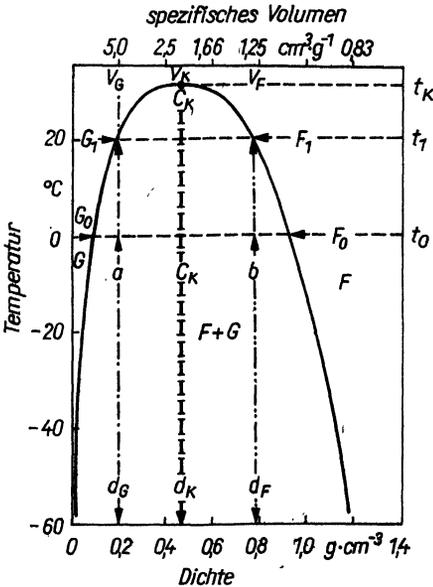
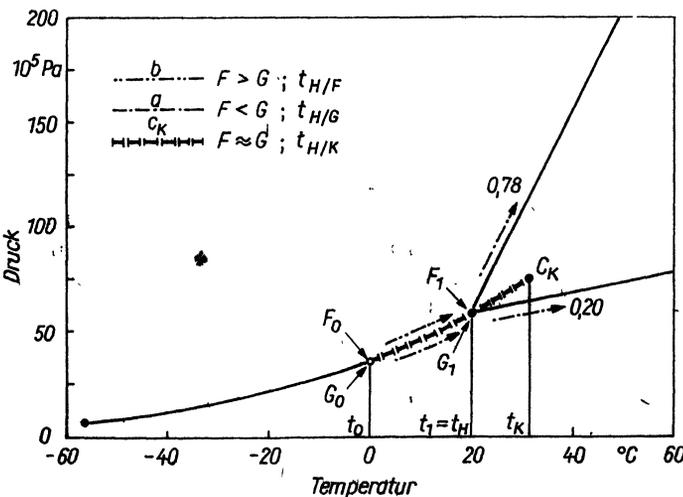


Bild 3.3. Die Volumenbeziehungen zwischen flüssigem CO₂ und der gesättigten CO₂-Dampfphase in den Diagrammen Temperatur - Dichte (a) und Druck - Temperatur (b). Der Kurvenanteil $G-G_0-G_1-C_K$ zeigt die Änderung des spezifischen Volumens des Dampfes, und auf dem Kurvenanteil $F-F_0-F_1-C_K$ ändert sich das spezifische Volumen der Flüssigkeit. Am kritischen Punkt C_K werden beide Phasen identisch V_G, d_G spezifisches Volumen bzw. Dichte der Gasphase (Dampfphase)
 V_K, d_K kritisches Volumen, kritische Dichte
 V_F, d_F spezifisches Volumen bzw. Dichte der Flüssigkeit
 $F + G$ Zweiphasengebiet
 G_0 spezifisches Volumen der Dampfphase bei der Temperatur t_0
 G_1 spezifisches Volumen der Dampfphase bei der Temperatur t_1
 F_0 spezifisches Volumen der Flüssigkeit bei der Temperatur t_0
 F_1 spezifisches Volumen der Flüssigkeit bei der Temperatur t_1



3.2. Das CO₂-System

In der Einleitung zum Kapitel 3. wurde darauf hingewiesen, daß man Zustandsänderungen, die sich beim Erwärmen oder Abkühlen eines reinen Stoffes (Wasser, Kohlendioxid, Methan, Schwefelwasserstoff u. a.) in einem geschlossenen Volumen abspielen, als isochore Zustandsänderungen bezeichnet. Sie lassen sich leicht im Volumen-Temperatur-Diagramm darstellen.

Das Bild 3.3a zeigt die Änderung der spezifischen Volumina der CO₂-Gasphase und des flüssigen CO₂ mit der Temperatur. Auf dem Kurventeil $G_0 - t_K$ ändert sich das spezifische Volumen der Gasphase und auf dem Kurvenabschnitt $F_0 - t_K$ das der flüssigen Phase. Im kritischen Punkt t_K (+31,04°C, 73, 82 · 10⁵ Pa) werden CO₂-Gasphase und die flüssige CO₂-Phase identisch.

In Abhängigkeit vom Füllungsgrad der CO₂-Einschlüsse ergeben sich für das Verhalten beim Erhitzen drei prinzipielle Möglichkeiten:

1. Bei der Temperatur t_0 hat die Gasphase das spezifische Volumen $V_{sp/G}$ und die Flüssigkeit das spezifische Volumen $V_{sp/F}$. Aus dem Diagramm (Bild 3.3a) läßt sich das Volumenverhältnis der beiden Phasen nach dem Verhältnis

$$V_G : V_F = aF_0 : aG_0 \quad (3.5)$$

leicht berechnen. Diesem Verhältnis entspricht in einem Einschluß der Stand der Phasengrenze G/F (Meniskus), welche die flüssige CO₂-Phase von der CO₂-Gasphase trennt (Bild 3.3a).

Durch Temperaturerhöhung wird sich das Volumenverhältnis der beiden Phasen so lange verändern, bis am Punkt G_1 die flüssige CO₂-Phase vollständig verschwunden ist (Bild 3.3a).

2. Ist dagegen in einem Einschluß 2 das spezifische Volumen kleiner als das kritische Volumen, so ändert sich das Volumenverhältnis der beiden Phasen beim Erwärmen von t_0 auf t_1 der beiden Phasen im umgekehrten Sinne – das Volumen der flüssigen CO₂-Phase vergrößert sich auf Kosten der CO₂-Gasphase, und am Punkt F_1 verschwindet letztere vollständig.
3. Besitzt ein Einschluß 3 ein dem kritisches Volumen des CO₂ (2,134 ml/g) entsprechendes Volumenverhältnis, so ändert sich dieses zwischen flüssigem und gasförmigem CO₂ nicht; die Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Gasphase verschwindet infolge Identischwerden bei Erreichung der kritischen Temperatur t_K .

Das eben anhand des V - T -Diagramms erläuterte Verhalten der drei unterschiedlichen Einschlußstypen stellt sich in der p - T -Ebene lt. Bild 3.3b dar.

Beim Erhitzen eines Einschlusses mit den beiden CO₂-Phasen (flüssiges CO₂ und gasförmiges CO₂) wird ein Stück der Dampfdruckkurve durchlaufen, und durch Verdampfen bzw. Kondensation verschwindet bei der Homogenisierungstemperatur eine der beiden Phasen. Beim weiteren Erwärmen wird die Zweiphasenkurve verlassen, und der Druck und die Temperatur der nun homogenen Phase (Gas oder Flüssigkeit) ändern sich auf einer als Isochore bezeichneten Kurve, die von der Dampfdruckkurve in das Gas- bzw. Flüssigkeitsfeld verläuft. Infolge der unterschiedlichen Kompressibilität der beiden CO₂-Phasen steigt der Druck der flüssigen Phase gegenüber der CO₂-Gasphase nach der Homogenisierung rascher an.

3.3. Das binäre System H₂O—NaCl

Reine wäßrige Einschlußlösungen sind in der Natur nur selten anzutreffen. Bereits seit den Untersuchungen von BREWSTER (1826 [032]), SORBY (1858 [259]) und anderen

Pionieren der Einschlüßforschung ist bekannt, daß die meisten hydrothermalen Einschlüsse alkalichloridische Elektrolytlösungen enthalten. Der Nachweis wurde mittels Spektralanalyse an freigesetzten Einschlüßlösungen und durch die Anwesenheit von Halitwürfelchen in Einschlüssen geführt. Auch die Na-Dominanz war bekannt. Quantitative Untersuchungen an Einschlüßlösungen und Geothermalwässern in jüngerer Zeit zeigten, daß bereits geringe Salzkonzentrationen einen merklichen Einfluß auf den Isochorenverlauf im System $H_2O-NaCl$ haben und deshalb bei Temperaturmessungen berücksichtigt werden müssen. Aufgrund der Dominanz der Na^+ - und Cl^- -Ionen können die Einschlüßflüssigkeiten in erster Näherung jedoch als »reine« Natriumchlorid-Lösungen angesehen werden, so daß deren Physikochemie aus dem binären System $H_2O-NaCl$ abgeleitet werden kann.

$NaCl$ gehört neben KCl zu denjenigen Salzen, die mit Wasser Lösungen und Schmelzen bilden können [017]. $NaCl$ löst sich in Wasser auf und ergibt eine Salzlösung, während bei der Auflösung von Wasser im Salz eine Schmelze resultiert. Lösungen und Schmelzen lassen sich in allen Verhältnissen mischen.

Zur Veranschaulichung der Phasenverhältnisse im System $H_2O-NaCl$, in dem unter Normaldruck die drei festen Phasen Eis, $NaCl$ (Halit) und die binäre Verbindung $NaCl \cdot 2H_2O$ (Hydrohalit) mit der Lösung koexistieren können, soll das Temperatur-Konzentrations-Diagramm (Bild 3.4) dienen.

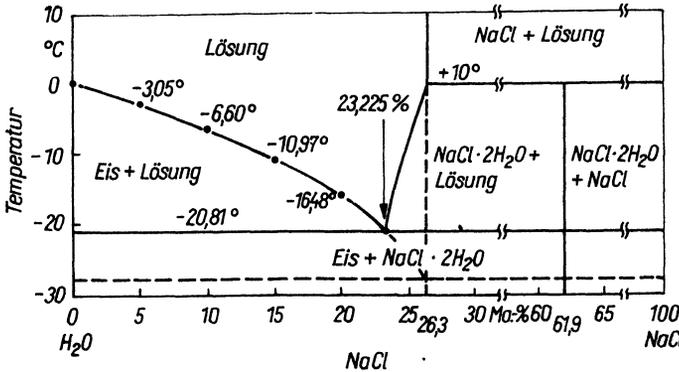


Bild 3.4. Das System $NaCl-H_2O$ (nach ROEDDER [218] und POTTER et al. [205]) zur kryometrischen Bestimmung der $NaCl$ -Konzentration.

Aus dem Diagramm ist ersichtlich, daß das System einen eutektischen Punkt bei $t_e = -20,8^\circ C$ und einen metastabilen Punkt bei etwa $-28^\circ C$ besitzt. Im eutektischen Punkt koexistiert Hydrohalit, Eis, Lösung und Dampf.

Zur mikrothermometrischen (kryometrischen) Ermittlung der $NaCl$ -Konzentration der Einschlüßlösungen verwendet man die Schmelzkurve des Eises zwischen 0 und $-20,8^\circ C$ (s. Bilder 3.4 und 3.5).

Von diagnostischer Bedeutung für Lösungen mit $NaCl$ -Konzentrationen über 26,3 Ma.-% ist die Bildung von $NaCl \cdot 2H_2O$ (Hydrohalit) infolge der Reaktion von festem $NaCl$ und $NaCl$ -Lösung beim Abkühlen. Durch inkongruentes Schmelzen geht das Dihydrat $NaCl \cdot 2H_2O$ im Übergangspunkt ($+0,1^\circ C$) bei Normaldruck in das wasserfreie $NaCl$ über. Kaliumchlorid zeigt kein derartiges Verhalten.

Die $NaCl$ -Löslichkeit ist mit 26,3 Ma.-% bei $0^\circ C$ und 28,0 Ma.-% bei $100^\circ C$ über einen weiten Temperaturbereich nahezu temperaturunabhängig (Bild 3.5). Im Gegensatz dazu besitzt der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit von KCl etwa den achtfachen Wert, so daß der Unterschied der Auflösegeschwindigkeit von Halit- und Sylvit-

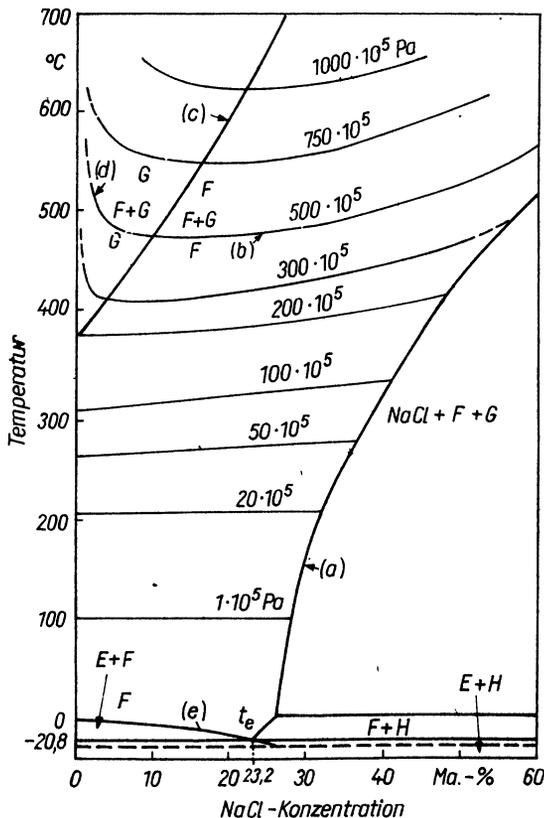


Bild 3.5. Temperatur-Salinitäts-Diagramm des NaCl—H₂O-Systems nach WEISBROD [303], POTTER [203] sowie SOURIRAJAN und KENNEDY [260]

- E* Eis
- F* NaCl-Lösung
- H* Hydrohalit
- G* Dampfphase
- t_e* eutektischer Punkt (−20,8°C, 23,2 Ma.-% NaCl)
- (a) Dreiphasenkoeexistenz: NaCl-fest + Lösung *F* + Dampf *G*
- (b) »bubble-point«-Kurve
- (c) kritische Kurve
- (d) Taupunktcurve (»dew-point«-Kurve)
- (e) Schmelzkurve des Eises

krällchen in Einschlüssen beim Erhitzen ebenfalls für diagnostische Zwecke herangezogen werden kann.

Über 100°C steigt die NaCl Löslichkeit stärker an und erreicht am Schmelzpunkt des NaCl bei 800,4°C den Maximalwert (Bild 3.5).

Die am Tripelpunkt des NaCl bei 800°C endigende Dreiphasenkurve (Dampf + NaCl-Lösung + NaCl) weist ein Druckmaximum bei $392 \cdot 10^5$ Pa und 600°C auf. Daher zeigen gesättigte NaCl-Lösungen die Erscheinungen des zweiten Siedepunktes. Da die Dreiphasenkurve von der kritischen Kurve des Systems nicht geschnitten wird, treten kritische Erscheinungen nur an untersättigten Lösungen auf.

Das Löslichkeitsverhalten von NaCl in einer gesättigten NaCl-Lösung in Abhängigkeit von der Temperatur kann zur NaCl-Konzentrationsbestimmung in Dreiphaseneinschlüssen (NaCl + *F* + *G*) herangezogen werden. POTTER u. a. [205] leiteten aus eigenen Untersuchungen und anhand von Literaturdaten eine Gleichung zur Berechnung der NaCl-Löslichkeit als Funktion der Temperatur ab. Diese Gleichung lautet:

$$l_{\text{NaCl}}(\text{Ma.-%}) = 26,218 + 0,0072 \cdot t + 0,000106 \cdot t^2 \quad (3.6)$$

l_{NaCl} Löslichkeit des NaCl in Wasser
t Temperatur in °C

Neben der rein praktischen Bedeutung der Kenntnis der NaCl-Konzentration in den Einschlusslösungen für die Ermittlung der tatsächlichen Bildungsbedingungen besitzt das H₂O—NaCl-Phasensystem (Bild 3.6) als Modellsystem für die Charakterisierung der hydrothermalen und pneumatolytischen Zustandsbereiche in der Natur eine große

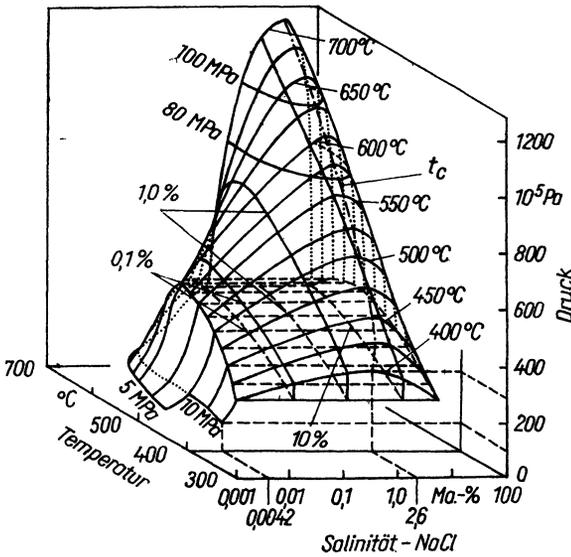


Bild 3.6. Zustandsdiagramm des Systems $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ im räumlichen Koordinatenbild Temperatur-Druck-Konzentration [260]

Bedeutung. Anhand des von SOURIRAJAN und KENNEDY (1962) [260] aufgestellten $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ -Zustandsdiagramms kann man sich die für die Lagerstättenbildung wichtigen drei Zustandsbereiche (hydrothermales Stadium, pneumatolytisch-hydrothermales Übergangsstadium und pneumatolytisches Stadium) veranschaulichen (Bild 3.7). Einschlüsse in Mineralen, die im Feld *F* gebildet wurden, homogenisieren in der flüssigen Phase (hydrothermale Einschlüsse), während Einschlüsse aus dem fluiden Feld *G* in der Gasphase (pneumatolytische Einschlüsse) homogen werden. Einschlüsse, die in unmittelbarer Nähe der kritischen Kurve des $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ -Systems gebildet wurden, homogenisieren mit kritischen Erscheinungen (s. Abschn. 4.2.2.).

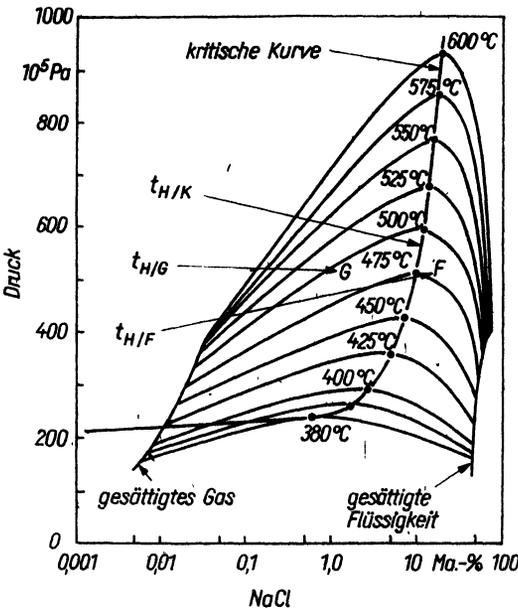


Bild 3.7. Das System $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ (nach SOURIRAJAN und KENNEDY [260]),

Minerale, die in diesem schmalen Übergangsbereich zwischen den hydrothermalen und den pneumatolytischen Feldern auskristallisieren, enthalten Einschlüsse, die nebeneinander sowohl in der flüssigen Phase als auch in der gasförmigen Phase oder mit kritischen Erscheinungen homogenisieren. Dabei unterscheiden sich die Homogenisierungstemperaturen nur geringfügig entsprechend der Relation

$$t_{H/F} \leq t_{H/K} \leq t_{H/G} \quad (3.7)$$

Da auch die Salinitäten der Einschluslösungen etwa den Werten des H_2O —NaCl-Systems im Bereich der kritischen Kurve entsprechen, gilt weiterhin

$$t_{H/K} \approx t_B \text{ und} \quad (3.8)$$

$$p_K \approx p_B \quad (3.9)$$

Dieser schmale Übergangsbereich sollte theoretisch in der Natur nur sehr selten realisiert sein. Jedoch zeigen die Untersuchungen an Mineralen der Zinn-Wolfram-Paragenesen des Erzgebirges, daß diesem Zustandsbereich bei der Mineralausscheidung, bei der Umkristallisation und Umlagerung eine große Bedeutung zukommt [275], [276], [277]. Die Häufigkeit derartiger Einschlüsse, die die Bedingungen im Bereich der kritischen Kurve des Systems H_2O —NaCl repräsentieren, läßt den Schluß zu, daß für viele Komplexe die »kritische Kurve« eine Existenz- oder Transportbarriere darstellt.

Aus der Abhängigkeit der kritischen Temperatur wäßriger Lösungen von der NaCl-Konzentration, die bis zu Temperaturen von $700^\circ C$ und NaCl-Konzentrationen bis 26,4 Ma.-% experimentell bestimmt wurden [260], folgt u. a. auch, daß die in der Vergangenheit getroffene Abgrenzung des hydrothermalen Bereichs durch die kritische Temperatur des reinen Wassers falsch oder sehr schematisch war. Hydrothermale Lösungen können in einem wesentlich größeren Temperatur-, Druck- und Konzentrationsbereich entstehen und existieren.

Auch anhand des H_2O —NaCl-Modellsystems kann das isochore Verhalten von Einschlüssen mit unterschiedlichen NaCl-Konzentrationen und verschiedenen Dichten beim Aufheizen bzw. Abkühlen abgeleitet werden.

In Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration und der Dichte der Einschluslösungen treten folgende Einschlusstypen in diesem System auf [275], [277], [281] (Tabelle 2.1)

Typ I	$F + G \rightleftharpoons F$
II	$F + G \rightleftharpoons$ kritische Homogenisierung
III	$F + G \rightleftharpoons G$
IV	$F + G + NaCl \rightleftharpoons F + G \rightleftharpoons F$
V	$F + G + NaCl \rightleftharpoons F$
VI	$F + G + NaCl \rightleftharpoons F + NaCl \rightleftharpoons F$
VII	$F + G + NaCl \rightleftharpoons G + NaCl \rightleftharpoons G$

Ausführlich wird das *Homogenisierungsverhalten* unterschiedlicher Einschlüsse im binären System H_2O —NaCl in der Literatur [199], [212] diskutiert. Die Autoren gehen insbesondere auf das Entmischungsverhalten und die Koexistenz von unterschiedlich konzentrierten Lösungen und fluiden Phasen in diesem System ein.

Für praktische Belange der mineralogischen Thermobarometrie ist die Kenntnis der p - v - T - x -Verhältnisse von Bedeutung.

In einer Reihe von Arbeiten untersuchten LEMMLEJN und KLEVCOV [146], [147], [149], [151] den Einfluß der NaCl-Konzentration auf die p - v - T -Beziehungen in wäßrigen Lösungen und konstruierten Korrekturdiagramme zur Ermittlung der Temperaturdifferenzen für unterschiedliche NaCl-Konzentrationen und Drücke (s. Abschn. 4.4.5.). Diese Diagramme wurden anhand neuerer Untersuchungen berichtigt [203],

da in den LEMMLEJN-KLEVCOV-Diagrammen einige Ungenauigkeiten auftraten (s. Abschn. 4.4.). Ihre Anwendung ist an folgende Voraussetzungen gebunden [228]:

1. Die Einschlüsse enthalten reine NaCl-Lösungen.
2. Die Salinität der Einschlußlösungen wurde hinreichend genau bestimmt.
3. Die Druckabschätzung ist korrekt.
4. Die Einschlüsse homogenisieren in der flüssigen Phase.

Für die meisten natürlichen Lösungen sind diese Voraussetzungen im strengen Sinne nicht erfüllt, so daß die abgeleiteten Bildungsbedingungen nur eine erste Näherung der tatsächlichen Bildungsumstände darstellen.

3.4. Das ternäre System $H_2O-KCl-NaCl$

Die in manchen Einschlüssen zu beobachtenden Tochterkristalle werden nicht nur durch Halit (NaCl) repräsentiert, sondern auch durch Sylvin (KCl), weitere Alkali- und Erdalkaliverbindungen, aber auch Oxide, Silikate und selbst Sulfide (Tabellen 4.2 und 4.5). Ihre Bestimmung erfolgt mit Hilfe polarisationsoptischer Methoden, wird aber durch ungünstige Größen und Volumenanteile häufig erschwert. Anhand des Auflösungsverhaltens leichtlöslicher Tochterminerale bei Temperatursteigerung ist sowohl eine Unterscheidung der Phasen als auch eine nachträgliche Bestimmung der Ausgangskonzentrationen möglich. Im Bild 3.8 ist die NaCl- und KCl-Löslichkeit in Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Mit Hilfe dieses Diagramms kann die NaCl- und/oder die KCl-Konzentration der Lösungen in den Einschlüssen, die Halit und/oder Sylvin als Tochterminerale enthalten, näherungsweise bestimmt werden.

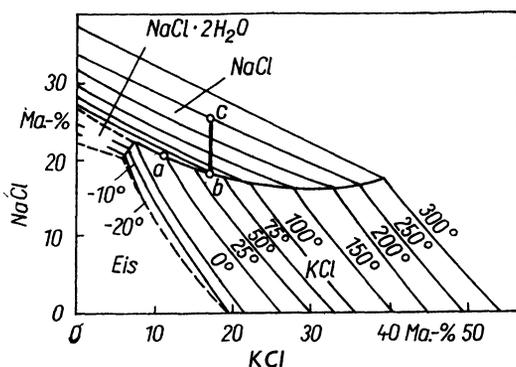


Bild 3.8. Löslichkeit von NaCl und KCl in Wasser (nach LEMMLEJN und KLEVCOV [145])

Eine Einschlußlösung, die im Gleichgewicht mit den festen Phasen KCl und NaCl steht, besitzt bei Zimmertemperatur (20 °C) eine Gleichgewichtskonzentration von 10,4 % KCl und 20,7 % NaCl (Punkt a).

Beim Erwärmen des Einschlußinhaltes soll am Punkt b (bei +62 °C) das Sylvinkriställchen verschwinden. Die Lösung enthält dann 18,5 % KCl. Löst sich bei weiterem Erwärmen auf 238 °C die feste NaCl-Phase auf, so enthält die Lösung bei dieser Temperatur 18,5 % KCl und 24,4 % NaCl, also rund 43 Ma.-% (Bild 3.8, Punkt c).

Die Konzentration beider Komponenten kann auch dem Bild 3.9 entnommen werden.

Die folgenden Ausführungen sollen die Handhabung von Konzentrationsdreiecken mit Darstellungen der Gleichgewichte in *ternären Systemen* erläutern.

Die Zusammensetzung einer ternären Mischung ist eindeutig festgelegt, wenn man über die Mengenanteile zweier, auf die Gesamtmenge der Mischung bezogener Komponenten verfügt. Zur Darstellung wählt man zweckmäßigerweise ein gleichseitiges Dreieck, deren Ecken die reinen Komponenten angeben.

Punkte auf den Seiten des Dreiecks entsprechen der Zusammensetzung der binären Mischungen, und Punkte in der Dreiecksfläche repräsentieren die Zusammensetzungen ternärer Mischungen (Bild 3.9).

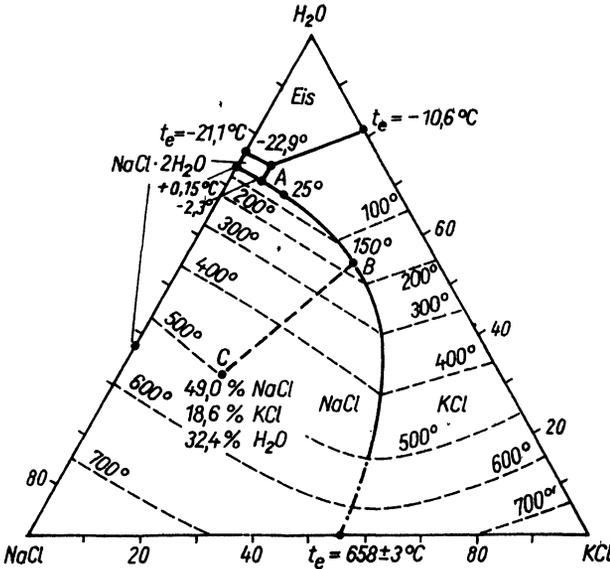


Bild 3.9. Das NaCl—KCl—H₂O-Phasendiagramm, vereinfacht nach ROEDDER [228]

Ein Einschluß enthält bei Raumtemperatur (Punkt *A*; 25°C) NaCl- und KCl-Tochterkriställchen und gesättigte Lösung (die Dampfphase wird vernachlässigt). Beim langsamen Aufheizen bis zum Punkt *B* (150°C) lösen sich beide Kristallphasen in der Lösung. Infolge der etwa 8fachen Lösegeschwindigkeit der KCl-Kristalle gegenüber dem NaCl verschwindet am Punkt *B* die feste KCl-Phase, der Einschluß besteht nur noch aus Lösung und dem Rest der NaCl-Tochterphase. Beim weiteren Erhitzen löst sich diese Phase entlang der Linie *B—C* zur NaCl-Ecke im Punkt *C* auf. Die Lösung enthält dann bei *C* (500°C) 49,0 % NaCl, 18,6 % KCl und 32,4 % H₂O

Temperaturen und Konzentrationen der Eutektika:

NaCl—H ₂ O:	$t_e = -21,1^\circ\text{C}$ (-20,8)
	23,3 % NaCl
KCl—H ₂ O:	$t_e = -10,6^\circ\text{C}$
	19,7 % KCl
KCl—NaCl:	$t_e = 658^\circ\text{C}$
KCl—NaCl—H ₂ O:	$t_e = -22,9^\circ\text{C}$
	20,17 % NaCl
	5,81 % KCl

Um mit Hilfe des Diagramms (Bild 3.9) den Gehalt der ternären Mischung an NaCl zu finden, zieht man durch Punkt *C* die Parallele zur gegenüberliegenden Dreiecksseite H₂O—KCl. Der NaCl-Gehalt ist proportional zum Abstand von der Seite H₂O—KCl, da die Dreiecksseiten in jeweils 100 gleiche Teile geteilt sind und der NaCl-Gehalt der Mischung auf den Dreiecksseiten H₂O—NaCl und KCl—NaCl direkt in Prozenten abgelesen werden kann (Strecke *A*). Analog wird der Gehalt der Mischung *C* an der Komponente H₂O durch die durch *C* gezogene Parallele zur gegenüberliegenden Seite NaCl—KCl auf H₂O—KCl und NaCl—H₂O abgelesen. Der Gehalt an KCl wird in analoger Weise ermittelt.

Aus den Beziehungen im Dreieckdiagramm

$$a + b + c = 100 \quad (3.10)$$

$$\text{Ma.}\% \text{ NaCl} + \text{Ma.}\% \text{ H}_2\text{O} + \text{Ma.}\% \text{ KCl} = 100 \quad (3.11)$$

ergibt sich, daß der unbekannte Anteil einer Komponente an der ternären Mischung durch die Summe der bekannten Anteile der beiden anderen bestimmt werden kann.

Aus dem angeführten Beispiel (Bild 3.9) ergeben sich folgende Gehalte: 49,0 % NaCl, 18,6 % KCl und 32,4 % H₂O. Solche Lösungen treten beispielsweise im Hochthermalstadium von Sn—W-Mineralisationen oder als sogenannte »hydrosaline« Schmelzen in Mineralen aus »porphyry copper deposits« auf.

Für die Behandlung natürlicher ternärer Wasser-Salz-Systeme stellt das H₂O—KCl—NaCl-System die beste Näherung an die realen Gegebenheiten dar. Das Diagramm (Bild 3.9) ist für Einschlüsse anwendbar, in denen die Beteiligung von Na⁺, K⁺- und Cl⁻-Ionen an der wäßrigen Lösung durch die Anwesenheit von Halit- und Sylvinitochterkristallen nachgewiesen oder auf chemisch-analytischem Wege quantitativ bestimmt wurde.

Sollen Temperatur oder Druck als weitere Variable dargestellt werden, so muß eine zusätzliche Koordinatenachse senkrecht zur Dreiecksebene eingeführt werden.

Eine elegantere Lösung ist die Projektion der Isothermen und/oder Isobaren in die Konzentrationsebene des Dreieckdiagramms.

Bei der Behandlung binärer und ternärer Mischungen in Einschlüssen mit den Komponenten NaCl, KCl und H₂O muß der Aussalzeffekt beachtet werden. Durch geringe Zusätze anderer Salze (CaCl₂, MgCl₂, NaHCO₃) wird die NaCl-Löslichkeit drastisch erniedrigt (s. auch Abschn. 4.3.), so daß zwar eine an NaCl gesättigte Lösung vorliegt, die aber im Vergleich zu einer reinen wäßrigen Lösung stark untersättigt ist.

3.5. Das binäre System H₂O—CO₂

Im System H₂O—CO₂ treten zwei flüssige, nur begrenzt mischbare Phasen auf: eine aus flüssigem CO₂ bestehende Phase *F*₁, die 0,1 Ma.-% H₂O bei 22,6 °C enthält, und eine wäßrige Phase *F*₂ mit gelöstem CO₂ (5,45 Ma.-% CO₂ bei der kritischen Temperatur des CO₂). Die Gas- bzw. Dampfphase besteht vorwiegend aus CO₂. Mit steigenden Temperaturen erhöht sich die H₂O-Löslichkeit in der Gasphase, bis bei 265 °C und einem Druck von 2000 · 10⁵ Pa eine vollständige Mischbarkeit erreicht wird. Bei hohen Temperaturen und Drücken wurden kritische Erscheinungen, Dichteinversion und retrograde Kondensation beobachtet.

Feste Bodenkörper sind Eis und ein Hydrat des CO₂, das bei Temperaturen kleiner 10,0 °C mit Wasser ein sogenanntes Clathrat mit der Formel CO₂ · 5,75 H₂O bzw. der Strukturformel 8CO₂ · 46 H₂O bildet. Clathrate oder Einschlußverbindungen zeichnen sich durch Kristallgitter aus, deren Hohlräume – Kanäle oder »Käfige« – bei der Bildung von fremden Molekülen besetzt werden können.

Aus der Strukturformel folgt, daß eine Elementarzelle (*a*₀ ≈ 12 Å) 46 Wassermoleküle und 8 Käfige enthält. Die maximale Käfigzahl ist jedoch selten besetzt.

Für die Untersuchung von Einschlüssen ist von Bedeutung, daß die Kristalle des CO₂-Hydrates fast unsichtbar sind. Da die Kristalle nahezu 30 Ma.-% CO₂ enthalten, resultiert bei der Hydratbildung im Einschluß eine Volumenabnahme von

14,5 % und somit eine Vergrößerung der Dampfblase, die recht gut erkannt werden kann, selbst wenn die Hydratkriställchen unsichtbar bleiben.

Methan (CH_4) bildet ein ähnliches Clathrat, jedoch mit einer deutlich höheren Dissoziationstemperatur von $\geq 18^\circ\text{C}$.

Für thermobarometrische Belange sind zwei Teilbereiche des $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ -Systems von speziellem Interesse.

Das Phasendiagramm für das System $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ -Hydrat (Bild 3.10) bei niedrigen Temperaturen wird durch die beiden Vierphasenpunkte *A* und *B* mit den Koordinaten

$$A (t_{e(A)} = -1,48^\circ\text{C}, p = 10,42 \cdot 10^5 \text{ Pa})$$

$$B (t_{e(B)} = +10,00^\circ\text{C}, p = 45 \cdot 10^5 \text{ Pa}) \quad (3.12)$$

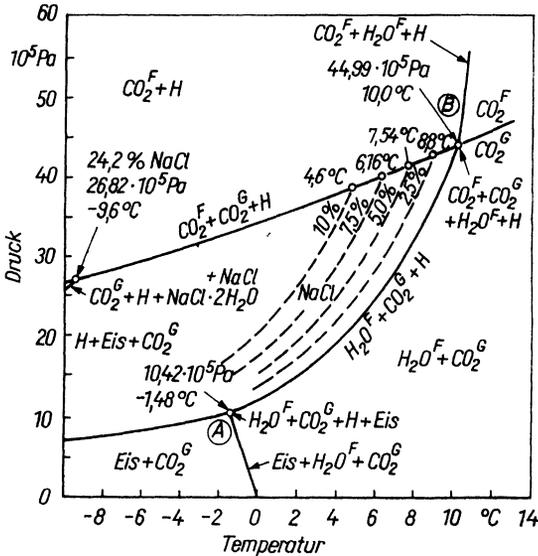


Bild 3.10. Das Phasendiagramm des $\text{CO}_2-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ -Hydrat-Systems nach Bozzo et al. [030]; umgezeichnet

- CO_2^F flüssiges CO_2
- CO_2^G CO_2 -Gasphase
- H_2O^F Wasser, flüssig
- H Hydrat
- F_{NaCl} gesättigte NaCl -Lösung;
 $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Hydrohalit)

und die sie verbindende Dreiphasenkurve für das Gleichgewicht zwischen CO_2 -Hydrat, wäßriger Lösung und CO_2 -Gasphase charakterisiert. Am Vierphasenpunkt *B* koexistieren CO_2 -Hydrat, F_1 , F_2 und CO_2 -Gasphase. Der Punkt *A* gibt die p - T -Koordinaten des inkongruenten Schmelzpunktes des CO_2 -Hydrates ($\text{CO}_2 \cdot 5,75 \text{ H}_2\text{O}$), d. h. des peritektischen Gleichgewichts zwischen den beiden festen Phasen Eis und CO_2 -Hydrat, der Schmelze F_2 und der CO_2 -Gasphase, wieder. Verschiebt sich die Schmelztemperatur des CO_2 -Hydrates in Gegenwart von F_1 , F_2 und CO_2 -Gasphase (Punkt *B*), so muß eine weitere Komponente anwesend sein. Die Vergrößerung von $t_{e(B)}$ ($t_{e(B)} > +10,00^\circ\text{C}$) weist auf CH_4 -Beimengungen und die Verkleinerung von $t_{e(B)}$ ($t_{e(B)} < +10,00^\circ\text{C}$) auf gelöste Salze in der wäßrigen Phase hin [036]. Die Veränderungen des Quadrupelpunktes *B* können zur Bestimmung der NaCl -Konzentration in Einschlüssen mit wäßrigen CO_2 -haltigen Lösungen herangezogen werden, wenn kein Methan nachgewiesen werden kann [030]. Der zweite Teil des $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ -Phasensystems ist im Bild 3.11 dargestellt. Die kritische Kurve des Systems, die die kritischen Punkte des CO_2 und des H_2O im System $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ verbindet, ist unterbrochen. Die untere kritische Kurve verläuft bis zum kritischen Endpunkt UKS (unterer kritischer Endpunkt) im Bereich niedriger Temperaturen und Drücke. Dieser auf der CO_2 -Seite liegende Endpunkt, an dem die CO_2 -reiche Lösung F_1 und die CO_2 -

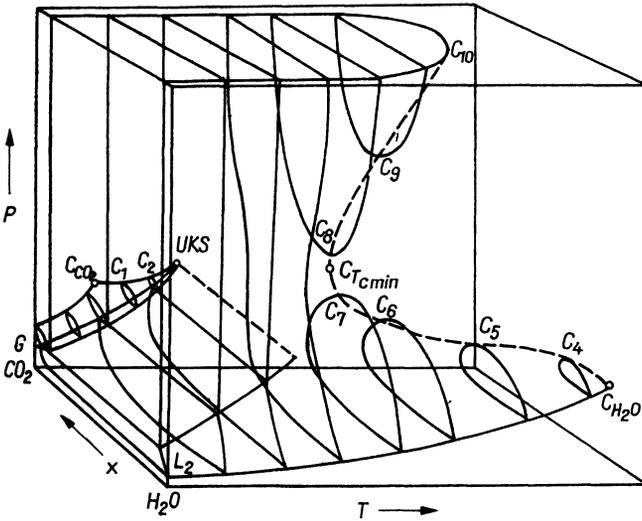


Bild 3.11. Schematisches Phasendiagramm des Systems $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ (nach TÖDHEIDE und FRANK [280])

- L_1 CO_2 -reiche Lösung
- L_2 wäßrige Lösung
- G CO_2 -reicher Dampf
- C_{CO_2} kritischer Punkt des CO_2
- $C_{\text{H}_2\text{O}}$ kritischer Punkt des H_2O
- $C_1\text{--}C_{10}$ kritische Punkte von Mischungen
- C_{Tc} Temperaturminimum der kritischen Kurve (266°C , $2500 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $41,5 \text{ Mol.-% CO}_2$)
- UKS unterer kritischer Endpunkt des Systems ($LCEP$)

Gasphase identisch werden, wird bei $31,424^\circ\text{C}$ und einer Zusammensetzung von $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ Mol.-% H}_2\text{O}$ erreicht.

Von besonderem Interesse ist der Verlauf der oberen kritischen Kurve. Sie begrenzt die Bereiche gasförmiger und flüssiger Phasen und durchläuft, ausgehend vom kritischen Punkt des Wassers ($t_K = 374,15^\circ\text{C}$, $220 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, auf der H_2O -Seite des Systems), bei 266°C , $2450 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ und einer Zusammensetzung von $41,5 \text{ Mol.-% CO}_2$ ein Temperaturminimum. Der steile Anstieg der kritischen Kurve oberhalb des Minimums besagt, daß die Drücke höher liegen als der kritische Druck des reinen Wassers, die Temperaturen hingegen niedriger als die kritische Temperatur. Die binäre kritische Kurve wird oberhalb des Minimums von Linien gleicher Temperatur jeweils zweimal geschnitten.

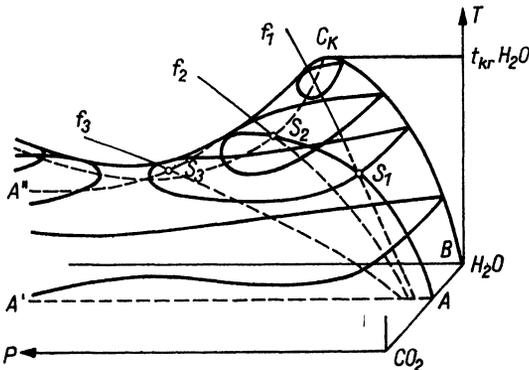


Bild 3.12. Schematische Darstellung des $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ -Systems (nach NAUMOV und MALININ [178])

Die Linie $B\text{--}C_K$ stellt die Sättigungskurve des H_2O -Dampfes bis zum kritischen Punkt C_K dar. An diesem Punkt beginnt die binäre kritische Kurve des Systems (unterbrochene Linie über S_2). Die Linien f_1, f_2, f_3 entsprechen drei verschiedenen Füllungsgraden mit Wasser (= Isochoren). An den Schnittpunkten der Isochoren mit der Oberfläche des Systems (S_1, S_2, S_3) erfolgt die Homogenisierung

Für die Belange der mineralogischen Thermobarometrie ist der Verlauf der Isochoren (f_1, f_2, f_3 ; Bild 3.12) für eine vorgegebene Zusammensetzung von Interesse. Die Isochoren repräsentieren verschiedene Füllungsgrade mit H_2O , wobei $f_1 < f_2 < f_3$ gilt. Die Isochore f_1 entspricht einer Homogenisierung in der Gasphase ($t_{H,G}$), f_3 der in der flüssigen Phase ($t_{H,F}$), und f_2 steht für die Homogenisierung mit kritischen Erscheinungen ($t_{H,K}$).

Im H_2O-CO_2 -System tritt die bemerkenswerte Erscheinung der Dichteumkehr auf. Unter bestimmten $p-T-V$ -Bedingungen kann die Gasphase schwerer als die Flüssigkeit sein, so daß sich in einem Hohlraum (Gangspalte) die Flüssigkeit über der Gasphase befindet. Untersuchungen zum Einfluß dieses Effektes auf die Mineralkristallisation liegen z. Z. noch nicht vor. Denkbar ist jedoch eine starke Beeinflussung der Wachstumskinetik.

3.6. Das binäre System CO_2-CH_4

Minerale aus metamorphen und magmatischen Gesteinen enthalten häufig CO_2 -reiche Einschlüsse mit mehr oder weniger hohen CH_4 -Anteilen. In erster Näherung können solche Einschlüsse als reine CO_2 -Einschlüsse betrachtet werden.

Für genauere Untersuchungen und Diskussionen der thermometrischen und kryometrischen Analysenergebnisse ist der CH_4 -Gehalt dieser Einschlüsse jedoch zu berücksichtigen.

Das binäre System CO_2-CH_4 ist bisher noch nicht vollständig untersucht, weshalb hier nur einige wesentliche Aspekte des Systems betrachtet werden sollen.

Im Bild 3.13 sind die Isochoren und das Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewicht des CO_2-CH_4 -Systems für eine CH_4 -Konzentration von 0,1 dargestellt [268]. Die Kurven a und b entsprechen den Siedepunktcurven der reinen CO_2 - und CH_4 -Systeme. Die

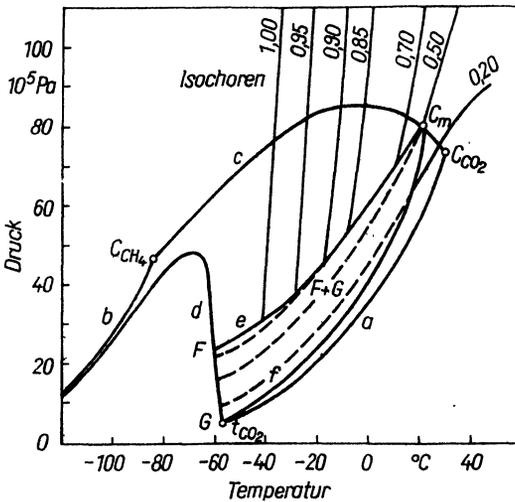


Bild 3.13. Das CO_2-CH_4 -Phasendiagramm ($p-T$ -Schnitt für $X_{CH_4} = 0,1$; etwas vereinfacht nach [268]).

- a Zweiphasenkurve des reinen CO_2 ($X_{CO_2} = 1,0; X_{CH_4} = 0,0$)
- b Zweiphasenkurve des reinen CH_4 ($X_{CH_4} = 1,0; X_{CO_2} = 0,0$)
- c kritische Kurve des CO_2-CH_4 -Systems
- d Tripelkurve
- e Siedepunktcurve (• bubble-point •-Kurve)
- f Taupunktcurve (• dew-point •-Kurve)
- C_{CO_2} kritische Temperatur des reinen CO_2 (+31,1°C)
- C_{CH_4} kritische Temperatur des reinen CH_4 (-82,1°C)
- C_m kritische Temperatur der CO_2-CH_4 -Mischung ($X_{CH_4} = 0,1$)
- t_{CO_2} Tripelpunkt des CO_2 (-56,6°C)

Projektion des divarianten Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewichtes wird von der schleifenförmigen Kurve eingeschlossen. Der obere Teil e der Zweiphasenschlinge wird auch als Siedepunktkurve und der untere Teil f als Taupunktkurve bezeichnet. In Richtung höherer Temperaturen wird das Zweiphasengebiet von dem kritischen Punkt (C_K) der jeweiligen Mischung begrenzt. Die kritischen Punkte aller Mischungen liegen auf der Kurve c), die von den beiden kritischen Punkten der reinen Phasen (CO_2 , CH_4) bestimmt wird. Mit steigendem CH_4 -Gehalt verschiebt sich das Zweiphasengebiet in Richtung tieferer Temperaturen. Auf der Tieftemperaturseite wird das Zweiphasengebiet (Flüssigkeit + Dampf) von der univarianten Tripelkurve d) (Gleichgewichte zwischen festen, flüssigen und dampfförmigen Phasen) zwischen den Punkten F und G abgeschnitten. Sie reicht vom Tripelpunkt des reinen CO_2 bis zum Quadrupelpunkt des Systems CO_2-CH_4 (im Diagramm nicht eingezeichnet). Beim Abkühlen eines Einschlusses mit einer CO_2-CH_4 -Mischung bildet sich bei etwa $-90^\circ C$ festes CO_2 . Methan wird nicht in der festen CO_2 -Phase eingebaut und sammelt sich in der Gasphase. Nachfolgende Erwärmung des Einschlusses verursacht Verdampfung einer geringen CO_2 -Menge. Wird die Tripelkurve erreicht, tritt die erste CO_2 -Schmelzphase auf, die infolge der starken Totalreflexion meist sehr schwer zu erkennen ist. Die (letzte) Schmelztemperatur des CO_2 bestimmt die Zusammensetzung und die Dichte der flüssigen und der gasförmigen Phasen. Die Zusammensetzung der flüssigen Phase erhält man anhand derjenigen Siedekurve, die die Tripelkurve am letzten Schmelzpunkt schneidet. In analoger Weise ergibt sich unter Verwendung der entsprechenden Taupunktkurve die Zusammensetzung der Gas- bzw. Dampfphase.

Aus der thermometrisch (kryometrisch) bestimmten CO_2 -Schmelztemperatur, dem Füllungsgrad des Einschlusses und den Dichten der koexistierenden flüssigen und dampfförmigen Phasen können die Zusammensetzung und das Totalvolumen des Systems für jede Temperatur und damit auch für die jeweiligen Drücke ermittelt oder berechnet werden. Bei bekannter Zusammensetzung erhält man die Dichten der flüssigen und dampfförmigen Phasen aus der Teilhomogenisierungstemperatur. Einzelheiten zur Bestimmung des CO_2/CH_4 -Verhältnisses oder zur Ermittlung des Isochorenverlaufs (Druckbestimmung) können der Literatur entnommen werden [268] [036].

3.7. Das ternäre System $CO_2-H_2O-NaCl$

Beim Übergang von einem binären Gleichgewichtssystem zu einem ternären System erhöht sich bei gleicher Phasenzahl die Zahl der Freiheitsgrade um 1 (s. Tabelle 3.1). Aus diesem Grund nimmt die Zahl der für die komplexe Beschreibung heterogener ternärer Gleichgewichte erforderlichen Experimente über den gesamten Konzentrationsbereich stark zu. Es ist deshalb verständlich, wenn für das System $CO_2-H_2O-NaCl$ die Daten noch nicht vollständig verfügbar sind.

Teilbereiche wurden von ELLIS und GOLDING [080], TAKENOUCI und KENNEDY [272] sowie HENDEL und HOLLISTER [106] experimentell untersucht. Die Phasenbeziehungen des Systems wurden bis zu Drücken von $3000 \cdot 10^5$ Pa und Temperaturen von $550^\circ C$ aufgestellt und aus den verfügbaren experimentellen Ergebnissen ein erstes Phasendiagramm des Systems konstruiert [091], [284].

Für die Interpretation von Einschlußuntersuchungsergebnissen ist es von Interesse, wie sich durch Zugabe einer dritten Komponente ($NaCl$) die Eigenschaften des binären Ausgangssystems CO_2-H_2O ändern. Es ist also naheliegend und anschaulich, die heterogenen Gleichgewichte des ternären Systems $CO_2-H_2O-NaCl$ aus den binären Systemen zu entwickeln. Im Abschnitt 3.5. wurde gezeigt, daß sich durch

Zugabe von NaCl zum $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ -System der Vierphasenpunkt B in Richtung niedriger Temperaturen verschiebt. Die Änderung ist proportional der NaCl-Konzentration und kann zur NaCl-Bestimmung im System $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O—NaCl}$ herangezogen werden.

Für den Konzentrationsbereich von 0 bis 16 Ma.-% NaCl gilt folgende Gleichung [030]:

$$\text{Ma.-% NaCl} = 0,05286 (10 - t) (t + 29,361) \quad (3.13)$$

Für Gleichgewichte koexistierender Dämpfe und Lösungen bei höheren Temperaturen und Drücken ist von Bedeutung, daß der Dampf immer reicher an derjenigen Komponente ist, deren Zusatz den Dampfdruck erhöht und die Siedetemperatur erniedrigt.

Im Bild 3.14 sind die Siedepunkt- und Taupunktkurven (Isoplethen = Linien gleicher Zusammensetzung) A , B , C und D für den H_2O -reichen Teil des ternären Systems $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O—NaCl}$ in der p - T -Ebene dargestellt. Sie weisen jeweils ein Druckminimum und ein Temperaturmaximum auf. Die Verschiebung der Kurve A in bezug auf A' demonstriert, daß sich durch Hinzufügen von 6 Ma.-% NaCl zum $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ -System die Siedepunkt-Taupunkt-Kurve nur um etwa 30°C in Richtung höherer Drücke verlagert, während das Temperaturmaximum fast um 100°C nach höheren Temperaturen versetzt wird. Die Kurven B , C und D werden mit steigendem CO_2 -Gehalt in Form und Position beträchtlich verändert. Die Zugabe von NaCl zum binären System $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ hat einen deutlichen Einfluß auf die Mischbarkeit der beiden Phasen CO_2 und H_2O im flüssigen Zustand.

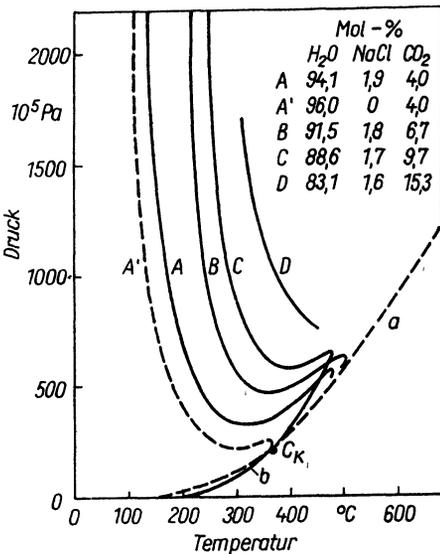


Bild 3.14. Isoplethen des H_2O -reichen Teils des ternären Systems $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O—NaCl}$ in der p - t -Ebene [091], [111], [284]

a kritische Kurve des $\text{NaCl—H}_2\text{O}$ -Systems

b Dampfdruckkurve des Wassers

c_k kritischer Punkt des reinen Wassers

Die Verschiebung der Kurve A in bezug zur Kurve A' demonstriert den »Aussalzeffekt« durch Zugabe von NaCl zum binären System $\text{H}_2\text{O—CO}_2$.

Die relative Löslichkeitserniedrigung geht einer relativen Dampfdruckerniedrigung parallel. Ein nichtflüssiger Stoff, der den Dampfdruck einer Flüssigkeit erniedrigt, wird auch deren Löslichkeit in einer anderen Flüssigkeit verringern, in der er sich selbst nicht löst [297].

NaCl ist in Wasser löslich, aber extrem schlecht in CO_2 . Fügt man dem Zweiphasensystem $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ Natriumchlorid zu, so wird die Löslichkeit des Wassers in CO_2 herabgesetzt. In Einschlüssen, die das $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O—NaCl}$ -System repräsentieren,

kann somit aus der CO_2 -Teilhomonisierungstemperatur und den optisch gemessenen Phasenanteilen mit guter Näherung die CO_2 -Gesamtkonzentration in der ursprünglich homogenen flüssigen (fluiden) Phase ermittelt werden, da das in der NaCl-haltigen wäßrigen Phase gelöste CO_2 und das in der CO_2 -Phase gelöste H_2O vernachlässigt werden können.

Einer Erniedrigung der isothermalen Löslichkeit entsprechen eine Erhöhung der Löslichkeitstemperaturen und ein Ansteigen der kritischen Temperaturen. Vorhandene Mischungslücken werden um so stärker verbreitert und nach höheren Temperaturen erweitert, je deutlicher die Löslichkeit des dritten Stoffes auf eine der beiden Flüssigkeiten beschränkt ist. Die Löslichkeit in beiden kann dagegen zu einer Verkleinerung oder Schließung der Mischungslücke führen [272]. Die Existenz einer Mischungslücke im System $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ bei höheren Temperaturen und Drücken aufgrund der bisherigen experimentellen Untersuchungen läßt den Schluß zu, daß in natürlichen magmatisch-postmagmatischen Systemen zwei unmischbare Lösungen (Fluida) auftreten können. Diese Tatsache ist für Transport- und Abscheidevorgänge von Bedeutung.

Die Koexistenz von drei fluiden Phasen unter vergleichbaren p - T -Bedingungen ist in der Natur nicht möglich [199]. Bei niedrigen Temperaturen treten im System $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ drei mobile Phasen auf, die nicht mischbar sind: flüssiges CO_2 , gasförmiges CO_2 und die wäßrige CO_2 -arme NaCl-Lösung.

Die Interpretation der Untersuchungen von Einschlüssen, die dem ternären System $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ zugeordnet werden können, ist recht schwierig. BODNAR (1983) [023] zeigte jedoch einen Weg zur genauen Bestimmung der Phasenverhältnisse und der Dichte in Einschlüssen, so daß diese sowohl für die Ermittlung der Zusammensetzung als auch für eine Druckbestimmung herangezogen werden können.

Unter der Bezeichnung Thermobarometrie sollen die Methoden zusammengefaßt werden, die z. T. seit über 100 Jahren im Dienst der Bestimmung von Temperatur- und Druckwerten an Einschlüssen in Mineralen stehen. Sie stützen sich auf Messungen unter einem Mikroskop mit Hilfe spezieller Aufsatzsche oder in einem Dekrepitographen. Diese konventionellen Methoden der p - T - C -Analysen bilden insofern eine Einheit, als die kryometrischen und dekrepitographischen Temperaturbestimmungen zur Ableitung der druckkorrigierten Temperaturwerte, des Druckes und der Salinität herangezogen werden. Die mikroskopische Physiographie ist die Vorstufe für alle weiteren Untersuchungen.

Der konventionelle Charakter der thermobarometrischen Methoden wie auch die Geschichte und der Umfang ihres Einsatzes schließen nicht aus, daß Anwendungswillige vor ernste Probleme gestellt werden. Sie ergeben sich gleichermaßen aus Geräte- und Präparationstechnik, Details der Durchführung und Interpretation sowie Anwendbarkeit und Vergleichbarkeit der Ergebnisse.

Aus diesem Grund werden bei den wichtigsten Methoden Angaben zu Geräten und Hilfseinrichtungen, zur Probenpräparation und zur Durchführung der Messungen sowie zu Genauigkeit, Reproduzierbarkeit und Interpretation gemacht.

4.1. Physiographische Voruntersuchungen

Den Ausführungen zum Erscheinungsbild und zu den Klassifikationen der Einschlüsse (s. Abschn. 2.2. bis 2.4.) ist zu entnehmen, daß die zu untersuchenden Einschlüsse sowohl individuelle als auch typische gemeinsame (formationelle) Züge tragen, die durch genetische Einflüsse bedingt und modifiziert werden.

Vor Aufnahme irgendwelcher Untersuchungen an Einschlüssen ist es notwendig, sich ein Bild von den *Gefügemerkmalen* der im Probegut enthaltenen Einschlüsse zu machen. Dabei ist es empfehlenswert, die für die thermometrischen und kryometrischen Untersuchungen erforderlichen Präparate (s. Abschn. 4.2.2.) einzusetzen. Normale Dünnschliffe sind wegen ihrer geringen Dicke und der optischen Erscheinungen des Reliefs und Chagrins nicht oder nur bedingt geeignet. Sie sind dann in Voruntersuchungen einzubeziehen, wenn Mineralbestimmungen mit Hilfe spezieller polarisationsoptischer Erscheinungen und Verfahren erforderlich werden [292]. Bei Verwendung der polierten Plättchen lassen sich darüber hinaus Voruntersuchungen, Vorauswahl geeigneter Einschlüsse und Dokumentation rationell miteinander verbinden.

Bei der Ausführung der mikroskopischen Voruntersuchungen ist auf die Gewährleistung einer *optimalen Bildqualität* zu achten. Diese wird durch das Leistungsver-

mögen des verwendeten Mikroskops und Beachtung einiger praktischer Hinweise erreicht:

1. Das Mikroskop sollte mit Planachromaten bis HI 100/1.2, KÖHLERScher Beleuchtung und möglichst Polarisations-einrichtung ausgerüstet sein. Der Anbau einer (automatischen) Kleinbildkamera ist zu empfehlen.
2. Vor Arbeitsaufnahme ist auf sorgfältigste Justierung des Strahlenganges und Zentrierung des Tisches und der Objektive zu achten. Bei Einhaltung optimaler Abbildungsbedingungen ist das Erkennen von wichtigen physiographischen Objektdetails möglich, die mit aufgesetztem Heiz- und Kühltisch nicht oder nur noch mit Mühe feststellbar sind.
3. Der störende Einfluß von Beugungsfiguren an den Phasengrenzen zwischen Einschlußinhalt und umgebendem Medium kann durch
 - sorgfältigen Abgleich zwischen Beleuchtungs- und Beobachtungsapertur,
 - optimale Schließung der Aperturblende (Versuch!),
 - Einbetten des Präparates in Immersionsflüssigkeit und Abdecken mit einem vorschriftsmäßigen Deckgläschen (0,17 mm) und
 - Einlegen eines Grünfilters (Absorptions- oder Interferenzfilter) zur Herstellung einer Monochromasieerheblich verringert werden.
4. Bei Verwendung von Immersionsobjektiven ist auf homogene Ölimmersion (Kondensor-Objekt-Objektiv) zu achten.

Die physiographischen Voruntersuchungen sind unter folgenden Aspekten durchzuführen:

- Mineralbestand, Mineralverteilung,
- Gefügemerkmale der Einschlüsse in den zu untersuchenden Mineralen (Größe, Form, Anzahl, Anordnung; s. Abschn. 2.3.),
- Typenmerkmale der Einschlüsse (primär, pseudoprimär, sekundär; s. Abschn. 2.4.1.),
- Paragenesenmerkmale der Einschlüsse anhand der Phasen und Phasenverhältnisse (s. Abschn. 2.4.2.) [257], [258],
- Vorauswahl und Dokumentation der für Messungen geeigneten Einschlüsse,
- Ableitung genetischer und methodischer Schlußfolgerungen.

Die *Dokumentation* erfolgt mit Hilfe repräsentativer Skizzen oder der Mikrofotografie. Die Zeichenarbeit kann durch spezielle Okulare oder Spiegel unterstützt werden.

Die Lage im Präparat sollte anhand einer Skizze oder durch Benutzung der Meßeinrichtungen am Objektführer und am Feintrieb festgehalten werden. Im letzteren Fall ist das Plättchen auf dem Objektträger zu fixieren, um das Abdriften im Immersionsmittel zu verhindern. Das geschieht durch kleinste Mengen eines geeigneten Klebers (Azetonbasis), der vor der Übertragung auf den Heiztisch zu entfernen ist.

Von besonderer Bedeutung ist ein sorgfältig angelegtes Protokoll, das die wichtigsten Beobachtungen und für die Übertragung notwendigen Angaben enthalten soll. Es empfiehlt sich, die Informationen auf ein geeignetes Tonbandgerät (Diktiergerät, Kassettenrekorder) zu sprechen, um die Beobachtung und die Bedienung des Mikroskops nicht laufend unterbrechen zu müssen.

Bei der Ausführung und Auswertung der Voruntersuchungen ist zu berücksichtigen, daß die Messungen auf dem Heiztisch und dem Kühltisch unter ungünstigeren Bedingungen durchgeführt werden müssen. Sie ergeben sich aus

- geringerer Vergrößerung,
- schlechteren Abbildungsverhältnissen (eingeschränkte Apertur, fehlende Abdeckung) und
- begrenzter Beweglichkeit des Präparates.

Den Voruntersuchungen kommt eine entscheidende Bedeutung für die Qualität aller weiteren Analysen und deren Interpretation zu. Sie sind mit großer Sorgfalt auszuführen. Der zeitliche Aufwand in bezug auf thermometrische und kryometrische Messungen kann sich im Verhältnis zwischen 3:1 bis 5:1 bewegen.

Messungen an Einschlüssen sind mit Hilfe geeigneter Zusatzeinrichtungen zum Mikroskop durchzuführen. In besonderen Fällen ist die Übertragung auf Spezialmikroskope (Interferenzmikroskope, Bildanalysegeräte u. a.) denkbar.

Die einfachste Messung betrifft die *Größe* der Einschlüsse schlechthin oder der zu untersuchenden Exemplare. Sie wird mit einem Okularmikrometer ausgeführt, das an einem Objektmikrometer für die zu verwendenden Objektive zu eichen ist. Das Verhältnis von Teilstriichen zu Mikrometern kann tabellarisch oder nomographisch festgestellt werden.

Messungen für statistische Zwecke (mittlere Durchmesser, Verteilungsstatistik der Dimensionen, Längen-Breiten-Verhältnisse u. ä.) werden vorteilhaft mit einem Okular-Schraubenmikrometer vorgenommen, das analog zum Okularmikrometer geeicht werden muß. Sie setzen regelmäßig und einfach geformte Einschlüsse voraus. In gleicher Weise ist der Füllungsgrad (*Fg*) zu ermitteln, der das Verhältnis von Einschluß- zu Gasblasen-Volumen angibt (s. Abschn. 4.2.1.).

Angaben zur quantitativen *Häufigkeit* von Einschlüssen oder Einschlußtypen je Flächen- (Volumen-)Einheit sind mit Hilfe von Integratoren (Netzmikrometer, mechanische Integratoren, Bildanalysegeräte) zu erlangen.

Formen, Inhalt und Anordnungen von Einschlüssen werden im Protokoll durch Beschreibungen oder ggf. zu vereinbarende Kürzel festgehalten (s. Tabelle 2.1).

Bereits anhand von Typenmerkmalen der Einschlüsse in Mineralen unterschiedlicher Entstehung lassen sich genetische Schlußfolgerungen für Gesteine ableiten (z. B. Granite [213], Sande [013] u. a.).

Die Vielfalt der Einschlüsse innerhalb eines Minerals und die Uneinheitlichkeit zwischen kogenetischen Mineralen oder Vertretern einer Mineralart in verschiedenen genetischen Formationen führen leicht zur Verwirrung oder Skepsis. Sie sind jedoch Ausdruck der Kompliziertheit und Dynamik des Mineralbildungsprozesses – die Schriftzeichen der Natur, die es zu lesen gilt.

4.2. Thermometrie

Die Bildungstemperatur von Mineralen in Gesteinen und Lagerstätten gehört zu den wichtigsten Parametern, die zur Rekonstruktion der Bildungsumstände herangezogen werden können. Sie erlaubt die quantitative Zuordnung zu einem bestimmten Entstehungsprozeß, der in definierten Grenzen der physikochemischen Größen Temperatur, Druck und Konzentration abläuft, und damit einen stärkeren Einsatz thermodynamischer Berechnungen und Überlegungen bei geologischen Vorgängen. Die Kenntnis der Bildungstemperatur gestattet auch die Unterscheidung von Vertretern einer Mineralart aus verschiedenen genetischen Formationen sowie Rückschlüsse auf die Temperaturveränderungen während der Bildung eines geologischen Körpers und im regionalen Maßstab.

Die meisten geologischen Vorgänge entziehen sich einer direkten Temperaturbestimmung, da sie entweder vor langer Zeit abgelaufen oder räumlich nicht zugänglich sind. Die nachträgliche Feststellung der Temperaturen, unter denen geologische Prozesse vorstatten gingen, erfolgt deshalb mit Hilfe indirekter, relativer Methoden, die auf entsprechende thermometrische Fixpunkte bezogen werden. Ihre Gültigkeit

hängt stets von der grundsätzlichen oder aufgabenbezogenen Richtigkeit des jeweiligen Modells ab. Als geologische Thermometer werden Tracht und Habitus sowie Schmelz- und Umwandlungspunkte von Mineralen, Paragenesen, Vertreter von isomorphen Mischungsreihen, Entmischungen, Spurenelementgehalte und -quotienten, Isotopenverhältnisse u. a. m. herangezogen [029], [108], [249].

Den Ausführungen in Abschnitten anderer Kapitel (2., 3.) ist zu entnehmen, daß Homogenisierungstemperaturen von Einschlüssen aus physikochemischen Gründen am ehesten den Bildungstemperaturen entsprechen oder zu ihnen in eine direkte Beziehung gesetzt werden können. Sie erlauben darüber hinaus die Rekonstruktion der thermischen Geschichte eines Minerals, da die gespeicherten Informationen im Verhältnis zu den anderen Möglichkeiten auch bei nachfolgenden thermischen Ereignissen erhalten bleiben können oder sogar ergänzt werden. Eine völlige Löschung der primären Informationen ist nur bei gänzlicher Umkristallisation durch Lösung (Salze) oder Tempern (Gesteine der Regionalmetamorphose) zu erwarten.

Ein weiterer Vorteil der durch Homogenisierung von Einschlüssen ermittelten Bildungstemperaturen besteht in der unmittelbaren Beziehung zu den anderen Bildungsparametern wie Druck, Chemismus, Dichte, Viskosität u. a. m., da diese unter vergleichbaren Bedingungen an den gleichen »Informationsträgern« bestimmt werden. Aus diesen Beziehungen ergibt sich auch die Möglichkeit und Notwendigkeit des Ansatzes thermodynamischer Lösungswege mineralgenetischer Probleme (vgl. Abschn. 6.1.).

4.2.1. Visuelle Bestimmung oder Abschätzung der Temperatur

Die Temperaturdifferenz zwischen Beginn der Heterogenisierung der Einschlußlösung und dem Zustand unter Raumbedingungen ist proportional zu dem Verhältnis von Gas- zu Flüssigkeitsphase unter der Voraussetzung gleicher Salzkonzentration. Je größer der Gasanteil in einem primären Einschluß, desto höher ist die zu erwartende Homogenisierungstemperatur (s. Abschn. 3.1. und 3.2., Bild 4.6).

Liegen in einem Mineral geeignete Einschlüsse vor, so läßt sich aus dem Füllungsgrad Fg (s. Abschn. 3.1., Tabelle 3.2) die Homogenisierungstemperatur rechnerisch oder graphisch bestimmen. Von verschiedenen Autoren wurden dazu Formeln berechnet, die bei vergleichbaren Ansätzen unterschiedliche Einflußgrößen berücksichtigen [143], [202], [275].

Für eine erfolgreiche Anwendung der visuellen Methode der Temperaturbestimmung müssen die folgenden Voraussetzungen erfüllt sein:

1. Nachweis geeigneter Einschlüsse, die eine hinreichend genaue Messung der Einschluß- und der Gasvolumina zulassen. Die Eignung ergibt sich aus der absoluten Größe (s. Abschn. 4.2.2.), der Regelmäßigkeit der Form und dem primären Charakter.
2. Eichung der Bezugstemperatur durch Messung der Homogenisierungstemperatur an repräsentativen Vertretern der zu untersuchenden Einschlüsse zur Ausschaltung von Einflüssen der Salinität, des Gaschemismus und anderer interner Parameter, die als vergleichbar angenommen werden dürfen.
3. Anwendung der für den gegebenen Fall geeigneten Formel oder Graphik. Die Anwendung der visuellen Methode ist dann von Vorteil, wenn Homogenisierungsmessungen auf einem Heitzisch wegen der Dekrepitationsneigung des Minerals oder anderer Empfindlichkeit auf Erwärmung (Sulfide) erschwert oder unmöglich sind.

Die Eignung der Einschlüsse wird anhand einer physiographischen Voruntersuchung geprüft, die mit Homogenisierungstests auf dem Heitzisch (s. Abschn. 4.2.2.) kombi-

niert wird. Die Messung der Volumina erfolgt mit Hilfe eines Okular-Schraubenmikrometers.

4.2.2. Homogenisierungstemperaturen

Die Messung von Homogenisierungstemperaturen hat sich in Verlauf ihrer mehr als einhundertjährigen Geschichte zu einer Routinemethode entwickelt. Hunderte von einschlägigen Veröffentlichungen teilen Daten mit, deren Gültigkeit von Autoren und Lesern als selbstverständlich angenommen wird. Methoden und Geräte werden in vielen einschlägigen Werken unter verschiedenen Aspekten beschrieben (z. B. [085], [136], [163], [166], [167], [180], [223], [228], [273]).

Sehr viel seltener werden Angaben zur Präparations- und Meßtechnik, zur Fehlerstatistik und zu den Grenzen der Aussagen gemacht, so daß eine Vergleichbarkeit sowie die Verallgemeinerung und Übertragbarkeit auf analoge Bildungen in anderen Gebieten erschwert werden.

Das Prinzip der Homogenisierung ist verhältnismäßig einfach und wurde im Abschn. 3.1. erläutert. Ihre Durchführung setzt voraus, daß ein Mikroskop mit einem geeigneten Heiztisch und einer Reihe von Zusatzeinrichtungen zur Verfügung steht.

4.2.2.1. Geräte und Hilfseinrichtungen

Alle Konstruktionsformen von *Mikroskopheiztischen* folgen einem gemeinsamen Grundbauplan, der die Kombination folgender Bauelemente beinhaltet:

- Heiztischkörper mit Befestigungselementen,
- Heizeinsatz mit Präparateträger und Temperatursensor,
- Steuergerät für Heizung,
- Beleuchtungseinrichtung (Bilder 4.1, 4.2).

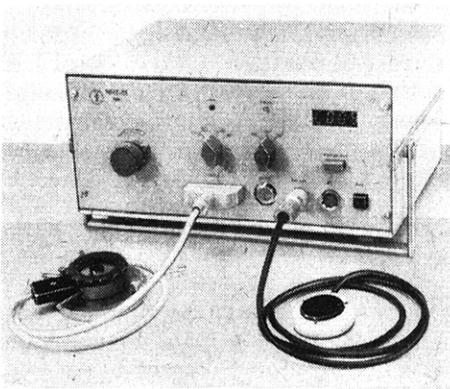


Bild 4.1. Heiztisch (vorn links) mit Steuergerät und Signaltaster

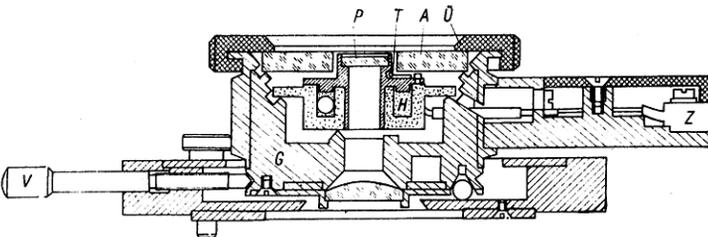


Bild 4.2. Schnitt durch einen Heiztisch

G	Grundkörper	H	Heizkörper	V	Verstellschraube	A	Abdeckscheibe
Z	Zuleitung	T	Thermoelement	P	Präparatkammer	Ü	Überwurf

Technische Ausführung, Qualität und Zuverlässigkeit der Grundbauelemente sowie Bedienungskomfort und -zubehör können in Abhängigkeit von Hersteller und Einsatzbereich in weiten Grenzen variieren.

Ein erheblicher Anteil der im Einsatz befindlichen Heiztische dürfte dem Eigenbau oder Kleinserien spezieller Werkstätten entstammen, da nur wenige Firmen handelsübliche Modelle anbieten. Als Beispiele für bekannte Lieferfirmen seien VEB Carl Zeiss JENA (Heizkammer 400), Reynolds-Heiztisch, Fluid Inc., USA (—196 bis +700 °C), Fa. Leitz, Wetzlar, BRD (Mikroskop-Heiztisch 1 350), CHAIXMECA Co., Nancy Desilles, Frankreich (Mikrothermometer-Apparat, —180 bis +600 °C), die Werkstätten der Akademie der Wissenschaften der UdSSR u. a. m. genannt. Diese häufig eingesetzten Heiztische unterscheiden sich ganz erheblich in Konstruktion und Leistungsfähigkeit. In der Literatur (Zeitschriften, Monographien, Patente) vorgeschlagene Lösungswege sind noch weitaus vielfältiger. Der Grundkörper besteht in der Regel aus Metall (Stahl, oberflächenvergütetem Buntmetall o. a.) und wird mittels Schrauben auf dem Mikroskopoptisch befestigt. Die Wärmeisolation erfolgt durch einen Luftspalt zwischen punktförmig aufgesetzten mineralischen (keramischen) Isolatoren.

Als *Heizelemente* dienen elektrische Widerstandsheizkörper in Form von Blechen, Wicklungen oder ummantelten Trägerkörpern, die an einer regelbaren Niederspannung anliegen. Als Widerstandsmaterial werden Wolfram, Tantal, »Kanthal«, Molybdän oder auch Platin, seltener keramische Heizkörper eingesetzt.

In unmittelbarer Nähe des Präparates und mit guter Isolierung gegenüber dem Heizelement befindet sich der Temperatursensor, der in der Regel aus einem Thermoelement (Ni—Cr—Ni, Pt—PtRh, Fe-Konstantan u. a.) oder einem Widerstandsthermometer besteht. Die Anzeige der Temperatur erfolgt meistens an Zeigerinstrumenten, aber auch auf LED- und LCD-Tableaus.

Der *Präparateträger* befindet sich als zentrisch durchbohrter Ring in der Mitte des Heizkörpers und ist so angeordnet, daß er eine gute Übereinstimmung der Temperaturen im Heizelement, am Temperatursensor und im Präparat gewährleistet. Die unumgänglichen, temperaturabhängigen Abweichungen lassen sich durch die Eichung des Heiztisches (s. S. 57) ermitteln.

Die zwischen den Oberflächen des Präparateträgers und des Heiztisches entstehende Präparatekammer ist durch ein temperaturbeständiges Deckglas abzudecken. Das Präparat nimmt innerhalb der Kammer eine feste Lage ein oder läßt sich mit Hilfe von Manipulatoren (Nadeln, Exzentrerschrauben o. ä.) um geringe Beträge verlagern. Heiztische und Mikroskopobjektive werden während des Betriebes mit durchlaufendem Wasser gekühlt, um einerseits zu hohen Verschleiß zu vermeiden und andererseits nach Beendigung der Messung den Tisch rasch zu Raumtemperaturen (Präparatewechsel) zurückführen zu können. Bei Objektiven mit langen Schnittweiten kann deren Kühlung entfallen.

Steht für Homogenisierungsmessungen kein abgestimmtes Gerätesystem (Mikroskopstativ, -beleuchtung, -objektive, Heiztisch) eines Herstellers zur Verfügung, dessen Gebrauch durch die mitgelieferte Anleitung beschrieben wird, so ist bei der Wahl des Mikroskops auf nachstehende Details zu achten:

- Durch Spezial- oder Hilfskondensoren ist das Leuchtfeld mit strukturfreier hoher Leuchtdichte in die Präparateebene abzubilden;
- starke Aperturbeschränkungen sind wegen der dadurch verursachten störenden Beugungserscheinungen zu vermeiden;
- das Gerät sollte mit einem strengen Grünfilter zur Beobachtung und Fotografie und möglichst einer Polarisierungseinrichtung zur Mineralbestimmung ausgerüstet sein.

Die Wahl des Vergrößerungsmaßstabes ergibt sich aus verschiedenen Faktoren, zu denen

- absolute Größe und Phasenbestand der Einschlüsse,
- maximale Arbeitstemperatur,
- Schnittweite und Abbildungsmaßstab der Objektive sowie
- Tubusfaktoren

gehören. Für Untersuchungen an Einschlüssen magmatischer, pneumatolytischer oder hydrothermaler Entstehung mit Durchmessern zwischen 5 und etwa 20 Mikrometern empfehlen sich achromatische Objektive mit den Abbildungsmaßstäben zwischen 16 und 25mal o. ä. in Kombination mit starken Okularen um 20mal.

Je höher die Arbeitstemperatur, desto größer ist der Einfluß von Vergrößerung und Schnittweite. Bei Normalobjektiven über 25mal verringert sich der Arbeitsabstand mit zunehmender Vergrößerung so erheblich, daß diese weder die Objektebene erreichen noch der Temperatur standhalten. Die Notwendigkeit der Kühlung ergibt sich bei Arbeitsabständen unter 5 mm.

Für Beobachtungen von Homogenisierungsvorgängen auf Heitztischen eignen sich am besten Linsen- oder Spiegelobjektive der o.g. Vergrößerungen mit langer Schnittweite.

Steuergeräte von Heitztischen stellen im einfachsten Fall Strom- oder Spannungsregler dar, deren Betätigung eine proportionale Änderung der Heizelementtemperatur zur Folge hat. Das Regelement ist mit der Anzeige grober Temperaturstufen verbunden. Heitzische für normale Arbeitsbereiche erreichen Temperaturen von maximal 700 °C, sind aber häufig bereits auf 400 bis 600 °C begrenzt. Erhebliche Erleichterungen bringen Digitalanzeigeeinheiten von Strom (Spannung) und Temperatur sowie Vorwahl- und Soll-Ist-Automatik für lineare Temperaturanstiege unterschiedlicher Gradienten. Der Temperaturanstieg in der Zeiteinheit soll sich zwischen 4 bis 10 Grad/Minute einstellen lassen und wird bei $5^{\circ} \cdot \text{min}^{-1}$ als optimal angesehen.

Bei speziellen Gerätesystemen erfolgt die Einspiegelung der Meßwerte in die Bildflehene des Mikroskopokulars, so daß der Beobachtungs- und Meßprozeß nicht unterbrochen werden muß. Die Digitalanzeige läßt sich auch mit Registriereinheiten (Schreiber, Drucker, Lochbandstanzer, Speicher anderer Bauart) koppeln, die eine manuelle Mitschrift der gemessenen Daten ersetzen. Über den Einsatz derartiger Technik entscheidet das Aufwand-Nutzen-Verhältnis in Abhängigkeit vom Umfang der Aufgaben.

Spezielle Hochtemperaturheitzische sind für die Untersuchung von Schmelzeinschlüssen in gesteinsbildenden Mineralen erforderlich [009], [049], [050], [060], [138], [271]. Sie erlauben Arbeitstemperaturen bis 1400 °C, z. T. sogar bis 1600 °C und unterscheiden sich in den wesentlichen Merkmalen von den oben beschriebenen Heitztischen. Als Heizelemente dienen oxydationsbeständige Widerstandsmetalle in Form von Blechen oder Stäben, seltener als Spiralen oder herkömmliche Metalle unter Schutzgas. Auch keramische Heizelemente werden eingesetzt.

Die *Beobachtungsoptik* wird ausschließlich durch Objektive mit großer Schnittweite und Vergrößerungen um 10mal repräsentiert. Eine Beleuchtungsoptik ist dann nicht erforderlich, wenn das Heizelement eine ausreichende Helligkeit liefert. Regelung und Beobachtung erfolgen analog zu den normalen Heitztischen.

4.2.2.2. Probenpräparation und -vorbereitung

Für thermobarometrische Untersuchungen werden zweckmäßigerweise beidseitig polierte Dickschliffe verwendet, die allgemein als *Einschlußplättchen* bezeichnet werden. Ihre Abmessungen richten sich

- nach der Größe der Präparatekammer im Heitzisch und
- nach der Beschaffenheit des Probematerials.

Im allgemeinen haben Einschußplättchen Durchmesser zwischen 5 und 10 Millimetern und Dicken zwischen 0,5 und 0,8 Millimetern.

Bei grobkristallinem Probematerial mit festem Kornverband empfiehlt sich die Anfertigung größerer Präparate, die die physiographische Voruntersuchung erleichtern und die nachträgliche Herstellung kleinerer Bruchstücke mit geeigneten Einschlüssen erlauben.

Feinkörniges derbes Probegut ist dünner zu schleifen, da übereinanderliegende Körner die Beobachtung und Messung unmöglich machen.

Spezialpräparationen sind bei mürben, brüchigen oder lockeren Proben (z. B. Brekzien, Bohrklein, »Schlich«, Sanden u. ä.) erforderlich, die mitunter ein Ein- und Aufkitten unumgänglich machen. In diesen Fällen ist darauf zu achten, daß die organischen Bindemittel den Heizvorgang nicht stören. Sie sind in ihrer Beschaffenheit so zu wählen, daß sie durch Herauslösen entfernt werden können.

Von besonderer Bedeutung für den Präparationsprozeß ist die schonende mechanische Behandlung bei allen Schleif-, Läpp- und Poliervorgängen. Es ist streng darauf zu achten, daß die Einschußplättchen dabei nicht so erhitzt werden, daß sich irreversible Veränderungen an den Einschlüssen vollziehen. Durch grobe mechanische Behandlung werden Gitterdeformationen und Mikrorisse erzeugt, die ein Undichtwerden der Einschlüsse mit Gas- und Flüssigkeitsaustritten zur Folge haben. Die Arbeitsschritte der Herstellung von Einschußplättchen:

- vorsichtiges beidseitiges Trennschleifen unter ausreichender Kühlung;
- einseitiges Feinläppen und Polieren,
- ggf. erforderliches Aufkitten der polierten Seite,
- Feinläppen und Polieren der zweiten Seite sowie
- Ablösen und Reinigen des Präparates

sollten von erfahrenen Schleifern sowie in Rücksprache und unter Kontrolle des Einschußanalytikers durchgeführt werden. Einschußplättchen können in Glasröhrchen und entsprechenden Plast- oder Holzblöcken oder wie Dünnschliffe in durchsichtigen Folientaschen aufbewahrt werden.

Variationen der Arbeitsschritte ergeben sich aus der Beschaffenheit der Proben und sind sinnvoll einzusetzen. So erfordern Sulfiderze, Salze, Feinsande oder bestimmte technische Produkte spezielle Präparationsverfahren, die sich kaum standardisieren lassen und der Spezialliteratur zu entnehmen sind. Als Beispiel für spezielle Herstellungsverfahren von Einschußplättchen soll die Präparation von Salzgesteinen dienen. Die kubikzentimetergroßen Proben werden auf Schleifpapier behandelt und mittels feinstem Läpppulver auf Glasscheiben geglättet. Die Politur erfolgt mittels Tonerde oder Schreibkreide auf Karton oder feinstem Rau- (Fenster-)Leder.

Salzproben können kalt aufgekitet und eingedeckt werden, da Heitzischbehandlungen über 100 bis 120°C aus genetischen Gründen ohnehin sinnlos sind. Die Politur von Salzproben hält nur kurze Zeit, kann aber durch Aufbewahrung im Exsikkator oder unter Kanadabalsam über längere Zeit konserviert werden.

4.2.2.3. Durchführung der Messungen

Der erste Schritt zur Messung von Homogenisierungstemperaturen ist die *Eichung* des Heitzisches. Dabei erfolgt die Feststellung der Temperaturdifferenz zwischen Präparatebene und Sensor in Abhängigkeit von der Arbeitstemperatur. Die unumgängliche systematische Abweichung zwischen wahrer und angezeigter Temperatur

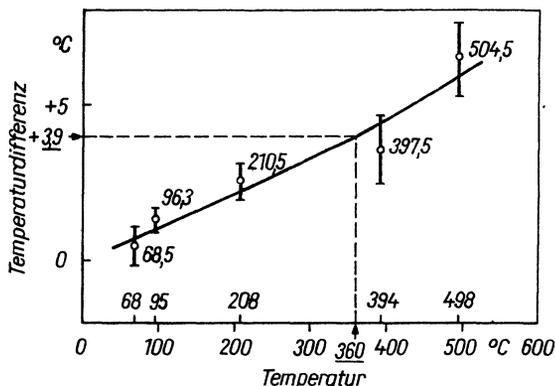


Bild 4.3. Eichkurve eines Heiztisches ($\Delta t/t$) mit Angabe der Mittelwerte und Spannweite von Meßwerten verschiedener Eichsubstanzen

kann tabellarisch, graphisch oder in Form einer Funktion so erfaßt werden, daß eine Temperaturbestimmung mit minimalen, im Bereich der zufälligen Streuung liegenden Fehlern möglich ist (Bild 4.3).

Die Eichung von Heiztischen wird mit Substanzen durchgeführt, die zuverlässige und reproduzierbare Schmelz- oder Umwandlungspunkte bei definierten Temperaturen besitzen. Innerhalb der für Einschlußuntersuchungen interessierenden Temperaturen eignen sich dafür sowohl organische Verbindungen als auch anorganische Substanzen (Salze, Minerale, Metalle; Tabelle 4.1). Besonders vorteilhaft ist der Einsatz von speziellen Glaspulvern, Kapillarröhrchen oder synthetischen Einschlüssen.

Tabelle 4.1. Schmelzpunkte von Eichsubstanzen

Smp [°C]	Eichsubstanz	Smp [°C]	Eichsubstanz
1063	Gold	156,2	Indium
961	Silber	114	Acetanilid
870	Lithiumfluorid	95	Benzil
801	Natriumchlorid	68	Azobenzol
658	Aluminium	55	Diphenylamin
630,5	Antimon	29,7	Gallium
618	Lithiumchlorid	0,0	Eis
449,5	Tellur	— 22,7	Tetrachlormethan
398	Kaliumdichromat	— 28,4	Nitromethan
327,4	Blei	— 54	m-Xylol
231,9	Zinn	— 86,5	Trichlorethen
208	Dicyandiamid	— 94,6	Aceton
162	Benzanilid	— 114,5	Ethanol

Die Eichsubstanzen werden in Form feinsten Splitter oder Späne auf ein geeignetes Silikat- oder Quarz-Glasplättchen von den Abmessungen der Einschlußpräparate aufgebracht, in die Präparatekammer eingelegt und normal abgedeckt. Die vorsichtige Erhitzung erfolgt unter mikroskopischer Beobachtung bis zum Erreichen des Schmelz- oder Umwandlungspunktes. Dieser ist in Abhängigkeit von der Substanzart erkennbar an

- dem raschen Übergang durchsichtiger Kristalle in Schmelztropfen unter auffälliger Lageveränderung bei organischen oder anorganischen Salzen und

– dem Zusammenziehen der unregelmäßigen Späne zu runden undurchsichtigen Schmelztröpfchen bei Metallen.

Umwandlungspunkte zweier Modifikationen der Kristallstruktur (z. B. Kaliumsulfat; 583 °C) müssen unter gekreuzten Polarisatoren des Mikroskops anhand der Änderungen der Interferenzfarben festgestellt werden. Dafür ist die optimale Dicke der Splitter zu ermitteln. Die Kreuzung der Polarisatoren ist auch beim Einschmelzen anisotroper Salze zu empfehlen.

Für die Reproduzierbarkeit der Temperaturbestimmung ist zu vereinbaren, ob der Beginn oder die Beendigung des Schmelzvorganges als Fixpunkt festgelegt wird, die sich bereits um mehrere Grade unterscheiden. Die Messungen sind unter gleichen Bedingungen mehrfach (dreimal, fünfmal) zu wiederholen, um die statistische Sicherheit der ermittelten Werte zu kennen.

Die Genauigkeit der Messung kann durch eine Reihe von störenden Effekten beeinträchtigt werden, deren Einfluß geringzuhalten ist. Einige Substanzen neigen zur Sublimation, in deren Folge die Abdeckplättchen beschlagen. Aufgrund der Unterschiede in der Kontaktfläche zwischen Kristallsplittern (bei der ersten Messung) und den Schmelztröpfchen bei Wiederholungen ist die Spannweite der Meßwertstreuung bei letzteren geringer. Bei Metallen empfiehlt sich die Herstellung von Feil- oder Raspelspänen ohne Oxidhaut.

Die Abweichungen zwischen Objekt- und Meßtemperaturen sind selbst temperaturabhängig. Der systematische Fehler wird durch die Eichung (Eichkurve, Bild 4.3) weitgehend ausgeschaltet, während der zufällige Fehler in den Grenzen zwischen 2 und 5 % gehalten werden kann.

Die Eichung ist wegen systematischer Veränderungen des Thermoelementes (Oxydation, Alterung) regelmäßig zu überprüfen. Sie ist auch nach Reparaturen oder anderen Eingriffen zu wiederholen.

Der eigentliche *Meßvorgang* zur Ermittlung der Homogenisierungstemperatur wird

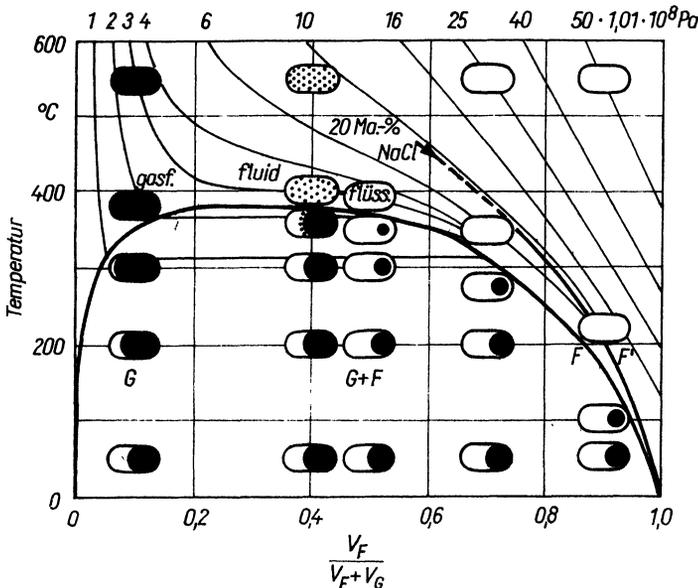


Bild 4.5. Homogenisierungsverhalten (-typen) von Gas-Flüssigkeits-Einschlüssen in Abhängigkeit von Füllungsgrad ($Fg = V_F / (V_F + V_G)$), Druck und Salinität für wässrige Lösungen [085]

an vorbereiteten Präparaten durchgeführt, deren Format (Ausschnitt) und Einschlußbestand im Ergebnis der mikroskopischen Voruntersuchungen abgeleitet wurde. Aus diesen ergibt sich auch die zu wählende Vergrößerung (s. Abschn. 4.1.). Durch angemessenes Verändern des Heizstromes ist der Temperaturanstieg so einzustellen, daß unter günstigen Bedingungen von Temperaturgradient und Zeit die Homogenisierung in ausgewählten Einschlüssen beobachtet werden kann. Sie ist im allgemeinen dann erfolgt, wenn sich in dem Einschluß nur noch eine einheitliche Phase befindet (Bilder 4.4, Tafel VII, 4.5, 4.6; vgl. Bild 4.3). Zu rasches Aufheizen kann zu Störungen führen, die sich aus großen Temperaturdifferenzen (-gradienten), Undichtwerden oder Dekrepitation ergeben. Zu langsames Arbeiten kostet Zeit. Bei Heiztischen mit linear geregelten Temperaturanstiegen erfolgt die erste Annäherung mit größeren, die Messung mit geringeren Werten (Grad/Minute). Analog wird mit nichtgeregelten verfahren, indem man sich nach grober Vorwahl dem Homogenisierungspunkt mit dem flachen Teil der Anstiegscharakteristik nähert und diesen dann durch ein geringfügiges Erhöhen der Stromstärke überfährt (Bild 4.7). Die Prüfung auf Reproduzierbarkeit und Dichtigkeit der gemessenen

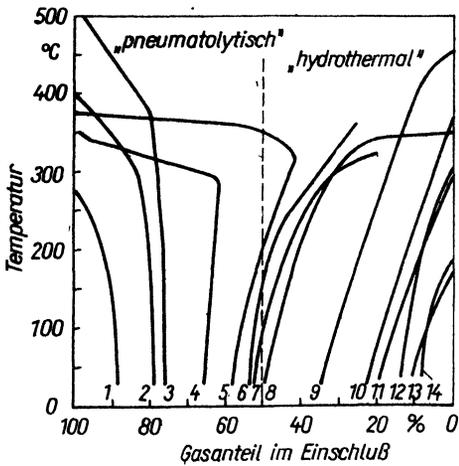


Bild 4.6. Homogenisierungskurven von zweiphasigen Gas-Flüssigkeits-Einschlüssen in Abhängigkeit von Gasanteil (Füllungsgrad) und Temperatur [085]
 Kurven 1 bis 3: Homogenisierung in der Gasphase (Typ $t_{H/G}$)
 Kurven 4 und 5: Homogenisierung unter kritischen Erscheinungen (Typ $t_{H/K}$)
 Kurven 6 bis 14: Homogenisierung in der flüssigen Phase (Typ $t_{H/L}$)

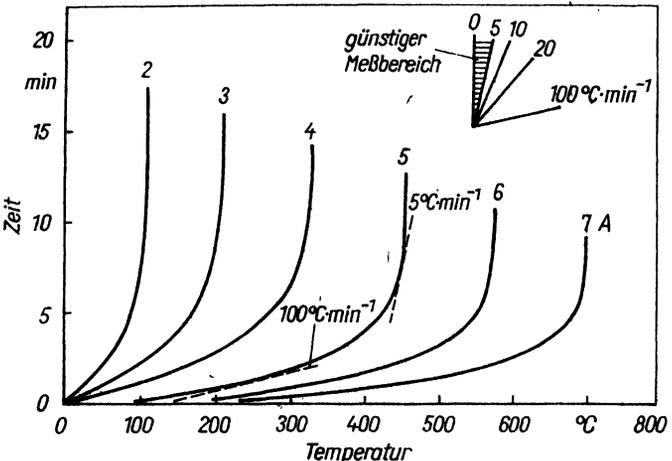


Bild 4.7. Aufheizkurven eines manuell geregelten Heiztisches in Abhängigkeit von der Stromstärke zur Ermittlung des für die Messung günstigsten Temperaturgradienten

Einschlüsse kann durch Wiederholungen der Messung nach Reheterogenisierung bei verringerten Heiztischtemperaturen erfolgen.

Bei der Durchführung der Homogenisierungsmessung sollten die 5 Kriterien beachtet werden, die von ROEDDER [229], [232] zusammengestellt wurden:

1. Kriterium der Homogenität:
das eingeschlossene mineralbildende Medium war zum Zeitpunkt des Einschließens eine homogene Phase (Schmelze, Flüssigkeit oder Gas);
2. Kriterium der Stoffkonstanz:
nach der Einschlußbildung blieb das System geschlossen, d. h., es traten keine Massenverluste in oder aus dem System durch Diffusion oder Undichtwerden (»leakage«) auf – auch nicht im Verlauf des Homogenisierungsexperimentes;
3. Kriterium der Volumenkonstanz:
nach der Hermetisierung des Einschlusses im Mineral vollzogen sich keine irreversiblen Volumenänderungen; die Einschlüsse zeigen isochores Verhalten;
4. Kriterium des Druckes:
der Innendruck ist bekannt, kann abgeschätzt werden oder ist vernachlässigbar;
5. Kriterium der Genese:
die Herkunft und die genetische Stellung des Einschlusses sind bekannt; die Einschlußbildung steht im ursächlichen Zusammenhang mit der Mineralgenese und geht auf Primär- oder Umkristallisation zurück.

Die Festlegung der methodischen Details hängt von den zu lösenden Aufgaben ab die an den folgenden Beispielen erläutert werden sollen:

1. Zweiphasige Gas-Flüssigkeits-Einschlüsse hydrothermalen Entstehung bieten in der Regel die geringsten Probleme bei der Messung. Die als primär erkannten Vertreter werden einzeln oder als Gruppe beobachtet. Der Füllungsgrad (s. Abschn. 3.1. und 4.2.1.) gibt bereits erste Anhaltspunkte über die zu erwartende Homogenisierungstemperatur sowie den Homogenisierungstyp (in der Regel $t_{H/F}$). Der beim Verschwinden der Gasphase erreichte Temperaturwert wird als t_H notiert. Bei Gruppenhomogenisierungen wird die Zahl je Grad Temperaturanstieg festgehalten.
In analoger Weise kann bei subsyngenetischen oder epigenetischen Einschlüssen verfahren werden, wenn ihre Einbeziehung sinnvoll ist.
2. Präzisionsmessungen dieser Art sind erforderlich, wenn die Homogenisierungstemperatur von zweiphasigen CO_2 -Einschlüssen bestimmt werden soll (s. Abschn. 3.2.). Sie ist für die Druckbestimmung von Bedeutung (s. Abschn. 4.4.).
3. Im pneumatolytischen Bildungsbereich treten Zweiphaseneinschlüsse auf, die in unmittelbarer Nähe der kritischen Bedingungen gebildet wurden (s. Abschn. 3.1. und 3.2.). Sie können in der Lösung ($t_{H/F}$), in der Gasphase ($t_{H/G}$) oder unter kritischen Erscheinungen ($t_{H/K}$) homogenisieren. In diesen Fällen ist behutsam bei niedrigen Anstiegsraten der Temperatur zu messen. Während die Homogenisierung in der Gasphase der in der Lösung entspricht, vollzieht sich die Homogenisierung mit kritischen Erscheinungen unter mehr oder minder heftigen Bewegungen im Einschluß, die sich als Blasensieden, Filmsieden, Nebelbildung und Verdunklung des Inhaltes bemerkbar machen. Auch diese Beobachtungen sind für die Druckbestimmung wertvoll (s. Abschn. 4.4.1.).
Bei primären und pseudoprimären Einschlüssen im pneumatolytischen (pegmatitischen) Bereich der Entstehung sind unbedingt Druckbestimmungen durchzuführen, wenn sie außerhalb der kritischen Bedingungen gebildet wurden. Dem Druck entsprechend ist die Homogenisierungstemperatur zu korrigieren, deren Abweichung mehrere hundert Grad betragen kann (s. Abschn. 4.4.).
4. Einschlüsse mit nachweisbaren Salzkristallen (»Dreiphaseneinschlüsse« i.e.S.; meist NaCl ; s. Abschn. 3.2.) in der Lösung bedürfen besonderer Sorgfalt bei der Messung der Homogenisierungstemperatur. Durch Halten der Temperatur im Heiztisch

(Gradient 0, *t*-paralleler Teil der Anstiegskurve; Bilder 2.3, Tafel II, 4.7) wird versucht, den Salzkristall zu lösen, um die den Heterogenisierungsverhältnissen entsprechenden Salzkonzentrationen der Lösung einzustellen. Erst danach sind Lösung und Gasphase zu homogenisieren.

Die Temperatur der Salzauflösung ist ebenfalls zu notieren, da diese Angaben für die Rekonstruktion der Salinität (s. Abschn. 4.3.) und die Druckbestimmung (bzw. -korrektur; s. Abschn. 4.4.1. und 4.4.5.) von Bedeutung sind.

Der Vorgang der Salzauflösung ist ebenfalls reversibel und wiederholbar. Nicht in allen Fällen erfolgt die Auflösung der Salzkristalle *vor* der Homogenisierung der mobilen Phasen. Die Konsequenzen werden bei der Salinitäts- und Druckbestimmung erläutert.

5. Besonders kompliziert gestalten sich die Messungen der Homogenisierungstemperatur in Mehrphaseneinschlüssen bei Anwesenheit von mehreren Salzphasen unterschiedlicher Löslichkeit oder von Salzschnmelzen und Schmelzlösungen. Die Entscheidung, ob und wann die für die Temperaturbestimmung repräsentative Homogenisierung eingetreten ist, kann nur aus dem Gesamtverhalten abgeleitet werden. Auch in diesen Fällen ist die Bildung einer homogenen Lösung vor der Vereinigung mit der Gasphase anzustreben (s. Abschn. 3.3.).
6. Stufenweise Homogenisierung mit behutsamen Temperaturänderungen ist auch dann erforderlich, wenn Mehrphaseneinschlüsse zwei Flüssigkeiten (wäßrige Lösung und CO₂) neben der Gasphase enthalten (s. Abschn. 3.5.). Die Homogenisierung der CO₂-Phasen erfolgt bereits bei sehr geringen Temperaturen und kann bei Nichtbeachtung zu Fehlschlüssen oder Informationsverlust hinsichtlich des Druckes führen (s. Abschn. 4.4.2.).
7. Zwei- und Mehrphaseneinschlüsse enthalten mitunter flüssige Bitumina, die die Ermittlung einer repräsentativen Homogenisierungstemperatur empfindlich stören. Sie sollten gemieden werden (s. Abschn. 4.4.4.).
8. Unlösliche Phasen in Zwei- und Mehrphaseneinschlüssen werden durch Silikate, Oxide, Sulfide oder andere Verbindungen repräsentiert (Tabelle 4.2). Sie stören den Homogenisierungsvorgang in der Regel nicht. Ihre Bestimmung gibt Auskunft über die mikroparagenetisch interessante chemische Zusammensetzung der mineralbildenden Lösung.

Tabelle 4.2. Unterscheidungsmöglichkeiten von Einschlußmedien und schwerlöslichen Mineralen anhand von Licht- und Doppelbrechung (leichtlösliche Minerale, s. Tabelle 4.5)

Nr.	Substanz, Mineral		Licht- und Doppelbrechung			
	Name	Formel	$n; n_m$	n_g	n_p	$n_g - n_p$
1	Luft		1,03	—	—	—
2	CO ₂ , gasförmig		1,037	—	—	—
3	CO ₂ , flüssig		1,17	—	—	—
4	Eis		1,310	n. b.	n. b.	0,001
5	Wasser		1,333	—	—	—
6	NaCl-Lösung		1,355	...	1,386	—
7	Elpasolith (k.)	K ₂ Na [AlF ₆]	1,376	—	—	—
8	Fluorit (k.)	CaF ₂	1,434	—	—	—
9	Borax (m.)	Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	1,470	1,472	1,447	0,025
10	Quarz (tr.)	SiO ₂	1,553	1,553	1,544	0,009
11	Dawsonit (r.)	NaAl[(OH) ₂ /CO ₃]	1,537	1,582	1,462	0,075
12	Anhydrit (r.)	CaSO ₄	1,576	1,614	1,569	0,044
13	Baryt (r.)	BaSO ₄	1,637	1,648	1,636	0,02
14	Calcit (tr.)	CaCO ₃	1,658	1,658	1,486	0,172
15	Cassiterit (te.)	SnO ₂	2,093	2,033	1,997	0,096
16	Sphalerit (k.)	ZnS	2,396	—	—	—

9. Schmelzeinschlüsse in Mineralen höherer Bildungstemperaturen sind an unbeweglichen und meist deformierten Gasphasen erkennbar. Ihre Festsubstanz besteht entweder aus amorphen Gläsern, Salzschnmelzen oder Gelen oder aus rekristallisierten Gasphasen. Die Schmelz- und Homogenisierungstemperaturen solcher Schmelzeinschlüsse liegen über dem Arbeitsbereich normaler Heitzische und müssen mit speziellen Hochtemperaturheiztischen (s. S. 56 und Abschn. 4.2.3.) bestimmt werden.
10. Kristalline Festeinschlüsse sind nicht Gegenstand thermobarometrischer Untersuchungen. Mineralogische und geochemische Analysen solcher Einschlüsse sind jedoch ebenfalls von hohem mikroparagenetischem Wert, werden aber mit anderen Geräten und Methoden durchgeführt (s. Abschn. 5.2.3. bis 5.2.5.).

Neben den Einschlüssen aus den mehr oder minder komplizierten Phasenbeständen und -verhältnissen wirken sich andere Erscheinungen negativ oder *störend* auf den Meßvorgang aus. Sie stehen mit der Bildung der Einschlüsse ursächlich im Zusammenhang, sind aber schwer erfaßbar oder vermeidbar [059], [066], [141].

An erster Stelle ist die spontane Dekrepitation der Einschlußpräparate (Plättchen) in der Präparatekammer zu nennen, die den laufenden Meßvorgang vorzeitig und meist ergebnislos beendet. Das Präparat zerfällt explosionsartig in Bruchstücke, so daß die eingestellten Einschlüsse aus dem Bildfeld gerückt werden und mitunter auch nicht wieder auffindbar sind. Zur spontanen Dekrepitation neigen Baryt und Fluorit, aber auch andere Minerale, wenn sie unter hohen Drücken gebildet wurden (s. Abschn. 4.2.4.).

Der Meßvorgang kann auch durch das Undichtwerden (Enthermetisierung) des zu untersuchenden Einschlusses vorzeitig beendet werden. Die Erscheinung macht sich in plötzlichen oder beschleunigten Veränderungen der Phasenverhältnisse bemerkbar, ohne daß der Austritt von Substanz entlang von Rissen erkennbar ist. Die Merkmale des Undichtwerdens [066] (vgl. Bild 4.6) sind:

- unerwartet rasche Homogenisierung nach anfangs normaler Veränderung,
- Umkehr der Homogenisierungstendenz, d. h. Homogenisierung in der Gasphase nach anfänglicher Verkleinerung der Gasblase,
- starke Abweichungen der Meßwerte von den erwarteten Temperaturen oder
- plötzliche Veränderungen der Transparenz des Einschlußinhaltes (nicht mit kritischen Erscheinungen verwechseln! – s. Punkt 3, Seite 61).

Der Verdacht auf Enthermetisierung während oder nach der Homogenisierung kann durch den Versuch der Wiederholung des Meßvorganges bestätigt werden; undicht gewordene Einschlüsse lassen sich nicht reheterogenisieren oder ergeben bei der Wiederholung stark abweichende Resultate.

Nicht repräsentative Meßwerte können auch erzielt werden, wenn der Aufheizvorgang zu schnell betrieben wird. In diesen Fällen entsteht eine zu hohe Differenz zwischen den Temperaturen von Heizelement (mit Temperatursensor) und Präparat. Der gleiche Fehler begünstigt zudem Dekrepitation und Undichtwerden.

4.2.2.4. Meßumfang, Genauigkeit und Reproduzierbarkeit

Wie bei allen analytischen Verfahren unterliegen auch die Ergebnisse der Homogenisierungsmessungen Einflüssen, die zu mehr oder minder stark differierenden Werten bei vergleichbaren Objekten führen. Die Ursachen sind im Bildungsakt selbst, in epigenetischen Veränderungen und in meßtechnischen Faktoren zu suchen. Während die erstgenannten Einflüsse Ziel der Untersuchungen und die letztgenannten durch Kenntnis oder technische Hilfsmittel weitgehend eliminierbar sind, stellen unkontrollierbare Veränderungen echte Stör- und Unsicherheitsgrößen dar.

Allein aus den Ausführungen und den Grundlagen der Thermobarometrie ergibt sich, daß die Meßergebnisse mit Hilfe der mathematischen Statistik aufbereitet und bewertet werden müssen. Nur in seltenen Fällen wird man sich begnügen, einen einzelnen Meßwert für repräsentativ anzusehen. Die Genauigkeit und Aussagesicherheit der Messungen ist jedoch nicht unmittelbar proportional zu deren Zahl, sondern wird maßgeblich bestimmt durch Erfahrungen und Kenntnis des Bearbeiters. Häufig repräsentieren wenige Messungen an »richtigen«, während der Voruntersuchungen ausgewählten Vertretern die $p-t-c$ -Verhältnisse besser als unkritische Untersuchungen an beliebigen Einschlüssen.

Die Zahl der Proben hängt von der zu lösenden Aufgabe ab und soll hier nicht erörtert werden. In der Regel werden von jeder Probe mehrere Plättchen hergestellt und darin mehrere Einschlüsse gemessen. Die Zahl der in einschlägigen Publikationen angegebenen Meßwerte schwankt zwischen zehn und über tausend je Probe.

Die Einzelwerte von Homogenisierungsmessungen werden üblicherweise in Häufigkeitsdiagrammen (Histogrammen) verarbeitet, deren Koordinaten Temperatur und Anzahl der Einzelwerte sind (Bilder 4.8 und 4.9). Sie weisen ein- oder mehrgipflige Charakteristika auf und lassen erkennen, ob sich ein Einzelwert noch harmonisch in die Gesamtheit einfügt oder durch sekundäre Einflüsse oder Enthermetisierung unbrauchbar wurde.

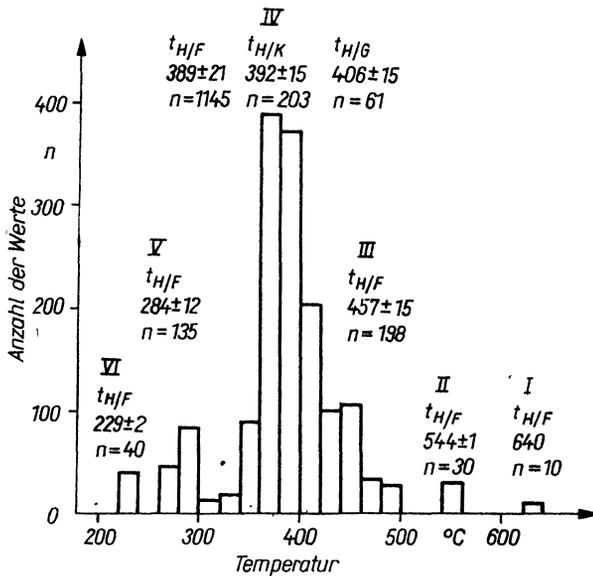


Bild 4.8. Verteilung der Homogenisierungstemperaturen in Cassiteritgenerationen des Erzgebirges und Vogtlandes [282]

Die *Genauigkeit und Zuverlässigkeit* der Bestimmung der einzelnen Homogenisierungstemperatur wird im wesentlichen durch die entsprechenden Parameter der Temperaturmessung determiniert (s. Eichung, S. 57). Sie lassen sich am Einschlußindividuum bedingt und nur dann ermitteln, wenn eine Wiederholungsmessung möglich ist. Mehrfache Wiederholungen sind jedoch nur selten durchführbar.

Die *Richtigkeit* der Einzelmessung hängt von Größe und Tendenz systematischer Fehler der Temperaturbestimmung ab, die sich aus objektiven (Temperaturgradienten im Heiztisch und in Abhängigkeit von der Höhe der Temperatur), konstruktiven (Art und Qualität des Heiztisches) und subjektiven Faktoren (Präzision der Eichung, Temperaturanstieg bei der Messung u. a.) ergeben (s. Bild 4.9).

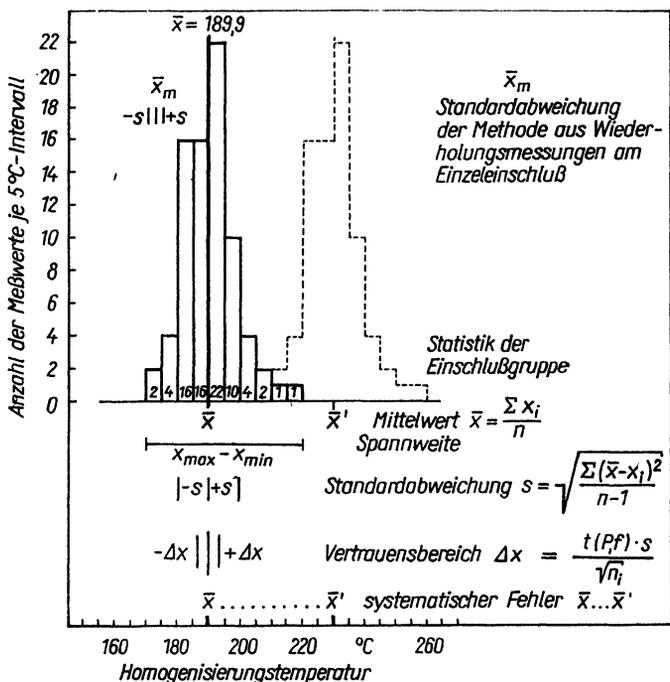


Bild 4.9. Fehlermöglichkeiten und Statistik bei der Homogenisierung von Gas-Flüssigkeits-Einschlüssen

Die *Spannweite* der Streuung von Homogenisierungstemperaturen isogenetischer Einschlüsse wird in erster Linie durch die Bedingungen der Entstehung festgelegt und differiert in beträchtlichen Grenzen (s. Bild 4.8). Scharf ausgeprägte Maxima sind für bestimmte pneumatolytische Minerale charakteristisch, während Metasomatite und hydrothermale Gangminerale oft breite Häufigkeitskurven aufweisen.

Flache, unruhige oder mehrgipfelige Verteilungskurven sprechen für eine Überlagerung von primären, pseudoprimären und sekundären Einflüssen. Besonders in manchen Quarzen sind geradezu »Spektren« von Einschlussgenerationen konserviert, die bei entsprechender logischer und mathematisch-statistischer Verarbeitung sehr wichtige Rückschlüsse auf die Entstehungsgeschichte der Paragenese erlauben.

Die Fehlerbetrachtung in der Einschlussforschung ist Gegenstand internationaler Bemühungen, vergleichbare Ergebnisse bei den Untersuchungen zu erhalten. Zu diesem Zweck wurden Standardminerale (z. B. Quarze in der UdSSR) hoher Reinheit und bekannter Genese in verschiedenen Laboratorien thermobarometrisch untersucht.

Wertvolle Informationen über die Statistik von Homogenisierungsmessungen an Einschlüssen ergeben sich aus Vergleichen zwischen den vorgegebenen Parametern von Druck und Temperatur hydrothermal gezüchteter Quarze und deren thermobarometrischer Untersuchung [174]. Die Ergebnisse stimmten z. T. gut überein, zeigten aber auch große Abweichungen durch systematische Fehler (Bild 4.10). Die Ergebnisse dieser Vergleiche können sinnentsprechend auf die Messungen an natürlichen Mineralen übertragen werden.

Die Kenntnisse über Richtigkeit, Genauigkeit und Zuverlässigkeit (Vertrauensintervall) von thermobarometrischen Werten und die kritische Einschätzung der eigenen

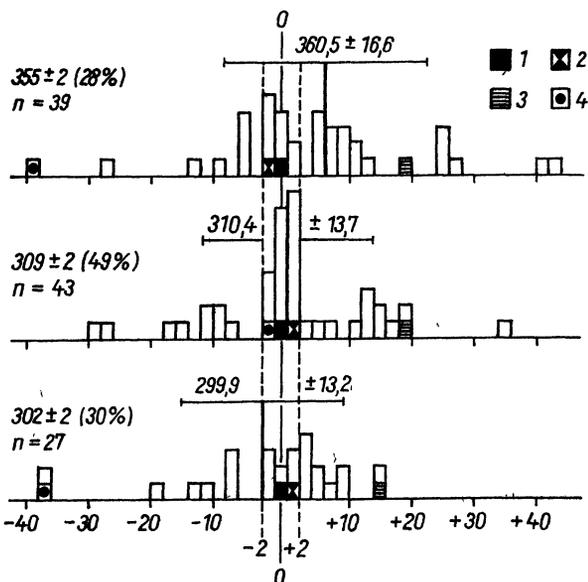


Bild 4.10. Ergebnisse eines Vergleiches von Messungen der Homogenisierungstemperaturen eines Standard-Quarzes (synthetisch) durch 44 Bearbeiter in 22 Laboratorien der UdSSR (nach [174])

Angegeben sind:

die Homogenisierungstemperaturen ($355, 309, 302 \pm 2^\circ\text{C}$), die Zahl der in diesen Bereich fallenden Analysen (in %) und die Gesamtzahl, der Mittelwert und die Standardabweichung aus den jeweiligen Gesamtmeßwerten, ein Vergleich von vier einzelnen Laboratorien

- 1 sehr gut, keine Abweichung
- 2 sehr gut, Abweichungen innerhalb $\pm 2^\circ\text{C}$
- 3 systematischer Fehler von $+10...20^\circ\text{C}$ (18 ± 2)
- 4 große und unsystematische Abweichungen

Meßwerte wie auch der Literaturdaten ist eine wichtige Voraussetzung für die sinnvolle Anwendung der Einschlußforschung bei geowissenschaftlichen Problemen, die mit wirtschaftlichen Zielstellungen verbunden sind. Aber auch die Ableitung physikochemischer Berechnungen und Modelle auf der Grundlage thermobarometrischer Daten fordert hohe Genauigkeit, Reproduzierbarkeit und Abschätzung der Vertrauensbereiche.

Die bei Temperatur- und Druckbestimmungen anfallenden Massendaten sind aufgrund der vielfältigen Einflüsse besonders geeignet, mit Hilfe mathematischer Methoden und EDV-Programme aufbereitet zu werden. Eine sinnvolle Kombination von Speichereinrichtungen bei der Datengewinnung und mathematisch-statistischen Rechenprogrammen könnte dazu beitragen, die Qualität der Aussagen bei verringerter Anzahl der Messungen zu erhöhen.

4.2.2.5. Interpretation

Angaben zu Homogenisierungs- (Bildungs-) Temperaturen von Einschlüssen in Mineralen werden unter verschiedenen Zielstellungen veröffentlicht, von denen die

- Charakterisierung einzelner Minerale in bestimmten Lagerstätten,
- systematischen Untersuchungen in Paragenesen oder bestimmter Minerale in verschiedenen Paragenesen unterschiedlicher Bildungsbereiche oder
- systematische Erfassung und Verarbeitung der räumlichen (und/oder zeitlichen) Verteilung in Lagerstättenkörpern

als Beispiele genannt werden sollen (s. Kap. 6.). Die Zahl der Angaben und die Aussage- und Verallgemeinerungsfähigkeit der Ergebnisse nehmen in der Reihenfolge der Aufzählungen zu. Im umgekehrten Verhältnis steht die Zahl der Veröffentlichungen. Mit diesen Angaben sind auch der Stand der Forschung und die Zielsetzung weiterer Arbeiten im allgemeinen und im speziellen umrissen. Routinemäßige Angaben/darüber, daß sich beispielsweise eine bestimmte Fluoritlagerstätte in einem gewissen Land im Temperaturbereich zwischen 121 und 187°C gebildet hat, sind nur von ganz lokalem Interesse und für die eigentlichen Belange der Einschlußforschung wertlos. Bedauerlicherweise gehen zahlreiche Arbeiten über derartige Konkrettheitsgrade nicht hinaus.

Für vergleichende mineralogisch-paragenetische, lagerstättenkundliche oder mineralogische Untersuchungen sollten *Mindestinformationen* festgelegt werden, die

- formationelle Charakterisierung der 'Paragenese/Lagerstätte,
- räumliche und genetische Stellung des Probegutes,
- Kennzeichnung der Einschlüsse nach Charakter, Homogenisierungstyp und physiographischen Merkmalen,
- Zahl der Messungen und
- statistische Angaben zu Einzel- und Gruppenmessungen.

umfassen. Wünschenswert ist die Ergänzung durch weitere Daten der Einschlußuntersuchungen, die entsprechend unserer Empfehlung als Einheit zu sehen sind:

- Salinität (s. Abschn. 4.3.),
- Druck und Druckkorrektur (s. Abschn. 4.4.),
- Dichte (evtl. Viskosität, s. Abschn. 4.5.),
- Wassergehalt (s. Abschn. 5.3.4.),
- Pauschalchemismus (qualitativ, quantitativ; s. Abschn. 5.3.2.),
- Gaszusammensetzung (qualitativ, quantitativ; s. Abschn. 5.3.6.),
- Isotopenverhältnisse (δD , $\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$, $\delta^{34}S$ u. a., s. Abschn. 5.3.7.).

Die Verwendbarkeit thermobarometrischer Daten zur Interpretation genetischer Sachverhalte, oft mit geologisch-ökonomischer Zielstellung, soll zusammenfassend von der Einhaltung einiger wichtiger Prinzipien abhängig gemacht werden [222]:

- Einhaltung der Kriterien der Temperaturmessung,
- Sorgfalt bei der Messung und Verarbeitung der Primärdaten sowie
- kritische Einschätzung der Aussagefähigkeit unter Berücksichtigung des Probegutes, des Umfangs der Analysen und der Aufgabenstellung.

4.2.3. Quenching-Methode,

Die Methode der Abschreckungshomogenisierung (»quenching«-Methode) ist ein indirektes Verfahren zur Temperaturbestimmung. Sie wurde zur Lösung von thermometrischen Aufgaben an magmatischen Gesteinen entwickelt und wird in erster Linie zur Homogenisierung von Silikatschmelzen in Quarzeinschlüssen eingesetzt, deren Durchmesser und Libellengrößen Untersuchungen mit einem Hochtemperaturmikroskopheiztisch (s. Abschn. 4.2.2.) nicht zulassen.

Die Quenching-Methode basiert auf der mikroskopischen Beobachtung von Homogenisierungszuständen silikatischer Schmelzen, die nach Erhitzen durch plötzliches Abkühlen (Abschrecken) fixiert wurden. Die Schritte des Aufheizens, Abschreckens und Beobachtens werden bis zum Erreichen eines homogenen Einschlußinhaltes wiederholt.

Die *Methode* geht auf Versuche von BOWEN, TUTTLE und andere experimentierende Petrologen zurück, wurde aber erstmals in der beschriebenen Form von ROEDDER und COOMBS [230] angewendet und später weiterentwickelt [224], [225]. Gerätetechnische und methodische Arbeiten wurden auch von SOBOLEV und KOSTJUK [256] sowie KOZŁOWSKI [138] durchgeführt.

Die Aufheizung der Proben erfolgt in einem kleinen Öfchen, das aus einer Platin-Heizspirale, einem Quarzglasschutzrohr, einem rasch entnehmbaren Probenhalter und einem Thermoelement (Pt-PtRh) aufgebaut ist. Die Bauteile befinden sich zur thermischen Isolierung in einem Block aus Feuerfestmaterial (Bild 4.11).

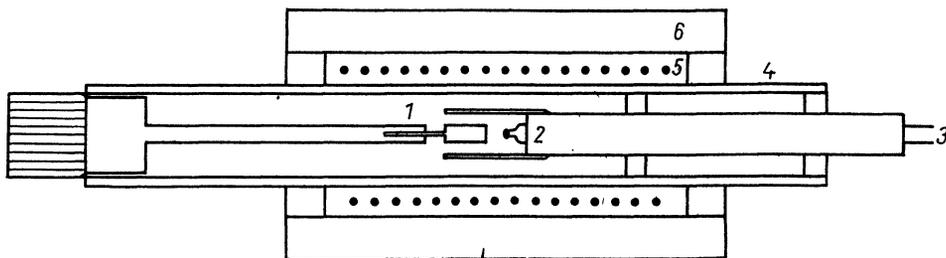


Bild 4.11. Schematischer Schnitt durch eine Abschreckungs-(quenching-)Apparatur [138]

- | | |
|---------------------------------------|------------------------|
| 1 Probenhalter | 4 Quarzglas-Schutzrohr |
| 2 Thermoelement mit Platinschutzkappe | 5 Heizwendel |
| 3 Anzeigergerät | 6 Isolierblock |

Die Regelung des Heizstromes muß so erfolgen können, daß Aufheizraten von etwa 5°C je Minute und Langzeitversuche von mehreren Stunden möglich sind. Die Eichung der Ofentemperaturen erfolgt mit Hilfe geeigneter Substanzen (s. Tabelle 4.1).

Als *Probematerial* werden Mineralbruchstücke eingesetzt, die keiner weiteren Behandlung unterzogen werden. Sie müssen durchsichtig sein, um mikroskopische Beobachtungen zu ermöglichen. Die Größe der Mineralkörner oder Bruchstücke sollte im Millimeterbereich liegen, während bei den Einschlüssen Durchmesser von 30 bis 50 Mikrometern die Homogenisierungsbeobachtungen noch zulassen.

Die *Durchführung* der Messungen geht von einer mikroskopischen Beobachtung der Einschlüsse in den Körnern des Präparates unter einem hochauflösenden Mikroskop aus. Es empfiehlt sich, die Körner einzubetten und unter homogener Ölimmersion zu untersuchen. Die Mineralkörner mit geeigneten Schmelzeinschlüssen werden mit Hilfe des Probenhalters in den Heizofen eingeführt und einer ersten Erhitzung unterworfen. Dauer und Grenztemperatur dieser Erhitzung hängen von der zu lösenden Aufgabe ab und sind experimentell zu ermitteln. Bereits dieser erste Schmelzbeginn ist von Interesse für genetische Betrachtungen, da die Solidus-Temperatur überschritten wurde.

Bei zähen Silikatschmelzen oder sogar teilweise rekristallisierten Gläsern müssen Aufheizzeiten bis zu 24 Stunden in Kauf genommen werden, um eine Heterogenisierung zu erreichen, während bei Gläsern in Quarzen junger Vulkanite zwei Stunden bei etwa 600°C angegeben werden.

Die Abschreckung der Schmelzen erfolgt innerhalb von wenigen Sekunden durch rasches Ablegen der Körner auf eine kalte Metallplatte oder Einwerfen in Wasser. Unmittelbar nach dem Abkühlen erfolgt die mikroskopische Untersuchung des erzielten Zustandes der Schmelze in den ausgewählten Einschlüssen. Das Ziel der weiteren Schritte ist eine stufenweise Verkleinerung der aufgetretenen und vergrößerten Gasblase bis zur Homogenisierung in der Schmelze. Dabei werden die Dif-

ferenzen zwischen den einzuhaltenden Endtemperaturen sinnvoll (z. B. $50^\circ - 50^\circ - 30^\circ - 10^\circ - 10^\circ$) verringert. Nach Überschreiten der Homogenisierungstemperatur dekrepitieren die Einschlüsse häufig und werden dunkel und undurchsichtig. Die *Genauigkeit* der Methode ist durch den diskontinuierlichen Betrieb eingeschränkt und darf nicht überfordert werden. Abweichungen von 10 bis 30°C bei Wiederholungsmessungen können als zufriedenstellend angesehen werden, während der Fehler der Temperaturbestimmung 5°C nicht überschreiten sollte. Die Untersuchungen der Abschreckungshomogenisierung werden durch verschiedene Einflüsse beeinträchtigt:

- Undichtwerden von Einschlüssen mit Austritt leichtflüchtiger Komponenten führt zum Nichterreichen der Homogenisierung oder zu unsinnig hohen Homogenisierungstemperaturen (z. B. über 1200°C),
- hochviskose Schmelzen bedingen lange Aufheizzeiten bis zum Erreichen der erwünschten Phasenveränderungen (Heterogenisierung, Homogenisierung),
- die Erkennung der Gas- bzw. Schrumpfbubble wird durch gefärbte Gläser erschwert,
- kristalline Festphasen in Glaseinschlüssen schmelzen entweder selbst im Verlauf der stufenweisen Erhitzung auf oder bleiben stabil, so daß ihr Verhalten die Homogenisierungstemperatur beeinflusst,
- rekristallisierte Gläser widersetzen sich der Aufschmelzung mehr oder minder hartnäckig, so daß bei älteren Vulkaniten die Bestimmung unmöglich wird.

Temperaturbestimmungen mit Hilfe der Abschreckungshomogenisierung stellen eine wertvolle Erweiterung der Einschlußuntersuchungen dar, die besonders im Hochtemperaturbereich eingesetzt werden [050], [271]. Sie sind nicht nur an Schmelzeinschlüssen in Quarzen auszuführen, sondern können auch auf Mineraleinschlüsse, Entmischungen (z. B. Perthit in Feldspäten), enantiotrope Umwandlungen und andere Erscheinungen in gesteinsbildenden Mineralen angewandt werden [230].

4.2.4. Dekrepatationsmethode

Viele Minerale besitzen die Eigenschaft, auf Erhitzung mit deutlich hörbaren Knistergeräuschen und explosionsartigem Zerfall zu reagieren. Die Erscheinung der Dekrepatation ist seit langem bekannt, wurde aber erstmals von H. S. SCOTT (1948) für analytische Zwecke genutzt. Der erste Dekrepatograph zur Registrierung des Zusammenhanges zwischen Temperatur und Dekrepatationsgeräuschen konnte im Jahre 1949 von F. C. SMITH und P. A. PEACH vorgestellt werden. In der Folgezeit gab es viele Versuche, die Dekrepatographen konzeptionell und konstruktiv zu verbessern und in den Dienst der Einschlußforschung zu stellen (ERMAKOV und DOLGOV [085] sowie [041], [046], [194], [196] u. a.).

Systematische Untersuchungen an dekrepitierenden Mineralen zeigten, daß ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen Dekrepatations-, Homogenisierungs- und Bildungstemperatur besteht, so daß die Erscheinung auf die Physikochemie der Stoffsysteme H_2O , $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ und $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ zurückgeführt werden kann (vgl. Kap. 3.). Mit Erreichen der Homogenisierungstemperatur steigt der Druck innerhalb der Einschlüsse gleicher Entstehung so stark an, daß er zu einer Zerstörung des Zusammenhaltes im umgebenden Mineral führt. Damit läßt sich erklären, daß die Dekrepatation von folgenden Faktoren beeinflusst wird:

- Einschlußgröße, Einschlußzahl, Einschlußverteilung,
- primärer Binnendruck der Einschlüsse als Funktion des Einschlußdruckes (p_E bzw. des Bildungsdruckes p_B , s. Abschn. 4.4.3. [081], [152]),

- Füllungsgrad des Einschlusses als Funktion der Bildungstemperatur (vgl. Abschn. 3.1. [177]),
- Tenazitätseigenschaften des Minerals (Härte, Festigkeit, Spaltbarkeit) in Abhängigkeit vom Kristallgitter (Tabelle 4.3, Abschn. 4.4.3., [007], [295]),
- Gitterdeformationen, Mosaikbau, Rissen, Verwachsungen u. ä. als Folgen von syn- oder epigenetischen Störungen.

Die Dekreпитationseffekte werden auch durch technische Faktoren beeinflusst (siehe S. 73).

Tabelle 4.3. Dekreпитationsdrücke einiger Minerale in Abhängigkeit von der Mohsschen Härte H nach TUGARINOV und NAUMOV (1970) [295]

Mineral	Härte H	$p_D \pm 50 \times 10^5$ Pa
Molybdänglanz	1,5	150
Auripigment	1,5...2,0	175
Antimonit	2,0...2,5	225
Wavellit	2,5	225
Bleiglanz	3,0	250
Baryt	2,5...3,5	250
Calcit	3,0	350
Villiaumit	3,5	450
Sphalerit	3,0...4,0	450
Fluorit	4,0	450
Wolframit	5,0...5,5	575
Quarz	7,0	850

$$p_D \approx (-39,4 + 121 \cdot H) \pm 64$$

p_D Dekreпитationsdruck in 10^5 Pa

H Härte nach Mohs

Unter günstigen Bedingungen der Versuchsanordnung können sich unmittelbar nach Erreichen des Dekreпитationsdruckes bis zu 85 % der betroffenen Einschlüsse öffnen, so daß sowohl ein scharfes akustisches Signal als auch ein entsprechend rasches Austreten der Einschlusshalte erfolgen [196]. Beide Effekte werden für analytische Zwecke der Einschlusforschung genutzt. Im einfachsten Fall läßt sich das akustische Signal in Abhängigkeit von der Temperatur registrieren, worauf die thermoakustische Dekreпитographie beruht. Zu einer wesentlichen Verfeinerung der Meßmethode führte die gleichzeitige Erfassung der Druckveränderung, die als Thermo-Vakuum-Methode (oder auch gasdynamische Methode) Eingang in die Literatur gefunden hat. Die Freisetzung der Einschlusshalte unter Dekreпитation wird als Präparationsmethode zur Gewinnung des Wassers und der eingeschlossenen Gase für analytische Zwecke genutzt (s. Abschn. 5.3.1.).

4.2.4.1. Geräte und Hilfseinrichtungen

Handelsübliche Dekreпитographen sind gegenwärtig nicht im Angebot, nachdem das sowjetische Gerät D-1 nicht mehr produziert wird. Die im Einsatz befindlichen Dekreпитographen wurden auf der Grundlage der Konzeption von Dolgov u. a. als thermoakustische Geräte oder nach Entwurf und Patent von Paškov u. a. als Thermo-

Vakuum-Geräte in Kleinserien gebaut [046], [085], [196]. Thermoakustische Dekrepi-
tographen bestehen aus einer Reihe von *Grundbausteinen*, die in vielfältiger Weise aus-
geführt und kombiniert sein können:

- Heizöfen,
- Probenrohr mit Temperatur- und Schwingungssensoren,
- Steuer- und Verstärkungsgerät sowie
- Schreiber.

Die meist röhren- oder blockförmigen *Heizöfen* sind mit elektrischen Widerstands-
heizungen ausgerüstet, deren Aufheizcharakteristik durch einfache Spannungsvor-
wahl oder elektronische Regelung bestimmt wird. Die Endtemperatur von 900°C
läßt sich mit Aufheizraten von ≥ 2 bis $\leq 40^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ erreichen. Wärmeverluste
werden durch entsprechende thermische Isolierung in Grenzen gehalten. Die Heiz-
öfen sind in der Regel gegenüber dem Probenhalter beweglich und auch wechselbar
angeordnet. Das Probenrohr besteht aus Keramik oder hitzebeständigem Glas und
enthält neben dem für den Probenwechsel leicht zugänglichen Probenhalter die meist
starr ein- oder angebauten Sensoren für Temperatur und Schwingungsimpulse. Die
Temperaturmessung erfolgt mit Hilfe von Thermoelementen (Pt—PtRh, Ni—CrNi),
deren Spannung vom Schreiber registriert wird.

Die mechanischen Impulse der Dekrepiration werden von piezoelektrischen *Schwin-
gungsgebern* in elektrische Signale umgewandelt, die nach elektronischer Verstärkung
und Verarbeitung ebenfalls dem Schreiber zugeführt werden. Mikrophone sind wegen
ihrer Temperaturempfindlichkeit kaum noch im Einsatz. Bei den Schwingungs-
sensoren ist auf gute Isolierung gegenüber mechanischen Umgebungseinflüssen zu
achten (Wärmeausdehnung, Stätivschwingungen u. ä.).

Die elektronische Signalverarbeitung kann sich im einfachsten Fall auf eine lineare
Verstärkung im Verhältnis 1:10 bis über 1:1000 beschränken, wird aber bei mo-
dernen Geräten mit Frequenzfiltern, Integrationsgliedern und Speichereinrichtungen
kombiniert sein. Als *Registriergeräte* dienen Zweikanal- oder X-Y-Schreiber. Bei
linear geregelten Heizelementen zeichnen Einkanal-(X-t)-Schreiber die umgeformten
Schwingungssignale auf.

Höhere gerätetechnische Ansprüche werden von *Thermo-Vakuum-Dekrepiographen*
gestellt, die aus ihrer zweifachen Meßaufgabe resultieren. Bei prinzipiell vergleich-
barem Grundaufbau besitzen Vakuumdekrepiographen zusätzlich ein Präzisions-
vakuummeter, das geringste Druckveränderungen zu registrieren vermag. Gegen-
über thermoakustischen Geräten zeichnen sie sich durch eine höhere Empfindlichkeit
für die Schwingungsimpulse aus, da die eingesetzte Probenmenge geringer ist. Dem-
entsprechend sind Sensoren, Verstärker, Filter, Signal-Rauschen-Analysatoren und
Integratoren auszuwählen und anzupassen.

Die Evakuierung des Probenrohres erfolgt zweistufig mit Hilfe einer Vorvakuum-
pumpe und einer Diffusionspumpe. Der Gasstrom wird über eine mit Aktivkohle
beschichtete Zelle geleitet, die in flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Das Vakuum
wird bei Werten unter $1,2 \cdot 10^{-1}$ Pa. konstant gehalten, so daß sich Dekrepiations-
impulse in der Registriereinheit als Peaks bemerkbar machen. Sie zeigen mehr oder
minder starke Veränderungen des Druckes durch Freisetzen der Einschlusshalte an
(Bild 4.12, [046], [089], [196]).

Der höhere Informationsgehalt vakuumdekrepiographischer Analysen rechtfertigt
einen größeren Aufwand an elektronischen Hilfsmitteln, die über die o. g. hinaus bis
zur Automatisierung und digitalen Datenverarbeitung führen können.

Die Eichung von Thermoelementen in Vakuumdekrepiographen kann mit Hilfe von
Thermofarben erfolgen.

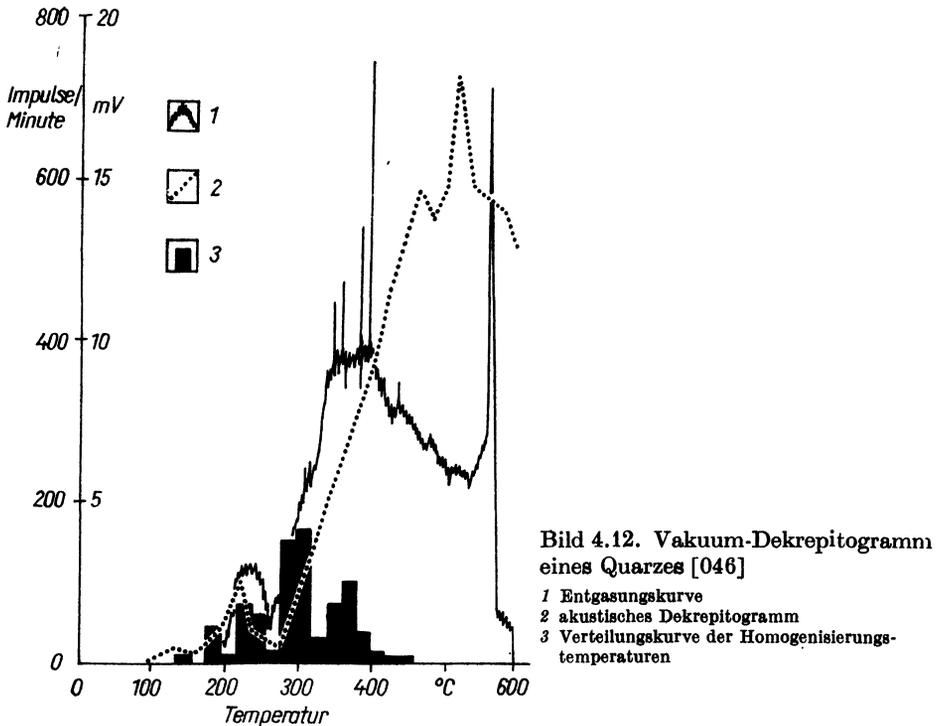
4.2.4.2. Probenvorbereitung und Analysengang

Das Probegut wird in Form von Körnern eingesetzt, die durch schonendes Zerkleinern der Originalprobe und fraktioniertes Absieben gewonnen werden. Die Vorzerkleinerung erfolgt durch Drücken mit Hand oder hydraulischer Presse zwischen Metall- oder Hartplastplatten, die Feinzerkleinerung in einer Reibschale. Als Kornfraktionen werden 0,25 bis 0,5; 0,5 bis 1 und 1 bis 2 mm empfohlen. Letztere ist nach eigenen Erfahrungen am günstigsten.

Die Einwaage richtet sich nach der Dekreпитationsmethode und schwankt zwischen 1 bis 2 Gramm bei thermoakustischen oder 50 bis 200 Milligramm bei Vakuumgeräten. Für letztere werden auch die feineren Kornfraktionen hergestellt. Die optimalen Korndurchmesser und Einwaagen müssen in Abhängigkeit von der konkreten Aufgabe empirisch bestimmt werden.

Der Meßvorgang wird beendet, wenn die Impulsdichte auf Null zurückgeht oder sich ein »Plateau« einstellt. Dieses Nachlaufen von Impulsen ist eine notwendige Begleiterscheinung, die in undicht gewordenen oder genetisch anders gearteten Einschlüssen ihre Ursachen hat.

Als Meßergebnis werden sowohl bei thermoakustischen als auch Vakuumdekreпитographen das Einsetzen, das Maximum und das Ende der Massendekreпитation festgestellt. Daher sind mehrgipfelige Kurven von Bedeutung (s. Bild 4.12).



4.2.4.3. Meßumfang, Genauigkeit und Reproduzierbarkeit

Dekreпитographen sind in bezug auf Einschlüßtypen und -generationen »blinde« Analysengeräte, die nicht oder nur bedingt zwischen primären, pseudoprimären oder sekundären zu unterscheiden vermögen. Deshalb ist es zweckmäßig, zur Interpreta-

tion dekrepitographischer Analysen mikroskopische Voruntersuchungen zur Physiographie und Thermobarometrie durchzuführen. Der Vorteil von Dekrepitographen liegt in der verhältnismäßig raschen Gewinnung von Daten, im höheren Automatisierungsgrad und in der Bedienung durch Laborkräfte.

Bei Dekrepitationsmessungen ist zu beachten, daß bereits die Temperatur des Beginns der Massendekrepitation in der Regel über der Homogenisierungstemperatur liegt, was aus den physikochemischen und kristallphysikalischen Zusammenhängen verständlich wird. Diese Tatsache wird auch bei der Druckbestimmung ausgenutzt (s. Abschn. 4.4.3.). Nur in seltenen, durch extreme Binnendrucke bedingten Fällen liegt die Dekrepitationstemperatur unter der der Homogenisierung [223]. Die Differenz zwischen t_H und t_D wird weiterhin durch mineralspezifische (Bindung, Verwachsung, mechanische Geschichte usw.) und genetische (Einschlußtyp, Binnendruck, Füllungsgrad usw.) Besonderheiten bestimmt, so daß Dekrepitationstemperaturen nur als relative Daten angesehen werden dürfen (Bild 4.13).

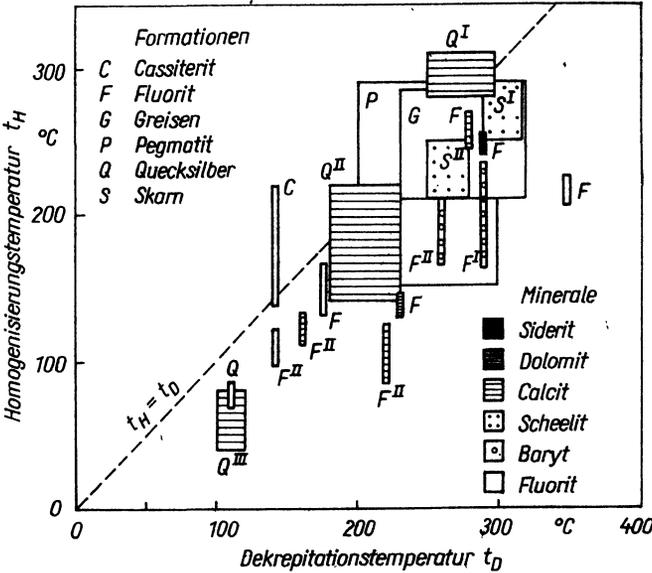


Bild 4.13. Zusammenhänge zwischen Homogenisierungs- (t_H) und Dekrepitationstemperaturen (t_D) für verschiedene Minerale (nach [007])

In diesem Zusammenhang spielen auch Dekrepitationen eine Rolle, die in erster Linie durch Spaltbarkeit, Anisotropie des Ausdehnungskoeffizienten, polymorphe Umwandlungen, thermischen Zerfall und andere kristallographische Eigenschaften hervorgerufen werden. Sie treten bevorzugt bei Baryt und Fluorit, aber auch bei Sphalerit, Galenit, Calcit, Siderit u. a. in Temperaturbereichen zwischen 270 und 600 °C auf [007].

Spezielle Untersuchungen an Mineralen mit »Eigendekrepitation« führten zu dem Schluß, daß bei Kenntnis der Tatsache die betreffenden Minerale für Dekrepitationsuntersuchungen nicht ungeeignet sind. Sie liefern Daten, die eine enge Beziehung zur Genese erkennen lassen [007].

Das Meßergebnis kann durch eine Reihe von experimentellen Faktoren beeinträchtigt werden, von denen besonders die Korngröße, die Aufheizgeschwindigkeit und die Empfindlichkeit des Schwingungssensors genannt werden sollen.

Zu kleine oder schlecht klassierte Körner geben keine scharfen Signale und »verschmieren« das Dekrepitogramm. Zu große Körner führen zur Unruhe und zu langem Nachlaufen (»Plateau«). Flache und verschleppte Dekrepitogramme sind auch das

Ergebnis zu geringer Aufheizraten, während zu rasches Erhitzen einen hohen Temperaturgradienten zwischen Sensor und Probegut und damit verfälschte Meßergebnisse zur Folge hat. Die Wahl der Empfindlichkeit kann insofern Einfluß nehmen, als zu geringe Stufen den Einsatz der Massendekreпитation zu höheren Temperaturen verlegen.

Die Ausführungen sollen bekräftigen, daß Dekreпитationsuntersuchungen wichtige Informationen liefern, wenn die Bedingungen für ihre Verwendbarkeit eingehalten werden [045]:

- Serienmessungen an Probegut, das mittels stichprobenartiger mikroskopischer Analysen einer Voruntersuchung unterzogen wurde,
- Feststellung der optimalen Versuchsbedingungen für die zu lösende Aufgabe,
- Konstanz der Versuchsbedingungen während aller Untersuchungen,
- statistische Auswertung der Meßergebnisse.

4.2.4.4. Anwendung und Interpretation

Die Dekreпитationsanalyse stellt eine wertvolle Methode der Einschlußforschung dar. Besondere Vorteile ergeben sich bei der Untersuchung opaker Minerale und bei der Druckbestimmung (s. Abschn. 4.4.3.) sowie bei Voruntersuchung zu Summenanalysen von Einschlußwasser und -gasen (s. Abschn. 5.3.1.).

Wichtige Hilfe vermag die Dekreпитationsanalyse auch bei der Untersuchung von Fluß- und Bachsedimenten (»Schlich«), Bohrklein und Bohrkernen zu leisten, wenn mikroskopische Untersuchungen erschwert sind. Bei Such- und Erkundungsarbeiten auf Lagerstätten werden häufig »dekreпитationsaktive« Zonen (Durchgasungshöfe, Metasomatite, tektonische Zone u. a.) als Kriterien genutzt, die mit Hilfe systematischer Dekreпитationsuntersuchungen gut zu erfassen sind. In allen Fällen werden sprungartige oder kontinuierliche Veränderungen relativer Werte bestimmt.

4.3. Kryometrie

Die Kryometrie (griech. kryos = Eis) umfaßt alle Einschlußuntersuchungen unter dem Mikroskop, die mit Hilfe eines speziellen kryometrischen Tisches (Kühltisch, Gefiertisch, Kühlkammer u. ä.) ausgeführt werden. Sie verfolgt das Ziel, das Verhalten von Gasen, Flüssigkeiten und Feststoffen bei Temperaturen unterhalb des Gefrierpunktes des Wassers (0 bis -180°C , 273 bis 93 K) zu untersuchen. Die zu beobachtenden Erscheinungen des Einfrierens, der eutektischen Kristallisation, der Kondensation, der Unterkühlung, der Sublimation, des fraktionierten Schmelzens u. a. geben Auskunft über die Phasenbeziehungen in den natürlichen Mehrstoffsystemen innerhalb der Einschlüsse [083], [084], [205], [223].

Die ersten Beobachtungen und einschlägigen Untersuchungen wurden bereits von DAVY (1822) und SORBY (1858) durchgeführt. Während die systematischen Arbeiten von SPEZIA (1904, 1907) weitgehend in Vergessenheit gerieten, bereiteten die Experimente von ERMAKOV (1949) und DEICHA (1950) den Weg zur modernen Kryometrie vor. Der erste Kühltisch für Zwecke der Einschlußforschung, der mit einem Heitzisch kombiniert war, wurde im Jahr 1952 von CURINOV und VOL'NOVA vorgestellt [252]. Die Konzeptionen der gegenwärtig eingesetzten Kühltische und kryometrischen Untersuchungen gehen im wesentlichen auf die Arbeiten von ROEDDER [219], BAZAROV [015], MEL'NIKOVA [160] und POTY u. a. [208] zurück.

Im Zuge umfangreicher und detaillierter internationaler Forschungen an natürlichen Einschlüssen und synthetischen Stoffsystemen (s. Kap. 3.) konnte festgestellt werden, daß die in Einschlüssen enthaltenen Flüssigkeiten überwiegend wäßrige Lösungen von Salzen sind, die durch die Kationenkombinationen

$\text{Na} > \text{Ca} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Fe}$

und die Anionenvergesellschaftungen

$\text{Cl} > \text{HCO}_3 > \text{SO}_4 > \text{F} > \text{HBO}_3 > \text{Br}$

charakterisiert werden. Mit ihnen oder in gesonderten Einschlüssen treten die Gase $\text{CO}_2 > \text{CH}_4 > \text{N}_2 > (\text{H}_2, \text{H}_2\text{S}, \text{CO}, \text{KW}, \text{Edelgase})$ oder ihre Kondensate auf.

Die qualitativen und quantitativen Phasenkombinationen sind genetisch bedingt (s. Abschn. 2.4.). Ihre differentielle und spezielle Untersuchung ist nur im Einzeleinschluß möglich und damit auf die mikroskopische Kryometrie angewiesen. Die im Kapitel 5. zu besprechenden Analysen an Einzeleinschlüssen (s. Abschn. 5.2.2.) sind im Gegensatz zur Kryometrie von außergewöhnlich großen Exemplaren abhängig, gerätetechnisch oft sehr aufwendig und auch nur auf spezielle Aussagen beschränkt. Die kryometrischen Untersuchungen erlauben

- die Feststellung der Salinität der eingeschlossenen Lösungen, meistens als NaCl-Äquivalent,
- die Bestimmung der qualitativen Zusammensetzung der gelösten Salze und
- die Diagnose der eingeschlossenen Gase CO_2 , CH_4 und N_2 .

4.3.1. Geräte und Hilfseinrichtungen

Mikroskopkühltische lassen sich in Funktion und Dimensionen mit Heitztischen (s. Abschn. 4.2.2.) vergleichen und besitzen einen gemeinsamen Grundbauplan. Dieser Tatsache ist auch die Entwicklung von kombinierten Geräten zu verdanken:

Als wesentliche Bauelemente von Mikroskopkühltischen sind

- Kühltischkörper mit Befestigungselementen,
- Kühleinsatz mit Präparateträger, Temperatursensor und Wärmeisolierung,
- Kühlmittelzufuhr und -regelung sowie
- Beleuchtungseinrichtung

zu nennen.

Wie bei den Heitztischen bewegen sich auch bei den kryometrischen Einrichtungen technische Ausführung, Qualität, Zuverlässigkeit, Arbeitsbereich und Bedienungskomfort in weiten Grenzen. Die für den vollen Einsatz geeigneten Kühltische entstammen zu einem großen Teil dem Eigenbau aus qualifizierten Werkstätten, während handelsübliche Kühltische oft nur einen eingeschränkten Arbeitsbereich besitzen. Eine Ausnahme bildet der kombinierte Heiz- und Kühltisch der Firma CHAIXMECA Co. (Nancy Desilles, Frankreich), der für einen Einsatz im Temperaturbereich von -180°C bis $+600^\circ\text{C}$ geeignet ist [197], [208].

Die unterschiedlichen Konstruktionsprinzipien und Einsatzbereiche von Kühltischen sind in der internationalen Zeitschriften- und Patentliteratur beschrieben, so daß im folgenden nur auf einige Lösungswege näher eingegangen werden soll.

Der einfachste Kühltisch, der sich auch mit geringem Aufwand im Eigenbau herstellen läßt, besteht aus einem PTFE-ummantelten (-isolierten) Messingblock, der eine zentrale Öffnung für die Beleuchtung, eine zentrale Bohrung für Präparat und

Mikroskopobjektiv und eine konzentrisch angeordnete, ringförmige Kühlmittelkammer besitzt. In den Präparateträger werden seitlich oder von unten ein oder mehrere in Reihe geschaltete Thermoelemente eingeführt, die über einen Kleinsthermostaten mit einem empfindlichen Millivoltmeßgerät für die Spannungs- oder Temperaturanzeige gekoppelt sind. Mikroskop und Objektiv sind mit einer Schaumstoff- oder Plastmanschette gegen die Kühlmittelkammer isoliert [274], [275].

Die *Kühlmittelzufuhr* erfolgt in Einzelgaben (flüssiger Stickstoff, festes CO₂ oder geeignete Kältemischungen, z. B. Trockeneis-Azeton-Gemisch entspr. maximal —92°C) oder kontinuierlich über eine isolierte Rohr- oder Schlauchverbindung aus einem Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff. Die Anwendung von Stickstoff als Kühlmittel erlaubt Abkühlungen bis auf Temperaturen von —150 bis —180°C, die zur Überwindung von metastabilen Lösungszuständen unerlässlich sind.

Zur Vermeidung des Beschlagens oder Vereisens der Optik – des Hauptproblems der Kryometrie – wird das Objektiv im Stickstoffstrom gespült.

Kryometrische Tische, deren Abkühlung durch Ausnutzung des PELTIER-Effektes erzielt wird, haben sich in der Einschlußforschung nicht bewährt. Ihr unterer Arbeitsbereich (0 bis etwa —30°C) liegt oberhalb des eutektischen Punktes der Systeme mit Ca-Salzen und erlaubt keine tiefe Unterkühlung zur Überwindung metastabiler Zustände.

Auch die in der biologischen und chemischen Laborpraxis eingeführten Kühltische nach KOFLER, die mit festem CO₂, CO₂ aus Druckflaschen oder CO₂-Kältegemischen beschickt werden, haben aus den genannten Gründen in der Kryometrie nur eine begrenzte Einsatzmöglichkeit.

Am besten bewährt haben sich die Kühltische, die durch geregelte Kühlmittelzufuhr kontinuierlich bis zu Temperaturen von —150 bis —180°C betrieben werden können. Sie beruhen auf den bereits genannten Konstruktionsprinzipien (ROEDDER, BAZAROV, POTY u. a., s. o.).

Der *Kühlkörper* aus gutleitendem Metall wird über gummiisolierte Rohre oder Schläuche mit gasförmigem Stickstoff gekühlt, der bei der Entspannung von flüssigem Stickstoff freigesetzt wurde. Der Wärmeentzug wird durch umlaufendes Kühlmittel (z. B. Azeton) ermöglicht. Die Dosierung des Kühlmittels erfolgt mit Hilfe eines Kryostaten, der sehr genaue Temperaturregelungen bis zum Halten einer festgelegten Temperatur ermöglicht. Die Wiedererwärmung bis zur Raumtemperatur geschieht im Gleichgewicht mit der umgebenden Luft oder durch eine zusätzliche Heizwendel.

Die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der gemessenen Temperaturen sind von größerer Bedeutung als bei den Heiztischen. Sie können mit Hilfe von Kompensationsschaltungen der Thermoelemente (meist Eisen-Konstantan) und 0°C-Thermostasie der Vergleichslötstelle im Bereich von Zehntelgraden gehalten werden. Der CHAIXMECA-Kühl- und Heiztisch ist mit einem Widerstandsthermometer aus Platin ausgerüstet, das Messungen im Temperaturbereich zwischen —200 und +500°C erlaubt.

Die Meßzeit wird durch das Beschlagen und Vereisen der Kühltischteile begrenzt, obwohl mit Hilfe von Schutzüberzügen, Isoliermanschetten und Schutzgaaspülungen eine erhebliche Verbesserung der Arbeitsbedingungen erzielt werden kann.

Die *Beleuchtung* erfolgt mittels Glühfaden- oder Halogenlampen und einer Zusatzoptik im Grundkörper. Versuche mit Glasfaserkabeln verliefen erfolgreich. Besonderer Wert ist auf einen geringen Infrarotanteil des Lichtes zu legen, um Temperaturveränderungen und -verfälschungen zu vermeiden.

4.3.2. Durchführung der Messungen

Als *Präparate* werden die beidseitig polierten Probenplättchen eingesetzt, wie sie bei der Homogenisierungsmessung beschrieben wurden (s. Abschn. 4.2.2.).

Vor dem Beginn der Arbeiten am Kühltisch sowie nach Eingriffen und Reparaturen ist das Gerät sorgfältig zu eichen. Dazu stehen organische Flüssigkeiten mit definierten Erstarrungs- bzw. Schmelzpunkten oder Salzlösungen festgelegter Konzentration zur Verfügung (s. Tabelle 4.1). Die Flüssigkeit wird auf eine geeignete und dem Präparatformat entsprechende Glasplatte aufgebracht und im Kühltisch unterkühlt. Der Temperaturpunkt des Schmelzbegins wird notiert und durch Wiederholungsmessungen statistisch gesichert.

Die Kryometrie verfolgt drei Arbeitsziele, die bereits dargestellt wurden. Sie dienen unterschiedlichen Zwecken und sollen aufgrund der voneinander abweichenden Verfahrensweisen getrennt behandelt werden.

Die Feststellung der *Salinität* der eingeschlossenen Lösung beruht auf der Messung der Gefrierpunktniedrigung einer Lösung in Abhängigkeit von der Konzentration. Diese wird auf eine NaCl-Lösung bezogen und in NaCl-Äquivalentprozent ausgedrückt ($\{022\}$, $\{025\}$, $\{026\}$, $\{175\}$; s. Abschn. 3.3.). Der Anteil anderer Salze an der Gefrierpunktniedrigung läßt sich nicht quantitativ bestimmen, selbst wenn ihre Anwesenheit festgestellt wurde. Die Salinitätswerte dienen einerseits diagnostischen Zwecken und andererseits als Grundlage für Druckbestimmungen und Druckkorrekturen der Homogenisierungstemperaturen (s. Abschn. 4.4.).

Die Methode der Salinitätsbestimmung geht vom Stoffsystem $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ aus, dessen Tripelpunkt (Koexistenz von Lösung, Eis und Hydrohalit) bei 23,2 Ma.-% NaCl und $-20,8^\circ\text{C}$ erreicht wird (s. Bild 3.4, Abschn. 3.3.).

Bei der praktischen Messung können mehrere Fälle auftreten, die im folgenden beschrieben werden sollen:

1. An erster Stelle sollen verdünnte Lösungen mit NaCl-Konzentrationen unter 23,3 Ma.-% angenommen werden. Der bei tiefen Temperaturen als Gemisch von Eis und Hydrohalit erstarrte Einschlufinhalt beginnt am eutektischen Punkt zu schmelzen, woraus sich Rückschlüsse auf die Salzzusammensetzung der Lösung ergeben (Tabelle 4.4). Zur Rekonstruktion der Konzentration der Lösung wird der Auftauvorgang bis zum Verschwinden des letzten Eiskristalls verfolgt (Bild 4.14, Tafel VIII). Die beiden Temperaturen (t_e , t_m) werden bei jeder Messung notiert. Metastabile Überhitzungseffekte beim Auftauen sind selten [221].
2. Im Fall einer konzentrierten Lösung im Bereich der eutektischen Zusammensetzung bildet sich beim Abkühlen ein Halitkristall, der sich bei weiterer Temperaturabnahme in Hydrohalit umwandelt und am eutektischen Punkt vom Kristallgemisch Eis - Hydrohalit eingeschlossen wird. Beim Auftauen werden die Schmelztemperaturen des Halitkristalls und des Eises notiert.
3. Enthält der Einschluf bereits bei Zimmertemperatur einen Halitkristall, so wächst dieser in der hochkonzentrierten Lösung bei Abkühlung weiter, wandelt sich ebenfalls in Hydrohalit um und wird bei der tiefsten Temperatur vom eutektischen Kristallgemisch eingeschlossen. Der Auftauvorgang entspricht Fall 2.
4. Liegen mehrere Salzkomponenten vor, deren wirksame Gesamtkonzentration geringer ist als die der eutektischen NaCl-Konzentration, so werden diese nicht oder nur durch differentielle Verfahren erkannt (s. Abschn. 4.4.).
5. NaCl-freie oder -arme Einschlufösungen besitzen eutektische Verhältnisse, die z. T. erheblich von denen des NaCl- H_2O -Systems abweichen und zur Identifikation herangezogen werden können (s. Tabelle 4.4).
6. Einschlufösungen mit höheren Konzentrationen und Anwesenheit von niedrigschmelzenden Salzen oder Salzhydraten, insbesondere KCl, MgCl_2 , CaCl_2 , Li-Verbindungen u. a. m., machen sich durch eutektoides Schmelzen bei Temperaturen unter

Tabelle 4.4. Eutektika und Phasenzusammensetzung von Salz-Wasser-Systemen in Einschlüssen

Salz-Wasser-System Nr.	Komponenten	Eutektikum [°C]	Phasenbestand am Eutektikum (Abkürzungen s. Tab. 4.5)
1	CaCl ₂ —NaCl—H ₂ O	-55	aa + hha + Eis
2	CaCl ₂ —MgCl ₂ —H ₂ O	-52,2	aa + hbi + Eis
3	CaCl ₂ —KCl—H ₂ O	-50,5	aa + KCl · 4H ₂ O + Eis
4	CaCl ₂ —H ₂ O	-49,8	aa + Eis
5	MgCl ₂ —KCl—H ₂ O	-37,8	hbi + KCl · 4H ₂ O + Eis
6	MgCl ₂ —NaCl—H ₂ O	-35,0	hbi + hha + Eis
7	MgCl ₂ —H ₂ O	-33,6	hbi + Eis'
8	NaCl—KCl—H ₂ O	-23,5	hha + KCl · 4H ₂ O + Eis
9	NaCl—NaHCO ₃ —H ₂ O	-21,8	hha + nh + Eis
10	NaCl—Na ₂ SO ₄ —H ₂ O	-21,7	hha + Na ₂ SO ₄ · 5H ₂ O + Eis
11	NaCl—Na ₂ CO ₃ —H ₂ O	-21,4	hha + sd + Eis
12	NaCl—NaF—H ₂ O	-21,2	hha + vm + Eis
13	NaCl—H ₂ O	-21,1	hha + Eis
14	KCl—H ₂ O	-10,6	KCl · 4H ₂ O + Eis

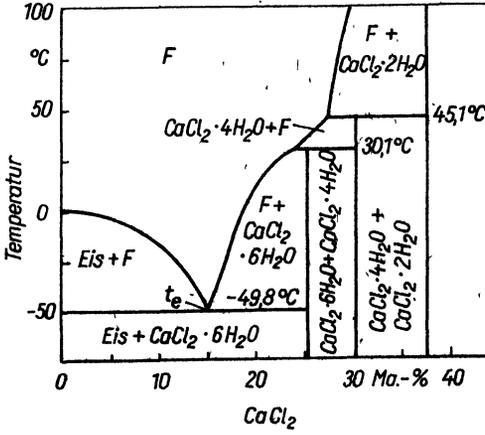


Bild 4.15. Das System CaCl₂—H₂O bei einem Druck von 10⁵ Pa [110]
 F Lösung
 te eutektische Temperatur (-49,8°C bei 30,2% CaCl₂)
 Phasen: Lösung, Eis und CaCl₂ · 6H₂O (Antararkeit)

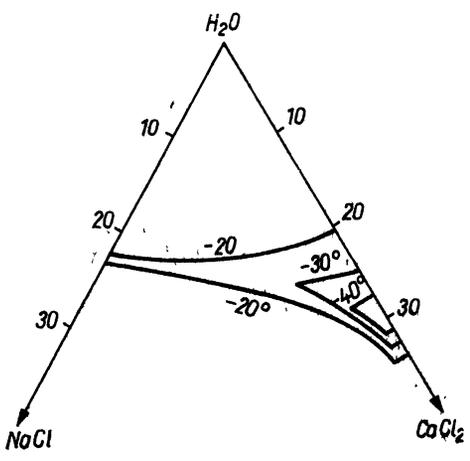


Bild 4.16. Ausschnitt aus dem System NaCl—CaCl₂—H₂O mit Liquiduslinien für drei Temperaturen (aus [139])

Tabelle 4.5. Eigenschaften der wichtigsten Salzminerale in Einschlüssen

Mineralnamen Formel	(Kürzel)	Symmetrie- formen	Licht- und Doppelbrechung			Temperatur- Koeff. der Löslichkeit	Intervall der Existenz
			n_g ; n_m	n_p	$n_g - n_p$		
1 Eis- H ₂ O		hex. Plättchen	1,310	n. b.	n. b.	≈0,001	hoch ≈0
2 Villiaumit NaF	(vm)	kub.	1,328	—	—	—	≈0,01 n. b.
3 Mirabilit Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	(mi)	mkl. isometr.	1,396	1,398	1,394	0,004	1,6 ≤33
4 Soda Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O	(sd)	mkl. Plättchen	1,425	1,440	1,405	0,035	1,7 —21/32
5 (Hydro-Bischoffit) MgCl ₂ · 12H ₂ O	(hbi)	mkl.	1,427	1,432	1,423	0,009	2,2 —33/—16
6 Hydrohalit NaCl · 2H ₂ O	(hha)	mkl. Plättchen	1,461	n. b.	n. b.	0,005	0,14 0
7 Sylvit KCl	(sy)	kub.	1,490	—	—	—	0,16 ≥—6
8 Arcanit K ₂ SO ₄	(ac)	rho.	1,495	1,497	1,493	0,004	0,13 n. b.
9 Nahcolit NaHCO ₃	(nh)	mkl. »Igel«	1,502	1,538	1,477	0,206	0,14 n. b.
10 Bischoffit MgCl ₂ · 6H ₂ O	(bi)	mkl. prism.	1,528	1,528	1,494	0,034	0,2 ≥3
11 Trona Na ₂ H ₂ CO ₃ · 2H ₂ O	(tr)	mkl. isometr.	1,540	1,540	1,412	0,128	0,14 ≥21,8
12 Halit NaCl	(ha)	kub.	1,544	—	—	—	0,015 ≤0
13 Antarcit CaCl ₂ · 6H ₂ O	(aa)	hex.	1,550	1,550	1,495	0,005	n. b. n. b.

Daten von KCl · 4H₂O und Na₂SO₄ · 5H₂O sind nicht bekannt.

— 21,2 °C bemerkbar (s. Tabelle 4.4). Ihre weitere Untersuchung entspricht einer kryometrischen Differentialdiagnose, die im folgenden Abschnitt erläutert wird [067], [162], Tabelle 4.5, Bilder 4.15, 4.16). Die Braunfärbung beim Einfrieren von CaCl_2 - und MgCl_2 -Lösungen besitzt diagnostische Bedeutung.

Die beschriebenen Kristallisationen bei Temperaturabsenkung lassen sich während der kryometrischen Analyse in der Regel nicht beobachten, da sie durch Metastabilität oft weit in niedrige Temperaturen verzögert werden. Die Metastabilität einer Lösung zeigt sich in einer unterdrückten Keimbildung und Kristallisation trotz Sättigung und Übersättigung, die durch Lösungsgenossen und das Lösungsvolumen bedingt wird. Je komplizierter die Lösungszusammensetzung und je kleiner der Einschuß, desto größer ist die infolge Metastabilität erforderliche Unterkühlung.

Zur Überwindung des Einflusses der Metastabilität wird das Präparat weit unter die eutektischen Punkte möglicher Salzgemische abgekühlt (»geschockt«) und alle Messungen während der Wiedererwärmung durchgeführt.

Die Beobachtungen der Einfrier- und Auftauvorgänge unter dem Mikroskop können durch mehrere Erscheinungen beeinträchtigt werden. In der Regel tritt bei Abkühlung eine Abdunklung des Einschlusses ein, die eine bräunliche Tönung besitzt und sich mehr oder minder rasch wellenförmig ausbreitet. Sie ist um so intensiver, je kleiner der Einschuß ist. Die Abdunklung ist durch Kryohydratbildung zu erklären, die auch für die Verkleinerung und Deformation der Gasblase verantwortlich ist (Bild 4.14, Tafel VIII). Durch sie kann die Erkennbarkeit von Restschmelzen erheblich erschwert werden.

Gleichartige, isogenetische Einschlüsse erstarren gleichzeitig, jedoch kann der Temperaturunterschied zwischen großen und kleinen Exemplaren bis zu 10 °C betragen. An abweichendem Verhalten können heterogenetische (sekundäre, anomale) Einschlüsse erkannt werden.

Erfolgt die Erstarrung des Einschußinhaltes ohne Abdunklung, so ist die Erreichung des Zustandes an der Fixierung, Verkleinerung und Deformation der Gasblase zu erkennen. Im Zweifelsfall ist der Vorgang zu wiederholen.

In seltenen Fällen kann das Einfrieren zu einer Homogenisierung der Gasphase im Feststoff führen: Die Gasblase verschwindet. Sie muß beim Auftauen nicht wieder erscheinen (Bild 4.17). Der Auftauvorgang beginnt mit der Auflösung des eutektischen Kristallitates, indem zwischen größeren Hydrohalit-Kristallen oder anderen Salzphasen eine erste Schmelze auftritt. Dieser Punkt ist als Temperatur des Eutektikums (t_e) zu notieren. Die genaue Bestimmung der eutektischen Schmelztemperatur ist schwierig und mitunter auch nicht möglich. Besonders bei niedrigen Gesamtsalinitäten bildet sich an diesem Punkt nur ein sehr kleines und schwer erkennbares Schmelz-

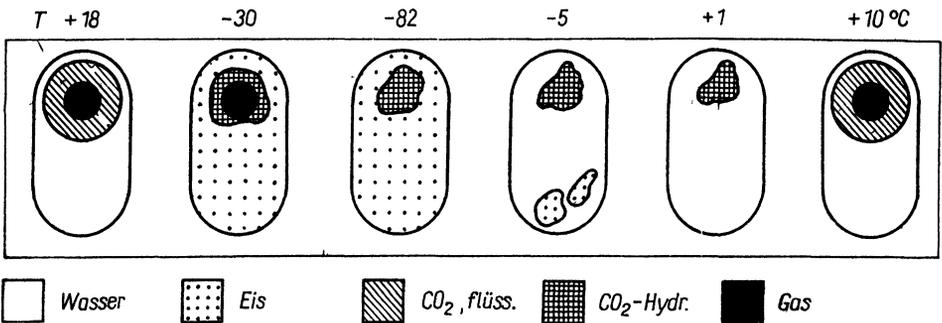


Bild 4.17. Schematische Darstellung des Verhaltens von CO_2 - H_2O -Einschlüssen bei kryometrischen Messungen (aus [139])

volumen. Während des Auftauens kommt es zur Vergrößerung der Kristalle, so daß eine mosaikartige Anordnung von mehr oder minder geradlinig begrenzten Körnern mit einem Netzwerk von Schmelzphasen entsteht. Die Vergrößerung der Eiskristalle besitzt insofern auch diagnostischen Wert, als Hydrohalit-Kristalle in der Regel feinkörnige Aggregate bilden. Dieser Prozeß vollzieht sich an den Einschlußrändern schneller als in der Mitte und dauert in der Nähe der sich wieder entspannenden und rundenden Gasblase am längsten, so daß dort auch die letzten Eiskristalle zu beobachten sind. Die beschriebenen Vorgänge laufen ebenfalls in Abhängigkeit von der Einschlußgröße in unterschiedlicher Weise ab.

Die Wiederkehr einer homogenisierten oder reduzierten Gasblase kann sich unter »Siedeerscheinungen« vollziehen, wobei mehrere kleine Bläschen entstehen, die sich in einer großen Blase sammeln.

Die *Differentialdiagnose* komplexer Salzgemische setzt die Verfügbarkeit eines regelbaren Kühltisches voraus. Der systematische Gang der Analysen sieht eine grobe Voruntersuchung und die differentielle Phasenbestimmung vor [025], [026], [162].

Die Voruntersuchungen beginnen mit dem Einfrieren des gesamten Einschlußinhaltes und dienen der Feststellung des tiefsten eutektischen Punktes, des ersten Auftretens von Schmelzphasen, der Zahl der zu erwartenden festen Komponenten sowie der Störung durch Gasphasen und durch metastabile Zustände.

Anhand der Eutektika lassen sich fünf Gruppen von dominierenden Salzsystemen unterscheiden, die den Analysengang bestimmen:

- Li- und Br-haltige Systeme: -83 bis $-74,8^{\circ}\text{C}$,
- CaCl_2 -haltige Systeme ohne Li und Br: -55 bis $-49,8^{\circ}\text{C}$,
- MgCl_2 - und FeCl_2 -haltige Systeme: -38 bis -33°C ,
- NaCl -Vormacht: $-23,5$ bis $-21,2^{\circ}\text{C}$,
- sulfatische und karbonatische Systeme: -5 bis $-1,2^{\circ}\text{C}$ [024] (Bilder 4.18 und 4.19, vgl. Tabelle 4.4).

Die geringen Unterschiede setzen voraus, daß sich die Temperaturen mit einer Reproduzierbarkeit von $0,2$ bis $0,3^{\circ}\text{C}$ bestimmen und ggf. in diesem Bereich konstant halten lassen.

Der Gang der Differentialanalyse besteht in einer Folge von einzelnen Auftau-, Abkühlungs-, Meß- und Bestimmungsschritten, durch die Schmelztemperaturen spe-

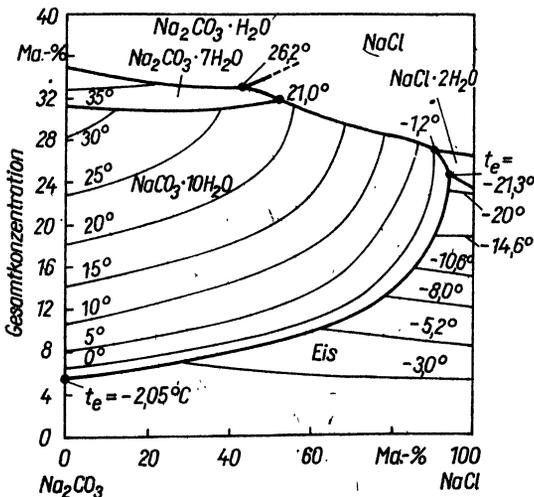


Bild 4.18. Das System NaCl—Na₂CO₃—H₂O nach MAKAROV [155]

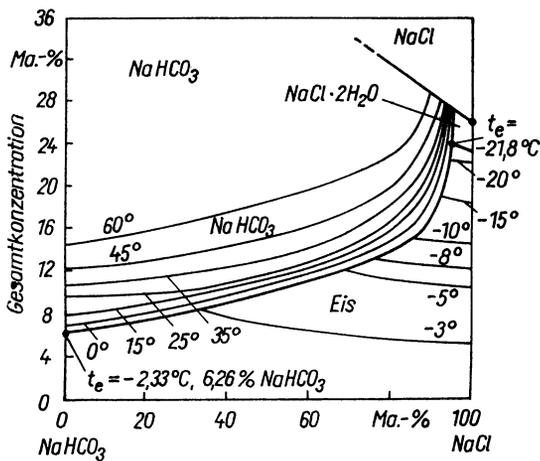


Bild 4.19. Das System NaCl—NaHCO₃—H₂O nach BORISENKO [024]

zieller Salzphasen festgestellt werden. Deren Bestimmung erfolgt anhand ihrer physio-graphischen und kryometrischen Eigenschaften (s. Tabelle 4.5):

- Licht- und Doppelbrechung, Farbe u. a.,
- Kristallformen,
- Temperaturkoeffizient der Löslichkeit und -bereich der Existenz sowie
- Volumenverhältnisse und -veränderungen.

Die Zahl der feststellbaren unterschiedlichen Kristallphasen gibt Aufschluß über die Zahl der in den Salzsyste-men vertretenen Komponenten (vgl. Kap. 3.):

- 1 bis 2 Phasen \approx 2- bis 3-Komponentensystem,
- mehr als 2 Phasen \approx Mehrkomponentensystem.

Die Bestimmung der Schmelztemperaturen der einzelnen festen Phasen erfolgt im all-gemeinen Auftauprozeß in der Weise, daß im Wechsel kleiner Abkühlungs- und Erwär-mungsschritte die Kristalle einzeln, in bestimmbarer Form und Größe sowie ungestört durch eutektische Kristallisate entstehen können. Im Ergebnis der Differentialanalyse liegen Angaben zur Art der beteiligten Salze und zur Gesamtsalinität in NaCl-Äquivalent-prozent vor. Die Untersuchungen können negativ beeinflußt werden durch

- eutektische Kristallisate,
- metastabile Zustände, die tiefe Unterkühlungen nach sich ziehen,
- verflüssigte Gase und
- fest oder flüssig vorliegende Bitumina.

Weitere ungünstige Einflüsse ergeben sich aus gerätetechnischen Mängeln (T -Gra-dienten, Thermostasierung, Meßgenauigkeit usw.), aus dem Infrarotanteil der Be-leuchtung und der Druckabhängigkeit der Schmelzpunkte.

Zur Salzanalyse individueller Einschlüsse lassen sich kryometrische und mikro-analytische Methoden koppeln [096]. Die als dritte Aufgabe genannte Differential-analyse von Gasen beruht ebenfalls auf den unterschiedlichen Schmelz- und Siede-punkten sowie Kondensations- und Sublimationsverhalten der in Einschlüssen auf-tretenden Gase. Die Kryometrie der Gaskomponenten ist von großer Bedeutung für die Druckbestimmung in Einschlüssen (s. Abschn. 4.4.2.), für genetisch-formationelle Einstufungen sowie für Voruntersuchungen zur Gassummenanalyse (s. Abschn. 5.3.2.).

Tabelle 4.6. Kritische Temperatur t_K , kritischer Druck p_K , Schmelz- und Siedetemperatur einiger Gase

Substanz	t_K [°C]	p_K [· 10 ⁵ Pa]	Schmelzpunkt [°C]	Siedepunkt [°C]
H ₂ O	374,15	220,4	0,015	100,00
SO ₂	157,8	78,8	— 72,7	— 10,0
COS	104,8	65,7	— 138,2	— 50,2
H ₂ S	100,4	90,2	— 83,6	— 60,8
CO ₂	31,1	74,0	— 56,6	— 78,5 (Subl.)
C ₂ H ₆	32,1	49,0	— 172	— 88,6
CH ₄	— 82,5	46,3	— 182,6	— 161,5
CO	— 140,2	35,0	— 205	— 191,5
N ₂	— 147,1	13,0	— 210	— 195,8

Aus den in Tabelle 4.6 zusammengestellten Schmelz- und Siedepunkten der wichtigsten Gase ist ersichtlich, daß im Bereich der kryometrischen Arbeiten flüssige und feste Phasen verschiedener Gase auftreten können. Die Notwendigkeit und der vertretbare Aufwand für ihre Bestimmung werden jedoch von den relativen Anteilen an der Gesamtzusammensetzung bestimmt, die im wesentlichen genetisch bedingt ist.

Die wichtigste Gasphase ist *Kohlendioxid*, das bereits bei Zimmertemperatur in flüssigem und gasförmigem Zustand vorliegen kann. Das Verhältnis der beiden mobilen Phasen im thermometrischen und kryometrischen Arbeitsbereich ist von großer Bedeutung für die Druckbestimmungen (s. Abschn. 3.4., 4.4. und 4.4.1.).

Kohlendioxid macht sich in Einschlüssen mit Gasblase und wäßriger Lösung beim Abkühlen durch die Bildung einer zweiten flüssigen Phase bemerkbar, die sich als Film oder Meniskus zwischen Lösung und Gas zeigt und mit der wäßrigen Flüssigkeit nicht mischbar ist. Bei Temperaturen unter —56,6°C geht CO₂ in die feste Form des Hydrates CO₂ · 5³/₄ H₂O (strukturell 8CO₂ · 46 H₂O) über, das kristallographisch nicht begrenzte Körner bildet. Es läßt sich von Kryohydrat gut unterscheiden.

Die übrigen Gase werden in Analogie zu den Salzen am Tripelpunkt der Koexistenz von Gas, Flüssigkeit und festem Hydrat differentiell bestimmt. Solche Arbeiten sind in Einschlüssen möglich, in denen die Gasphase die wäßrige Lösung überwiegt. In diesen Fällen sind Kondensation, Verflüssigung und Verfestigung sowie partielles Schmelzen, Kristallwachstum und Sublimation gut zu beobachten und für diagnostische Zwecke verwendbar.

Seltene und niedrig schmelzende Gase (Edelgase, CH₄) lassen sich bei geschicktem Wechsel zwischen Schmelzen und Kristallisieren in den Festphasen sammeln.

Die Beobachtungen an anorganischen Gasen werden durch höhermolekulare Kohlenwasserstoffe und flüssige Bitumina gestört, die ebenfalls flüssige bzw. amorphe feste Phasen bilden. Ihre Untersuchung stellt einen eigenen Zweig der thermometrischen und kryometrischen Einschlußforschung dar [162].

4.3.3. Meßumfang, Genauigkeit und Reproduzierbarkeit

Kryometrische Untersuchungen an Einschlüssen stellen eine Ultramikromethode der Analytik dar, da sie qualitative und quantitative Bestimmungen im Bereich von 10⁻¹⁰ g und 10⁻¹⁰ cm³ ermöglichen. Ihr besonderer Wert liegt in der individuellen

Untersuchung jeder einzelnen Gruppe oder Generation von Einschlüssen in Mineralen unterschiedlicher Bildungsarten. Die Kryometrie gehört zu den wichtigsten und vielseitigsten Methoden der Einschlüßforschung.

Die Genauigkeit der Messung der einzelnen Temperaturwerte sollte im Bereich von 0,2 bis 0,3 °C liegen, bei einer Reproduzierbarkeit aufgrund der Eichung in der Größenordnung von 0,5 °C.

Die Einhaltung dieser Grenzen ermöglicht Salinitätsbestimmungen mit einer Genauigkeit von 0,2 bis 2 Ma.-%.

Unkontrollierbare Beeinflussungen ergeben sich insbesondere durch den Infrarotanteil der Beleuchtung, der sich im Temperaturbereich zwischen -10 und +10 °C mit +0,2 bis 0,3 °C, bei Temperaturen um -100 °C aber bereits mit +1 bis 5 °C auswirkt.

Der Einfluß des Druckes ist bei Werten zwischen 10^6 und 10^7 Pa mit $\pm 0,1$ bis $1,5$ °C vernachlässigbar, nimmt aber bei Werten über 10^8 Pa einen weitaus größeren Einfluß (vgl. Kap. 3.).

Schwer abzuschätzen sind Einflüsse von untergeordneten Komponenten, die nicht erkannt oder berücksichtigt werden können.

4.3.4. Anwendung und Interpretation

Die Salinitätsbestimmung gehört zu den obligatorischen Untersuchungen der Einschlüßforschung. Ihre Ergebnisse ermöglichen

- die Unterscheidung primärer und sekundärer Einschlüsse,
- Aussagen über die in Summenanalysen zu erwartenden Resultate,
- genetische Einstufungen des Probengutes oder von Teilparagenesen,
- Entscheidungen über Kogenese paragenetisch verbundener Minerale,
- Aussagen über Lösungsdichte und -viskosität,
- Angaben zum Druck in den Einschlüssen sowie
- Entscheidungen über die Notwendigkeit der Druckkorrektur von Homogenisierungstemperaturen.

Derartige Angaben sind mit keiner anderen Analysenmethode gewinnbar.

Aufgrund der Relativität und genetischen wie experimentellen Abhängigkeit der Ergebnisse sind diese verantwortungsvoll und in den Grenzen ihrer Gültigkeit zu verwenden. Das gilt sinngemäß auch für die Verfeinerung der kryometrisch-differentialdiagnostischen Methoden der Analyse komplexer Salzsysteeme und Gasphasen. Einschlüsse mit sehr komplexen Inhalten treten besonders gehäuft in spät- und postmagmatischen Bildungen (Alkaligesteinen, Karbonatiten, Pegmatiten, pneumatolytischen Metasomatiten und hochtemperierten Hydrothermaliten) auf, die ihrerseits von großer Bedeutung für die Entstehung von Lagerstätten wertvoller Elemente sind.

Gasuntersuchungen sind auch in metamorphen Gesteinen von großem Interesse [019], [052], [287], [289].

Der höhere experimentelle und zeitliche Aufwand differentialanalytischer Untersuchungen komplexer Einschlußsysteme wird durch die Einmaligkeit der zu erzielenden Ergebnisse und den unmittelbaren Wert für geochemisch-paragenetische, physikochemische und lagerstättenprognostische Zwecke völlig gerechtfertigt. Noch bestehende Mängel können durch gezielte Forschungen, gerätetechnische Weiterentwicklung und internationale Zusammenarbeit überwunden werden.

4.4. Druckbestimmung und Druckkorrekturen

Die Kenntnis des Druckes zur Zeit der Mineralabscheidung ist, wie bereits im Kapitel 3. dargelegt wurde, eine wesentliche Voraussetzung für die Ableitung der Bildungsbedingungen von Mineralen. Sie ist auch insofern von großer Bedeutung, als im allgemeinen die Homogenisierungstemperatur als niedrigste Bildungstemperatur keine Auskunft darüber gibt, wie hoch die Temperatur während der Einschlusßbildung im betreffenden Mineral tatsächlich war. Ein Flüssigkeitseinschluß, der bei höheren Temperaturen und Drücken gebildet wurde, bleibt einphasig, solange die Zweiphasenlinie des Wassers oder der wäßrigen Lösung nicht erreicht ist. Erst beim Unterschreiten der Zweiphasenlinie heterogenisiert der Einschlusßinhalt (s. Kap. 3.).

Den druckabhängigen Temperaturzuwachs zur Homogenisierungstemperatur bezeichnet man als *Temperaturkorrekturglied* Δt_p .

In erster Näherung soll folgende Relation gelten:

$$t_B \approx t_H + \Delta t_p \quad (4.1)$$

$$t_p = f(p_B, C)$$

$$t_p \geq 0^\circ\text{C}$$

Die Werte für das Temperatur-Korrekturglied können nach Mitteilungen vieler Autoren sehr große Werte, z. T. sogar weit über 100°C , annehmen [150], [232].

Am Beispiel einer Reihe von Züchtungsversuchen zum hydrothermalen Wachstum von Quarzkristallen aus NaHCO_3 -Lösungen mit hoher Einschlusßdichte bei weitgehend konstanten Temperaturen wurden die Beziehungen zwischen dem Synthesedruck und der notwendigen Temperaturkorrektur (Δt_p) untersucht. Das Bild 4.20 verdeutlicht die Zusammenhänge zwischen Bildungsdruck und -temperaturen, Homogenisierungstemperaturen und Temperaturkorrekturen.

Aus den Ausführungen folgt, daß es im allgemeinen erforderlich ist, den Druck bei der Bildung der Einschlüsse zu kennen oder größenordnungsmäßig abzuschätzen. An dieser Stelle sollte auch betont werden, daß die Kenntnis über den Druck oder das Druckregime zur Zeit der Mineralisation keineswegs nur von rein »akademischem« Interesse ist. Druckveränderungen geben Auskunft über laterale und vertikale Übergänge in Mineralkörper, Reicherzkörper, Generationswechsel u. a. m. Nur für Mineralbildungsvorgänge in Oberflächennähe oder bei niedrigen Temperaturen ($\leq 100^\circ\text{C}$) kann das Korrekturglied (Δt_p) vernachlässigt werden. In der Praxis der Thermobarogeochemie gibt es einige mehr oder weniger brauchbare Methoden zur Druckbestimmung, die in der Regel jedoch nicht universell einsetzbar sind. Häufig begnügt man sich mit der Abschätzung des minimalen Druckes (z. B. des Homogenisierungsdruckes).

Eine mitunter verwendete Möglichkeit zur Ermittlung der Größenordnung des Druckes bei den Mineralbildungsvorgängen, die hier nicht näher erörtert werden soll, beruht auf der Abschätzung der Mächtigkeit der *Gesteinsüberlagerung* zur Zeit der Bernalisation anhand geologischer Fakten, Kriterien und Überlegungen. In Abhängigkeit von dem zu wählenden Modell wird der Druck als hydrostatisch oder auch als lithostatisch wirkend betrachtet und berechnet.

Das hydrostatische Modell soll dann gelten, wenn aufgrund intensiver tektonischer Aktivitäten offene, bis zur Erdoberfläche reichende Gangspalten angenommen werden können. In der Regel wird sich der Druck jedoch während der Mineralisation, in Abhängigkeit von dem tektonischen Öffnungsrythmus, der Bildungstiefe und der Öffnungsweite zwischen den beiden Extremwerten – dem hydrostatischen und dem

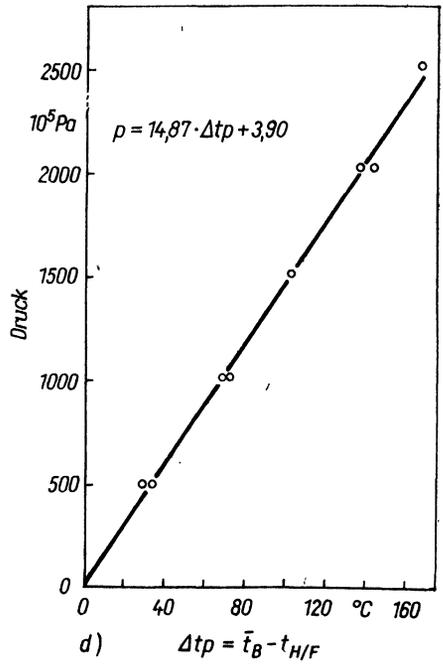
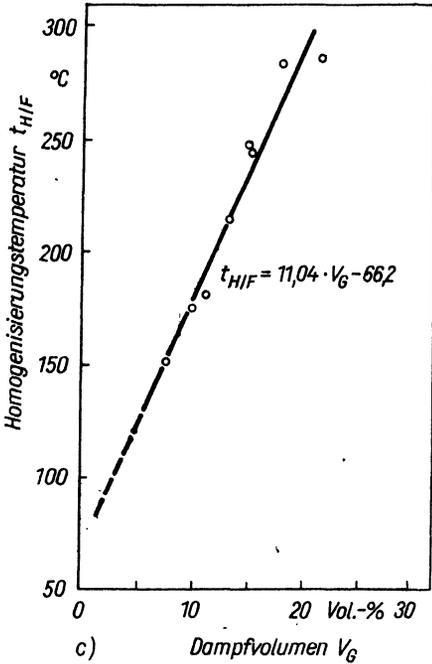
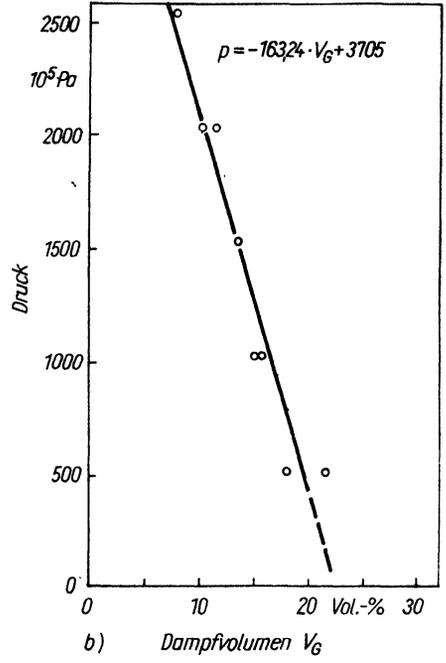
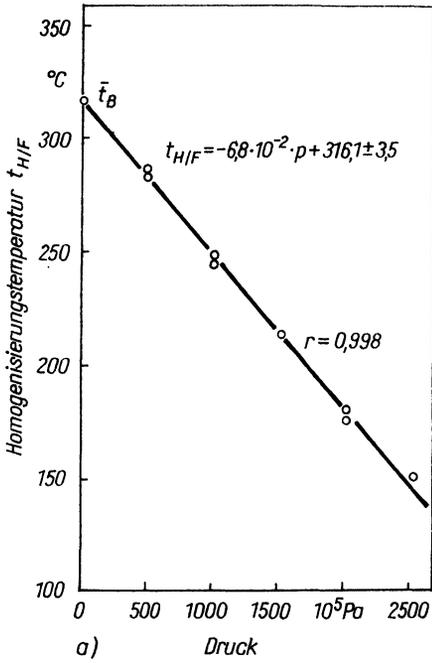


Bild 4.20. Zusammenhänge zwischen Homogenisierungstemperatur ($t_{H/F}$), Dampfvolumen (V_G), Synthesedruck (p) und Temperaturkorrektur (Δtp) in synthetischen Quarzen

lithostatischen Druck – bewegen. Auch reine lithostatische Bedingungen werden relativ selten realisiert sein.

Unter gewissen geologischen und geotektonischen Bedingungen können gegenüber den lithostatischen Drücken jedoch auch erhebliche Überdrücke (»overpressure«) auftreten. Bei der Kristallisation von Silikatschmelzen nach dem Schema

Schmelze → Kristallphasen + H₂O-Dampf

kann sich ein beachtlicher Dampfdruck ($\geq 10000 \cdot 10^5$ Pa) aufbauen, der den lithostatischen Druck übersteigt [035].

In den folgenden Ausführungen werden die Grundzüge der für die Thermobarometrie wichtigsten Methoden zur Bestimmung des Druckes anhand von Flüssigkeitseinschlüssen vorgestellt. Eingehendere Besprechungen der mit den Druckbestimmungen verbundenen Probleme (Voraussetzungen, Interpretation, Grenzen) findet man in den Originalarbeiten von ROEDDER und BODNAR [229] und ROEDDER [228].

Probleme der Entstehung heterogener Phasen mineralbildender Medien bei Mineralbildungsprozessen durch Entmischung werden durch PICHAVANT u. a. [199] und RAMBOZ u. a. [212] ausführlich diskutiert.

4.4.1. Bestimmung des Druckes bei der Mineralbildung unter Verwendung von Phasengleichgewichten

Die genauesten Druckbestimmungen ergeben sich immer dann, wenn eindeutig belegt werden kann, daß die Einschlüßbildung im Bereich von Zustands- oder Phasengleichgewichten, z. B. im Bereich der Zweiphasen- oder Siedekurve des Einstoffsystems H₂O, erfolgte. In solchen Fällen läßt sich bei Kenntnis des jeweiligen Systems der Homogenisierungstemperatur ein Druckwert mit relativ großer Genauigkeit zuordnen, da der Zustand des Systems, unter dem eine Flüssigkeit mit ihrem Dampf koexistieren kann, durch eine Variable vollständig bestimmt ist. Ist die Temperatur festgelegt, so ist dadurch auch der Druck bestimmt, d. h., Flüssigkeit und Dampf können unter einem gegebenen Druck nur bei einer bestimmten Temperatur koexistieren. Die Aufgabe der Druckbestimmung besteht in dem Nachweis, daß Einschlüsse im Bereich von Phasengleichgewichten eingeschlossen wurden. Im allgemeinen können folgende Fälle unterschieden werden:

1. Sieden (»boiling«) mineralbildender Lösungen im unterkritischen Bereich,
2. Sieden mineralbildender Lösungen im Bereich der kritischen Kurve eines Systems oder
3. Sieden im Bereich der Sättigungskurve eines Wasser-Salz-Systems.

Der Fall 1 ist dadurch gekennzeichnet, daß bei der Mineralbildung Einschlüsse entstehen, die jeweils eine der beiden *koexistierenden Phasen* – »siedende« Lösung oder deren Dampfphase – enthalten. Beim Abkühlen werden beide Einschlüßtypen zweiphasig. In dem Einschlüß mit der siedenden Lösung entsteht eine Dampfblase, und

- a) Homogenisierungstemperatur – Synthesedruck
- b) Synthesedruck – Dampfvolumen
- c) Homogenisierungstemperatur – Dampfvolumen
- d) Synthesedruck – Temperaturkorrektur

t_B mittlere Temperatur im Autoklaven: Boden 330°C, Kopf 300°C

$t_{H/V}$ mittlere Homogenisierungstemperatur von Zweiphaseneinschlüssen in der Lösung;

p Synthesedruck; Δt_p Druckkorrektur

in dem Einschluß mit der Dampfphase entsteht durch Kondensation ein Flüssigkeitsfilm. Heizt man diese beiden Einschlüsse wieder auf, so homogenisiert der eine Einschluß in der flüssigen Phase und der andere bei der gleichen Temperatur in der Dampfphase. Infolge von Fluktuationen erfolgt die Homogenisierung kogenetischer Einschlüsse meist in einem mehr oder weniger engen Temperaturbereich.

Bei Kenntnis der Siedekurve des Systems erhält man aus der Homogenisierungstemperatur den Druck, wobei zu berücksichtigen ist, daß die Existenzbereiche der flüssigen und dampfförmigen Phasen in Zweistoffsystemen (z. B. NaCl—H₂O) im allgemeinen durch Raumflächen wiedergegeben werden (Bild 3.6). In Systemen mit zwei Komponenten bilden die beiden Phasen Lösung und Dampf ein bivariantes System, wodurch der Dampfdruck unbestimmt wird. Er kann bei gleicher Temperatur in Abhängigkeit von der Konzentration verschiedene Werte besitzen. Wenn jeder Temperatur ein entsprechender, genau definierter Druck zugeordnet werden soll, muß die Salzkonzentration bekannt sein.

Im allgemeinen kann der Verlauf der Siedekurve im p - t -Raum anhand der kryometrisch bestimmten Salzkonzentration abgeleitet werden, wobei man die natürlichen Verhältnisse recht gut mit dem einfachen NaCl—H₂O-System beschreiben kann [205]. Sind signifikante Mengen an K⁺, Ca²⁺, SO₄²⁻ und HCO₃⁻ in den Lösungen vorhanden, können die thermodynamischen Eigenschaften dieser Lösungen durch deren Gefrierpunktniedrigung direkt mit NaCl-Lösungen gleicher Gefrierpunktniedrigung verglichen oder zufriedenstellend approximiert werden (~1%). Aus der mittleren Siedetemperatur und der kryometrisch gemessenen Salinität läßt sich der Druck ermitteln (Bild 4.21).

Der Fall 2 ist als Spezial- oder Sonderform vom Fall 1 durch Homogenisierung mit *kritischen Erscheinungen* wie Blasensieden, Filmsieden, plötzlichem Verschwinden der Phasengrenze (Meniskus) zwischen Flüssigkeit und Dampf charakterisiert. Bei

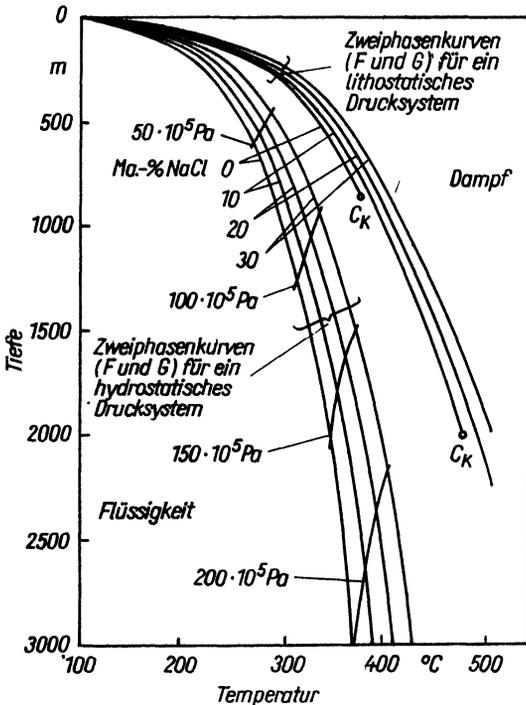


Bild 4.21. Siede-(boiling-)Kurven des Systems NaCl—H₂O im Temperatur-Druck-Tiefe-Diagramm nach CUNNINGHAM [058]

den Untersuchungen an Mineralen hochhydrothormaler und pneumatolytischer Bildungen des Erzgebirges wurden häufig Einschlüsse angetroffen, die mit den genannten kritischen Erscheinungen homogenisieren [275], [276], [277], [281].

In unmittelbarer Nähe solcher Einschlüsse befinden sich oft Einschlüsse, deren Homogenisierung entweder in der flüssigen oder in der gasförmigen Phase erfolgt. Alle drei Homogenisierungstypen können auch gelegentlich dicht nebeneinander in ein und derselben Probe beobachtet werden (s. hierzu auch [212]). Unter der Bedingung der Quasigleichheit der Temperaturen der drei unterschiedlichen Einschlußtypen folgt, daß sich diese Einschlüsse im Bereich der kritischen Kurve eines Salz(NaCl)-Wasser-Systems gebildet haben.

Findet man in einer Probe syngenetische Einschlüsse, die der Relation

$$t_{H/F} \leq t_{H/K} \leq t_{H/G} \quad (4.2)$$

gehören, so kann der Druck zur Zeit der Einschlußbildung ermittelt werden. Daher gilt die Bezeichnung

$$t_B = t_{H/K} = t_{H/G,F} \quad (4.3)$$

und somit

$$p_B = p_K = p_H \quad (4.4)$$

wobei der Bildungsdruck p_B von der kritischen Temperatur und der zugehörigen Salzkonzentration abhängt.

Der Druck entspricht somit dem kritischen Druck bei der kritischen Temperatur und ist im Fall des NaCl—H₂O-Systems leicht und recht genau zu ermitteln ([260], Bild 3.7). Diese Methode kann zur Zeit als genaueste Möglichkeit zur geologischen Druckbestimmung anhand von Flüssigkeitseinschlüssen angesehen werden.

Analog gestaltet sich auch die Bestimmung des Druckes mittels CO₂-Einschlüssen, die im Bereich der kritischen Kurve der Systeme H₂O—CO₂ oder NaCl—H₂O—CO₂ gebildet wurden (s. Abschn. 3.5. und 3.7.).

Der Fall 3 betrifft die Bestimmung des Druckes aus Homogenisierungsmessungen von Einschlüssen, die sich im p - T -Bereich der Sättigungskurven von Salz-Wasser-Systemen gebildet haben. Er ist auf Drei- oder auch Mehrphaseneinschlüsse mit *Tochterkristall-Phasen* (Halit, Sylvit u. a.) anwendbar. Wegen der NaCl-Dominanz mineralbildender Lösungen kann auch hier das einfache NaCl—H₂O-Modellsystem zur Druckbestimmung herangezogen werden.

In einem System mit zwei Komponenten (z. B. NaCl und H₂O) bilden die beiden Phasen Lösung und Dampf ein bivariantes System so, daß der Dampfdruck unbestimmt ist. Er kann bei ein und derselben Temperatur in Abhängigkeit von der Salzkonzentration verschiedene Werte annehmen.

Soll jeder Temperatur ein genau definierter Druck zugeordnet werden, so muß eine dritte Phase auftreten.

Diese Bedingung wird von der Dreiphasen-Koexistenzkurve (Dampfdruckkurve der gesättigten Salzlösung) erfüllt. Aus dem bivarianten System wird durch Hinzufügen einer dritten Phase (hier: festes Salz) ein monovariantes System – die Temperatur der Dreiphasenkoexistenz wird druckabhängig.

Minerale, die im Bereich der Dreiphasenkurve gebildet wurden, müssen syngenetische Einschlüsse enthalten, die der Relation

$$t_{sNaCl} = t_H \quad (4.5)$$

genügen sollten. Bei der Ermittlung der Auflösungstemperatur t_s der Tochterphase(n)

muß die Aufheizgeschwindigkeit des Heitzisches so gewählt werden, daß die t_s -Bestimmung annähernd im thermischen Gleichgewicht erfolgt.

Durch Fluktuationen, die beispielsweise infolge tektonischer Aktivitäten bei der Mineralabscheidung hervorgerufen werden können, sind mehr oder weniger große Abweichungen zwischen t_s und t_H nach oben und nach unten zu erwarten, so daß die obige Gleichung (4.5) in die realistischere Form

$$(t_s - \sigma) \leq t_H \leq (t_s + \sigma) \quad (4.6)$$

gebracht werden sollte (σ mittlere Streuung der t_H -Messungen). In Bild 4.22 ist die Dampfdruckkurve der im Gleichgewicht befindlichen drei Phasen Kristall + gesättigte Lösung + Dampf für das System NaCl—H₂O nach SOURIRAJAN und KENNEDY (1962) [260] dargestellt. Sie enthält außerdem einige Ergebnisse der Homogenisierungsmessungen an Dreiphaseneinschlüssen in Mineralen (Quarz, Topas, Cassiterit) der erzgebirgischen Zinn-Wolfram-Formation [277]. Aus ihnen lassen sich vier Homogenisierungsgruppen ableiten (Tabelle 4.7).

Anhand der Meßergebnisse ist ersichtlich, daß unter Berücksichtigung von Fluktuationen der Druck mit Streuungen von höchstens $\pm 20 \cdot 10^5$ Pa ermittelt werden kann (Bild 4.22).

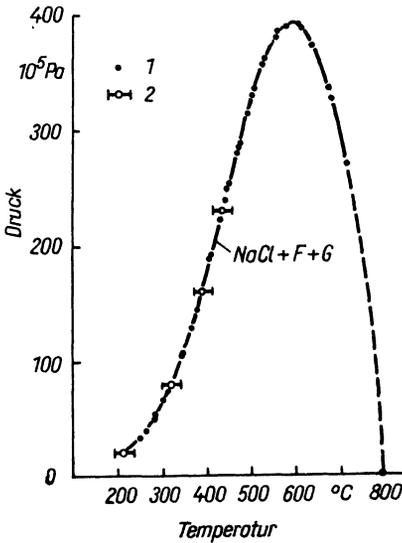


Bild 4.22. Dampfdruckkurve des Systems NaCl—H₂O für das Dreiphasengleichgewicht Kristall + gesättigte Lösung + Dampf nach SOURIRAJAN und KENNEDY [260]

1 Meßpunkte (nach [260])

2 Ergebnisse der Homogenisierungsmessungen an Mineralen der Sn—W-Formation

Tabelle 4.7. Homogenisierungsgruppen der Einschlußmessungen in Mineralen der erzgebirgischen Zinn-Wolfram-Formation

t_s	t_H	\bar{p}_H
$(215 \pm 8)^\circ\text{C}$	$(214 \pm 8)^\circ\text{C}$	$20 \cdot 10^5$ Pa
$(321 \pm 27)^\circ\text{C}$	$(321 \pm 12)^\circ\text{C}$	$80 \cdot 10^5$ Pa
$(384 \pm 10)^\circ\text{C}$	$(393 \pm 14)^\circ\text{C}$	$160 \cdot 10^5$ Pa
$(439 \pm 3)^\circ\text{C}$	$(433 \pm 21)^\circ\text{C}$	$230 \cdot 10^5$ Pa

\bar{p}_H mittlerer Gleichgewichtsdampfdruck bei der Homogenisierungstemperatur $\frac{t_s + t_H}{2}$

Aus dem Verlauf der Dampfdruckkurve für das Gleichgewicht NaCl + gesättigte Lösung + Dampf (Bild 4.22) folgt die für die Klassifikation von Einschlüssen mit hohen Salzkonzentrationen wichtige Tatsache, daß zwischen heißen wäßrigen Salzlösungen und Salzschnmelzen ein kontinuierlicher Übergang besteht. Die Kurve besitzt bei der Temperatur von 600 °C ein Druckmaximum von $392 \cdot 10^5$ Pa. Bei diesen p - und t -Werten sind in der gesättigten Lösung 69,0 Ma.-% NaCl gelöst [260]. Höher konzentrierte Lösungen sollte man als Salzschnmelzen bezeichnen.

4.4.2. Isochoren-Schnitt-Methode

In der Praxis der mineralogischen Thermobarometrie besitzt die Methode der Druckbestimmung anhand von Einschlüssen mit Kohlendioxid und wäßrigen Lösungen eine breite Anwendung. Bedingt durch die begrenzte Löslichkeit der Komponenten in den Systemen H_2O-CO_2 und $NaCl-H_2O-CO_2$ existieren im unterkritischen Bereich infolge eines CO_2 -Überschusses heterogene Lösungen, in denen beide Phasen in verschiedenen Anteilen auftreten können. Für die Belange der Druckbestimmung sind solche Einschlüsse von Interesse, die im Moment des Einschlusses nur die wäßrige Phase oder nur die CO_2 -Phase enthalten.

Durch Berechnung des *spezifischen Volumens* des CO_2 und der wäßrigen Lösung kann der Druck mittels der von NACKEN [171] vorgeschlagenen und erstmals von KALJUŽNYI und KOLTUN [117] praktizierten Isochorenmethode bestimmt werden, indem man die den CO_2 - und den H_2O -Einschlüssen entsprechenden Isochoren in einem p - T -Diagramm miteinander zum Schnitt bringt. Dieser Schnittpunkt entspricht der Temperatur und dem Druck zur Zeit der Einschlußbildung. Zur Ermittlung des Verlaufs der beiden Isochoren in der p - T -Ebene muß die Dichte oder der Füllungsgrad sowohl der CO_2 -Einschlüsse als auch der Einschlüsse mit der wäßrigen Lösung bestimmt werden. Die Dichte oder den Füllungsgrad der wäßrigen Einschlüsse erhält man entweder durch Volumenmessung oder durch Berechnung aus der Homogenisierungstemperatur und der kryometrisch bestimmten Salinität. Die Volumenmessung (vgl. Abschn. 4.2.1.) wird in der Regel durch unregelmäßige Formen der Einschlüsse erschwert.

In der Literatur gibt es auch eine Reihe von Näherungsverfahren zur Ermittlung des Füllungsgrades von Einschlüssen mit unregelmäßigen Formen [275], [136], [023]. Alle Bestimmungen gehen davon aus, daß die (mit einem Schraubenmikrometerokular sehr genau bestimmbare) Durchmesserabnahme der Gasblase in den Einschlüssen mit der Temperaturerhöhung vom Füllungsgrad der Einschlüsse bei Zimmertemperatur, der Salinität und dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Wirtsmaterials abhängig ist.

Die Dichte der CO_2 -Einschlüsse (s. Bild 4.23) wird ebenfalls durch volumetrische Messungen mit einem Schraubenmikrometerokular oder durch Bestimmung der Teilhomogenisierung unter Verwendung der Dichtewerte des flüssigen und des gasförmigen CO_2 in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt (Tabelle 4.8). Anhand der bestimmten Dichte des CO_2 in den Einschlüssen kann die jeweilige CO_2 -Isochore unter Verwendung der Tabellenwerte für die CO_2 -Dichten in Abhängigkeit von Temperatur und Druck konstruiert werden. Der Zusammenhang zwischen CO_2 -Dichte und Temperatur ist für vier verschiedene Drücke in Bild 4.24 dargestellt.

Für einen gegebenen Dichtewert erhält man vier Wertepaare für den Druck und die Temperatur, aus denen die jeweilige Isochorengleichung graphisch oder rechnerisch bestimmt werden kann. Ganz analog gestaltet sich die Konstruktion der entsprechenden Isochoren der syngenetischen wäßrigen Einschlüsse aus tabellierten p - v - T -Daten des Wassers [308].

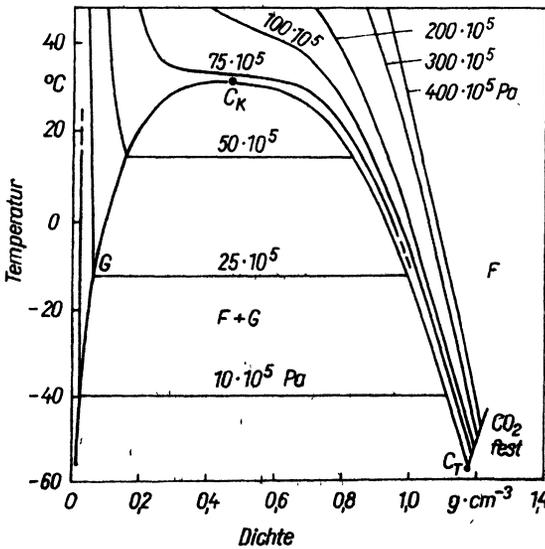
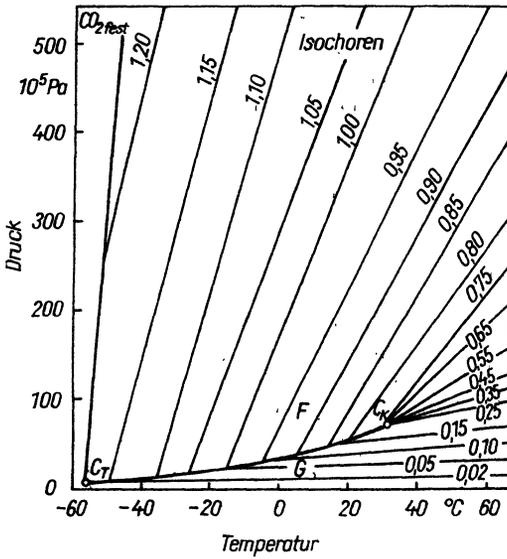


Bild 4.23. Temperatur-, Dichte- und Druckbeziehungen im System CO_2

- a) Temperatur-Dichte-Diagramm für das gasförmige und flüssige CO_2 (nach [124], [110])
 b) Druck-Dichte-Temperatur-Diagramm des CO_2 (Isochoren-Darstellung; nach [93], [124] und [110]); Dichte in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

F flüssiges CO_2
 G gasförmiges CO_2
 F + G Zwephasengebiet
 F/G fluider, überkritischer Zustand
 C_K kritischer Punkt ($t = 31,04^\circ\text{C}$;
 $p = 73,8 \cdot 10^5 \text{ Pa}$; $d = 0,467 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
 C_T Tripelpunkt ($-56,6^\circ\text{C}$; $5,18 \cdot 10^5 \text{ Pa}$)

Problematischer ist die Ermittlung der Isochoren wäßriger Salzlösungen, da geeignete $p-v-t-c$ -Daten über den ganzen für die thermobarometrischen Belange relevanten Temperatur-, Druck- und Konzentrationsbereich nur lückenhaft zur Verfügung stehen. Für einen gegebenen Fall verwendet man entweder fertige Diagramme aus der Literatur, die meist nur Teilaspekte wiedergeben, oder berechnet die Isochoren aus Literaturdaten. Bei Salzkonzentrationen von 5 bis 30 Ma.-% NaCl eignen sich zur Konstruktion der Isochoren in erster Näherung die tabellierten Werte von LEMMLEJN und KLEVCOV [151]. Für Präzisionsbestimmungen, insbesondere an gesättigten Lösungen, sind diese Werte infolge von Ungenauigkeiten jedoch ungeeignet [229]. Anhand der von LEMMLEJN und KLEVCOV veröffentlichten Daten wurde eine em-

Tabelle 4.8. Temperatur-, Druck- und Dichtedaten für CO₂ im koexistierenden Zustand von Flüssigkeit und Dampf (aus [136])

t [°C]	p [$\cdot 10^5$ Pa]	d_F [$g \cdot cm^{-3}$]	d_G [$g \cdot cm^{-3}$]
0,00	34,82	0,9285	0,09926
1	35,75	0,9227	0,09990
2	36,69	0,9168	0,10311
3	37,66	0,9107	0,10653
4	38,65	0,9045	0,11015
5	39,66	0,8982	0,11378
6	40,68	0,8918	0,11766
7	41,73	0,8852	0,12161
8	42,79	0,8784	0,12583
9	43,88	0,8714	0,13019
10	44,99	0,8642	0,13459
11	46,12	0,8569	0,13942
12	47,27	0,8494	0,14426
13	48,44	0,8416	0,14932
14	49,63	0,8335	0,15452
15	50,85	0,8251	0,16050
16	52,09	0,8164	0,16622
17	53,35	0,8073	0,17248
18	54,64	0,7979	0,17911
19	55,95	0,7881	0,18632
20	57,29	0,7777	0,1939
21	58,65	0,7666	0,2021
22	60,04	0,7548	0,2108
23	61,45	0,7422	0,2205
24	62,89	0,7286	0,2310
25	64,36	0,7138	0,2424
26	65,85	0,6973	0,2563
27	67,37	0,6786	0,2724
28	68,92	0,6568	0,2908
29	70,50	0,6299	0,3125
30	72,11	0,5929	0,3397
31,05	73,83	0,4680	0,4680

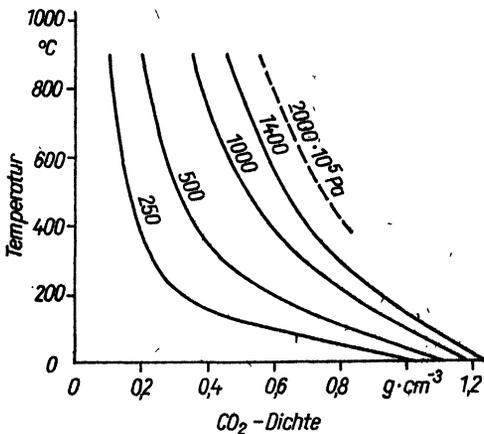


Bild 4.24. Temperatur-Druck-Dichte-Diagramm für das System CO₂ nach KENNEDY [124], ergänzt durch Daten für die 2000 · 10⁵ Pa-Isobare (nach [255], [125])

pirische Gleichung abgeleitet, die die Konzentration (Ma.-% NaCl) der Einschlußlösungen berücksichtigt [275].

$$t_H = (64,9 - 1,54 c + 0,019 c^2) V_G^{[0,46+0,01 c]} \quad (4.7)$$

t_H Homogenisierungstemperatur [°C] (berechnet)

c Konzentration der Lösung [Ma.-% NaCl]

V_G Volumen der Gasphase bei Zimmertemperatur (20°C)
[%] vom Gesamtvolumen des Einschusses

Diese empirische Formel ist für NaCl-Konzentrationen zwischen 5 und 30 % und für Füllungsgrade bis über 50 % verwendbar. Die Abweichungen zu den experimentell ermittelten t_H -Werten liegen für den angegebenen Definitionsbereich in der Größenordnung von minimal 5 %.

Die empirischen Gleichungen, die neben der Konzentration auch den Druck berücksichtigen, besitzen die gleiche Form:

$$t_B = a V_G^b. \quad (4.8)$$

Die Parameter a und b wurden für 5-, 10-, 15-, 20-, 25- und 30 %ige NaCl-Lösungen bei Drücken von 250 bis 1750 atm nach den experimentell ermittelten Werten [151] berechnet und in der Tabelle 4.9 zusammengestellt. Durch graphische und rechnerische Extrapolation wurden auch für 35 %ige und 40 %ige NaCl-Lösungen die Parameter a und b erhalten. Mit diesen Werten lassen sich bei Kenntnis des Druckes in erster Näherung die tatsächlichen Bildungstemperaturen t_B über die Druckkorrektur $\Delta t_{p,c}$ in Abhängigkeit vom Füllungsgrad und der Salzkonzentration be-

Tabelle 4.9. Parameter a und b der empirischen Formel (4.8.) für die Druckbestimmung bei unterschiedlichen NaCl-Konzentrationen [151], [275]

Druck [atm] ¹⁾		5 %	10 %	15 %	20 %	25 %	30 %	35 %	40 %
250	a	75,06	67,23	57,95	54,35	52,61	47,03	40,00	32,00
	b	0,44	0,49	0,56	0,59	0,62	0,68	0,75	0,83
500	a	78,95	69,45	68,11	65,35	63,31	57,94	50,00	40,50
	b	0,44	0,49	0,53	0,56	0,58	0,63	0,68	0,75
750	a	82,77	84,79	78,63	78,01	75,65	67,96	59,00	47,40
	b	0,46	0,47	0,51	0,52	0,54	0,60	0,66	0,72
1000	a	88,79	93,79	89,43	88,25	85,74	81,25	76,20	70,80
	b	0,46	0,46	0,49	0,50	0,52	0,56	0,60	0,65
1250	a	98,25	98,04	100,36	101,82	99,48	94,05	86,00	76,70
	b	0,45	0,46	0,47	0,47	0,49	0,53	0,57	0,62
1500	a	108,00	115,99	129,18	131,60	129,61	125,26	119,00	111,50
	b	0,42	0,42	0,39	0,39	0,41	0,43	0,46	0,49
1750	a	131,06	137,93	141,93	140,93	137,78	131,09	123,60	114,70
	b	0,38	0,38	0,38	0,39	0,41	0,44	0,47	0,50

¹⁾ 1 atm = 1,013 · 10⁵ Pa

rechnen. Außerdem können mit diesen Gleichungen auch die für die jeweilige NaCl-Konzentration entsprechenden Isochoren in den Koordinaten $t-p$ konstruiert werden. Diese besitzen besonders für die Bestimmung des Druckes während der Mineralkristallisation Bedeutung.

Durch Umformung der Gleichung (4.7) nach V_G kann der Füllungsgrad oder die Dichte von Zweiphaseneinschlüssen ermittelt werden. Durch Einsetzen von V_G in die Gleichung (4.8) erhält man unter Verwendung der in der Tabelle 4.9 aufgeführten Parameter a und b für C-%ige NaCl-Lösungen 7 Wertepaare für den Druck und die Temperatur, die als Grundlage zur Konstruktion der Isochoren der entsprechenden Einschlüsse mit wäßrigen Salzlösungen dienen. Bedingt durch die relativ großen Streuungen im Bereich hoher Temperaturen, Drücke und Konzentrationen ist es zweckmäßig, die Ausgleichsgerade zwischen den 7 Punkten rechnerisch zu ermitteln.

Aus dem Schnittpunkt der beiden Isochoren (CO_2 -Isochore, Isochore der wäßrigen Salzlösung) erhält man den Druck und die Temperatur zur Zeit der Einschlußbildung. Es muß jedoch beachtet werden, daß die Isochoren-Schnitt-Methode im allgemeinen nicht voraussetzungsfrei ist. Die Methode liefert *nur dann* richtige Werte, wenn in den beiden betrachteten Einschlüssen oder Einschlußgruppen die reinen Komponenten bei der gleichen Temperatur und dem gleichen Druck eingeschlossen wurden.

Der Nachweis dieser Grundforderung ist in der Regel schwer zu erbringen, wodurch sich ein erheblicher Spielraum für Spekulationen auf tut.

Die Verwendung von Mischeinschlüssen ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{CO}_2 +$ wäßrige Salzlösung) zur Druckbestimmung ist noch problematischer, da die Löslichkeit des CO_2 in den wäßrigen Lösungen berücksichtigt werden muß [229], [036].

Zur Berechnung der Dichte aus den mikroskopischen Volumenmessungen können die von V. A. KALJUŽNYI [120] angegebenen Formeln verwendet werden:

$$d_{\text{CO}_2} = \frac{V_{\text{CO}_2(\text{F})}}{V_{\text{CO}_2(\text{F})} + V_{\text{H}_2\text{O}}} d_{\text{CO}_2(\text{F})} \quad (4.9)$$

$$d_{\text{CO}_2} = \frac{V_{\text{CO}_2(\text{G})}}{V_{\text{CO}_2(\text{G})} + V_{\text{H}_2\text{O}}} d_{\text{CO}_2(\text{G})} \quad (4.10)$$

V_{CO_2} Volumen des CO_2 im Moment der Teilhomogenisierung

$V_{\text{H}_2\text{O}}$ Volumen der wäßrigen Phase

$d_{\text{CO}_2(\text{F})}$ Dichte des flüssigen CO_2 bei der Teilhomogenisierung

$d_{\text{CO}_2(\text{G})}$ Dichte des gasförmigen CO_2 bei der Teilhomogenisierung

Die Formel (4.9) gilt für Einschlüsse, in denen CO_2 in der flüssigen Phase homogenisiert, während Formel (4.10) für Einschlüsse verwendet wird, die in der Gasphase homogenisieren.

Nachdem man die Dichte des CO_2 im Einschluß bestimmt hat, kann man die CO_2 -Isochore unter Verwendung einer Tabelle der Dichte des CO_2 in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Druck konstruieren (s. Tabelle 4.8 und Bild 4.24).

Zur Druckbestimmung mit der Isochoren-Schnitt-Methode sind u. a. auch Methan- und gemischte Methan/ CO_2 -Einschlüsse geeignet [268].

4.4.3. Druckbestimmung nach der t_H/t_D -Methode nach NAUMOV und MALININ

Die im Abschnitt 4.4.2. beschriebene Isochoren-Schnitt-Methode ist mit vertretbarer Genauigkeit nur für CO_2 -reiche Einschlüsse verwendbar. Bei Ausdehnung dieser Methode auf CO_2 -arme Einschlüsse muß die Löslichkeit des CO_2 in der wäßrigen Phase der Einschlüsse berücksichtigt werden. Außerdem müssen die Volumen-

Verhältnisse in den Einschlüssen hinreichend genau bestimmbar sein. Häufig können diese jedoch durch die unregelmäßigen Formen der Einschlüsse nicht ermittelt werden. Des weiteren kommen auch sehr häufig H_2O -reiche CO_2 -Einschlüsse vor.

NAUMOV und MALININ [178] gaben eine Druckbestimmungsmethode an, die

- auf die Bestimmung der genauen Zusammensetzung und Konzentration der flüssigen und gasförmigen Phasen der Einschlüsse verzichtet und
- auch auf Minerale, die aus homogenen CO_2 -haltigen Lösungen kristallisierten, anwendbar ist.

Diese Methode beruht auf der Kombination der Homogenisierungs- und der Dekrepiationsmethode (s. Abschn. 4.2.2. und 4.2.4.).

Zur Ermittlung des Druckes im Homogenisierungsmoment trägt man nach dieser Methode in den p - T -Koordinaten die beiden Punkte

$A_1: (t_{\text{H}/\text{CO}_2}; p_{\text{CO}_2})$ und

$A_2: (t_{\text{D}}; p_{\text{D}})$

t_{H/CO_2} Temperatur der Teilhomogenisierung der CO_2 -Einschlüsse

t_{D} Dekrepiationstemperatur

p_{CO_2} Druck im Moment der Teilhomogenisierung

p_{D} Dekrepiationsdruck

ein und verbindet diese durch eine Gerade.

Der Homogenisierungsdruck p_{H} kann aus dem so konstruierten Diagramm bei der Temperatur t_{H} abgelesen werden.

Systematische Untersuchungen an verschiedenen Quarzproben ergaben jedoch häufig keine reproduzierbaren Dekrepiationstemperaturen. Bei der mikroskopischen Überprüfung zeigte es sich, daß in diesen Proben die meisten Einschlüsse manchmal einige 100°C unter dem Einsetzen der Dekrepiation undicht wurden. Zur Dekrepiation bei wesentlich höheren Temperaturen trugen dann nur noch die sehr kleinen Einschlüsse ($\leq 5 \mu\text{m}$) bei. Offenbar ist der *Füllungsgrad* der Einschlüsse für das Dekrepiationsverhalten von ausschlaggebender Bedeutung. In den Einschlüssen mit hohem Füllungsgrad steigt der Druck nach dem Homogenisieren sehr rasch an, und der Dekrepiationsdruck wird schnell erreicht und überschritten – die Dekrepiation kann mehr oder weniger heftig einsetzen. Einschlüsse mit niedrigem Füllungsgrad reagieren auf den beim Erwärmen nur allmählich steigenden Druck durch »Undichtwerden«. Beim Überschreiten der Festigkeit des Wandmaterials kann ein Teil des Einschlußinhaltes auf feinen Haarrissen abwandern (Druckentlastung), so daß die Dekrepiation ausbleibt.

Problematisch ist der Einsatz dieser Methode für solche Proben, die Einschlüsse mit sehr unterschiedlichen Füllungsgraden enthalten. Eine mikroskopische Kontrolle ist für eine befriedigende Deutung der Dekrepiationstemperaturen bzw. der Temperaturen des Undichtwerdens unbedingt anzuraten. Neben dem Einfluß des Füllungsgrades auf die Dekrepiation(-sensitivität) besitzt die Einschlußgröße eine nicht zu vernachlässigende Bedeutung. Der Dekrepiationsdruck p_{D} bewegt sich für synthetische Quarze in Abhängigkeit von der Einschlußgröße zwischen $850 \cdot 10^5$ und über $3000 \cdot 10^5$ Pa. Das bedeutet, daß diese Methode nur eine beschränkte Anwendbarkeit besitzt [228], [229].

Für praktische Belange ist von Bedeutung, daß die Größe des Druckes, der für die Dekrepiation erforderlich ist, von der Festigkeit des Minerals, von Größe, Form und Lage der Einschlüsse im Mineral und von der Anzahl der Einschlüsse in der Volumeneinheit abhängt.

Systematische Untersuchungen zeigten, daß nicht die Temperatur des Maximums,

sondern die Temperatur des *Beginns* der Massendekreпитation für die Bestimmung der Dekreпитationstemperatur t_D charakteristisch ist. Dieser ist in erster Näherung unabhängig von der gewählten Korngröße [178].

Die für einige Minerale experimentell bestimmten Dekreпитationsdrücke (p_D) sind in Tabelle 4.3 zusammengestellt. Der Dekreпитationsdruck für Molybdänit und Galenit wurde abgeschätzt [295].

Zwischen der Härte nach Mohs und dem Dekreпитationsdruck (p_D) besteht eine annähernd lineare Korrelation, die sich in Form einer Regressionsgleichung ausdrücken läßt [275]:

$$p_D = (-39,4 + 121 \cdot H) \pm 64 \quad (4.11)$$

p_D Dekreпитationsdruck [10^5 Pa]

H Härte nach Mohs

Untersuchungen des Zusammenhanges zwischen den Bildungs-, Homogenisierungs- und Dekreпитationstemperaturen am Beispiel synthetischer Quarze zeigen, daß die Dekreпитationstemperatur (t_D) sowohl der Wachstumstemperatur des Minerals entsprechen als auch höhere oder geringere Werte annehmen kann [177], [041]. Die Korrektur zur Bildungstemperatur kann positiv und auch negativ werden. Im Gegensatz dazu ist im allgemeinen die Temperaturkorrektur $\Delta t_{p,c}$ zur Homogenisierungstemperatur positiv. Zwischen dem Dekreпитationsdruck (p_D) eines Minerals, dem Bildungsdruck (p_B) und dem Vorzeichen der Dekreпитationstemperaturkorrektur (Δt_D) bestehen folgende Zusammenhänge:

$$p_B < p_D: \Delta t_D \text{ ist negativ} \quad (4.12)$$

$$p_B = p_D: \Delta t_D = 0 \quad (4.13)$$

$$p_B > p_D: \Delta t_D \text{ ist positiv} \quad (4.14)$$

Einen starken Einfluß auf die Größe der Korrektur Δt_D besitzt der Füllungsgrad Fg der Einschlüsse. Bei konstantem Druck ist der Wert von Δt_D um so größer, je kleiner Fg ist.

Aus diesen Ausführungen folgt, daß die Dekreпитationsmethode nur unter gewissen Einschränkungen zur Gewinnung absoluter Temperatur- und Druckangaben eingesetzt werden kann. Durch Kombination von Homogenisierungs- und Dekreпитationsmessungen und Verwendung der mineralspezifischen p_D -Werte kann der Druck p_{tH} im Moment der Homogenisierung bei Annahme quasilinearer Beziehung ermittelt werden.

Zwischen dem Homogenisierungsdruck p_{tH} und dem Druck während des Mineralbildungsprozesses besteht die folgende Relation:

$$p_{tH} \leq p_B \quad (4.15)$$

Die Anwendung der t_H/t_D -Methode nach NAUMOV und MALININ ist an eine Reihe von Bedingungen geknüpft, die nur in den seltensten Fällen quantitativ abgeschätzt und berücksichtigt werden können. Diese Methode ist für eine zweifelsfreie Ableitung von Druckwerten bei den Mineralbildungsprozessen nicht einsetzbar. Sie liefert in der Regel nur Richtwerte für den Druck, die durch unabhängige Methoden zu überprüfen sind. Die Randbedingungen, für die die Abschätzungen Gültigkeit besitzen sollen, müssen angegeben werden.

Auf eine weitere Möglichkeit zur Druckabschätzung, die im engen Zusammenhang mit der Dekreпитation steht, soll im folgenden noch kurz aufmerksam gemacht werden.

Gelegentlich wurde an einzelnen Einschlüssen eine *Aureole von mikroskopisch kleinen*

Einschlüssen beobachtet, die in der Regel an die Spaltrichtungen des Wirtsminerals gebunden sind. Die Aureolenbreite kann manchmal mehrere Einschlußdurchmesser erreichen. Beim aufmerksamen Beobachten und Vergleichen dieser Einschlüsse mit anderen, »normalen« Einschlüssen fällt auf, daß die Gasblasen der Einschlüsse mit Aureole etwas größer sind als die der vergleichbaren Einschlüsse ohne Aureole.

Wird durch den steigenden Druck die Festigkeit des Minerals überschritten, so erfolgt eine Kompensation des Überdruckes durch eine relative Volumenvergrößerung des Einschlusses, indem Flüssigkeit oder Schmelze in den durch den Überdruck hervorgerufenen elastisch deformierten Bereich um den Einschuß abwandert. Die dadurch hervorgerufene Druckentspannung im Einschluß führt zu einem augenblicklichen Verheilen der Mikrorisse in der elastisch deformierten Zone. Unter gekreuzten Polaren ist diese Zone manchmal in Form anomaler Aufhellungen (Spannungsdoppelbrechung) zu erkennen. Die Erscheinung läßt sich aus kurzzeitigen, lokal wirkenden Druck- oder Temperaturschwankungen während der Mineralbildung erklären.

Am Beispiel einer Fluoritlagerstätte konnte die Homogenisierungstemperatur der normalen Einschlüsse mit $103 \pm 19,5^\circ\text{C}$ ($n = 143$) und die der Einschlüsse mit Aureole mit $178 \pm 1,5^\circ\text{C}$ ($n = 14$) bestimmt werden.

Nimmt man den Druck bei der Bildung der Aureole mit maximal $450 \cdot 10^5$ Pa an ($\leq p_D$ des CaF_2), so kann der Druck bei der Bildung der normalen Einschlüsse anhand einer graphischen Druckabschätzung zu etwa $260 \cdot 10^5$ Pa ermittelt werden (Bild 4.25), [275].

Entsprechend den Festlegungen des »Système International d'Unités« (SI) und der TGL 31548 »Einheiten physikalischer Größen« wird der Druck in Pascal ($1 \text{ Pa} = 1 \text{ Nm}^{-2}$) angegeben. Um den Forderungen nach allgemeiner Anwendung der SI-Einheiten nachzukommen und gleichzeitig dem Umstand Rechnung zu tragen, daß in der geowissenschaftlichen Literatur die meisten Druckangaben in Bar (b), Kilo-

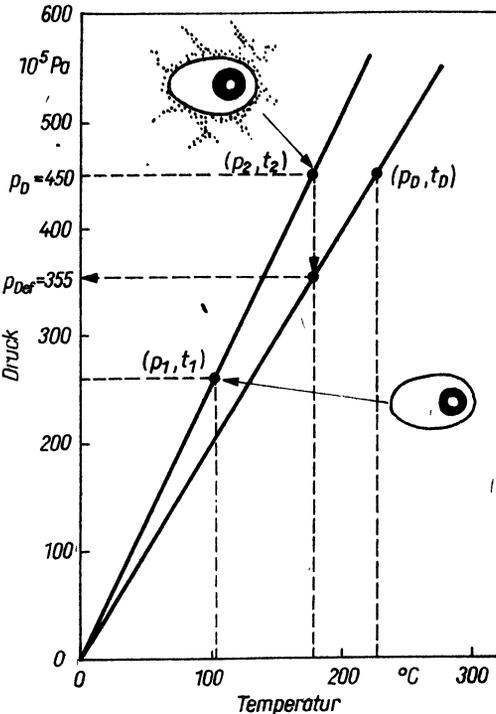


Bild 4.25. Abschätzung des maximalen Bildungs- und des Deformationsdruckes mit der t_H/t_D -Methode am Beispiel einer Fluoritprobe von Immenau-Gehren (nach [275])

Homogenisierungstemperaturen $t_1 = 103^\circ\text{C}$;
 $t_2 = 178^\circ\text{C}$
 Dekreppationsdruck des Fluorits $t_D = 220^\circ\text{C}$
 Druck p_2 bei der Aureolenbildung $p_2 \leq p_D$
 Deformationsdruck (aus der grafischen Darstellung ermittelt) $p_{\text{Det}} = 335 \cdot 10^5$ Pa
 Bildungsdruck $p_1 \leq 260 \cdot 10^5$ Pa

bar (kb), Megabar (Mb) oder Atmosphären (atm) vorliegen, wurden die Drücke in der fünften Zehnerpotenz der Einheit angegeben. Die Umrechnung ergibt sich auf

$$1 \text{ b} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ kb} = 1000 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 100 \text{ MPa}$$

$$1 \text{ atm} = 1,013 \text{ b} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Die Druckangabe in Atmosphären wurde nur in Bild 4.26 beibehalten, um Neuberechnungen und Umzeichnung der Kurven zu umgehen.

4.4.4. Sonstige Methoden der Druckbestimmung

Neben den bisher genannten Hauptmethoden der Druckbestimmung anhand von Einschlüssen mineralbildender Medien gibt es weitere Methoden oder spezifische Abwandlungen, die an dieser Stelle kurz genannt werden sollen.

Die Isochoren-Schnitt-Methode ist dadurch gekennzeichnet, daß für (partiell) mehr oder weniger mischbare Flüssigkeiten zwei Isochoren zur Ermittlung des Druckes zum Schnitt gebracht werden. Die Methode ist selbstverständlich auch auf zwei völlig unmischbare Flüssigkeiten anwendbar, wie beispielsweise Öl und wäßrige Salzlösungen. Jedoch sind die erforderlichen p - v - T -Daten solcher »exotischen« Phasen meist unbekannt. Wegen des seltenen Auftretens von natürlichen Öleinschlüssen oder auch Bitumina ist eine weitergehende Behandlung im Rahmen des Leitfadens nicht gerechtfertigt.

Wichtiger für die Probleme der Druckbestimmung sind die Abwandlungen der Isochoren-Schnitt-Methode, bei der eine aus Einschlußdaten ermittelte Isochore mit einer anderen ausgezeichneten Linie (oder sogar mit einem einzelnen Punkt) im p - T -Raum zum Schnitt gebracht wird. Zu solchen ausgezeichneten Linien gehören Gleichgewichtskurven für die α - β -Umwandlung des Quarzes, Mineralgleichgewichte, Schmelzkurven, Geothermalgradienten u. a. m.

Beispielsweise erhält man aus dem Schnittpunkt der Quarzumwandlungskurve mit einer Isochore der mineralbildenden Lösung Informationen über den Druck, bei dem die Umwandlung stattfand, die manchmal an der sog. Wabenquarzbildung erkennbar ist [299], [300].

Es muß nicht besonders erwähnt werden, daß gelegentlich auch ausgezeichnete Punkte der Phasensysteme, wie z. B. die Quintupel-, Quatrupel- und Tripelpunkte, wichtige Informationen zur Druckbestimmung liefern können (Konzentration, Anfangsdruck, Zusammensetzung der Phasen). Liegt in einem Dreistoffsystem ein Quintupelpunkt vor, so ist das System erst dann vollständig bestimmt, wenn nicht nur die Temperatur und der Gesamtdruck des Systems, sondern auch die Konzentration zweier Komponenten festgelegt ist.

4.4.5. Graphische Ermittlung der Druckkorrektur

Die Homogenisierungstemperatur von Einschlüssen repräsentiert in der Regel die tiefste mögliche Bildungstemperatur eines Minerals.

Die thermometrische Methode geht von der Tatsache aus, daß die Homogenisierungstemperatur t_H eine Funktion der Bildungstemperatur t_B bzw. der Einschlußtemperatur t_E ist:

$$t_H = f(t_B) \tag{4.16}$$

Im allgemeinen gilt die Beziehung

$$t_H \leq t_B \tag{4.17}$$

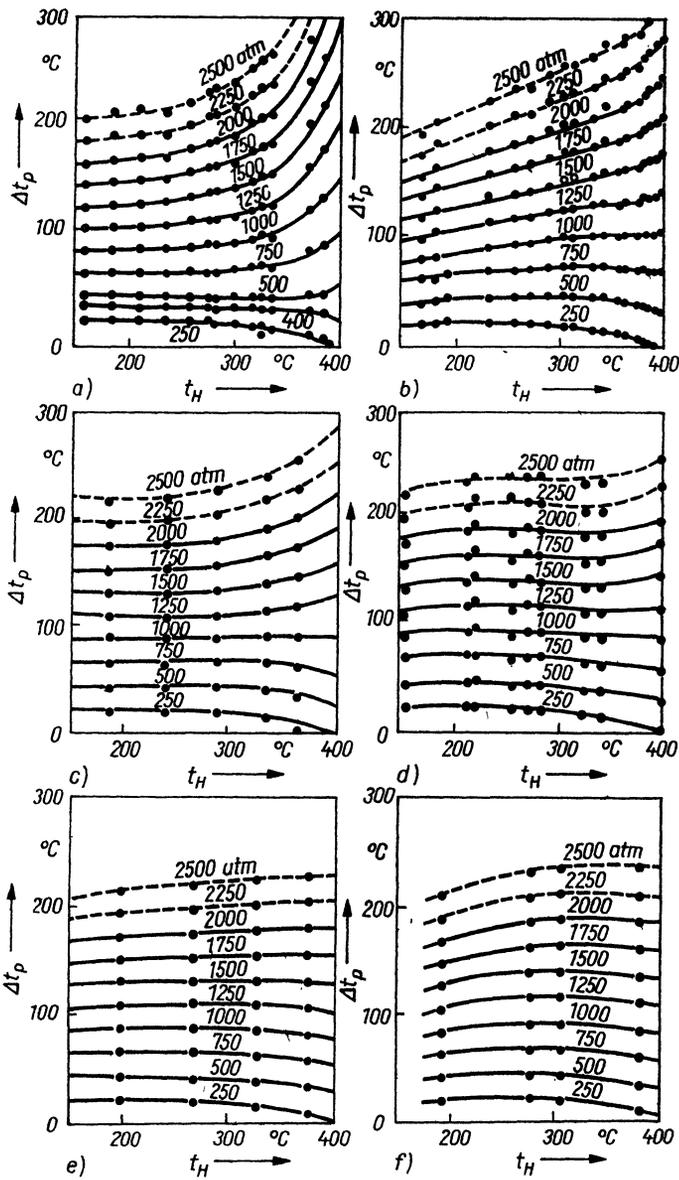


Bild 4.26. Druckkorrektur für Einschlüsse mit unterschiedlichen NaCl-Konzentrationen (nach LEMMLEJN und KLEVCOV [151])

- a) 5 % NaCl
- b) 10 % NaCl
- c) 15 % NaCl ($1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$)
- d) 20 % NaCl
- e) 25 % NaCl
- f) 30 % NaCl

Aus der Ungleichung erhält man durch Einführen des druck- und konzentrationsabhängigen Korrekturfaktors $\Delta t_{p,c}$ die Näherungsgleichung

$$t_H + \Delta t_{p,c} \approx t_B \quad (4.18)$$

mit $\Delta t_{p,c} \geq 0^\circ\text{C}$.

Nur bei Kristallisationsprozessen, die im Bereich von Phasengleichgewichten oder in Oberflächennähe ablaufen, kann die Druckkorrektur zur Homogenisierungstemperatur vernachlässigt werden.

In einer Reihe von Arbeiten untersuchten LEMMLEJN und KLEVCOV [149], [150], [151] den Einfluß der NaCl-Konzentration wäßriger Lösungen auf die t - p - v -Beziehungen und konstruierten zur Ermittlung der $\Delta t_{p,c}$ -Werte speziell für die thermobarometrische Methodik *Korrekturdiagramme*. Diese Korrekturdiagramme für 5-, 10-, 15-, 20-, 25- und 30%ige wäßrige NaCl-Lösungen sind in Bild 4.26 dargestellt. Mit Hilfe dieser Diagramme ist man bei Kenntnis des Druckes und der Salinität in der Lage, die tatsächliche Bildungstemperatur zu bestimmen, indem die erforderliche Druckkorrektur ($\Delta t_{p,c}$) auf der Ordinate des Diagramms abgelesen wird. Wegen einiger Ungenauigkeiten dieser Daten, die sich insbesondere im oberen Druckbereich auswirken und Fehler in der Nähe der kritischen Temperatur des jeweiligen Systems von über 33°C verursachen, wurde eine Reihe weiterer Korrekturdiagramme für Lösungen mit 1, 5, 10, 15, 20 und 24 Ma.-% NaCl für Drücke bis zu $2000 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ und Temperaturen von 20 bis 400°C veröffentlicht [203]. Sie sind auszugsweise für 1, 5, 15 und 25 Ma.-%

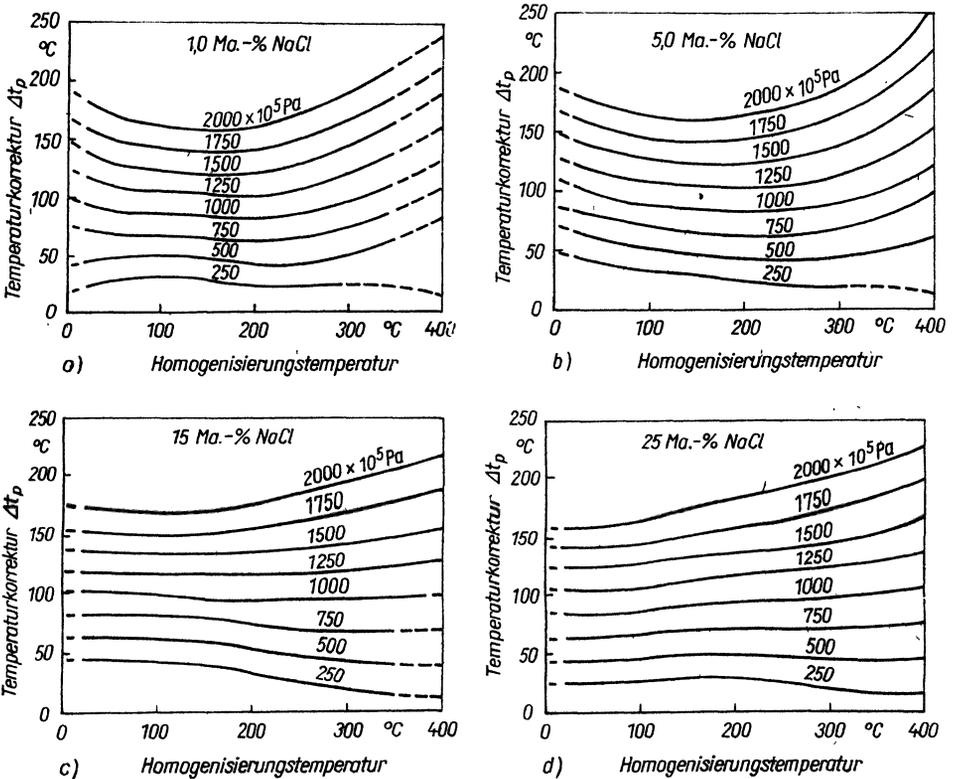


Bild 4.27. Δt_p - t_H -Diagramm für 1,0 (a), 5,0 (b), 15,0 (c) und 25 (d) Ma.-% NaCl nach POTTER [203] (aus ROEDDER [228])

NaCl in Bild 4.27 dargestellt. Bei der Anwendung der Diagramme zur Korrektur der Homogenisierungstemperaturen ist jedoch zu beachten, daß diese genau genommen nur gelten, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind [228]:

- Die Einschlüsse enthalten reine NaCl-Lösungen,
- die Salinität der Einschlußlösung ist korrekt bestimmt worden,
- die Druckabschätzung ist richtig,
- die Einschlüsse homogenisieren in der flüssigen Phase.

Für praktische Belange hat sich gezeigt, daß die $p-v-T-c$ -Eigenschaften von Lösungen des Systems Na—K—Ca—Mg—Cl—Br—SO₄—H₂O durch die Eigenschaften einer reinen NaCl-Lösung mit dem gleichen Schmelzpunkt des Eises in guter Näherung ($\pm 1\%$) beschrieben werden können [205].

Größere Anteile von CO₂ oder anderer Gase in den Einschlüssen beeinflussen jedoch den Isochorenverlauf und somit auch die Druckkorrektur beträchtlich.

Sehr problematisch ist die Druckkorrektur für Homogenisierungstemperaturen über 400°C. Für Einschlüsse, die in der Gasphase homogenisieren, können die Diagramme nicht eingesetzt werden.

4.5. Methoden der Dichte- und Viskositätsbestimmung

4.5.1. Dichte mineralbildender Lösungen

Das Verhalten mineralbildender Lösungen in Raum und Zeit wird neben der Temperatur und dem Druck im wesentlichen durch deren Dichte bestimmt. Die Dichte bzw. die Dichtedifferenzen unterschiedlicher Lösungen entscheiden beispielsweise über die Aufstiegsgeschwindigkeit, die Intensität der Vermischung mit kälteren Oberflächenwässern (meteorisches Wasser, Grundwasser) oder sind für den Aufbau von Konvektionssystemen verantwortlich.

Im Bereich kritischer Zustandsbedingungen ist mit erheblichen Dichteschwankungen zu rechnen, die einerseits Konvektionen auslösen können und andererseits einen großen Einfluß auf die Komplexstabilitäten und Löslichkeitsprodukte der Metallkomplexe ausüben. Im Bild 4.28 ist die Dichte mineralbildender Lösungen in Abhängigkeit von der Temperatur und der Salinität dargestellt. Zur Bestimmung der Bildungsbedingungen von Mineralen ist die Kenntnis der Dichte (d) oder des Füllungsgrades (Fg) der Einschlußlösung eine wesentliche und auch notwendige Voraus-

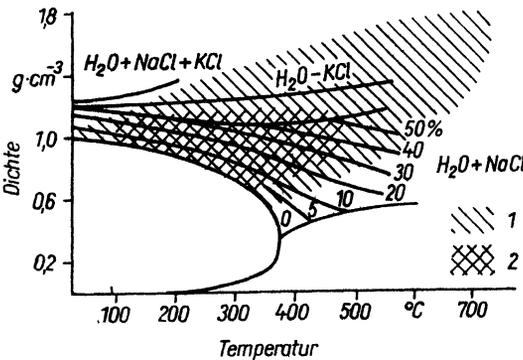


Bild 4.28. Dichten von Einschlußlösungen im System NaCl—KCl—H₂O (aus [176])

- 1 Gesamtverteilung
- 2 Schwerpunktbereich

setzung zur Ermittlung des jeweiligen Isochorenverlaufs (s. hierzu die Abschnitte 4.2.1., 4.4.2. und 4.4.5.).

Einschlüsse mineralbildender Medien versetzen uns in die Lage, die Dichte dieser Lösungen direkt zu bestimmen oder abzuschätzen. Mit kaum einer anderen Methode können für geologische relevante p - T -Bedingungen hinreichend genaue Dichtewerte erhalten werden.

Die Bestimmung oder Abschätzung der Dichte beruht im wesentlichen auf mehr oder weniger genauen Volumenmessungen bei Raumtemperatur, wobei die *relativen Volumenanteile* der flüssigen und gasförmigen Phasen zu ermitteln sind. Zur Berechnung der Dichte der homogenen Lösung ist die Salinität zu berücksichtigen, die kryometrisch, analytisch oder im Fall von Drei- oder Mehrphaseneinschlüssen auch volumetrisch oder thermometrisch bestimmt werden kann. Zur Berechnung der Dichte von CO_2 -Einschlüssen eignen sich die im Abschnitt 4.4.2. angegebenen Formeln.

Für eine hinreichend genaue Bestimmung der relativen Volumenanteile in den Einschlüssen sind vor allen geometrisch regelmäßig ausgebildete röhrenförmige Einschlüsse verwendbar. In erster Näherung wird hier die Volumenbestimmung auf eine einfache mikroskopische Längenmessung mit einem Okularmikrometer reduziert. Auch extrem flache Einschlüsse (Einschlußfilme) sind für die Ermittlung der Volumenanteile der Einschlüsse recht gut brauchbar. Durch Planimetrieren von Photogrammen oder Zeichnungen, die unter Verwendung von Projektionsokularen angefertigt wurden, oder durch Auswägen können auch hier die relativen Volumenanteile ziemlich genau bestimmt werden.

Bei der Feststellung der Phasenverhältnisse in den Einschlüssen sind folgende Effekte, die die Volumenmessungen merklich beeinflussen können, zu beachten:

- Totalreflexion an der Phasengrenze Flüssigkeit/Gas,
- Deformation der Gasblase, z. B. an der Einschlußwandung,
- Linseneffekt [228],
- mehr oder weniger große Abweichung von einer regelmäßigen geometrischen Form,
- Tiefenschärfe und perspektivische Verzerrungen.

Der einfachste Fall liegt dann vor, wenn eine homogene Dichteverteilung betrachtet wird. Die Dichte erhält man hier aus dem Quotient von Masse (m) und Volumen (V)

$$d = \frac{m}{V} \quad (4.19)$$

In der Regel liegen jedoch inhomogene Systeme vor, worin die Dichtewerte an den verschiedenen Einschlußpunkten (hier Phasen) nicht gleich sind. In diesem Fall erhält man die Masse (m) des Systems, indem man diejenigen Elemente (ΔV_1) des Volumens (V_E) nimmt, in denen die Dichte als homogen betrachtet werden kann. Diese Volumina werden mit dem jeweils zugehörigen Dichtewert multipliziert und danach über alle Produkte summiert:

$$m = \sum_i (d_i) \Delta V_1 \quad (4.20)$$

Für Zweiphaseneinschlüsse ergibt sich somit folgende Gleichung:

$$m = V_F \cdot d_F + V_G \cdot d_G \quad (4.21)$$

Da $m = V_E \cdot d_E$ [4.22] gilt, erhält man die Dichte (d_E) des homogenen Systems nach Umformung aus Gleichung (4.22):

$$d_E = \frac{V_F}{V_E} d_F + \frac{V_G}{V_E} d_G \quad (4.23)$$

Da $\frac{V_F}{V_E} = Fg$ (Fg = Füllungsgrad) ist, kann die Gleichung auch folgendermaßen geschrieben werden:

$$d_E = Fgd_F + (1 - Fg) d_G \quad (4.24)$$

Die Dampfphase wäßriger Zweiphaseneinschlüsse besitzt bei Raumtemperatur (20 °C) eine gegenüber der flüssigen Phase sehr kleine Dichte von etwa $2 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$, so daß der zweite Term der letzten Gleichung vernachlässigt werden kann. Die Dichte von wäßrigen Zweiphaseneinschlüssen erhält man dann nach der Formel

$$d_E = Fg \cdot d_F \quad (4.25)$$

Die Werte für d_F können einer Dichtetabelle entnommen werden oder lassen sich für Raumtemperatur (20 °C) nach der angegebenen Gleichung für die Dichte von NaCl-Lösungen berechnen [308]:

$$d_F = d_{\text{H}_2\text{O}}^{20^\circ\text{C}} e^{69 \cdot 10^{-4} \text{ Ma.-% NaCl}} \quad \text{mit} \quad d_{\text{H}_2\text{O}}^{20^\circ\text{C}} = 1,00184 \text{ g cm}^{-3} \quad (20^\circ\text{C}) \quad (4.26)$$

Besteht jedoch die Gas- bzw. Dampfphase beispielsweise aus CO_2 , so muß die Dichte (d_G) des gasförmigen CO_2 berücksichtigt werden.

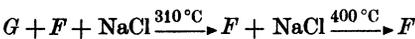
Bei Dreiphaseneinschlüssen (z. B. Einschlüssen mit NaCl-Tochterphasen) ist die Masse bzw. das Produkt aus Volumen und Dichte der Tochterkristallphase in die Rechnung einzubeziehen:

In dieser Gleichung sind die Volumina in Vol.-% einzusetzen.

$$d_E = \frac{100 - V_G - V_{\text{NaCl}}}{V_E} d_F + \frac{V_G}{V_E} d_G + \frac{V_{\text{NaCl}}}{V_E} d_{\text{NaCl}} \quad (4.27)$$

Die bisher angegebenen Gleichungen gelten für isochore Verhältnisse (d. h. $V = \text{const.}$). Anhand eines von ROEDDER und BODNAR [229] angegebenen Beispiels zur Druckbestimmung im Homogenisierungsmoment von Dreiphaseneinschlüssen mit den Phasen $G + F + \text{NaCl}$ soll die *Berechnung* der Dichte eines Dreiphaseneinschlusses unter Berücksichtigung der thermischen Volumenausdehnung demonstriert werden.

Beim Aufheizen des Einschlusses verschwindet bei 310 °C die Dampfphase; im Einschluß verbleiben die gesättigte NaCl-Lösung und der Halitkristallrest (NaCl), der sich durch weiteres Aufheizen erst bei 400 °C vollständig löst. Die Homogenisierung erfolgt somit nach dem Schema



Bei 310 °C enthält die gesättigte NaCl-Lösung 38,64 Ma.-% NaCl [204]. Aus diesem Wert ergibt sich nach der Beziehung

$$\text{Molalität}_{\text{NaCl}} = \frac{\text{Ma.-% NaCl} \cdot 1000}{(100 - \text{Ma.-% NaCl}) \cdot 58,44} \quad (4.28)$$

eine Molalität von 10,8. Die gesättigte Lösung besitzt bei 310 °C eine Dichte von $1,07 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Zur Vereinfachung der Berechnung nehmen wir an, daß der Einschluß 1000 g Wasser enthält. Das Einschlußvolumen bei 310 °C setzt sich aus dem Volumen der gesättigten Lösung V_F (Gesamtmasse/Dichte) und dem Volumen des Halitrestes zusammen. Nach der Beziehung

$$V_F = \frac{1000 + 10,8 \text{ Mol} \cdot 58,44 \text{ g/Mol}}{1,07 \text{ g cm}^{-3}}$$

ergibt sich ein Lösungsvolumen $V_F = 1524 \text{ cm}^3$.

Das Volumen des Halitkristallrestes kann aus der Löslichkeitsdifferenz zwischen 310 °C und 400 °C berechnet werden. Bei 400 °C lösen sich rund 46 Ma.-% NaCl (14,6 Mol/1000 g Lösung). Für die Differenz ergibt sich somit ein Wert von 3,8 Mol NaCl/1000 g Lösungsmittel.

Halit besitzt bei 25 °C ein Mol-Volumen von 27,018 cm³ und vergrößert sich beim Erwärmen auf 310 °C um 3,92 %, d. h., bei 310 °C besitzt Halit ein Volumen von 27,018 + 1,059 ≈ 28,08 cm³/Mol, und damit ergibt sich für das Halitvolumen im Einschluß ein Wert von 28,08 cm³/Mol · 3,8 Mol NaCl = 106,7 cm³. Das gesamte Einschlußvolumen errechnet sich nach $V_F + V_{\text{NaCl}} = 1524 \text{ cm}^3 + 106,7 \text{ cm}^3 = 1631 \text{ cm}^3$.

Nehmen wir an, daß das Wirtsmaterial des Einschlusses Quarz ist, so muß dessen thermische Ausdehnung berücksichtigt werden. Das Einschlußvolumen vergrößert sich beim Erwärmen von 310 °C auf 400 °C um 0,54 % oder um 8,8 cm³. Bei 400 °C resultiert somit ein Einschlußvolumen V_E von 1639,8 cm³. Die Quarzlöslichkeit, als ein weiterer Faktor für die Volumenvergrößerung, kann im betrachteten Temperatur- und Druckbereich vernachlässigt werden.

Die Dichte der homogenen NaCl-Lösung bei 400 °C (totale Homogenisierung) ergibt sich aus der Gesamtmasse der Lösung und dem oben berechneten Einschlußvolumen. Die Masse (m) der Lösung beträgt bei 400 °C

$$1000 \text{ g H}_2\text{O} + 14,6 \text{ Mol NaCl} \cdot 58,44 \text{ g/Mol} = 1853 \text{ g.}$$

Für die Dichte d_E ergibt sich nach $d_E = \frac{1853 \text{ g}}{1639,8 \text{ cm}^3}$ ein Wert von 1,130 g · cm⁻³.

Anhand dieses Wertes kann der Verlauf der Isochore im p - T -Raum abgeleitet werden [229]. Nach diesen Daten ergibt sich ein Homogenisierungsdruck (p_H) von $640 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

Neben der direkten Bestimmung der Dichte mineralbildender Medien in Einschlüssen anhand von Volumenmessungen sind auch indirekte Methoden einsetzbar, die u. a. auf dem Zusammenhang zwischen der Dichte und dem Brechungsindex beruhen.

4.5.2. Bestimmung der Viskosität mineralbildender Lösungen

Die Molekular- und Transporteigenschaften mineralbildender Lösungen und Schmelzen bei hohen Drücken und Temperaturen hängen im starken Maße von der Viskosität des Lösungsmittels oder der Schmelze ab. Die Viskosität des Wassers ist bei hohen Temperaturen ziemlich niedrig und wird von der Dichte nur im geringen Maße beeinflusst. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität des Wassers ist bei der Dichte von etwa 0,8 g · cm⁻³ fast Null [284]. Infolge der extrem niedrigen Viskosität und Oberflächenspannung pneumato-lytischer Fluida und der dadurch bedingten Mobilität der Moleküle und Ionen können diese mit dem Nebengestein intensiv wechselwirken oder es rasch durchdringen.

Die Abschätzung oder Ermittlung der Viskosität mineralbildender Medien ist für das Verständnis des Transport- und Wechselwirkungsverhaltens von Bedeutung. Neben der indirekten experimentellen Bestimmung der Viskosität an synthetischen Modellsystemen ermöglichen die Untersuchungen an Einschlüssen eine direkte Gewinnung von Viskositätsdaten natürlicher Lösungen und Schmelzen unter experimentell schwierig zur realisierenden p - T - c -Bedingungen. Eine Möglichkeit zur Viskositätsbestimmung ergibt sich aus der *Brownschen Molekularbewegung* von kleinen Partikeln in Lösungen und Schmelzen.

Bei der mikroskopischen Untersuchung von Flüssigkeitseinschlüssen beobachtet man häufig eine ungeordnete Bewegung der Gasblase in der Einschlußlösung. Je kleiner die Gasblase ist, desto größer ist ihre Beweglichkeit.

Auch andere in der Einschlußlösung oder Schmelze enthaltene kleine Partikeln (opake Minerale, Salzkristalle) zeigen diese eigentümliche, ungeordnete Bewegung, die nach

ihrem Entdecker, dem Botaniker ROBERT BROWN (1827), »BROWNSche Bewegung« genannt wird.

Neben dem Teilchenradius des sich infolge molekularer Kräfte bewegendes Partikels hat die Viskosität der Lösung Einfluß auf die Beweglichkeit. Dieser Umstand ermöglicht u. a. auch das Erkennen der wie Flüssigkeitseinschlüsse aussehenden »magmatischen« Glaseinschlüsse mit einer sich nicht bewegendes Gasblase.

Die Theorie der BROWNSchen Molekularbewegung wurde, bedingt durch ihre grundlegende Bedeutung für die Entwicklung der physikalischen und mathematischen Wissenschaften, von vielen Wissenschaftlern weiterentwickelt. Zu nennen sind hier insbesondere A. EINSTEIN (1905, 1906, 1907 und 1908), M. VON SMOLUCHOWSKI (1913) sowie R. E. A. PALEY und N. WIENER (1934).

Die Anwendung der BROWNSchen Bewegung auf die Problematik der Einschlußuntersuchungen beschränkte sich bisher meistens auf eine qualitative Beschreibung des Phänomens. Zur Bestimmung der NaCl-Konzentration der Salzlösungen in den Flüssigkeitseinschlüssen wird mittels kinematographischer Aufnahme der Blasenbewegung die Viskosität der Einschlußlösungen nach den von EINSTEIN (1908) angegebenen Gleichungen ermittelt. Da die Viskosität eine Funktion der Salinität ist, erhält man über deren Bestimmung eine Aussage über die Konzentration der Lösung. Diese Methode ist für die Problematik der Einschlußuntersuchung nicht empfehlenswert, da die Salinität kryometrisch einfacher und schneller ermittelt werden kann. Eine Ausnahme bilden sehr kleine Einschlüsse, für die Immersionsobjekte eingesetzt werden müssen.

Einfach und mit einem gewöhnlichen Mikroskop durchführbar ist die Methode der Viskositätsbestimmung an Zellflüssigkeiten (s. hierzu [090]). Diese Methode kann sinngemäß für die Bestimmung der Viskosität der Einschlußlösungen verwendet werden [275]. Da diese Methode anscheinend in Vergessenheit geraten ist, soll an dieser Stelle auf sie aufmerksam gemacht werden.

Die Messung der BROWNSchen Bewegung eines nicht unter der Einwirkung äußerer Kräfte stehenden Einzelpartikels erfolgt über die Messung der »mittleren doppelseitigen Firstpassagezeit«. Durch Zählung von Passagen und einer einzigen genauen Zeitablesung kann die für die BROWNSche Bewegung charakteristische Konstante D , die durch

$$D = \frac{R}{N} T B \quad (4.29)$$

definiert ist, bestimmt werden;

R absolute Gaskonstante

N LOSCHMIDTSche Zahl

T absolute Temperatur

B Teilchenbeweglichkeit

Für mikroskopisch sichtbare Teilchen in einer Flüssigkeit oder Schmelze gilt für die Beweglichkeit B die STOKESSche Formel

$$B = \frac{1}{6 \pi \eta a} \quad (4.30)$$

a Radius des in der Flüssigkeit suspendierten Teilchens

η Koeffizient der inneren Reibung der Flüssigkeit

Die Messung erfolgt mit einem Mikroskop durch Beobachtung der horizontalen Komponente der BROWNSchen Bewegung eines Einzelteilchens (Gasblase, Mineralkörnchen) in der zu untersuchenden Flüssigkeit, d. h. durch Beobachten der Teilchenbewegung im Einschluß. Die horizontale Komponente der Bewegung wird mit einem Meßokular mit einer Schaar äquidistanter Striche ermittelt. Zur Zeitmessung dient eine gewöhnliche Stopp-

uhr, die man in dem Moment laufen läßt, bei dem das sich bewegende Teilchen einen Rasterstrich in beliebiger Richtung passiert. Man zählt während eines bestimmten Zeitabschnitts die Zahl (n) der Passagen durch die Rasterstriche ohne Rücksicht auf die Richtung dieser, wobei jedoch zwei oder mehrere unmittelbar hintereinander erfolgende Passagen durch denselben Rasterstrich nur als eine einzige Passage gezählt werden. Nach n Passagen stoppt man die Uhr und liest die Zeit (t) auf ihr ab. Den Quotient ϑ aus t und n nennt man die »mittlere doppelseitige Erstpassagezeit«

$$\vartheta = \frac{t}{n} \tag{4.31}$$

Nach der Formel

$$D = \frac{b^2}{2\vartheta} \tag{4.32}$$

läßt sich der gesuchte Diffusionskoeffizient D ermitteln. In der Gleichung ist b der objektive Abstand der Rasterstriche. Die Vergrößerung von Objektiv und Okular wird so gewählt, daß die Passagen leicht verfolgt werden können. Als Zeitpunkt einer Passage wählt man den Moment, in dem der entsprechende Rasterstrich vom Teilchen tangiert wird. Der Partikel- bzw. Gasblasenradius wird möglichst genau mit einem Objektmikrometer gemessen. Der mittlere relative Fehler errechnet sich für D bzw. für die Viskosität η nach

$$\frac{m}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{2}{3\eta}} \tag{4.33}$$

Aus einer Beobachtungsreihe mit 200 Passagezeiten folgt, daß die Viskosität mit einer Genauigkeit von rund 5,8 % bestimmt werden kann. Sie steigt mit der Zahl der Passagen; bei 1000 Passagen beträgt der Fehler nur noch 2,6 %. Diese erzielbare Genauigkeit wird durch die Fehler bei der Temperatur- und Teilchenradiusbestimmung verringert.

Bei der Anwendung dieser Methode auf Flüssigkeitseinschlüsse ergibt sich eine prinzipielle Schwierigkeit: Die Messung kann nur bei hinreichend großem Füllungsgrad oder kleinem Partikel- oder Blasenradius durchgeführt werden. Außerdem müssen solche Einschlüsse herausgesucht werden, in denen die Gasblase frei beweglich ist. Die Tabelle 4.10 enthält die Werte der ermittelten Viskositäten der Einschlußlösungen von fünf Fluoritproben, die nach den Gleichungen (4.29) und (4.30) abgeleitet wurden, sowie die zur Berechnung erforderlichen Parameter a , b und t .

Tabelle 4.10. Ergebnisse der Viskositätsbestimmungen an Einschlußlösungen in einigen Fluoritproben

Probenherkunft	Blasen-	Spalt-	Zeit für	Vis-
	durchmesser	breite	n Passagen	
	$2a$ [μm]	b [μm]	t [s]	η [cP]
Zahl der Passagen $n = 200$				
1 Fluorit Arnsdorf, Königshainer Berge	1,58	1,375	982	1,41
2 Fluorit Hilbersdorf, Königshainer Berge	1,51	1,38	1068	1,59
3 Fluorit Schönbrunn/Vogtl.	1,30	1,375	948	1,66
4 Fluorit-xx Wolfach, Schwarzwald, Grube Clara	1,10	1,375	560	1,16
5 Fluorit Ilmenau/Gehren	1,24	1,375	794	1,45

Die Beziehung lautet :

$$\eta = \frac{2 R T t}{N 6 \pi n a b^2} \quad (4.34)$$

In dieser Gleichung bedeuten

R Gaskonstante, $R = 8,21 \cdot 10^7$ [erg · mol⁻¹ · grd⁻¹]

N LosCHMIDTSCHE Zahl, $N = 6,02 \cdot 10^{23}$ [mol⁻¹]

T absolute Temperatur [K]

a, b Blasendurchmesser bzw. Spaltabstand [cm]

n Zahl der Passagen

t Passagezeit für n Passagen [s]

η Viskosität [P]

In der Tabelle 4.11 sind die aus den Viskositätsmessungen gewonnenen NaCl-Konzentrationen denen der kryometrisch ermittelten Konzentration gegenübergestellt.

Tabelle 4.11. Gegenüberstellung der aus den Viskositätsbestimmungen ermittelten NaCl-Konzentrationen zu den kryometrisch bestimmten Salinitäten

Probenbezeichnung entspr. Tabelle 4.10	Viskosität η [cP]	NaCl-Konzentration	
		aus Viskosität	kryometrisch
Fluorit 1	1,41	17 %	11 %
Fluorit 2	1,59	21 %	6,5 %
Fluorit 3	1,66	22 %	22,9 %
Fluorit 4	1,16	7,5 %	22,1 %
Fluorit 5	1,45	18 %	21,9 %

Die Übereinstimmung ist nicht besonders gut. Als Ursache für die relativ großen Abweichungen sind folgende Gründe zu nennen:

1. Fehler bei den Messungen der Parameter a, b und t,
2. die wesentliche Voraussetzung der Theorie – die Kräftefreiheit – ist nicht immer erfüllt,
3. der Einfluß anderer Salzkomponenten ist vorerst noch nicht bekannt,
4. erzwungene Konvektion infolge Temperaturgradienten.

Die Messung der Viskosität silikatischer Schmelzen (z. B. Gläser in Rhyolithquarzen) in Einschlüssen muß, um eine hinreichend große Partikelbeweglichkeit zu garantieren, bei höheren Temperaturen auf einem Heiztisch erfolgen. Dabei ist auf gute Temperaturkonstanz (bei hoher Absolutgenauigkeit der Temperaturmessung) zu achten. Auftretende Temperaturgradienten sind zu minimieren.

Der Wert der dargestellten Methode zur Viskositätsbestimmung anhand der BROWN-SCHEN Bewegung liegt nicht in einer weiteren Möglichkeit zur Bestimmung der Salinität oder in der Bestimmung der Viskosität wäßriger Salzlösungen, die einfacher experimentell abgeleitet werden können, sondern in der Abschätzung der Viskosität natürlicher Schmelzen und Schmelzlösungen, die durch ihren Fluidanteil in der Regel experimentell nicht oder nur schwer zugänglich sind.

Die Analyse des Chemismus und der Isotopenzusammensetzung des Einschlußinhaltes ist ein Spezialgebiet der analytischen Geochemie. Sie beinhaltet sowohl die Ermittlung des Gehaltes an Einschlüssen in einer Mineralprobe als auch die qualitative und quantitative Analyse der in den einzelnen Einschlußphasen enthaltenen Komponenten. Die effektive Lösung dieser Aufgabe kann nur in enger Kooperation zwischen Geowissenschaftlern und Analytikern erreicht werden. Die Spezifik der Analysenprobe »Einschluß« erfordert in der Regel eine sehr zeit- und personalaufwendige Modifizierung bekannter analytischer Verfahren, so daß trotz der in letzter Zeit für kleinste Proben entwickelten verschiedenen physikalisch-chemischen Methoden noch ein großes Mißverhältnis zwischen dem Umfang an vorliegenden thermobarometrischen Untersuchungsergebnissen und verfügbaren zuverlässigen Analysendaten über den Chemismus des Einschlußinhaltes zu verzeichnen ist. Die in der Literatur zugänglichen Daten sind außerdem uneinheitlich in den Konzentrationsangaben. Sie beziehen sich z. T. auf die Gesamtprobe oder auf relative Gehalte einzelner Komponenten. Für umfassende und vergleichbare geochemische Untersuchungen sind die Originalkonzentrationen der Komponenten im mineralabscheidenden homogenen Medium erforderlich.

Dem Charakter dieses Buches entsprechend, wird in dem nachfolgenden Abschnitt eine Übersicht über bereits für Einschlußuntersuchungen eingesetzte Analysemethoden gegeben. Der Schwerpunkt liegt dabei auf Darstellungen der Leistungsfähigkeit und Grenzen der Methoden, um deren Einsatzmöglichkeiten im konkreten Fall abschätzen zu können. Die chemischen und physikalischen Grundlagen der einzelnen Methoden werden als bekannt vorausgesetzt, so daß Hinweise auf einführende Literatur nur im geringen Umfang gegeben werden. Die Information über methodische Details erfolgt differenziert und insbesondere für relativ einfache, in geeigneten analytischen Laboratorien durchführbare Methoden. Die zitierte Literatur stellt ebenfalls nur eine Auswahl dar.

5.1. Zielstellungen, Möglichkeiten, Grenzen

Angaben über die Zusammensetzung des mineralbildenden Mediums haben eine außerordentlich große Bedeutung für die geochemisch-lagerstättenkundliche Forschung. Die Zielstellung und Einsatzbreite der Analytik von Einschlüssen wird in erster Linie von der Gesamtaufgabenstellung der Untersuchungen determiniert. Die Verfügbarkeit der dazu erforderlichen apparativen und methodischen Voraussetzungen bildet bereits meist einen beschränkenden Faktor. Anforderungen an die

Analyse von Einschlüssen ergeben sich in der geowissenschaftlichen Forschung und Praxis u. a. aus folgenden Aufgabenkomplexen:

- Rekonstruktion des Chemismus des mineralbildenden Mediums und deren Entwicklung in Raum und Zeit,
- Aufklärung der Quellen sowie der Transport- und Abscheidungsmechanismen der Mineralbildung,
- quantitative Beschreibung geochemischer Prozesse,
- Ermittlung der Gesetzmäßigkeiten, die zur Bildung von Lagerstätten führen, und Abgrenzung lagerstättenhöfziger Bereiche.

Für die Bearbeitung aller genannten Komplexe liefern Einschlußuntersuchungen wesentliche Voraussetzungen. Entscheidende Fortschritte bei der Klärung dieser Probleme sind jedoch nur im Zusammenhang mit weiteren geologischen, mineralogischen und geochemischen Methoden zu erreichen.

Der Wert der Analysenergebnisse wird nicht nur von der sorgfältigen Ausführung der analytischen Bestimmungen, sondern insbesondere von dem Grad der Zuordenbarkeit des analytisch erfaßten Einschlußinhaltes zur genetischen Stellung der untersuchten Einschlüsse bestimmt. Eingehende mikroskopische Voruntersuchungen (s. Abschn. 2.4., 4.1.) sind deshalb eine wichtige Voraussetzung für die richtige Interpretation der Analysenergebnisse. Die Analyse von Einschlüssen kann nach zwei Grundprinzipien erfolgen (s. Tabelle 2.3):

- direkte Analyse einzelner, nach vorgegebenen Kriterien ausgewählter Einschlüsse (= Einzeleinschlußanalyse) und
- Erfassung aller in der zur Analyse eingesetzten Probe enthaltenen Einschlüsse (= Summenanalyse).

Beide Verfahrensweisen sind in Abhängigkeit von der konkreten Aufgabenstellung mit Vor- und Nachteilen behaftet, die bei Auswahl der Methode und Interpretation der Ergebnisse unbedingt zu berücksichtigen sind.

Der Vorteil der Analyse von Einzeleinschlüssen besteht in der Möglichkeit, Einschlüsse einer definierten Generation auszuwählen und damit Aussagen für ein »Ereignis zu einem bestimmten Zeitpunkt« zu erhalten.

Für die Untersuchung einzelner Gas-Flüssigkeits-Einschlüsse wirken sich folgende Faktoren nachteilig oder für die Anwendung einschränkend aus:

- Die Methoden erfordern Einschlüsse mit einer jeweiligen Mindestgröße. Minerale mit derartig großen Einschlüssen sind selten, so daß eine vollständige Untersuchung eines geologischen Objektes oft nicht möglich ist. Große Einschlüsse müssen für die Primärbildung nicht repräsentativ sein.
- Die komplizierte Arbeitstechnik der Ultramikroanalyse, die aufwendige Präparationstechnik der Einschlüsse sowie die Notwendigkeit der Analyse mehrerer Einschlüsse für die Gewinnung repräsentativer Ergebnisse erfordern z. T. einen außerordentlich hohen Zeitaufwand.
- Die nur in beschränktem Maße gewinnbare Probemenge grenzt die Zahl der bestimmbaren Komponenten ein.
- Vorhandene feste, aber gut lösliche Phasen werden als Bestandteile der Einschlüsse z. T. nicht erfaßt.

Die Analyse einer Vielzahl von Einschlüssen einer Probe in einem Analysengang (Summenanalyse) beseitigt die wesentlichen Nachteile der Einzelanalyse von Einschlüssen. Das Analysenergebnis repräsentiert den Mittelwert für die Summe aller geöffneten Einschlüsse. Bei dieser Arbeitsweise werden auch sehr kleine Einschlüsse

sowie lösliche Tochterminerale noch erfaßt. Geeignetes Probematerial ist wesentlich häufiger gewinnbar als für die Analyse von Einzeleinschlüssen. Der Zeitaufwand für die Ausführung der Analysen ist erheblich geringer. Einschränkungen der Anwendbarkeit dieser Methode ergeben sich aus folgenden Problemen:

- Das Analysenergebnis ist nicht in jedem Fall einer definierten Einschlußgeneration zuordenbar. Es sind deshalb nur Proben für eine Analyse geeignet, in denen der Anteil heterogenetischer Einschlüsse das Ergebnis nicht signifikant verfälscht.
- Die Extraktion des Einschlußinhaltes ist nicht bei allen Mineralen anwendbar.
- Nicht in jedem geologischen Objekt ist eine ausreichende Menge an reinen geeigneten Mineralproben gewinnbar.

Die überwiegende Zahl der bisher in der Literatur mitgeteilten Analysenergebnisse wurde mit Methoden der Summenanalyse erarbeitet. Mit dem Fortschreiten der Kenntnisse über die chemische Zusammensetzung des Einschlußinhaltes und steigenden Anforderungen an die Interpretation der Analysenergebnisse wird auch die Notwendigkeit wachsen, Einschlüsse einer definierten Generation gezielt zu untersuchen. Diese Aufgabe ist nur mit modernen instrumentellen Analysemethoden rationell lösbar. Ihre Weiterentwicklung sowie die Erschließung neuer Methoden wird deshalb für die Zukunft einen Schwerpunkt in der methodischen Arbeit der Einschlußforschung bilden müssen.

Bei Nutzung von Literaturdaten ist zu beachten, daß verschiedene Methoden trotz gleichen Grundprinzips in ihren wesentlichen Parametern zur Präparation des Einschlußinhaltes differieren und somit die Vergleichbarkeit der Ergebnisse eingeschränkt sein kann. Oft fehlen systematische Vergleiche. Die internationale Standardisierung wesentlicher Arbeitsschritte und die Schaffung geeigneter Referenzproben würden diese Situation erheblich verbessern.

5.2. Analyse von Einzeleinschlüssen

Die Entwicklung der modernen Einschlußforschung hat die Frage, ob einzelne Einschlüsse oder die Gesamtheit aller in einem begrenzten Volumen vorhandenen untersucht werden sollten, dahingehend beantwortet, daß diese Untersuchungen nicht voneinander zu trennen sind. Trotz der im vorangegangenen Abschnitt aufgeführten Nachteile ist die Information aus den Einzeleinschlüssen und insbesondere der Paragenese der einzelnen Einschlußtypen von so großem Wert, daß auf sie nicht verzichtet werden kann. Die in den üblichen Präparaten am individuellen Einschluß gewinnbaren Daten sind größtenteils auch für die sinnvolle Auswertung der Summenanalyse von Bedeutung.

Dem Anliegen des Buches entsprechend, sollen unter dem Begriff des Einzeleinschlusses alle Inhomogenitäten zusammengefaßt werden, die der Einschlußdefinition (s. Abschn. 2.2.) gehorchen und der Untersuchung mit analytischen Methoden zugänglich sind. Aufgrund des Größenspektrums der Einschlüsse sowie der stofflichen Beschaffenheit von Matrix und Einschlüssen sind die lichtmikroskopischen Untersuchungsmethoden an erster Stelle zu nennen.

5.2.1. Lichtmikroskopische Methoden

Mit Hilfe von Lichtmikroskopen ist es möglich, Objekte bis zu einem Durchmesser von etwa 0,2 μm aufzulösen und damit den wichtigsten Teil des Größenspektrums von

Einschlüssen in Mineralen zu erfassen. Die Kombination verschiedener Beleuchtungsarten, spezieller Strahlengänge und Zusatzgeräte erlaubt die Gewinnung vieler Informationen mit verhältnismäßig geringem Aufwand [081], [126], [245], [250], [292]. In der Übersicht (Tabelle 5.1) werden der Vollständigkeit halber auch Daten erfaßt, die nicht oder nur indirekt der substantiellen Analyse dienen. Im Rahmen der physio-

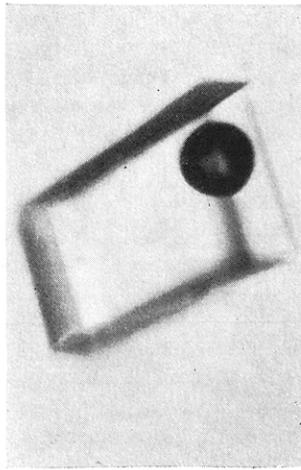
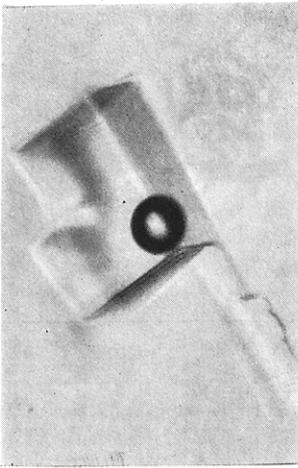
Tabelle 5.1. Übersicht über Methoden und Aussagen lichtmikroskopischer Untersuchungen an Einschlüssen (substantielle Aussagen sind kursiv hervorgehoben)

Strahlengang Zusatzrichtung	Durchlicht (Plättchen, Dünnschliff)	Auflicht (Anschliffe)
Untersuchungen im natürlichen Licht ohne Zusatzgeräte	Gefügemerkmale: Form, Größe, Anordnung (s. Abschn. 2.3.) Einschlußtypen: formal, genetisch (s. Abschn. 2.4.) Einschlußgenerationen und <i>-paragenesen</i> Abschätzung optischer Größen: Lichtbrechung, Farbe, Reflektanz Art, Anzahl und Verhältnis der <i>Phasen</i> in Mehrphasen-EE (s. Abschn. 2.3.) Veränderung des Blasendurchmessers bei der Abschreckmethode (s. Abschn. 4.2.3.)	
Untersuchungen im polarisierten Licht (1 Polarisator, gekreuzte Polarisatoren)	<i>Identifikation mineralischer Phasen</i> anhand ihrer polarisationsoptischen Eigenschaften: Isotropie, Anisotropie, Doppelbrechung Pleochroismus Interferenzfarben Charakter der Längserstreckung	Bireflektanz Anisotropie-Effekte Innenreflexe
Spezielle Strahlengänge – Dunkelfeld – Phasenkontrast (Interferenzkontrast) – Interferenzmikroskopie	Hervorhebung von Strukturen und Texturen Verbesserung der <i>Erkennbarkeit</i> von <i>Phasen</i> und Gefügemerkmalen Verbesserung der Erkennbarkeit Messung der Lichtbrechung	von <i>Phasen</i>
Zusatzgeräte – Photometer – Okularmikrometer – Integrationstisch – Aufsatzkamera – Heiztisch – Kühltisch	<i>Identifikation von Mineralphasen</i> anhand ihrer Absorption Längenmessungen an Einschlüssen zur granulometrischen Charakteristik <i>Phasen-Volumen-Verhältnisse</i> quantitative Angaben zu <i>Anzahl</i> und <i>Verteilung</i> von Einschlüssen in ausgewählten Flächen Mikrophotographische Dokumentation Homogenisierungstemperaturen Gase und Lösungen (s. Abschn. 4.2.2.) Schmelzen (s. Abschn. 4.2.2., 4.2.3.) <i>Salinität</i> von <i>Lösungen</i> (s. Abschn. 4.3.) qualitativer Nachweis von <i>gelösten Stoffen</i> und beteiligten <i>Gasen</i>	Reflexion

Tafelteil

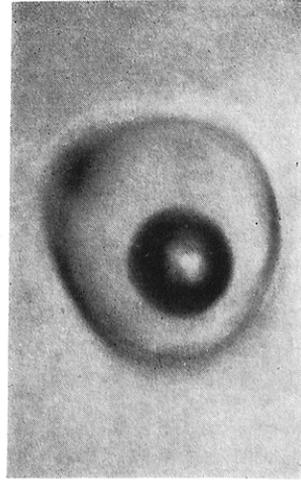
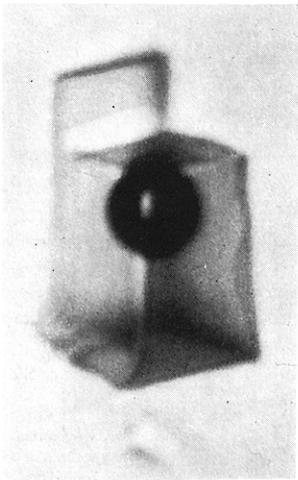


Bild 2.2. Formen, Ausbildung und Anordnung

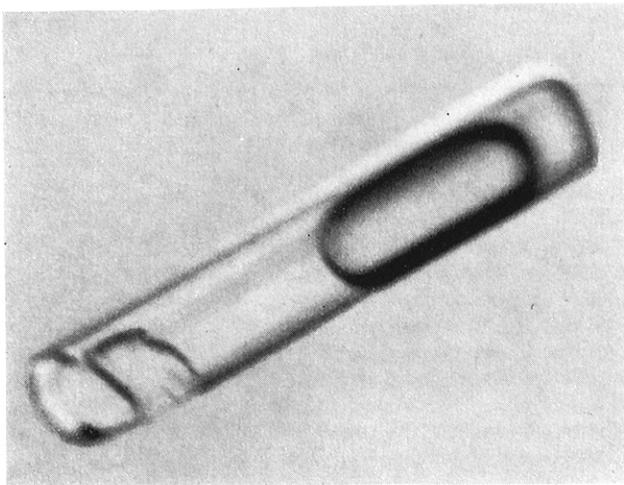


a) primäre Einzelein-
schlüsse, isometrisch,
kristallographisch
begrenzt, im Fluorit
von Rottleberode/
Harz, DDR

b) primärer Einzelein-
schluß, isometrisch,
oval; Glas im Oli-
vinxenolith aus dem
Basalt des Geising-
Berges/Osterzgebirge,
DDR

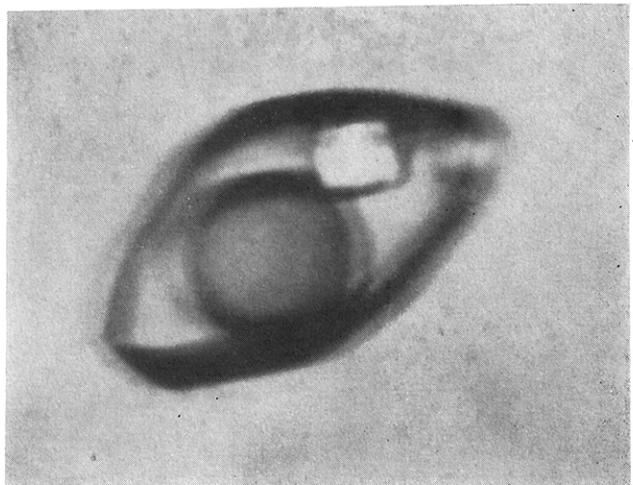
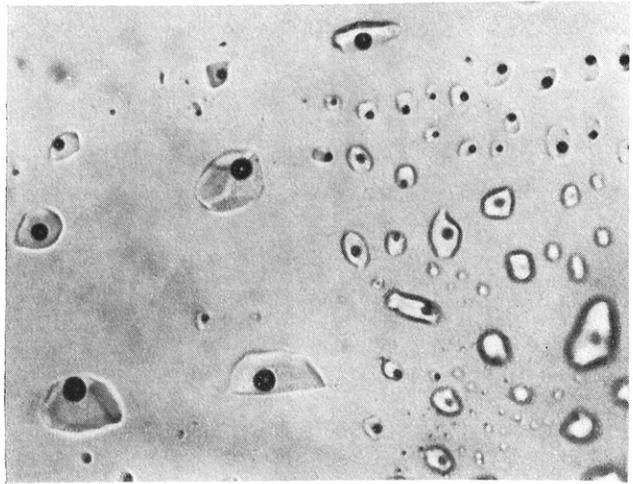
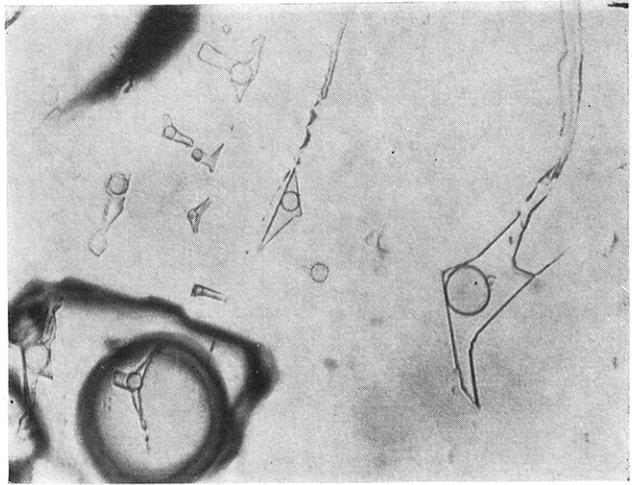


c) primärer Einzelein-
schluß, röhrenförmig,
kristallographisch
begrenzt, mehr-
phasig;
Topas vom Schnecken-
stein/Vogtland, DDR



a 1	a 2
a 3	b
c	

- d) sekundäre Einschlüsse unregelmäßig begrenzt; Topas, Spitzkopje/ Namibia
- e) Scharen von sekundären Zweiphaseneinschlüssen auf verheiltem Riß; Fluorit von Rottleberode/ Harz, DDR
- f) Bildverdopplung eines dreiphasigen Einschlusses durch Doppelbrechung; Cassiterit von Breitenbrunn/Erzgebirge, DDR



d
e
f

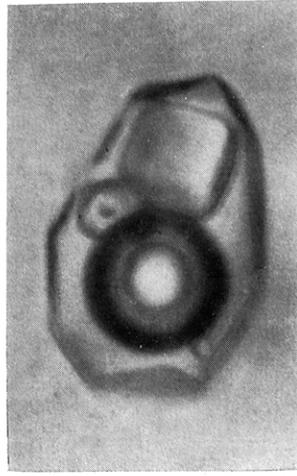
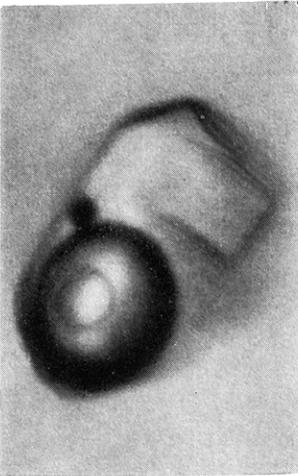
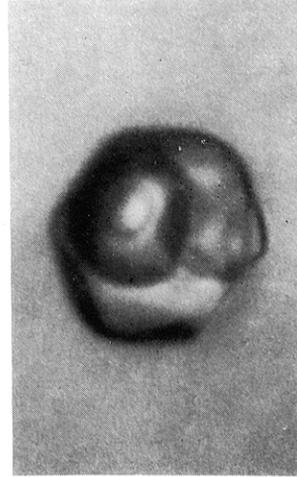
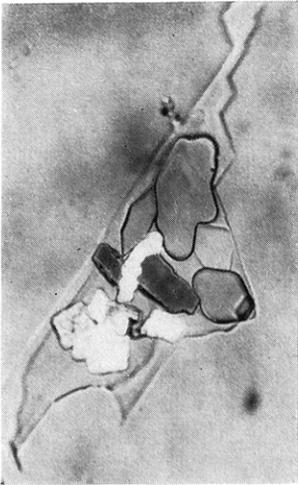
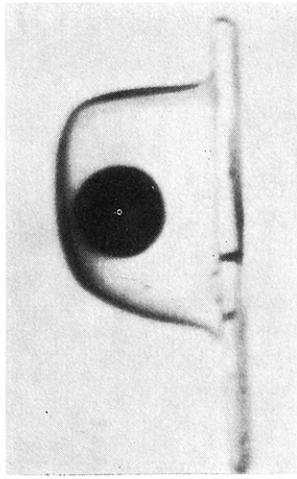
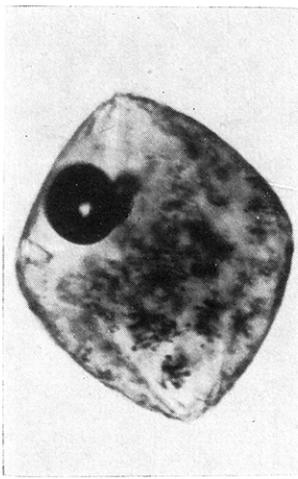
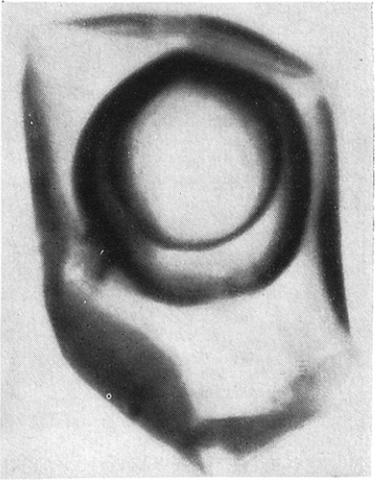
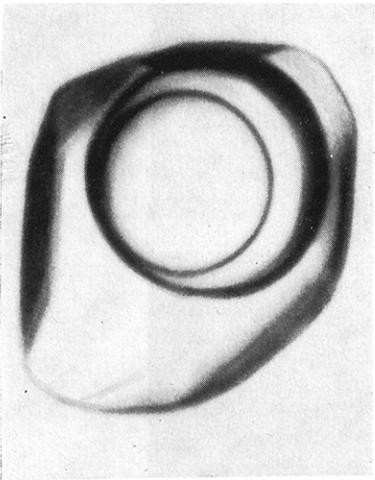
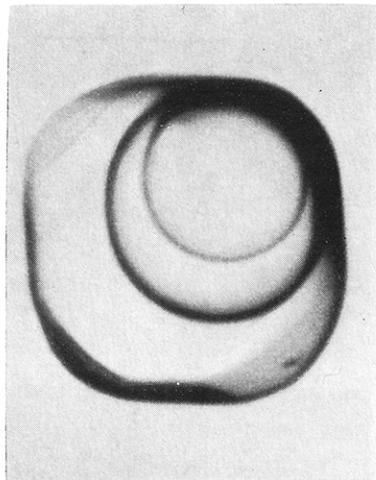


Bild 2.3. Phasen und
-verhältnisse in Ein-
schlüssen

- a) Schmelzeinschluß mit
beginnender Rekristal-
lisation; Hochquarz
aus Rhyolith;
Dospat/Rhodopen,
VR Bulgarien
- b) Schmelzeinschluß,
glasig, an einem
Apatitkristall im
Rhyolithquarz;
Smoljan/Rhodopen,
VR Bulgarien
- c) Mehrphaseneinschluß
mit schwer- und
leichtlöslichen Toch-
terkristallen, Lösung
und Gas; Topas vom
Schneckenstein/
Vogtland, DDR
- d) Mehrphaseneinschlüsse
mit Halit, Lösung,
flüssigem und gas-
förmigem CO₂ und
weiteren Tochter-
phasen; Gangquarz
aus Tsumeb/Namibia

a	b
c	d 1
d 2	d 3



- e) Zweiphaseneinschluß, gasreich; Fluorit von der Sachsenhöhe/
Erzgebirge, DDR
- f) Dreiphaseneinschlüsse mit wäßriger Lösung sowie flüssigem und
gasförmigem CO₂; Quarz; Rabenstein bei Zwiesel, Bayrischer Wald/
BRD

e	f1
f2	f3

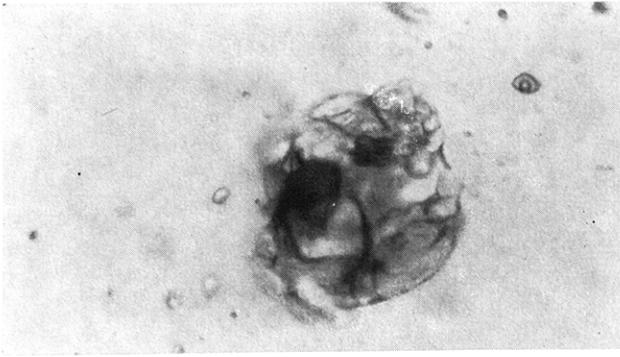
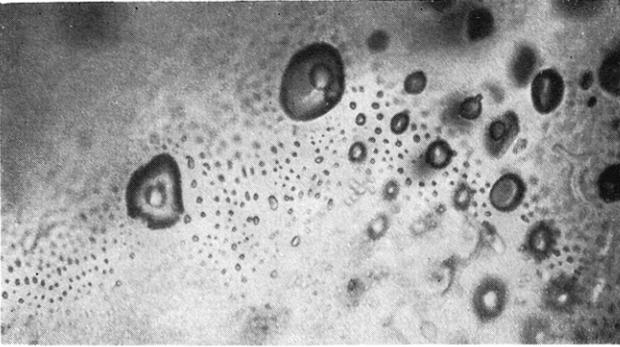


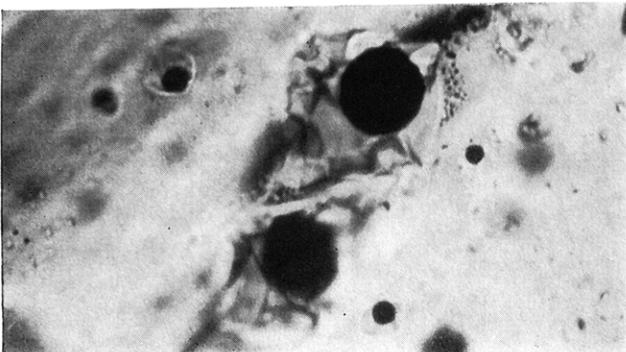
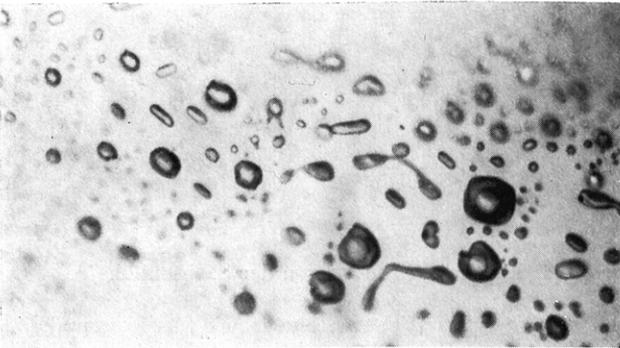
Bild 2.4. Genetische
Einschlußtypen: Ein-
schlüsse in Magmatiten
und Pegmatiten

a) Schmelzeinschluß,
rekristallisiert, in
Granitquarz; Ehren-
friedersdorf/Erz-
gebirge, DDR



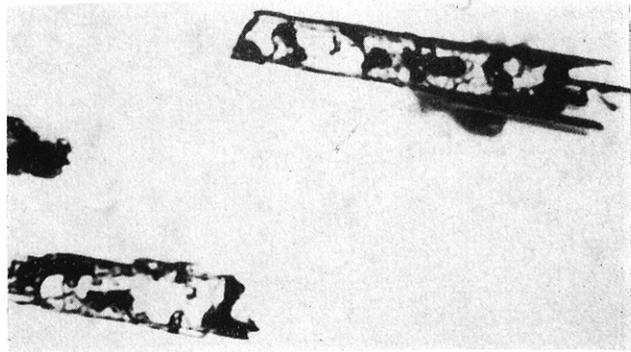
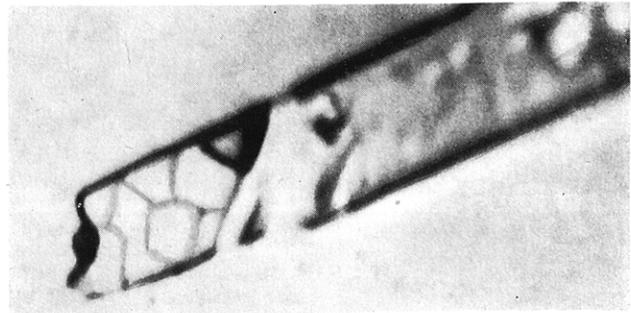
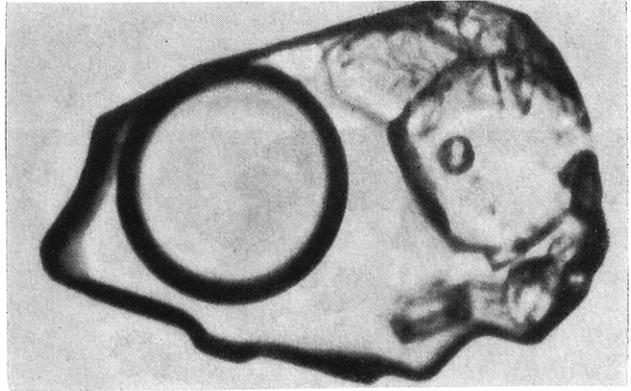
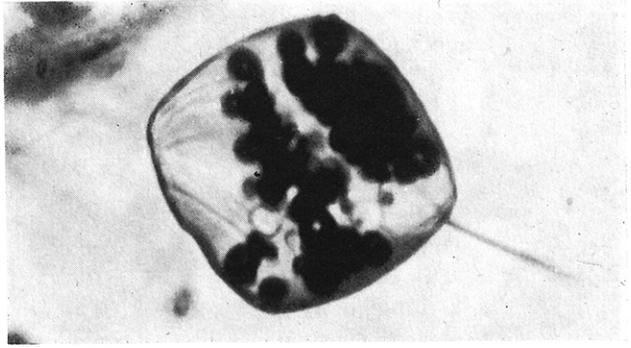
b) CO₂-Einschlüsse in
Olivinxenolith aus
dem Basalt des Gei-
sing-Berges, Osterz-
gebirge, DDR

c) Schmelzeinschluß,
glasig, in Hochquarz
aus Rhyolith;
Vereszpatak, VR Un-
garn



a
b 1
b 2
c

- d) Schmelzeinschluß in Rhyolithquarz bei Erhitzung auf etwa 1100 °C: Undichtwerden und Aufschäumen der gasreichen Schmelze; Dospat/Rhodopen, VR Bulgarien
- e) Mehrphaseneinschluß mit Halit, Sylvin, weiteren Tochterphasen, Lösung und Dampf; Topas von Spitzkopje/Namibia
- f) Schmelzeinschlüsse im Kornerupin-Pegmatoid des Granulitgebirges; Waldheim/Sachsen, DDR



d
e
f 1
f 2

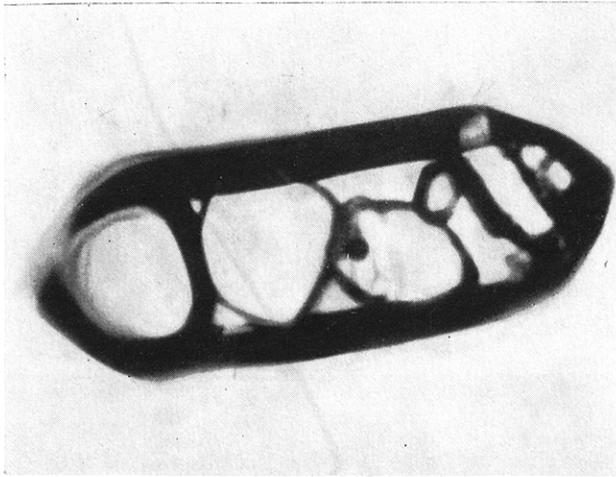
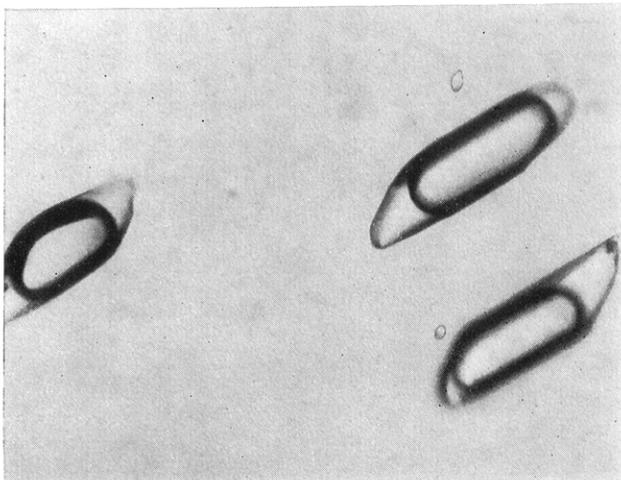
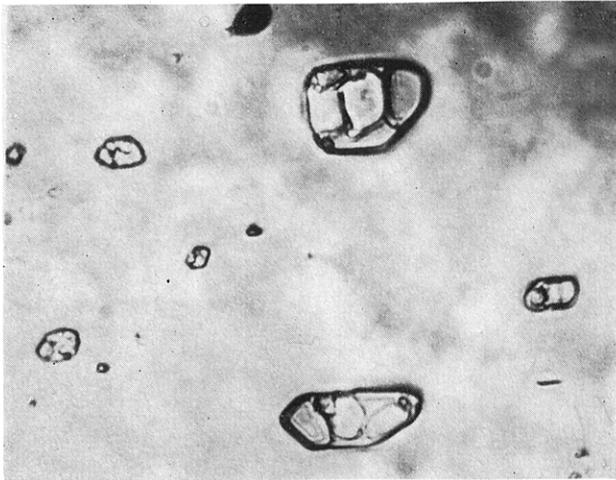


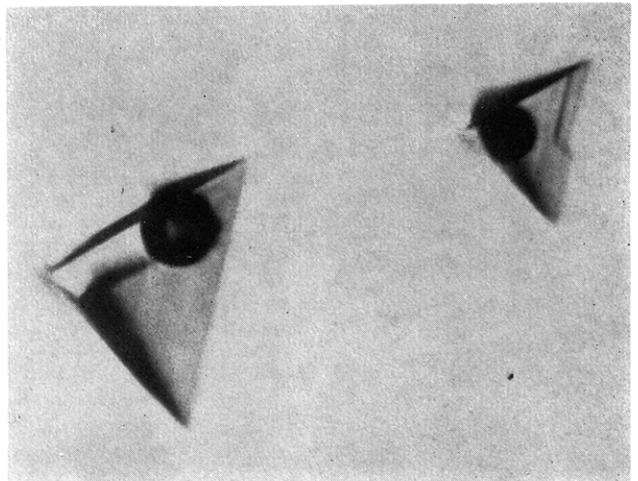
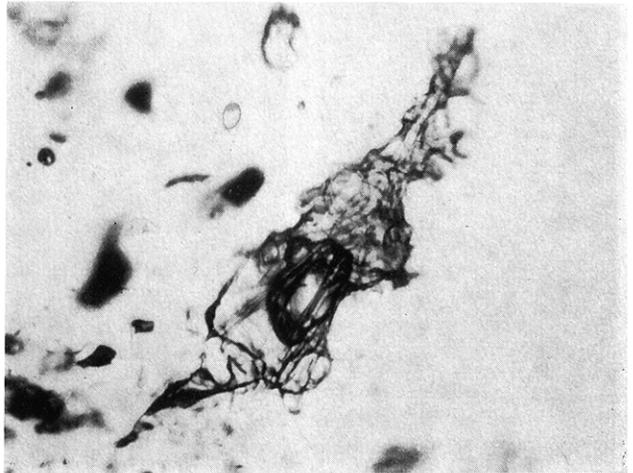
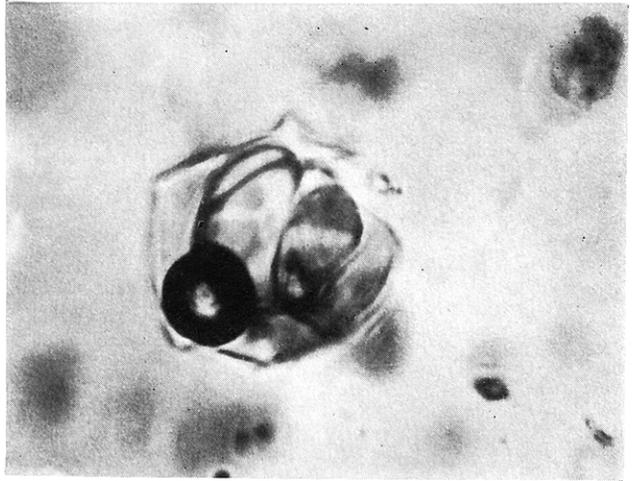
Bild 2.5. Genetische Einschlußtypen: Einschlüsse in pneumatolytischen und hydrothermalen Mineralen

- a) Mehrphaseneinschluß mit Halit, Sylvin, Thenardit, Nahcolit und Hieratit; Cassiterit von Krupka/ČSSR
- b) Mehrphaseneinschlüsse (Paragenesenbild); Cassiterit, Krupka/ČSSR
- c) Zweiphaseneinschlüsse primär, pneumatolytisch, mit Lösung und Gas ($t_{H/K} = 407\text{ °C}$; 2,6 % NaCl); Topas; Schneckenstein/Vogtland, DDR



a
b
c

- d) Mehrphaseneinschluß,
primär, mit Halit,
Sylvin, Specularit und
anderen Festphasen,
Lösung und Gas;
Fluorit; Sachsenhöhe
Osterzgebirge, DDR
- e) Mehrphaseneinschluß,
sekundär, mit
Dawsönit, Lösung und
Gas; Quarz von
Schönbrunn/Vogt-
land, DDR
- f) Gas-Flüssigkeits-
Einschlüsse, primär,
in tetraëdrischen
Hohlformen; Fluorit
von Palat, VR Bul-
garien



d
e
f

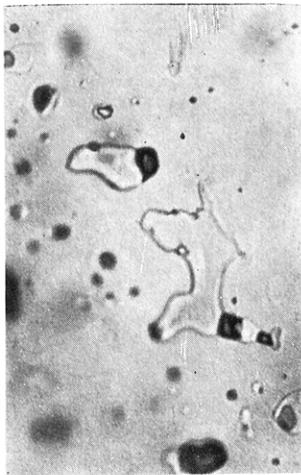
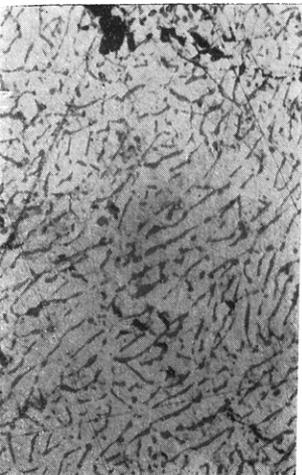
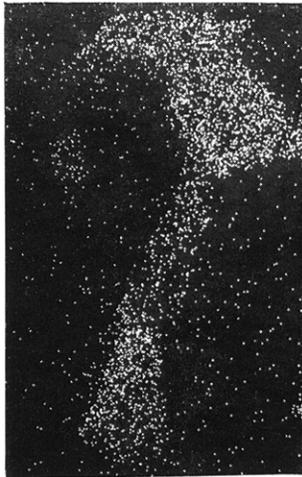
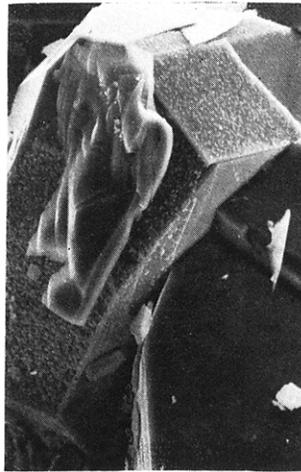
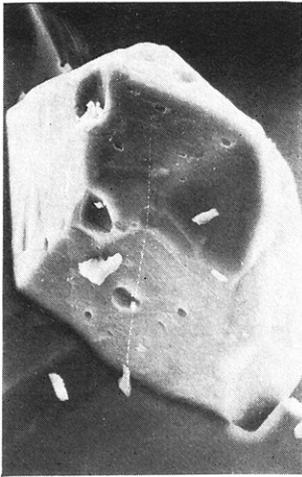


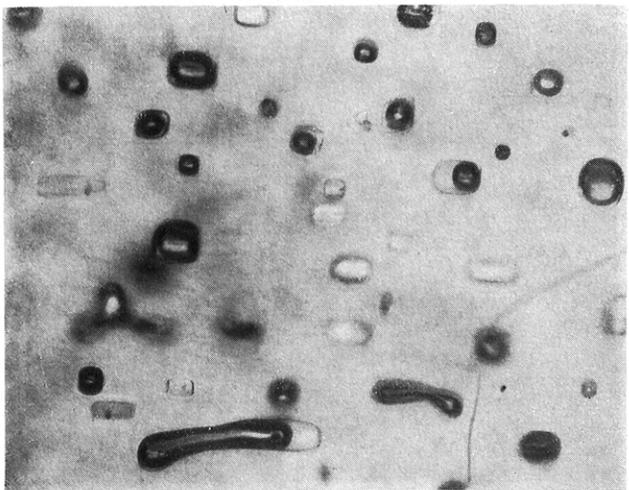
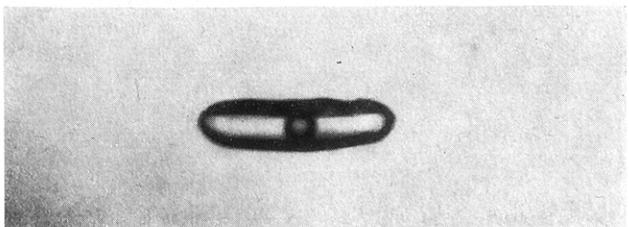
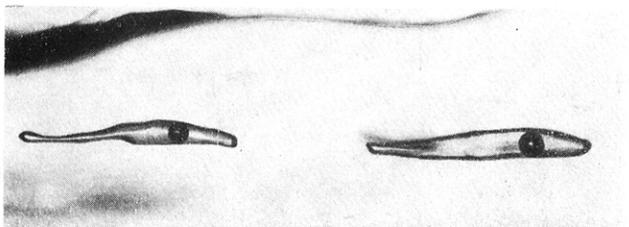
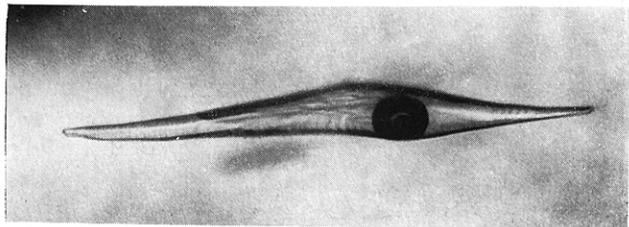
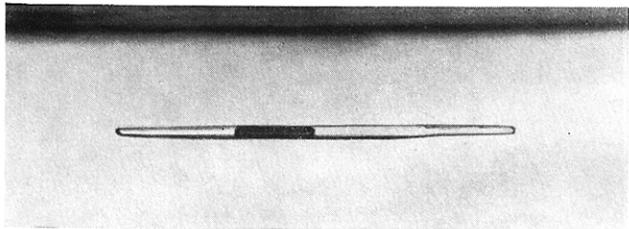
Bild 2.7. Einschlüsse in verschiedenen Mineralen

- a) Mineraleinschluß, syngenetisch; Quarz mit Topas; Schneckenstein/Vogtland DDR; REM-Aufnahme (Vergrößerung 650:1)
- b) Mineraleinschluß; Ilmenit in Topas; Schneckenstein/Vogtland DDR; REM-Aufnahme (Vergrößerung wie 2.7a)
- c) Eisenverteilung (zu Bild 2.7b)
- d) Titanverteilung (zu Bild 2.7b)
- e) Mineraleinschlüsse, durch Entmischung von Sulfiden entstanden; Stanninmyrmekite in Chalkopyrit; Zinnwald/Ostertzegebirge, DDR
- f) Einschlüsse in metamorphen Gesteinen; Quarz von Lauenstein/Ostertzegebirge, DDR

a	b
c	d
e	f

g) Einschlüsse in synthetischem Quarz bei unterschiedlichen Drücken (*g* 1—500 10^5 Pa; *g* 2—1000; *g* 3—2000; *g* 4—2500 $\cdot 10^5$ Pa)

h) Einschlüsse, z. T. zweiphasig, in Halitit



g 1
g 2
g 3
g 4
h

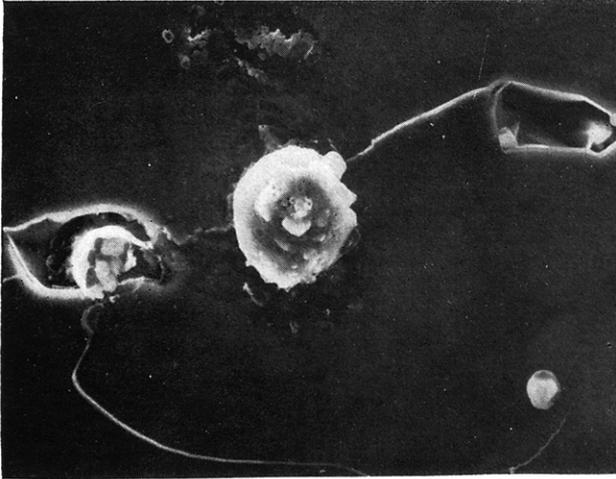
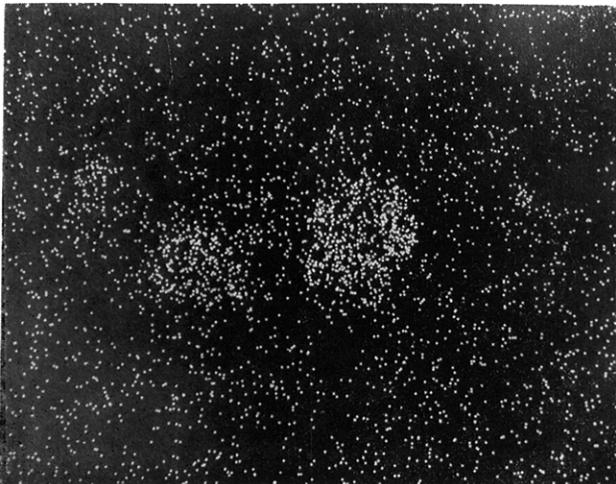
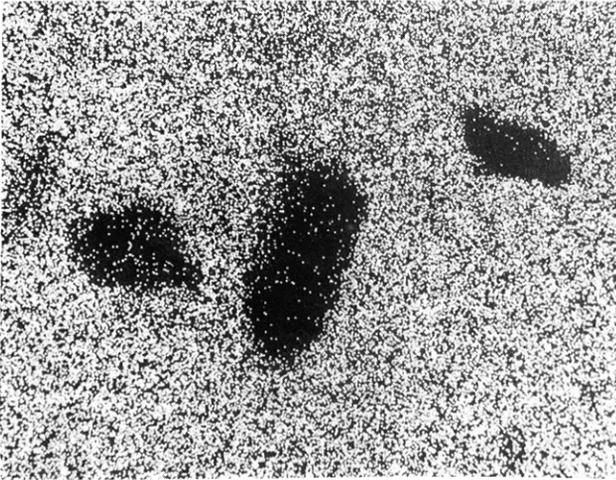
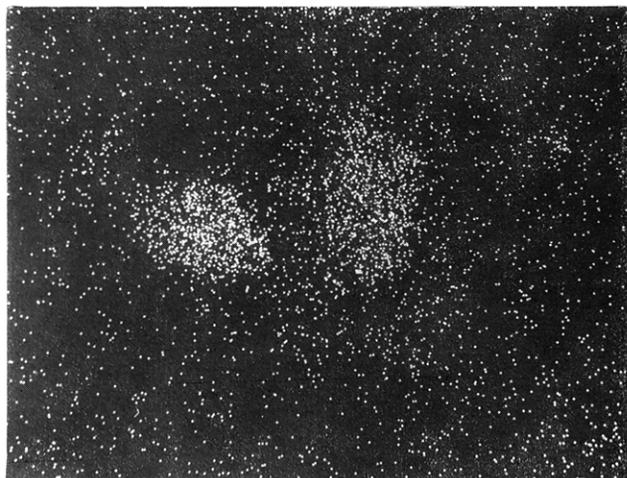


Bild 2.11. REM-Aufnahmen geöffneter Einschlüsse auf Spaltflächen; Topas vom Schneckenstein/Vogtland

- a) Sekundärbild
- b) Si- und Al-Verteilung
- c) Fe-Verteilung



a
b
c



d) K-Verteilung

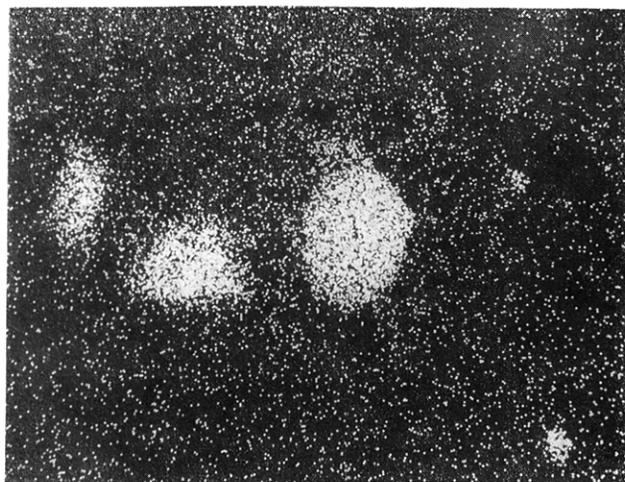
e) Cl-Verteilung

f) geöffneter Einschuß
mit verschiedenen
Tochterkristallen;
Topas vom Schnek-
kenstein/Vogtland,
DDR

a Halit und Sylvit;

b Al-, Si-, Ca-, Fe-, Mn-,
Zn-, P-Mineral;

c K_2SO_4



$\frac{d}{e}$
f

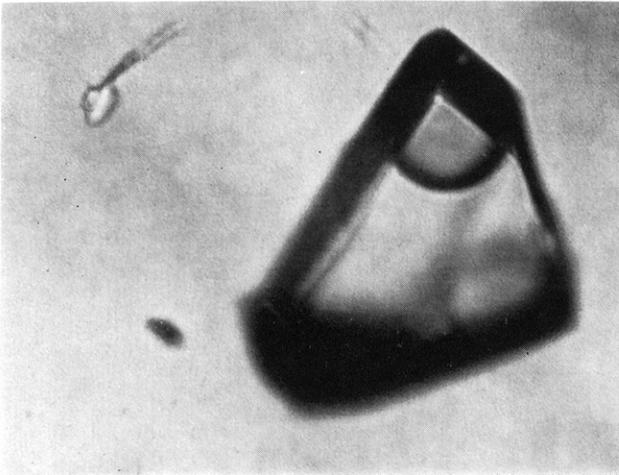
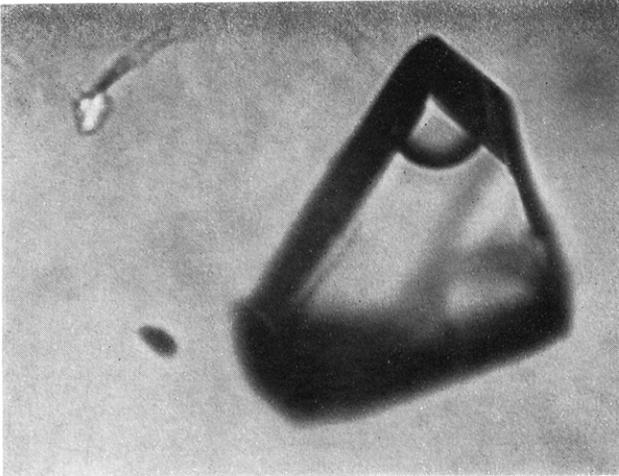
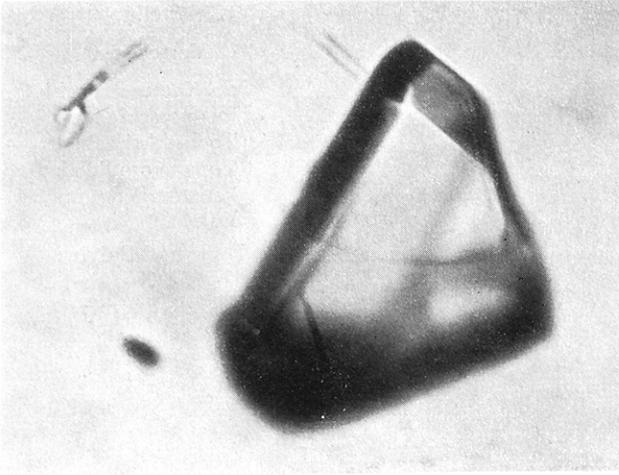


Bild 4.4. Heterogenisierungs-/Homogenisierungsphasen

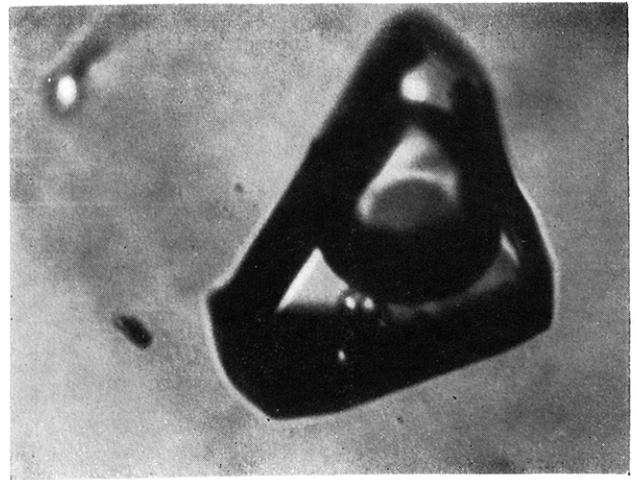
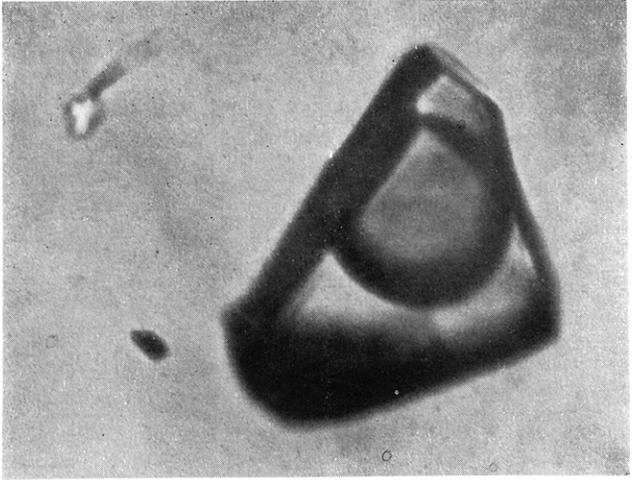
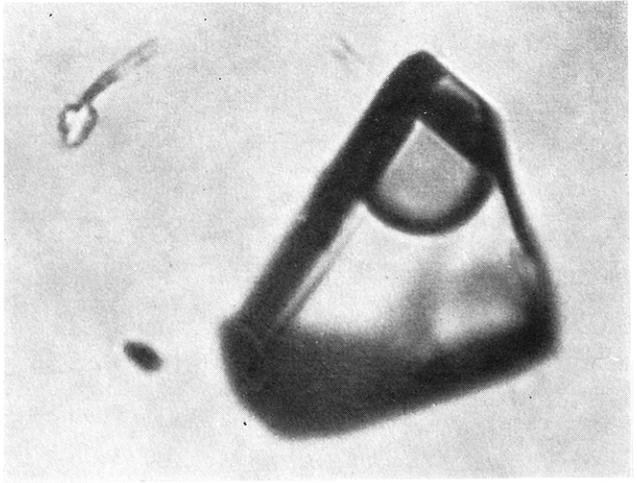
Heterogenisierung beim Abkühlen eines methanreichen Einschlusses in Quarz von Val d'Illiez/Schweiz

(die Probe wurde freundlicherweise von Dr. MULLIS, Universität Freiburg/Schweiz, zur Verfügung gestellt)

- a) — 88,1 °C
- b) — 88,2 °C
- c) — 89,5 °C
- d) — 93,5 °C
- e) — 110,0 °C
- f) — 114,0 °C

Analoge Bilder, nur in umgekehrter Reihenfolge, ergeben sich bei der Aufheizung bis zur Homogenisierung (entspr. Abschn. 4.2.2.)

$\frac{a}{b}$
 $\frac{c}{c}$



$\frac{d}{e}$
 $\frac{f}{f}$

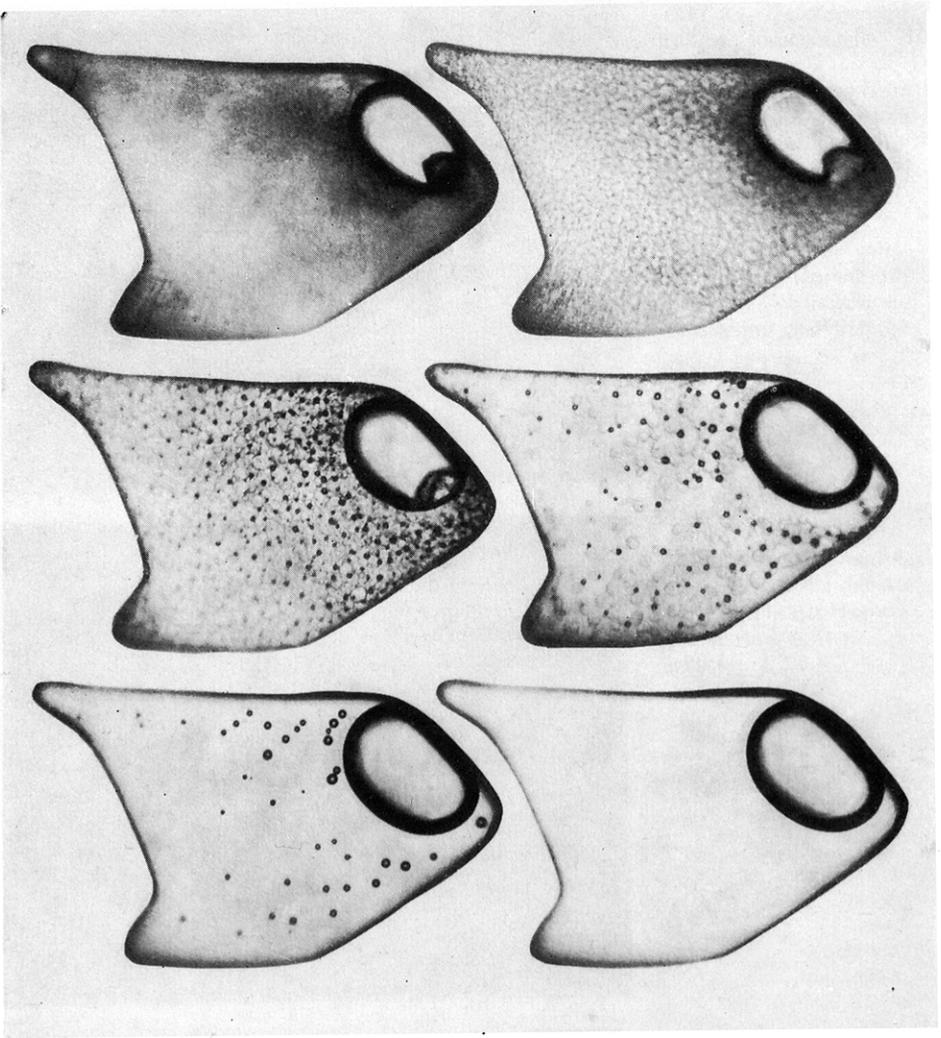


Bild 4.14. Auftauphasen bei kryometrischen Messungen.

- | | |
|----------------------------|---------------------------|
| a) $-22,5^{\circ}\text{C}$ | d) $-3,8^{\circ}\text{C}$ |
| b) $-5,1^{\circ}\text{C}$ | e) $-3,5^{\circ}\text{C}$ |
| c) $-4,8^{\circ}\text{C}$ | f) 0°C |

a	b
c	d
e	f

graphischen Voruntersuchungen ergeben sich Hinweise auf die zu erwartende Zusammensetzung aus dem

- Verhältnis von Gas- zu Lösungsvolumen,
- Anteil fester Phasen, insbesondere von Salzkristallen, in den Einschlüssen,
- Auftreten von flüssigen Gasen,
- Erkennen von Sulfidkörnern oder Bitumina im Phasenbestand u. a. m.

Zur halbquantitativen Abschätzung von Grenzwerten der Ursprungskonzentration können leicht zu ermittelnde Daten aus Beobachtungen bei Zimmertemperatur herangezogen werden. So läßt das Auftreten von Halit als Tochtermineral auf eine Mindestkonzentration von 26 Ma.-% und eine Dichte über $1,1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ schließen [176], [205]. Ähnliche Schlüsse können aus der Anwesenheit anderer Minerale oder flüssiger Gase gezogen werden. Tochterminerale scheiden sich nach der Hermetisierung der Einschlüsse und Erreichen der jeweiligen Sättigungsgrenze während der weiteren Abkühlung aus der Einschlußlösung aus. Gelingt deren Identifikation (NaCl, KCl o. a.), kann aus den ermittelten Volumenverhältnissen die Originalkonzentration berechnet werden. Nach dieser Methode wurden in Einschlüssen in Fluoriten Fe-Gehalte von 10 bis 70 g/kg Lösung sowie in Quarzen Fe-Gehalte von 3 bis 16 g/kg Lösung und Cu-Gehalte von 0,3 bis 16 g/kg Lösung ermittelt [181], [244]. Analoge Bestimmungen lassen sich durch Erwärmen des Einschlußinhaltes bis zur Auflösung der Tochterkristalle durchführen.

Weitaus höhere Informationsgehalte mit qualitativen und quantitativen Angaben besitzen die Ergebnisse kryometrischer Untersuchungen. Sie ermöglichen die Bestimmung der Salinität in Äquivalentprozent NaCl sowie die Ermittlung der an der Lösung beteiligten Salze und die Art der eingeschlossenen Gase (s. Kap. 3., Abschn. 4.3.). Im Zuge dieser Untersuchungen konnte auch nachgewiesen werden, daß Einschlußlösungen in den seltensten Fällen reine NaCl-Lösungen darstellen, sondern durch wechselnde Anteile von K-, Mg-, Ca- und auch Li-Ionen sowie HCO_3^- und SO_4^{2-} -Ionen kompliziert werden.

Die kryometrische Bestimmung des Salzgehaltes in Äquivalentprozent NaCl liefert zwar stark eingeschränkte Aussagen im strengen analytischen Sinn, bedeutet aber für die stofflichen Schlußfolgerungen der Einschlußuntersuchungen wichtige Daten. Für die Identifikation von Festeinschlüssen in Mineralen sowie von Tochtermineralen in Mehrphaseneinschlüssen sind die Methoden der Polarisations- und Interferenzmikroskopie von großer Bedeutung. Sie dienen auch der Vorbereitung und effektiveren Durchführung aufwendigerer Untersuchungen (s. Abschn. 5.2.3., 5.2.4. und 5.2.5.).

5.2.2. Ultramikroanalysen

Die Methoden der Ultramikroanalyse ermöglichen die qualitative und quantitative Analyse von Proben mit Massen zwischen $n \cdot 10^{-6}$ — $n \cdot 10^{-12}$ g sowie Gas- und Lösungsvolumina zwischen $n \cdot 10^{-3}$ — $n \cdot 10^{-6}$ Milliliter. Die Ausführung dieser diffizilen Arbeiten erfolgt mit spezieller Gerätetechnik meist unter dem Mikroskop bei Nutzung klassischer chemischer Analysemethoden der Volumetrie, Kolorimetrie und Elektrochemie [004] an Einschlußplättchen.

Die in Gas-Flüssigkeits-Einschlüssen mit einem Durchmesser größer 0,1 mm enthaltene Lösung kann nach Öffnung der Einschlüsse direkt untersucht werden. Entsprechende ultramikroanalytische Verfahren wurden für Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , K^+ , Al^{3+} , SiO_2 , CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} und F^- erarbeitet [158], [159]. Bei Einschlüssen kleiner 1 mm werden die Zugabe geringer Mengen bidestillierten Wassers nach dem

Öffnen des Einschlusses und die Vereinigung der Lösung mehrerer Einschlüsse empfohlen, um gut manipulierbare Lösungsvolumina zu erhalten.

Zur Bestimmung des pH -Wertes der in einzelnen Einschlüssen enthaltenen Lösung wird der im Schliffplättchen nicht tiefer als $20\ \mu\text{m}$ positionierte Einschuß in einer Feuchtemikrokammer geöffnet und das heraustretende Tröpfchen mit einem speziell präparierten »Foliestückchen« bedeckt [118]. Als »Folie« wird Eihäutchen benutzt, das mit einem Universal-Säure-Basen-Indikator getränkt ist. Neben dem Probetröpfchen werden weitere Foliestückchen mit pH -Pufferlösungen behandelt, so daß durch Farbvergleich der pH -Wert der Einschußlösung mit guter Reproduzierbarkeit ($\pm 0,1$ Einheiten) ermittelt werden kann. Für die pH -Messung in Lösungsvolumina über $1\ \text{mm}^3$ kann auch ein elektrometrisches Verfahren unter Verwendung einer Mikroglyselektrode herangezogen werden [159].

Bei Bewertung dieser pH -Messungen ist zu berücksichtigen, daß mit dem Öffnen des Einschlusses dessen Innendruck auf Normaldruck reduziert wird. Die in Abhängigkeit von der vorliegenden Gas- und Salzkonzentration erfolgende Gasabgabe, insbesondere des Gashauptbestandteils CO_2 , kann zur Erhöhung des pH -Wertes um maximal eine Einheit gegenüber dem Originalzustand führen [118].

Die Analyse der Gasphase in Gas-Flüssigkeits-Einschlüssen ist ebenfalls mit Hilfe geeigneter ultramikroanalytischer Verfahren möglich [097], [158], [263].

Eine Methode geht von einem transparenten Plättchen (Dicke um $1\ \text{mm}$, Fläche 2 bis $15\ \text{mm}^2$) aus. Der zur Untersuchung ausgewählte Einschuß wird mit einer inerten, wasserfreien Flüssigkeit (Glyzerin, Rizinusöl) bedeckt. Nach Öffnen des Einschlusses mit einer speziellen Vorrichtung kann die Größe der Gasblase gemessen und anschließend mit Mikropipetten in eine Reihe verschiedener selektiver Absorptionsflüssigkeiten überführt werden. Die Verkleinerung der Gasblase ist proportional zu dem Anteil der jeweils absorbierten Gase. Mit diesem Verfahren lassen sich H_2S (+ saure Gase), CO_2 , NO , O_2 , CO , H_2 und Restgase quantitativ bestimmen. Probleme entstehen bei der exakten Trennung von H_2S und sauren Gasen von CO_2 . Die Reproduzierbarkeit der Methode ist vor allem von der Präzision der Messung des Bläschen-durchmessers abhängig. Systematische Fehler können durch unspezifische Absorption weiterer Gasbestandteile durch die jeweilige Absorptionsflüssigkeit verursacht werden.

5.2.3. Lasermikrospektroanalyse

Sehr günstige Voraussetzungen für die simultane Bestimmung zahlreicher Elemente in festen und flüssigen Einschlüssen bietet die Lasermikrospektroanalyse [170]. Als Untersuchungsproben werden Dick- oder Anschliffe verwendet. Der zu untersuchende Einschuß wird unter dem Mikroskop des Lasergerätes ausgewählt. In Abhängigkeit von den Arbeitsbedingungen kann entweder eine entsprechende Teilmenge eines festen Einschlusses oder der Lösungsinhalt eines Gas-Flüssigkeits-Einschlusses nach Zerstörung der nach außen abschließenden dünnen Mineralschicht verdampft werden. Meist erfolgt wegen der zu geringen Eigenstrahlung der erzeugten Mikrodampf Wolke eine Anregung mit einer Hochspannungsfunkenentladung zwischen zwei über der Probe angeordneten Hilfselektroden. Die Registrierung der Spektren wird mit dem Spektrograph oder Spektrometer vorgenommen.

Die bisherigen Arbeiten zur Analyse von Gas-Flüssigkeits-Einschlüssen konzentrieren sich neben der quantitativen Bestimmung der Lösungshauptbestandteile Na , Ca , Mg insbesondere auf die Ermittlung der Konzentrationen der für Lagerstättenbildungen relevanten Elemente wie W , Mo , Fe , Mn , B , Cu u. a. [016], [113], [215], [293], [294]. Für die Mindestgröße der Einschlüsse werden in Abhängigkeit von der Arbeits-

weise Durchmesser von 20 bis 100 μm gefordert. Die Einschlüsse sollen nicht tiefer als 30 μm unter der Probenoberfläche liegen [113], [215].

Ein Hauptproblem der quantitativen Lasermikrospektralanalyse besteht in der Bereitstellung entsprechender Eichproben. TSUI u. a. [294] präparierten dazu mit entsprechenden Eichlösungen synthetische Einschlüsse in Silikatglas. Die Eichkurven wurden mit den Intensitäten der Linienpaare Mg—Ca, Cu—Ca, Na—Ca und Mn—Ca und den entsprechenden Gewichtsverhältnissen in den Lösungen aufgestellt. Die individuelle Kationenkonzentration ergaben sich aus den berechneten Elementverhältnissen und der durch Kryometrie bestimmten NaCl-Konzentration.

REJF und IŠKOV [215] präparierten als Eichproben synthetische Flüssigkeitseinschlüsse in Epoxidharz mit Konzentrationsabstufungen zwischen 3 und 220 g/l. Die Eichfunktion wurde aus den Linienintensitäten und den Massen der in den als Eichproben verwendeten Einschlüssen enthaltenen Elemente ermittelt. Dazu ist eine möglichst genaue Volumenbestimmung der Lösungsphase in den analysierten Eichproben sowie in den Analysenproben erforderlich, was je nach Einschlußform mit erheblichen Fehlern verbunden sein kann. Für die Analyse der Metallgehalte in natürlichen Einschlüssen mit einem Durchmesser von etwa 20 μm (Lösungsvolumen rund $5 \cdot 10^{-9}$ ml) ist die »Addition« der Einzelspektren mehrerer Einschlüsse in einem Spektrum auf der Photoplatte erforderlich. Das Gesamtvolumen der analysierten Lösung beträgt dann 10^{-8} — 10^{-7} ml. Die Nachweisgrenzen liegen im Bereich von 10^{-9} bis 10^{-12} g, wobei diese für einzelne Elemente in Abhängigkeit von den Arbeitsbedingungen bis zu zwei Größenordnungen differieren können. Die relative Standardabweichung variiert zwischen 48 und 60 %. Mit dieser Methode konnten Fe, Mn, Ti, Cu, Zn, Be, B, Al, Ca, Mg in verschiedenen Proben nachgewiesen werden. Weiterhin wurde gezeigt, daß bei Einschlüssen mit Tochtermineralen diese ohne vorheriges Homogenisieren durch Erwärmen nicht quantitativ erfaßt werden.

Die bei festen Einschlüssen (z. B. Sulfiden) mittels Lasermikrospektralanalyse unproblematische qualitative Analyse ermöglicht meist deren schnelle Identifizierung. Die Herstellung der für quantitative Analysen erforderlichen Eichproben kann unter Verwendung natürlicher oder synthetischer Materialien erfolgen [246], [247]. In Abhängigkeit von der analytischen Aufgabenstellung (zu untersuchendes Material, geforderte Nachweisgrenzen) sind Einschlüsse mit einer Mindestgröße von 30 bis 300 μm erforderlich. Die verdampfte Probenmasse variiert dabei zwischen $n \cdot 10^{-2}$ bis $n \cdot 10^1$ μg . Die Erfassungsgrenzen der Lasermikrospektralanalyse liegen je nach Element zwischen 10^{-9} bis 10^{-11} g. Die relativen Nachweisgrenzen schwanken somit in weiten Grenzen zwischen etwa 1 ppm bis über 1 %. Bei quantitativen Analysen sind, verglichen mit Elektronenstrahl-Mikrosonden-Untersuchungen, z. T. erheblich größere Standardabweichungen zu tolerieren.

5.2.4. Laser-Ramanspektroskopie

Die Entwicklung der Lasermikrosonde (MOLE) durch Nutzung der Rückstreutechnik führte zu einer wesentlichen Erweiterung der Nutzungsmöglichkeiten der Laser-Ramanspektroskopie in der Analyse von Einschlüssen [064], [234], [235], [236]. MOLE wird als Abkürzung für »Mikroprobe Molecular Optics Laser Examiner« verwendet.

Die Lasermikrosonden ermöglichen die Fokussierung des Laserstrahls bis auf einen Durchmesser von etwa 2 μm . Die Analyse kleinster fester Partikel sowie deren Nachweis in Größen von wenigen Mikrometern lassen sich mit dieser Methode ebenso durchführen wie die Identifizierung und quantitative Teilanalyse der festen, flüssigen und gasförmigen Phasen in Gas-Flüssigkeits-Einschlüssen [195], [235], [236], [237].

[306]. Insbesondere für die Analyse der verschiedenen Phasen von einzelnen Gas-Flüssigkeits-Einschlüssen zeichnet sich die Lasermikrosonde durch den konkurrenzlosen Vorzug der zerstörungsfreien Arbeitsweise aus. Als Meßproben werden die für optische Untersuchungen von Einschlüssen üblichen Plättchen mit polierter Oberfläche und etwa 1 mm Dicke verwendet. Das zu untersuchende Mineral soll im sichtbaren Licht relativ transparent sein und der Einschlußinhalt bei der Wellenlänge der Laserstrahlung keine wesentliche Absorption aufweisen. Die Untersuchung von Gas-Flüssigkeits-Einschlüssen schränken folgende Faktoren ein [236]:

- Begrenzung der Laserstrahlungsenergie ($\leq 100 \text{ kW cm}^{-2}$): Die durch Absorption von Laserstrahlung verursachte Erwärmung kann bei höherer Energie zu mechanischer Bewegung sowie zum Lösen oder Zerstören der zu untersuchenden Einschlußphase führen.
- Interferenzen durch Fluoreszenz und Ramanstreuung des Wirtminerals: Apparativ und methodisch bedingt, erfaßt das untersuchte »Probenvolumen« auch einen Teil des Wirtminerals, wodurch eine mehr oder weniger starke Verschlechterung des Signal-Untergrund-Verhältnisses und damit der Nachweisgrenzen verursacht wird. In ungünstigen Fällen entstehen Interferenzen, die die Nachweisbarkeit einer Komponente ausschließen (z. B. Nachweis von HS^- und H_2S in Sphalerit).
- Fehlen von intensiven Ramanpeaks für einatomige Hauptkomponenten der Lösungsphase:

Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- u. a.

Die Hauptionen der Einschlußlösungen ergeben nur schwache bzw. unspezifische Änderungen im Spektrum für H_2O , so daß eine quantitative Analyse nicht möglich ist.

Zahlreiche Arbeiten dokumentieren die Möglichkeiten der Lasermikrosonde für die Identifizierung sowie quantitative Teilanalyse einzelner Phasen in Gas-Flüssigkeits-Einschlüssen [018], [040], [071], [098], [182], [236], [288]:

Gasphase: CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , N_2 , H_2S

flüssige Phase(n): SO_4^{2-} , H_2S , HS^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , CO_2 gelöst (CO_2 flüssig, H_2S flüssig)

feste Phasen: Tochterminerale wie Anhydrit, Calcit, Hämatit; nach Abkühlung – stöchiometrische Salzhydrate.

5.2.5. Elektronenmikroskopie und Elektronenstrahlmikroanalyse

Die Elektronenmikroskopie und die Elektronenstrahlmikroanalyse liefern morphologische und chemische Informationen aus Mikrometerbereichen von Festkörpern. Diese Methoden sind deshalb für die Untersuchung fester Einschlüsse in Mineralen prädestiniert. Die Massennachweisgrenze variiert zwischen $100 \mu\text{g/g}$ und 100 mg/g . Das erfaßte Probenvolumen beträgt bei einem Elektronenstrahldurchmesser von $1 \mu\text{m}$ etwa $10 \mu\text{m}^3$. Die Mineralproben müssen folgende Bedingungen erfüllen:

- Beständigkeit unter Hochvakuum,
- Stabilität unter Elektronenbeschuß (Temperaturbeständigkeit),
- Anpassung der Probengröße an die Dimensionen der Probenkammer,
- Lieferung eines hinreichenden hohen Meßsignals,
- Stabilität gegenüber den erforderlichen Präparationsverfahren.

Die Wahl der Präparationsverfahren hängt wesentlich von der gewünschten Untersuchungsmethode und von der Beschaffenheit der Probe ab. Für die quantitative Analyse fester Einschlüsse in Mineralen ist ein Anschliff hoher Qualität herzustellen,

an dem mit den Verfahren der Auflichtmikroskopie die notwendigen Voruntersuchungen auszuführen sind. Die erforderliche elektrische Leitfähigkeit wird durch Aufdampfen einer dünnen leitfähigen Schicht erzeugt. Neben Kohlenstoff werden Be, Al, Ag, Au und andere Elemente verwendet, deren Einsatz von der analytischen Aufgabe und dem Gerätetyp abhängt. Ebenso wie die Probenvorbereitung werden die Messungen analog der Verfahrensweise bei Einschlußuntersuchungen nichtleitender technischer Produkte vorgenommen [034], [187]. Wesentlich problematischer gestaltet sich die Untersuchung von Gas-Flüssigkeits-Einschlüssen [068], [164]. Die Arbeitstechniken der Elektronenmikroskopie liefern Angaben über Form, Größe und Verteilung der Einschlüsse sowie über vorhandene Tochterminerale durch Abbildung der an der Oberfläche liegenden geöffneten Einschlüsse. Durch Kombination der Rasterelektronenmikroskopie mit der energiedispersiven Röntgenanalyse werden diagnostische Aussagen über vorhandene Tochterminerale und aus der Lösungsphase auskristallisierte Minerale möglich (Bild 2.11, Tafel VI). Infolge der geringen Eindringtiefe des Elektronenstrahls von wenigen Mikrometern gelingt die Untersuchung der Elementverteilung fester Bestandteile in ungeöffneten Einschlüssen nur in wenigen Fällen. Die den Einschluß zur Oberfläche hin abschließende Mineralschicht ist dann nur 2 bis 3 μm dick, was zu Stabilitätsproblemen unter den Meßbedingungen (Hochvakuum, Elektronenbeschuß) führt.

5.3. Summenanalyse

Die in der Literatur zugänglichen Angaben über den Chemismus und die Isotopenzusammensetzung von Einschlüssen wurden in überwiegendem Maße mit den Methoden der Summenanalyse erarbeitet. Die erforderlichen apparativen Voraussetzungen lassen sich, von der Massenspektrometrie abgesehen, mit normalem Aufwand erstellen. Bei Beachtung der bereits erwähnten Probleme und der noch zu diskutierenden Detailfragen liefert diese Arbeitsweise für die geowissenschaftliche Forschung und Praxis wertvolle Angaben, deren Aussagekraft sich in Kombination mit weiteren Untersuchungsmethoden wesentlich erhöht. Es wird deshalb auf diese Methoden ausführlicher eingegangen. Die Diskussion von Detailproblemen soll dabei nicht nur dem Analytiker bei der Erarbeitung eigener Verfahrenswege nützen, sondern auch dem Anwender der Ergebnisse helfen, die Grenzen der Zuverlässigkeit der abgeleiteten Aussagen abschätzen zu können.

5.3.1. Probenpräparation und -vorbereitung

Für die Durchführung der Methoden der Summenanalyse ist eine saubere, repräsentative Kornfraktion der zu untersuchenden Proben erforderlich. Lediglich bei Untersuchungen mittels IR-Spektroskopie benutzt man einen Dickschliff (s. Abschn. 5.3.8.) Die Kornfraktion der Proben wird aus ausgelesenem Probenmaterial (Korngröße kleiner 5 mm) durch Zerkleinern und Sieben gewonnen. Die Grenzen der Kornfraktion sollen möglichst eng gehalten werden, um eine gute Homogenität der Gesamtprobe zu gewährleisten. Dabei sind Größe und Verteilung der Einschlüsse in den Proben zu beachten. In der Praxis ist eine Optimierung für jede Probe nicht durchführbar, so daß die Festlegung eines konstanten Korngrößenbereiches sinnvoll ist. Diese Kornfraktion sollte im Bereich 0,1 bis 2 mm liegen. Durch Festlegung der oberen Grenze für die Korngröße wird gewährleistet, daß die Probe keine abnorm großen

Einschlüsse enthält. Jede weitere Einengung dieses Bereiches bringt zunehmende Probenverluste bei der erforderlichen weiteren Zerkleinerung.

Vor Aufnahme der aufwendigen Arbeiten zur Präparation der Probe ist durch mikroskopische Voruntersuchungen und Prüfung am konkreten Objekt zu entscheiden, ob die jeweilige Mineralprobe für Untersuchungen mittels Summenanalyse geeignet ist. Dabei sind die Zielstellung der Untersuchung, die Verfügbarkeit des Probegutes und die Eignung des Minerals zu berücksichtigen:

- Die Analyse der Einschlüsse erfolgt mit dem Ziel der Typisierung oder der quantitativen Charakteristik des Einschlußinhaltes. Ist das Mineral nicht in allen zu untersuchenden Bildungsstadien vorhanden, nicht in ausreichender Menge wegen zu intensiver Verwachsungen gewinnbar oder durch einen zu hohen Anteil sekundärer Einschlüsse untypisch, so ist von der Untersuchung abzusehen.
- Für die quantitative Ermittlung des Chemismus der Lösungen sind wegen der erhöhten Eigenlöslichkeit nicht oder nur bedingt geeignet: Sulfide, Sulfosalze, Chloride, Schichtsilikate, Feldspäte und Minerale mit Strukturwasser sowie Karbonate. Obwohl durch entsprechende Verfahrensweise bei der Extraktion der Anteil der Eigenlöslichkeit des Wirtsminerals korrigiert werden kann, sind Sulfide bzw. Sulfosalze für die Ermittlung der S^{2-} -Konzentration und Karbonate für die Ermittlung der HCO_3^- bzw. CO_3^{2-} -Konzentration der Lösungen nicht brauchbar. Für die quantitative Bestimmung des Fluorgehaltes hydrothermalen Lösungen ist Fluorit als Probenmaterial ungeeignet. Probleme ergeben sich weiterhin, wenn diese Minerale als Verunreinigungen in den zu untersuchenden Proben enthalten sind.

Trotz unterschiedlicher Eignung werden die Untersuchungen zum Chemismus hydrothermalen Lösungen insbesondere an den Mineralen Quarz, Fluorit, Calcit und Baryt ausgeführt. In wesentlich geringerem Maße erfolgen im internationalen Maßstab Untersuchungen an Cassiterit, Wolframit, Sphalerit, Galenit, Pyrit u. a.

Von ganz entscheidender Bedeutung für die Richtigkeit der Ergebnisse der Gas- und Lösungsanalyse ist die Reinheit der präparierten Proben. Die durch Auslesen und Zerkleinerung gewonnenen Proben können an der Oberfläche und in Rissen durch Fremdionen, evtl. durch Spuren von Karbonaten oder Sulfiden sowie z. T. durch organische Substanz verunreinigt sein. Zu deren Beseitigung werden nach Möglichkeit die Kornfraktionen der Proben zunächst mit Säure (HNO_3 , HCl) behandelt und anschließend wiederholt mit bidestilliertem Wasser gewaschen. Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit im täglich zu wechselnden Wasser oder dessen Analyse auf später in den Einschlußlösungen zu bestimmende Ionen ermöglicht die Kontrolle des Reinigungsprozesses. Auch elektrolytische Reinigungsmethoden wurden bereits empfohlen [217]. Zur Entfernung anhaftender organischer Substanzen kann eine Behandlung mit Acetonitril erfolgen [003], die insbesondere zur Vorbereitung der Probe für die Gasanalyse bei thermischer Öffnung der Einschlüsse von Bedeutung ist.

Aus der so vorbereiteten Gesamtprobe können dann die Einzelproben für die jeweiligen Untersuchungen entnommen werden. Hinweise auf unzureichende Homogenität der Probe in bezug auf die Einschlüsse geben Ergebnisse von Doppelbestimmungen, die in ihren Differenzen die üblichen Vertrauensbereiche übersteigen. Durch eine Verkleinerung der Korngröße und eine Verengung der Kornfraktion innerhalb des o. g. Bereiches kann eine Verbesserung erreicht werden.

5.3.2. Analyse des Chemismus der Einschlußlösung

Die Gewinnung der Gesamtmenge der in den Einschlüssen einer Probe enthaltenen Lösung und deren umfassende Analyse ist z. Z. nur mit der *Extraktionsmethode* möglich. Hierbei werden die Einschlüsse durch Zerkleinern der gereinigten Probe geöffnet und die Bestandteile der Einschlußlösung sowie evtl. vorhandene wasserlösliche Tochterminerale mit Wasser gelöst. Die Analyse dieser Extraktionslösung repräsentiert somit den Mittelwert der aus allen geöffneten Einschlüssen resultierenden Summe der Lösungsinhalte. Dabei ist zu berücksichtigen, daß einige Elemente nicht fehlerfrei in die Extraktionslösungen überführt werden können. Während des Öffnens der Einschlüsse kann eine Oxydation von Fe^{2+} und Mn^{2+} erfolgen, so daß diese gemeinsam mit Si und Al als hydratisierte Hydroxide während des Extraktionsvorganges abgeschieden werden. Wesentliche Beiträge zur Entwicklung dieser Methode wurden von ERMAKOV [083], ROEDDER [217], [220], [228], AMES [006], KALJUŽNYJ [118], CHITAROV [042] u. a. [043], [265], [309] veröffentlicht.

Bei der praktischen Ausführung der Extraktionsmethode werden von den verschiedenen Autoren teilweise recht unterschiedliche Parameter und Verfahrensweisen gewählt:

- Korngröße der Analysenprobe vor der Zerkleinerung: kleiner 1 bis 7 mm;
- Reinigung der Probe: Auslesen und Waschen mit bidestilliertem Wasser; teilweise vorherige Behandlung mit Säuren oder elektrolytische Reinigung;
- erforderliche Probenmenge: etwa 50 bis 1 000 g;
- Verhältnis Probe: Extraktionsmittel (H_2O): 1 : 5 bis 2,5 : 1;
- Temperatur während der Extraktion: Raumtemperatur bis 95°C ;
- Zeitdauer der Extraktion: wenige Minuten bis über 24 h.

Systematische Untersuchungen zur Optimierung aller Bedingungen und eine internationale Standardisierung fehlen. Verschiedene Faktoren können das Analyseergebnis wesentlich beeinflussen, weshalb diese nachfolgend kurz diskutiert werden sollen.

5.3.2.1. Öffnen der Einschlüsse

Das Öffnen der Einschlüsse für die nachfolgende Extraktion und Analyse der Lösungsbestandteile kann sowohl durch thermische Dekreпитation der Einschlüsse als auch durch Zerkleinerung der Probe erfolgen.

Die *thermische Dekreпитation* bewirkt neben dem Öffnen der Einschlüsse nur eine unwesentliche Vergrößerung der Mineraloberfläche, wodurch die Gefahr von Verlusten an Lösungsbestandteilen durch Adsorption an der Mineraloberfläche sowie der durch Lösen des Wirtsminerals entstehende Anteil in der Extraktionslösung gering bleiben. Demgegenüber konnte auch festgestellt werden, daß bei Öffnen der Einschlüsse durch thermische Dekreпитation die Analyseergebnisse der Extrakte stets niedriger ausfallen als bei Öffnen durch Zerkleinern der Probe [044], [094], [217]. Offensichtlich kann der Einschlußinhalt nach der Dekreпитation nicht vollständig aus den entstandenen feinsten Rissen extrahiert werden. Eine Diffusion eines Teils der Ionen in das Mineral während der Dekreпитation wird auch als Ursache vermutet. Die Extraktion des Einschlußinhaltes nach thermischer Dekreпитation durch Anwendung von Ultraschall zu verbessern stellt einen entwicklungsfähigen Versuch dar, der einer weiterführenden Bearbeitung bedarf [157]. Die analytische Differenzierung verschiedener Einschlußgenerationen durch abgestufte Dekreпитation und Extraktion wird in ihrer Anwendbarkeit durch die aufgezeigten Probleme der Dekreпитation als Methode zur Öffnung der Einschlüsse wesentlich beeinträchtigt [183].

Die Öffnung der Einschlüsse durch geeignete *Zerkleinerung* der Probe verursacht zwei Probleme, die eine Beeinträchtigung des Analysenergebnisses bewirken können. Die starke Vergrößerung der Mineraloberfläche führt zur Erhöhung der Löslichkeit des Wirtsminerals sowie zu Verlusten an Lösungsbestandteilen durch Adsorption.

Die Adsorption verschiedener Ionen an der Oberfläche des zu untersuchenden Minerals führt zu gewissen Veränderungen der Zusammensetzung der Extraktionslösung. Ihre quantitative Erfassung ist wegen der Komplexität der Einflußgrößen nicht möglich, wodurch keine Möglichkeit einer rechnerischen Korrektur gegeben ist. Modellversuche [044] und entsprechende eigene Untersuchungen an Quarz, Fluorit und Calcit zeigen, daß von der Adsorption die einzelnen Kationen in unterschiedlichem Maße betroffen werden. In den meisten Fällen treten Verluste bei der Summe der Kationen in Höhe von 10 bis 20 % auf. Der Charakter der Lösung bleibt, wie am Beispiel eines Quarzes demonstriert wird, grundsätzlich erhalten (Bild 5.1). Die

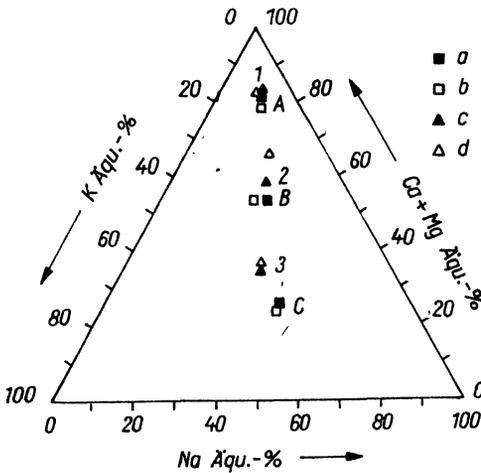


Bild 5.1. Ergebnisse von Modellversuchen zur Untersuchung des Adsorptionseinflusses während der Extraktion
a — b Zusammensetzung der Modelllösungen A, B, C vor bzw. nach dem Versuch (CHITAROV UČAMBEJŠVILI, 1978 [044])
c — d Zusammensetzung der Modelllösungen 1, 2, 3 vor bzw. nach dem Versuch (KLEMM)

Hauptanionen werden nicht von Adsorptionsverlusten betroffen. Die Kontrolle der Ergebnisse kann deshalb durch Vergleich der Summe Kationen- und Anionenäquivalente erfolgen. Die prozentuale Abweichung Δx sollte, wie aus den Modellversuchen abgeleitet werden kann, weniger als 20 % betragen:

$$\Delta x = \frac{\sum val_K - \sum val_A}{\sum val_K + \sum val_A} 100 \% \quad (5.1)$$

Anderenfalls ist die Analyse auf weitere mögliche Komponenten zu erweitern und bei deren Nichtnachweisbarkeit zu wiederholen.

Differenzierter ist das Problem der Adsorption von Lösungsbestandteilen geringerer Konzentration zu betrachten. So ergaben eigene Versuche mit Quarz für F^- mit einer Konzentration von 1 mg/l Adsorptionsverluste bis zu 30 %. Bei Versuchen mit Cu^{2+} , Pb^{2+} und Zn^{2+} wurden an Quarz unterschiedliche Adsorptionsverluste ermittelt:

	Konzentration [mg/l]	Adsorptions- verlust [%]
Cu^{2+}	0,10	9
Pb^{2+}	0,80	37
Zn^{2+}	1,1	11

Der Einfluß der Adsorption auf die Analysenergebnisse ist für die jeweils angestrebten Interpretationen und Aussagen in entsprechender Weise zu berücksichtigen. Besonders kritische Aufmerksamkeit ist bei Verwendung der Analysenergebnisse für quantitative Berechnungen von physikochemischen Parametern der mineralabscheidenden Lösungen erforderlich. Eine quantitative Abschätzung des Vertrauensbereiches dieser Parameter ist deshalb stets mit anzuführen.

Unsere Versuche, Adsorptionsverluste durch Extraktion mit einer NH_4NO_3 -Lösung (1 g/l) zu vermindern, erbrachten bei Quarz und Fluorit gegenüber der Extraktion mit H_2O keine signifikante Verbesserung.

5.3.2.2. Extraktionszeit und -temperatur

Von den in der älteren Literatur mitgeteilten extrem unterschiedlichen Extraktionszeiten von weniger als 1 bis über 24 Stunden wurde in jüngster Zeit abgegangen. Sie liegen gegenwärtig bei etwa einer Stunde.

Untersuchungen [094] belegen, daß bei schneller Extraktion und reinen Proben nicht mit einem erheblichen Herauswandern der im Gitter als Spuren eingebauten Ionen gerechnet werden muß. Nachweisbare Zunahmen der Cl^- - bzw. SO_4^{2-} -Konzentration in den Extraktionslösungen von Quarz oder Feldspäten wurden erst nach einer Extraktionszeit von 2 Monaten gefunden. Dagegen sind die Extraktionslösungen aus Feldspat- oder Glimmerproben sowie aus mit Feldspat verwachsenen Quarzproben auch bei kurzer Extraktionszeit nicht für Alkalibestimmungen in den Einschlüssen geeignet. Die Methode der dreifachen Extraktion kann diese Fehlereinflüsse nicht vollständig beseitigen.

Die Temperatur, bei der die Extraktion ausgeführt wird, beeinflusst die Löslichkeit evtl. vorhandener Tochterminerale und des Wirtsminerals.

Der große Überschuß an Extraktionsmittel (Wasser) gewährleistet jedoch auch bei Raumtemperatur das vollständige Lösen aller wasserlöslichen Bestandteile der Gasflüssigkeits-Einschlüsse. Die teilweise bei erhöhten Temperaturen beobachtete verminderte Adsorption einiger Kationen am Mineralpulver während der Extraktion veranlaßt verschiedene Bearbeiter, die Extraktion grundsätzlich bei erhöhten Temperaturen (40 bis 60°C) durchzuführen. Die Mehrzahl der in der Literatur mitgeteilten Ergebnisse wurde bisher jedoch mittels Extraktion bei Raumtemperatur gewonnen.

5.3.2.3. Durchführung der Extraktion

In Abwägung aller Vor- und Nachteile der thermischen Dekrepitation und der Zerkleinerung der Probe wird für die Öffnung der Einschlüsse bevorzugt die mechanische Zerkleinerung gewählt. Für die praktische Arbeit läßt sich die Idealforderung nach vollständigem Öffnen aller in der Probe enthaltenen Einschlüsse bei gleichzeitiger Vermeidung einer starken Zunahme an Feinstfraktion nicht realisieren. Entsprechend der Korngrößenverteilung wird in Abhängigkeit von der Größe der Einschlüsse ein gewisser Anteil ungeöffnet in der zerkleinerten Analysenprobe verbleiben. Wird der Wassergehalt der Einschlüsse auf getrenntem Wege bestimmt, entsteht ein nicht erfaßbarer systematischer Fehler. Gezielte Untersuchungen dazu fehlen. Bisher wird versucht, diesen Fehler durch reproduzierbares Arbeiten konstant zu halten und unberücksichtigt zu lassen.

Die Löslichkeit der Wirtsminerale, die in zahlreichen Arbeiten zunächst vernachlässigt wurde, findet in der Methode der dreifachen Extraktion Berücksichtigung [042].

Die zerkleinerte Probe wird bei dieser Verfahrensweise in der angegebenen Folge dreimal mit bidestilliertem Wasser extrahiert:

- Extrakt I enthält die Ionen der eingeschlossenen Lösung, die evtl. vorhandener löslicher Tochterminerale und den Anteil des gelösten Wirtsminerals;
- Extrakt II enthält als Waschextrakt die noch in der Probe verbliebenen Reste des I. Extraktes sowie den Anteil des gelösten Wirtsminerals;
- Extrakt III enthält als Kontrolleextrakt nur Ionen, die infolge der Löslichkeit des Wirtsminerals und evtl. vorhandener Beimengungen in die Extraktionslösung gelangen.

Die Ermittlung des Endergebnisses erfolgt durch Subtraktion des Analysenergebnisses für den III. Extrakt von den Ergebnissen des I. und II. Extraktes. Anschließend werden die »korrigierten« Ergebnisse des I. und II. Extraktes addiert:

$$X = (X_I - X_{III}) + (X_{II} - X_{III}) \quad (5.2)$$

Diese Verfahrensweise kann vereinfacht werden, wenn bei Ausführung der Filtration der Extraktionslösung keine Wasserverluste auftreten. In diesem Fall kann auf die Analyse des zweiten Extraktes verzichtet werden, so daß sich ergibt:

$$X = X_I - X_{III} \quad (5.3)$$

Beispiel für die Ausführung der Extraktion:

Etwa 11 Gramm der nach bereits erwähnter Verfahrensweise gereinigten Probe (Korngröße 0,2 bis 2 mm) werden im Achatmörser bis zur Analyseneinheit ($<63 \mu\text{m}$) sorgfältig zerkleinert. 10 Gramm dieser Pulverprobe werden in ein Polyethylenzentrifugenröhrchen eingewogen, mit 20 ml bidestilliertem Wasser versetzt und mit Polyethylenstopfen verschlossen. Nach einstündigem Schütteln wird zentrifugiert und die überstehende Lösung mittels Vakuumfiltration durch ein Membranfilter (Porenweite $0,12 \mu\text{m}$) in einen 25-ml-Quarzglasmeßkolben filtriert. Nach dem Nachwaschen mit 2 ml bidestilliertem Wasser ist auf 25 ml aufzufüllen. Die im Zentrifugenröhrchen verbliebene Probe wird mit 20 ml bidestilliertem Wasser wieder aufgeschüttelt und die Extraktion wiederholt. In gleicher Weise ist bei der dritten Extraktion zu verfahren. Parallel dazu sind für Kontrollanalysen Blindproben zu präparieren.

5.3.2.4. Analyse der Extraktionslösung

Der Gehalt an Wasser in Gas-Flüssigkeits-Einschlüssen beträgt bei der Mehrzahl hydrothermalen Minerale etwa 0,01 bis 0,25 Masseprozent. Bei Ausführung der Extraktion nach der angegebenen Vorschrift erfolgt eine Verdünnung der in den Einschlüssen enthaltenen Lösung um Faktoren über 1000. Die Konzentration in den Extraktionslösungen gelangt somit in den Bereich von Milligramm je Liter bis Mikrogramm je Liter.

Die moderne Analytik verfügt über mehrere Methoden, mit denen die Aufgabe einer quantitativen Bestimmung der Lösungsbestandteile mit hinreichender Reproduzierbarkeit gelöst werden kann. Der Hauptanteil des Fehlers der Analysenergebnisse wird dabei durch den erforderlichen Extraktionsschritt und teilweise auftretende Inhomogenitäten der Analysenproben verursacht.

In den Einschlüßlösungen bilden Na^+ , K^+ , Ca^{2+} und Mg^{2+} in der Regel den Hauptanteil der Kationen. Daneben sind als Spurenbestandteile Li^+ , Sr^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} u. a. z. T. nachweisbar.

Für die quantitative *Bestimmung der Kationen* ist die Atomemissions- und Atomabsorptionsspektrometrie mit ihren verschiedenen Arbeitstechniken besonders ge-

Tabelle 5.2. Arbeitsparameter zur Bestimmung von Na, K, Li, Mg, Ca, Sr, Cu und Zn mit dem Atomabsorptionsspektrometer AAS-1

Element	Na	K	Li	Mg	Ca	Sr ¹⁾	Cu ¹⁾	Zn ¹⁾
Betriebsart	E	E	E	A	A	A	A	A
Wellenlänge [nm]	589,5	766,4	570,8	285,2	422,6	460,7	324,7	213,8
Arbeitsbereiche [mg/l]	1...10	0,1...1,0 1,0...10	0,001...0,01 0,01...0,1	0,01...0,01 0,1...1,0	0,1...1,0 1,0...40	0,1...1	0,01...0,1	
Spaltbreite	0,05	0,30	0,30	0,07	0,06	0,06	0,05	0,10
Filter	gelb	rot	gelb	—	gelb.	gelb	—	—
Lampenstrom [mA]	—	—	—	3	7	10	6	10
Verstärkung	1	9	8	1	1	1	1	1
SEV-Stufe	4	5	4	4	3	3	3	4
Zeitkonstante	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Meßbereich	E	E	E	50...100	90...100	90...100	90...100	0...100
Flammendurchstrahlung	—	—	—	3mal	3mal	3mal	3mal	3mal
Brenner	Mekerbrenner							
Gas	Luft: 500 l/h; Acetylen: 90 l/h (bei Ca: 110 l/h)							
Registrierung	mit Schreiber; Ausmessen der Peakhöhe							
E Emission; A Absorption								

¹⁾ Nur in einigen Proben im untersuchten Konzentrationsbereich nachweisbar.

eignet [305]. Unter dem Aspekt eines möglichst geringen Lösungsverbrauches, wie er beim Arbeiten mit kleinen Probenmengen erforderlich wird, ist die Anwendung der Injektionstechnik zu empfehlen. Hierzu wird von verschiedenen Firmen entsprechendes Gerätezubehör für Atomabsorptionsspektrometer angeboten. Diese Arbeitstechnik läßt sich aber auch an einfachen Geräten, wie z. B. dem AAS-1 des VEB Carl Zeiss JENA, mit geringem Aufwand realisieren. Auf den gekürzten Ansaugschlauch des Zerstäubers des Atomabsorptionsspektrometers wird ein kleiner Polypropylen-trichter aufgesteckt und in senkrechter Stellung an einer Halterung befestigt. Ein am Ansaugschlauch angebrachter Quetschverschluß gewährleistet ein blasenfreies, kontinuierliches Ansaugen der in den Trichter pipettierten Lösung. Unter Berücksichtigung der in der Literatur mitgeteilten Erfahrungen wird ein Lösungsvolumen von 100 μl je Bestimmung als Dosiervolumen gewählt [020], [092], [248]. Für jedes Element erfolgen in der Regel 2 bis 3 Einzelbestimmungen. Eine Zusammenstellung der Arbeitsparameter enthält Tabelle 5.2. Die Reproduzierbarkeit der Bestimmungen ist vergleichbar mit der bei Ausführung der normalen Flammentechnik erreichbaren. Die Registrierung erfolgt mit einem Schreiber, wobei zur Auswertung die Peakhöhe auf dem Schreiberdiagramm gemessen wird.

Anhand von zwei Beispielen sollen die mittels Injektionstechnik für die Extrakte I, II und III erhaltenen Analysenergebnisse und die Wirkungsweise der Methode des dreifachen Auszuges demonstriert werden (Bild 5.2).

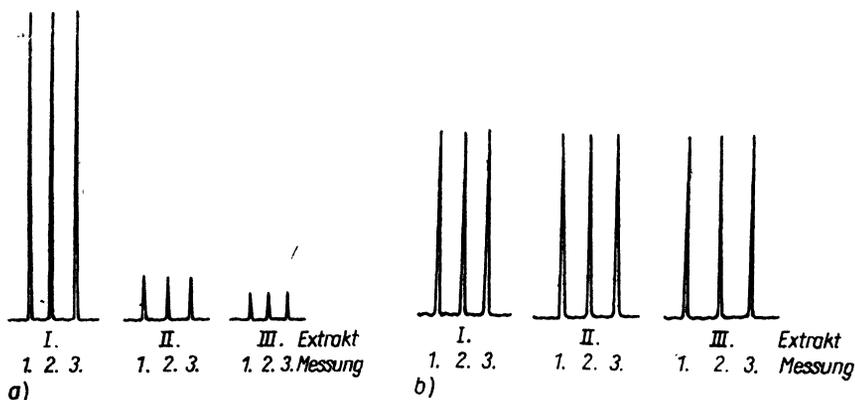


Bild 5.2. Analyse der Kationen in den Extraktionalösungen I, II, III mittels atom-spektroskopischer Injektionstechnik (Dreifachmessungen)

a) Bestimmung von Natrium mit Atomemission

b) Bestimmung von Calcium mit Atomabsorption (Ausnahme! s. Text)

Die Calciumkonzentration in der Einschlußlösung der untersuchten Fluoritprobe ist so gering, daß sie in dem durch die Löslichkeit der Probe bedingten Blindwert praktisch nicht nachweisbar ist. In der Regel enthalten die Einschlußlösungen in Fluoriten höhere Calciumkonzentrationen, so daß deren Bestimmung trotz erhöhten Blindwertes möglich ist. Die Aufstellung der Eichfunktionen wird mit komplexen Eichlösungen vorgenommen, die in ihrer Zusammensetzung den Analysenlösungen weitestgehend entsprechen. Bei modernen Atomabsorptionsspektrometern erfolgen die Peakhöhen- oder Peakflächenmessung und die Konzentrationsermittlung mit geräteinternem Rechner, wodurch die Effektivität der Injektionstechnik wesentlich erhöht wird.

Eine Möglichkeit zur weiteren Verringerung des Lösungsbedarfes besteht in der Kombination der Injektionstechnik mit der ICP-Emissionsspektrometrie unter Verwendung eines Simultanspektrometers [033].

Die dominierenden Anionen der Einschlußlösungen können Cl^- , HCO_3^- bzw. CO_3^{2-} - und SO_4^{2-} -Ionen sein. Für spezielle Untersuchungen ist auch die Bestimmung von F⁻ von Interesse.

Für die Ermittlung der Chloridkonzentration ist die spektralphotometrische Bestimmung mit Quecksilberrhodanid und Eisenalaun [269] und die direktpotentiometrische Bestimmung mit Cl^- -sensitiver Elektrode [128] geeignet.

Spektralphotometrische Bestimmung von Cl^- ($>0,1$ mg/l)

Reagenzien:

Quecksilberthiocyanatlösung: 300 mg Hg (SCN)₂ werden in 100 ml Ethanol gelöst. Bei evtl. auftretenden Trübungen ist zu filtrieren. Diese Lösung ist stets frisch anzusetzen.

Chlorid-Stammlösung (1 g/l): 1,6484 g NaCl werden in 1 l bidestilliertem H₂O gelöst.

Salpetersäure (6 N): 33 Volumenteile HNO₃ (65 %) werden mit 32 Volumenteilen bidestilliertem H₂O verdünnt.

Eisenalaunlösung: 6,0 g Eisenalaun ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$) werden in 100 ml 6 N HNO₃ gelöst. Bei evtl. auftretender Trübung ist die Lösung zu filtrieren.

Meßgerät: Spektralphotometer VSU-2 P bzw. Spekol 20 (VEB Carl Zeiss JENA).

Arbeitsvorschrift:

Je nach vorliegender Chloridkonzentration werden 0,5 bis 5 ml der Extraktionslösung in einen 10-ml-Meßkolben pipettiert. Danach erfolgt die Zugabe von 2 ml Eisenalaunlösung und 1 ml Quecksilberrhodanidlösung. Anschließend wird mit bidestilliertem H₂O bis zur Marke aufgefüllt. Nach mindestens 10 Minuten Standzeit kann mit der Messung bei 470 nm gegen Kompensationslösung begonnen werden.

Am VSU-2 P werden für den Konzentrationsbereich 0,1 bis 5 mg/l 5-cm-Küvetten und 3 bis 30 mg/l 2-cm-Küvetten eingesetzt.

Kompensationslösung: Zu etwa 5 ml bidestilliertem H₂O werden in einen 10-ml-Maßkolben die Reagenzien entsprechend der Vorschrift gegeben und anschließend mit bidestilliertem H₂O aufgefüllt.

Eichung: Die jeweilig benötigten Eichlösungen werden durch Verdünnen entsprechender Aliquote der Stammlösung hergestellt, und nach Vorschrift wird weiterverfahren. Die Ermittlung der Analysenwerte erfolgt mit der aufgestellten Eichfunktion.

Die relative Standardabweichung beträgt im Konzentrationsbereich 5 bis 30 mg/l 2 %.

Direktpotentiometrische Bestimmung von Cl^- (>2 mg/l)

Reagenzien:

Natriumnitrat-Lösung (2 M): 169,999 g NaNO₃ werden in 1 l bidestilliertem H₂O gelöst.

Chlorid-Stammlösung (1 g/l): 1,6484 g NaCl werden in 1 l bidestilliertem H₂O gelöst.

Elektroden:

Cl^- -sensitive Elektrode (VEB Keramische Werke Hermsdorf)

Ag/AgCl-Bezugselektrode (SE-10, Forschungsinstitut Meinsberg), Stromschlüssel mit 0,2 M NaNO₃-Lösung gefüllt;

Meßgerät:

pH-Meßgerät MV 85 oder MV 88 (VEB Präzitrone, Dresden)

Arbeitsvorschrift:

2 ml Extraktionslösung werden in ein schmales Proberöhrchen pipettiert. Zum Ausgleich der Ionenstärke werden 100 µl 2 M NaNO₃-Lösung zugegeben.

Zur Messung werden die sensitive Chloridelektrode mit Stromschlüssel und die Bezugselektrode in diese Lösung eingetaucht und nach fünf Minuten das Potential am Meßinstrument abgelesen.

Zur Eichung wird in gleicher Weise mit den aus der Stammlösung durch Verdünnung erhaltenen Eichlösungen verfahren. Die erhaltenen Meßwerte werden in einer Eich-

kurve dargestellt. Die Reproduzierbarkeit der Meßwerte schwankt zwischen $\pm 0,5$ bis 1 mV. Im Konzentrationsbereich unter 10 mg/l treten eine Verringerung der Elektrodensteilheit und größere Meßwertschwankungen auf.

Die Bestimmung der *Karbonat- und Hydrogenkarbonatkonzentration* erfolgt titrimetrisch.

Reagenzien:

Schwefelsäure 0,01 N (oder Salzsäure 0,01 N)

Elektroden:

Glaselektrode GA 10 (Forschungsinstitut Meinsberg)

Ag/AgCl-Bezugselektrode SE 10 (Forschungsinstitut Meinsberg) oder Einstabglaselektrode

EGA-80 (Forschungsinstitut Meinsberg)

Geräte:

pH-Meter MV 85 oder MV 88 (VEB Präcitronic Dresden);

Kolbenbürette

Arbeitsvorschrift:

5 ml Extraktionslösung werden in ein Proberöhrchen pipettiert. Nach Eintauchen der Glas- und Bezugselektrode wird zunächst der pH-Wert der Lösung gemessen. Liegt dieser unter 8,3, wird mit 0,01 N Schwefelsäure unter ständigem Rühren bis pH 4,5 titriert. 1 ml 0,01 N H_2SO_4 entspricht 0,61 mg HCO_3^- . Werte über 8,3, bei denen die Lösungen auch praktisch bestimmbare CO_3^{2-} -Gehalte aufweisen, treten in den Extrakten selbst bei Untersuchungen von Calcitproben nicht auf. In gleicher Weise sind die Blindwerte in den Extraktionsblindlösungen zu ermitteln, die bei Berechnung des Endergebnisses zur Korrektur zu verwenden sind. Inwieweit die in den Einschlüssen enthaltenen Lösungen neben HCO_3^- - auch CO_3^{2-} -Gehalte aufweisen, läßt sich nach Ermittlung des pH-Wertes nur berechnen.

Für die quantitative Bestimmung der stark variierenden *Sulfatkonzentrationen* in den Extraktionslösungen (<1 bis >100 mg/l) können das turbidimetrische Verfahren für Gehalte kleiner als 7 mg SO_4^{2-} /l sowie die spektralphotometrische Bestimmung mit Bariumchloranilat eingesetzt werden.

Turbidimetrische Bestimmung von Sulfat (0,5 bis 7 mg/l)

Reagenzien:

Sulfat-Stammlösung (1 g/l SO_4^{2-}): 1,8141 g K_2SO_4 werden in 1 Liter bidestilliertem Wasser gelöst.

Bariumchlorid-Lösung (0,1 M): 24,28 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ werden in 1 Liter bidestilliertem Wasser gelöst.

Salzsäure (2 N): 165 ml HCl (konz.) werden mit 835 ml bidestilliertem Wasser zu 1 Liter verdünnt.

Salzsäure (0,1 N): 50 ml 2 N HCl werden mit 950 ml bidestilliertem Wasser zu 1 Liter verdünnt.

Arbeitsvorschrift:

Die Arbeiten werden am günstigsten in Reagenzgläsern (10 bis 20 ml) mit Schliffstopfen durchgeführt.

In die Reagenzgläser werden 8,5 ml Meßlösung gegeben. Bei Sulfatkonzentrationen größer als 7 mg/l ist das Volumen der vorzulegenden Meßlösung entsprechend zu reduzieren. Die Differenz zu 8,5 ml ist mit bidestilliertem Wasser zu ergänzen. Anschließend sind in der angegebenen Reihenfolge 0,5 ml 0,1 N HCl und 1,0 ml 0,1 M BaCl_2 -Lösung zuzufügen. Nach gutem Durchmischen ist nach 10 bis 15 Minuten in 3-cm-Küvetten bei 540 nm gegen eine mit bidestilliertem Wasser hergestellte Blindprobe zu photometrieren. Die Eichkurve wird mit Eichlösungen entsprechender Konzentrationen in gleicher Verfahrensweise aufgestellt. Die Küvetten sind vor und nach der Messung sorgfältig in Chromschwefelsäure zu reinigen. Die relative Standardabweichung beträgt 20 %.

Spektralphotometrische Bestimmung von Sulfat mit Bariumchloranilat (5 bis >100 mg/l) [021]. Die Bestimmung beruht auf der Freisetzung des Hydrogenchloranilat-Ions durch Ausfällung von Bariumsulfat in saurer 50 %iger Ethanol-Lösung. Störende Kationen (Al^{3+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+}) sind durch Kationenaustausch aus der Lösung zu entfernen.

Reagenzien:

Kationenaustauscher: KPS (VEB Chemiekombinat Bitterfeld), Korngröße 160 bis 320 μm

Sulfat-Stammlösung (1 g/l): 1,8141 g K_2SO_4 werden in 1 Liter bidestilliertem Wasser gelöst.

Pufferlösung (pH 4): 10,3 g Kaliumhydrogenphthalat werden in 1 l bidestilliertem Wasser gelöst.

Ammoniak-Lösung: verdünnt

Salzsäure: verdünnt

Ethanol (95 %)

Bariumchloranilat (fest): Zur Herstellung werden 1 g Chloranilinsäure (2,5-Dichlor-3,6-dihydroxy-p-chinoin) und 50 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in je 500 ml bidestilliertem Wasser gelöst, die Lösungen vereinigt, gemischt und ungefähr 12 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. Der erhaltene Niederschlag von Bariumchloranilat wird durch Zentrifugieren oder Filtrieren separiert und chloridfrei gewaschen. Vor der Vakuumtrocknung ist dreimal mit Ethanol und einmal mit Diethyläther zu waschen.

Arbeitsvorschrift:

Zur Abtrennung der Kationen werden 5 ml der Extraktionslösung auf eine Austauschersäule (Durchmesser etwa 1 cm, Höhe 10 cm) aufgegeben. In der aufgefangenen Lösung wird unter Verwendung einer Glaselektrode mit verdünntem NH_4OH oder mit verdünnter HCl ein pH von 4 eingestellt. Zu dieser Lösung werden in einen 25-ml-Maßkolben 2,5 ml Pufferlösung und 10 ml Ethanol gegeben. Anschließend wird mit bidestilliertem Wasser aufgefüllt, 75 mg Bariumchloranilat zugegeben und 10 Minuten geschüttelt. Nach Abtrennung des überschüssigen Bariumchloranilats und des ausgefallenen Bariumsulfates durch Zentrifugieren oder Filtrieren wird in 1-cm-Küvetten bei 330 nm für Sulfatkonzentrationen unter 20 mg/l und bei 530 nm für größere Sulfatkonzentrationen gegen eine Blindprobe photometriert. Die Sulfatkonzentrationen werden aus der Eichkurve erhalten, die mit K_2SO_4 -Eichlösungen aufgestellt wurde. Die relative Standardabweichung variiert in Abhängigkeit von der Sulfatkonzentration zwischen 2 % und 5 %.

Für die quantitative Bestimmung von *Fluorid* in den Extraktionslösungen eignet sich die Potentiometrie mit F^- -sensitiver Elektrode besonders gut.

Reagenzien:

Natriumnitrat-Lösung (5 m): 424,99 g NaNO_3 werden in 1 l bidestilliertem Wasser gelöst.

Fluorid-Stammlösung (1 g/l): 2,211 g NaF werden in 1 l bidestilliertem Wasser gelöst.

Elektroden:

F^- -sensitive Elektrode (Typ 09-17, Monokrystal Turnov, ČSSR)

Ag/AgCl -Bezugselektrode (SE-10, Forschungsinstitut Meinsberg)

Meßgerät:

pH-Meßgerät MV 85 oder MV 88 (VEB Präcitronic, Dresden)

Arbeitsvorschrift:

1 ml Extraktionslösung wird in ein möglichst schmales Proberöhrchen pipettiert. Zur Vereinheitlichung der Ionenstärke der Lösungen werden 0,03 ml 5 m NaNO_3 -Lösung zugegeben. 5 Minuten nach Eintauchen der Elektroden wird der Meßwert abgelesen und die Konzentration über die Eichfunktion bestimmt. Die Ermittlung der Meßwerte für die Eichfunktion erfolgt mit Eichlösungen im Konzentrationsbereich 0,1 bis 20 mg/l in gleicher Weise. Die Reproduzierbarkeit der Meßwerte schwankt zwischen $\pm 0,5$ bis 1 mV. Vor Beginn der Messungen wird die F^- -sensitive Elektrode in zwei Fluoridlösungen (2,5 mg/l und 0,25 mg/l) konditioniert. Die Kontrolle der Konstanz der Elektrodenfunktion erfolgt zwischen den Messungen in einer Lösung mit einer F^- -Konzentration von 5 mg/l [129].

Der hohe Lösungsbedarf von 15 bis 20 ml für die Bestimmung der Anionenkonzentrationen kann bei Einsatz der Ionenchromatographie [088] reduziert werden.

Die angeführten Analysenverfahren wurden für entsprechende Untersuchungen zum Chemismus von Gas-Flüssigkeits-Einschlüssen erprobt und erfolgreich eingesetzt. Ihre Reproduzierbarkeit ist in jedem Fall so gut, daß der Gesamtfehler der Analysen im wesentlichen durch die Homogenität der Proben und die Fehler des Extraktionsverfahrens bestimmt wird. In Tabelle 5.3 sind als Beispiel die an Fluoritproben ermittelten Standardabweichungen für das komplette Untersuchungsverfahren angeführt. Die Mitteilung der Analyseergebnisse erfolgt in der Regel in einfacher ionarer oder elementarer Form. Dabei werden die in den Originaleinschlußlösungen vorliegenden verschiedenen Bindungsformen nicht berücksichtigt.

Tabelle 5.3. Standardabweichungen für Einschlußanalysen an Fluoriten (ermittelt aus 8 Doppelbestimmungen)

Element	Konzentration in der Extraktionslösung [mg/l]	Standardabweichung s [mg/l]
Na	5...30	0,27
K	1... 4	0,29
Ca	10...50	0,78
Mg	0,01...0,2	0,005
Li	0,04...0,2	0,007
Cl	30...200	5,2

5.3.3. Bestimmung des Wassergehaltes

Die Extraktionsmethode erfordert für die Ermittlung der Originalkonzentration der ionaren und gasförmigen Bestandteile der hydrothermalen Lösungen die quantitative Bestimmung des H₂O-Gehaltes der Einschlüsse. Die hierfür in der Literatur mitgeteilten Varianten basieren auf der Freisetzung des Wassers aus der Probe und dessen anschließender Bestimmung mittels verschiedener gasanalytischer Methoden (Volumetrie, Gaschromatographie, Massenspektrometrie). Auftretende Probleme resultieren dabei im wesentlichen aus den verschiedenen Methoden, die zur Öffnung der Einschlüsse verwendet werden. Von den genannten Methoden wird die Gaschromatographie nach Thermodekreptionation z. Z. am häufigsten eingesetzt. Verschiedene Probleme (vgl. 5.3.6.) gaben den Anlaß, für die Bestimmung des H₂O-Gehaltes von den Methoden der Freisetzung des Wassers aus der Probe abzugehen und eine direkte Bestimmung in der zur Analyse vorbereiteten Kornfraktion der Proben mittels magnetischer Kernresonanz einzuführen [130]. Dabei wird zum Nachweis von ¹H die gepulste Kernresonanz genutzt.

Die Messungen erfolgen an einem Impulsspektrometer bei 32 MHz. Ein 90°-Impuls von 2 bis 3 μ s Dauer erzeugt ein maximales Signal, dessen Anfangsamplitude $G(0)$ direkt proportional zur Anzahl N der in der Probe enthaltenen Protonen ist. Weitere das Signal beeinflussende Faktoren werden durch Verwendung synthetischer Eichproben mit probenähnlichen NMR-Parametern konstant gehalten. Zur Herstellung der synthetischen Eichproben wurden die entsprechenden Wassermengen in einem Meßröhrchen (Durchmesser 10 mm) zu wasserfreiem Quarzpulver gegeben und dieses nach Abkühlung mit Trockensis abgeschmolzen. Ebenso können natürliche Proben, deren Einschlußwassergehalt möglichst mit verschiedenen Methoden sicher bestimmt ist, als Eichproben genutzt werden. Nach der Analysenvorschrift werden 1,5 bis 2 Gramm einer für die Einschlußanalyse gereinigten Kornfraktion (0,2 bis 2 mm) der Proben für die Messungen eingesetzt. Doppel-

bestimmungen an 20 Proben mit einem Wassergehalt von ungefähr 0,1 % ergaben eine relative Standardabweichung von 11 %. Die Reproduzierbarkeit verschlechtert sich bei Wassergehalten unter 0,05 % erheblich.

Eine Vergrößerung der Meßprobe und die Nutzung von Spektrometern mit höherer Empfindlichkeit bieten Möglichkeiten für weitere Verbesserungen. Bisher wurde diese Methode für die Wasserbestimmung in Quarz, Fluorit, Calcit, Baryt, Topas sowie z. T. in Cassiterit und Wolframit eingesetzt. Störungen traten bei Galenit und Sphalerit auf.

5.3.4. Bestimmung der Schwefelwasserstoffkonzentration

Die Bestimmung der S^{2-} -Konzentration in den Einschlußlösungen wurde bisher nur in wenigen Arbeiten beschrieben [132], [133], [184]. Dabei wurden S^{2-} -Konzentrationen von 10^{-4} bis 10^{-1} M ermittelt. Günstige Voraussetzungen für die quantitative Bestimmung in Extraktionslösungen bietet die Potentiometrie bei Einsatz einer S^{2-} -sensitiven Ag_2S -Elektrode [038].

Auf eine besondere Eigenschaft der Ag_2S -Elektrode ist in diesem Zusammenhang hinzuweisen. Während im Normalfall sensitive Elektroden für zweiwertige Ionen eine Steilheit von etwa 29 mV aufweisen, zeigt die Ag_2S -Elektrode diese Steilheit nur bei S^{2-} -Konzentrationen über $10^{-4,5}$ M. In Abhängigkeit vom pH-Wert und der Temperatur der Meßlösung tritt im Konzentrationsbereich $10^{-5,5}$ bis $10^{-6,5}$ M reproduzierbar eine starke Erhöhung der Steilheit ein, so daß die Eichkurven in diesem Bereich einen Knickpunkt aufweisen [102], [133]. Als Ursache für diese Erscheinung wurde ein Überschuß von Ag^+ -Ionen an der Membranoberfläche ermittelt und die Durchführung der Messungen mit anodisch polarisierter Elektrode empfohlen [102].

Während der Extraktion und Messung ist die Möglichkeit einer Oxydation von S^{2-} zu vermeiden, indem alle Arbeiten unter Argon ausgeführt werden [132]. Nach unseren Erfahrungen kann folgendes Verfahren erfolgreich eingesetzt werden:

2 Gramm der gereinigten Kornfraktion (0,2 bis 2 mm) einer Probe werden mit 4,5 ml Sulfid-Antioxidantien-Puffer (SOAB: 2 M NaOH + 0,2 M Ascorbinsäure = 1:1) und 0,5 ml bidestilliertem Wasser in einem Achatmörser überdeckt und analysenfein aufgemahlen. Nach Überführung von ungefähr 2 ml dieser Suspension in ein Meßgläschen wird unter Verwendung einer Ag_2S -Elektrode und einer $Ag/AgCl$ -Bezugselektrode sofort die S^{2-} -Konzentration potentiometrisch gemessen. Die Meßzeit beträgt 5 Minuten. Bei S^{2-} -Konzentrationen unter $2 \cdot 10^{-4}$ g/l ist diese auf 10 Minuten zu verlängern. Durch Rühren mittels Magnetrührers kann das bereits erwähnte abweichende Verhalten der Elektrode weitestgehend unterdrückt werden. Im Konzentrationsbereich über $5 \cdot 10^{-6}$ g/l ergibt die Eichfunktion eine Gerade mit einer Steilheit von etwa 35 mV. Bei abweichendem Verhalten ist die Elektrodenoberfläche abzuschleifen und anschließend wieder zu polieren. Die Eichung im erforderlichen Bereich erfolgt mit Eichlösungen entsprechender SOAB-Konzentration. Die S^{2-} -Konzentration der Stammlösung ist vor der Herstellung der Eichlösungen jeweils zu bestimmen. Modellversuche mit Simulierung des Zerkleinerungsprozesses im Achatmörser unter Verwendung von Quarzpulver haben keine Unterschiede zur vereinfachten Eichung mit Lösungen ergeben.

5.3.5. Analyse der Schwermetallgehalte

Die quantitative Bestimmung der Schwermetallgehalte in den Einschlußlösungen stellt an die Probenpräparation, die Extraktion und die Analytik außerordentlich

hohe Anforderungen. Die Konzentrationen dieser Elemente werden in den Extraktionslösungen im Bereich von Mikrogramm je Liter variieren. Den Problemen möglicher Kontaminationen durch die Probe, durch erforderliche Chemikalien und Arbeitsmittel sowie während der Arbeitsvorgänge ist ganz besondere Aufmerksamkeit zu widmen. Auf die noch nicht ausreichend bearbeiteten Probleme von Adsorptionsverlusten wurde bereits hingewiesen (s. Abschn. 5.3.1.). Bisher wurden für quantitative Bestimmungen von Schwermetallen in Extraktionslösungen folgende Methoden eingesetzt :

- Neutronenaktivierung [061], [211],
- Atomabsorption [200],
- inverse Voltametrie [010], [267].

Diese Arbeiten zeigen sehr deutlich, daß die Hauptprobleme der Schwermetallanalyse in Gas-Flüssigkeits-Einschlüssen ganz entscheidend durch das Extraktionsverfahren verursacht werden. Die eigentliche analytische Bestimmung kann nach den für die vorliegenden Konzentrationsbereiche und begrenzten Lösungsvolumina geeigneten Varianten der genannten Analysenmethoden vorgenommen werden.

Die Schwermetalle sind nicht nur in den zu untersuchenden Einschlüssen, sondern auch als feste Einschlüsse oder als Gitterbestandteile im Mineral enthalten, was bei der Probenpräparation und der Extraktion des Einschlußinhaltes zu beachten ist. Eine Verfahrensweise, bei der die an der Mineralprobe bestimmten Spurenmetallgehalte auf die in der Probe enthaltene Menge an Einschlußwasser bezogen und die Konzentration in der Einschlußlösung berechnet wird, dürfte nur in sorgfältig geprüften Fällen statthaft sein [165], [307].

Die Probengewinnung ist grundsätzlich nach entsprechender mikroskopischer Bemusterung an Material ausreichend kleiner Korngrößen (etwa 0,5 mm) vorzunehmen. Die Reinigung dieses Materials durch Behandlung mit Säuren und bidestilliertem Wasser sowie entsprechende Blindwertkontrollen sind Grundvoraussetzungen für zuverlässige Ergebnisse.

Gegenüber der bereits beschriebenen Extraktion (s. Abschn. 5.3.2.) ergeben sich weitere Besonderheiten. Während des Öffnens der Einschlüsse verdampft das Wasser. Es können sich neben wasserlöslichen auch wasserunlösliche, aber säurelösliche Schwermetallverbindungen abscheiden. Die Einschlüsse können neben sichtbaren säurelöslichen auch mikroskopisch nicht nachweisbare Tochterminerale enthalten, die sich nach der Einschlußbildung während der weiteren Abkühlung ausgeschieden haben [061].

Die Extraktion des Einschlußinhaltes wird deshalb von einigen Autoren nicht nur mit bidestilliertem Wasser, sondern zusätzlich mit Säuren verschiedener Konzentration vorgenommen. Die Ergebnisse dieser Säureextrakte sind jedoch nicht in jedem Fall eindeutig interpretierbar. Eine Extraktion mit Säure kann aber auch zur Vermeidung von Adsorptionsverlusten bei einzelnen Elementen beitragen. Bei Verwendung von 0,5 N HCl für die Extraktion des Einschlußinhaltes sind die Verluste an Gold durch Adsorption an der Mineraloberfläche offensichtlich am geringsten, während die Extraktion des Einschlußinhaltes für die Bestimmung von Silber mit bidestilliertem Wasser möglich ist [010].

Die bisher nicht sehr zahlreichen Untersuchungen zum Schwermetallgehalt in Einschlußlösungen wurden vorwiegend an Quarzen ausgeführt und erbrachten z. T. erheblich variierende Ergebnisse (Tabelle 5.4).

Ergebnisse für die Elemente Fe, Mn, W und Zn, die mittels Lasermikrospektralanalyse erhalten wurden (s. Abschn. 5.2.3.), zeigen ebenso wie mikroskopisch ermittelte Fe-

Tabelle 5.4. Die Schwermetallgehalte in Gas-Flüssigkeits-Einschlüssen

Analysemmethode	Konzentration in der Einschlußlösung [mg/l]					
	Ag	Au	Cu	Mn	Pb	Zn
Neutronen-aktivierung			1...150	51...620		11... 570
Atom-absorption			50...350			10...1040
Inverse Voltammetrie	0,05...680	0,17...15,6	5...176		3...41	

und Cu-Konzentrationen (s. Abschn. 5.2.1.) noch größere Streubereiche mit z. T. wesentlich höheren Maximalgehalten.

Ein ähnliches Bild ergibt sich für Analysendaten, die mit ICP-Spektroskopie nach Öffnen der Einschlüsse durch Dekreпитation gewonnen wurden [001], [047], [283].

Die erreichten relativen Standardabweichungen schwanken in Abhängigkeit von der Verteilung der Einschlüsse in den Proben für die Hauptkomponenten zwischen 15 und 25 % und für die Spurenbestandteile zwischen 30 und 40 %. Vergleiche zwischen Analyseergebnissen, die an gleichen Proben nach dieser Arbeitsmethode und mit der Extraktionsmethode nach Zerkleinerung erhalten wurden, ergaben gewöhnlich eine gute Übereinstimmung.

Nach dieser Methode werden etwa 0,2 bis 0,5 g geeigneter Mineralproben (Topas, Apatit, Quarz u. a.) mit einer Korngröße von 0,5 bis 2 mm bei Temperaturen von maximal 550 °C zur Dekreпитation gebracht. Das dabei entstehende Aerosol wird mit einem Ar-HCl-H₂O-Aerosolträgergasstrom in eine ICP-Flamme überführt. Die Registrierung des Emissionsspektrums erfolgt mit einem Mehrkanalspektrometer. Auf diese Weise können die Elemente Li, K, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, La, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn, Cd, Al, Sn u. a. nachgewiesen und Konzentrationsverhältnisse, bezogen auf Na, bestimmt werden. Problematisch erwies sich bei dieser Arbeitsweise die Eichung der Methode. Dazu wurden bei gleichen Arbeitsbedingungen des ICP entsprechende Me/Na-Verhältnisse mit Eichlösungen gemessen. Nach kryometrischer Ermittlung der NaCl-Konzentration in der Einschlußlösung konnte mit diesen Me/Na-Verhältnissen die Konzentration des jeweiligen Elements bestimmt werden.

Versuche, durch stufenweise Dekreпитation verschiedene Einschlußgenerationen zu differenzieren, zeigten keine positiven Ergebnisse. Von einigen Autoren wird eingeschätzt, daß die Methode mit ihrem erreichten Entwicklungsstand günstige Möglichkeiten für den Einsatz in der Lagerstättenuche bietet [213].

Die quantitative Bestimmung der Schwermetalle in Einschlüssen [010], [200], [211], [267] bildet einen erfolgversprechenden Anfang, die Vorgänge der Erzbildung in verschiedenen Lagerstätten räumlich und zeitlich detaillierter zu untersuchen. Für die Fortführung derartiger Untersuchungen ist die weitere Bearbeitung und Lösung der angeführten methodischen Probleme eine wesentliche Voraussetzung.

5.3.6. Analyse der eingeschlossenen Gase

Außer Wasser enthalten Gas-Flüssigkeits-Einschlüsse verschiedene Gase, von denen Kohlendioxid, Methan und Stickstoff in der Regel die Hauptbestandteile bilden. Darüber hinaus sind in geringeren Konzentrationen Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlen-

monoxid, Kohlenwasserstoffe, Edelgase, Ammoniak, Schwefelwasserstoff u. a. verschiedentlich nachweisbar. Die Analyse der Gasphase beinhaltet als grundlegende Probleme die Präparation der eingeschlossenen Gase sowie deren analytische Bestimmung. Die Angabe von Ergebnissen der Gasanalyse sollte in einer solchen Form (z. B. Mol je Liter Lösung) erfolgen, die einen Bezug auf das ursprünglich homogene mineralabscheidende Medium ermöglicht. In der Regel ist deshalb der Bezug auf die Lösung sinnvoll, was die simultane Bestimmung des Wassergehaltes erfordert.

Das für die Gewinnung der Gase erforderliche Öffnen der Einschlüsse kann auf mechanischem oder thermischem Wege erfolgen. Beide Verfahrensweisen sind mit verschiedenen Vorzügen, aber auch mit Nachteilen und Fehlermöglichkeiten behaftet, die ihre Anwendbarkeit einschränken. Die unkritische Anwendung kann zu erheblichen Analysefehlern führen.

Das *mechanische Öffnen* der Einschlüsse erfolgt meist in Vakuummöhlen verschiedenster Bauart [079], [094], [201]. Beim Aufmahlen ist das Auftreten von zwei wesentlichen Fehlerursachen möglich, die zur nichtreproduzierbaren Veränderung der qualitativen und quantitativen Gaszusammensetzung führen. In Abhängigkeit von den gewählten konkreten Arbeitsbedingungen können einerseits tribochemische Reaktionen während des Mahlvorganges die Freisetzung von N_2 bei Verwendung von nitriergehärtetem Stahl als Material für die Mahlgefäße, die Zersetzung von Karbonaten unter Abgabe von CO_2 und Spuren von CO sowie die Zersetzung von Wasser unter Abgabe von H_2 bewirken [079], [094], [201].

Andererseits entsteht im Ergebnis des Mahlprozesses eine Mineralprobe mit stark vergrößerter und aktivierter Oberfläche, an der die freigesetzten Gase in unterschiedlichem Maße adsorbiert werden. Besonders betroffen sind H_2O , CO_2 und CH_4 , deren Adsorption in der angegebenen Reihenfolge abnimmt. Auch durch Temperaturerhöhung ist eine vollständige Desorption nicht möglich [057], [112], [201], [302]. Bei dem von ROEDDER u. a. [231] vorgeschlagenen Zerdrücken der ausgelesenen Probe im Vakuum dürften die aufgezeigten Probleme nicht auftreten. Jedoch wird dabei nur ein Teil der Einschlüsse geöffnet, so daß die erhaltene Gasmenge nur für die massenspektrometrische Analyse ausreicht.

Das *thermische Öffnen* der Einschlüsse erfolgt durch Erhitzen der Probe unter Inertgasatmosphäre oder im Vakuum [003], [057], [156], [168], [201], [301]. Die vorherige Aufnahme einer Dekrepatationskurve ermöglicht die gezielte Festlegung der erforderlichen Dekrepatationstemperatur, die in der Regel 50 bis $150^\circ C$ über der Homogenisierungstemperatur liegt. Zur Gewährleistung einer guten Reproduzierbarkeit ist eine möglichst enge Kornfraktion der gereinigten Probe einzusetzen. Bei stufenweiser Erhöhung der Temperatur besteht die Möglichkeit für die Analyse verschiedener Einschlusssgenerationen oder die Entfernung sekundärer Einschlüsse vor der Analyse.

Gasverluste durch Adsorption treten beim thermischen Öffnen der Einschlüsse nicht auf. Als wesentliche Fehlerursache ist der thermische Abbau evtl. vorhandener Spuren organischer Substanz zu erwähnen, was besonders zu Verfälschungen der Ergebnisse für in geringen Konzentrationen auftretende kohlenstoffhaltige Komponenten führen kann [003].

Systematische Vergleiche [169] haben gezeigt, daß bei Zerkleinerung der Proben unter Inertgasatmosphäre bei Raumtemperatur die Adsorption von CO_2 und CH_4 verhindert werden kann. Bei Abwesenheit kohlenstoffhaltiger Substanz liefert die mechanische und thermische Methode vergleichbare Ergebnisse, sofern die Adsorption durch die erwähnten Maßnahmen verhindert wird. Bei Anwesenheit kohlenstoffhaltiger Substanz können sich die Ergebnisse beider Öffnungsmethoden um Größenordnungen unterscheiden.

Für die Analyse der freigesetzten Gase werden neben den Methoden der klassischen volumetrischen Gasanalyse [079], [094], [201], [301] und der massenspektrometrischen

Analyse [127], [143], [185] vorwiegend gaschromatographische Methoden [057], [156], [168] eingesetzt.

In Abhängigkeit von der gerätetechnischen Ausrüstung und der analytischen Zielstellung werden zwei Grundvarianten der *Gaschromatographie* eingesetzt.

Bei Verwendung einer Trennsäule und porösen Polymeren (Porapak, Polisorb, Cekachrom) als Trägermaterial werden die Gaskomponenten Σ ($O_2 + N_2 + CO + H_2$), CH_4 und CO_2 bei einer Säulentemperatur von $25^\circ C$ getrennt.

Nach Erscheinen des CO_2 -Peaks wird die Säulentemperatur mit einem Temperaturprogramm (etwa $20^\circ C/Min.$) auf $75^\circ C$ erhöht, so daß sich die Retentionszeit von H_2O auf 5 bis 6 Minuten verkürzt. Für die Bestimmung wird ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor eingesetzt.

Sollen die Gase O_2 , N_2 , CO und H_2 ebenfalls getrennt bestimmt werden, ist eine Kombination von zwei Trennsäulen mit verschiedenem Trägermaterial erforderlich [054], [057], [168]. In der ersten, mit porösen Polymeren gefüllten Säule werden bei etwa $50^\circ C$ die Gase H_2 , O_2 , N_2 , CO , CH_4 von CO_2 und H_2O getrennt und letztere dabei quantitativ bestimmt. In einer zweiten, mit Molekularsieb gefüllten Säule erfolgt dann die Trennung des Gasgemisches. CO_2 und H_2O werden vor dieser Säule aus dem Gasstrom entfernt. Die Bestimmung wird ebenfalls mit Wärmeleitfähigkeitsdetektoren vorgenommen. Als Trägergas wird Helium verwendet. Ist die Bestimmung von Wasserstoff nicht vorgesehen, kann auch dieser als Trägergas eingesetzt werden. Die Nachweisgrenzen liegen bei den üblichen Arbeitstechniken für CH_4 , CO_2 und H_2O im Mikrogrammbereich. Bei der Gasbestimmung selbst kann eine Reproduzierbarkeit von 3 bis 5% (relativ) durchaus erreicht werden, jedoch bewirken in der Regel verschiedene Probeneigenschaften und die Gaspräparation eine gewisse Verschlechterung der Reproduzierbarkeit. Zur Aufstellung der Eichfunktionen werden mit Gasspritzen abgestufte Mengen Eichgase in den Verdampfer des Chromatographen injiziert. Für die Eichung von Wasser hat sich die Herstellung einer Eichreihe aus Methanol und H_2O als günstig erwiesen. Von diesen Mischungen werden geeignete Mengen ebenfalls mit Spritzen in den Verdampfer injiziert. Die quantitative Auswertung der Peaks erfolgt dann nach den üblichen Verfahren [216].

Für die thermische Freisetzung der Gase aus den Mineralproben und deren Zufuhr in den Gaschromatographen eignen sich zwei Varianten. Die Präparation der in den Einschlüssen enthaltenen Gase und des Wassers, für die man fast ausschließlich die thermische Dekrepiation einsetzt, wird in einer mit Mehrwegehähnen absperrbaren Verzweigung die Zuführung des Trägergases unter Trägergasatmosphäre oder im Vakuum vorgenommen. Durch Umschalten der Hähne kann die entstandene »Gasprobe« in den Chromatographen eingeführt werden [057], [156]. Die Präparation der Gase kann auch in einem getrennten Arbeitsgang in einer Ampulle vorgenommen werden. Dazu wird die gereinigte Probe in eine Glasampulle eingewogen, diese anschließend bei einer vorzuziehenden Temperatur auf etwa 0,3 Pa evakuiert und dann abgeschmolzen [168]. Nach Erhitzen dieser so präparierten Ampulle auf die vorgegebene Dekrepiationstemperatur kann diese in die auf etwa $120^\circ C$ erwärmte Zertrümmerungsvorrichtung des Gaszufuhrsystems des Chromatographen eingebracht werden. Nach Zertrümmerung der Ampulle tritt das Gas der Probe mit dem Trägergas in den Chromatographen ein. Beide Varianten gestatten die Entfernung sekundärer Einschlüsse durch thermische Vorbehandlung im jeweiligen System. Für eine Analyse sind etwa 0,5 bis 1,0 Gramm der gereinigten Kornfraktion (s. Abschn. 5.3.1.) erforderlich.

Für die Analyse der Hauptbestandteile der Gase Σ (N_2 , O_2 , CO), CH_4 und CO_2 sowie H_2O mit der »Ampullentechnik« eignet sich nach unseren Erfahrungen nachstehendes einfaches gaschromatographisches Verfahren:

Gaschromatograph GCHF 18.3.1 (VEB Chromatron Berlin) 2-m-Säule mit Cekachrom 1, Innendurchmesser 4 mm, Trägergas Wasserstoff 3 l/h, Eingangsheizung

70°C, Säulentemperatur 70°C, Ausgangsheizung 110°C, Wärmeleitfähigkeitsdetektor, Brückenstrom 200 mA, Empfindlichkeit 1, Eichung wie oben angegeben.

Auswertung der Peakfläche mit Auswerteeinheit

Bild 5.3 zeigt als Beispiel das mit einer Quarzprobe erhaltene Chromatogramm.

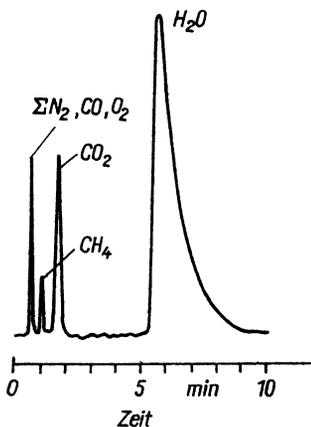


Bild 5.3. Gaschromatogramm einer Quarzprobe

Die Analyse der Gase erbringt nicht nur qualitative und quantitative Angaben über deren Zusammensetzung, sondern ermöglicht in günstigen Fällen auch die thermodynamische Berechnung nicht direkt meßbarer Parameter des mineralabscheidenden Mediums. Die diskutierten Fehlermöglichkeiten erfordern aber stets eine kritische Wertung dieser errechneten Daten.

5.3.7. Analyse der Isotopenzusammensetzung der Einschlüßkomponenten

Die massenspektrometrische Isotopenanalyse ermöglicht die Bestimmung der Isotopenzusammensetzung der Elemente H, O, C, S, He und Ar in den Einschlüßkomponenten H₂O, CO₂, CH₄, H₂S, SO₂ und Edelgasen. Die Spezifik dieser Untersuchungen wird insbesondere durch die erforderliche Freisetzung der Komponenten nach Öffnen der Einschlüsse, deren selektive Trennung und die teilweise chemische Umsetzung in sehr kleinen Mengen charakterisiert. Die bereits im Zusammenhang mit der Gaschromatographie (s. Abschn. 5.3.6.) diskutierten Probleme einer repräsentativen Gewinnung der gasförmigen Einschlüßbestandteile können auch bei der Isotopenanalyse nicht nur eine qualitative und quantitative Veränderung der Zusammensetzung bewirken, sondern insbesondere eine Verschiebung der Isotopenzusammensetzung verursachen. Zur Gewinnung zuverlässiger Ergebnisse sind deshalb sorgfältige systematische Voruntersuchungen erforderlich [114], [185], [186]. Bei Abwägung aller Vor- und Nachteile verschiedener Extraktionsverfahren wird gegenwärtig der thermischen Dekreпитation der Vorzug gegeben. Hierzu werden in Abhängigkeit von den Anforderungen des Präparations- und Meßsystems sowie vom Gehalt der Komponenten in den Einschlüssen bis zu 10 Gramm einer gereinigten Kornfraktion (<2 mm) der Probe in der Vakuumlinie des Präparationsystems bei einer Temperatur über 100°C und einem Vakuum von ungefähr 0,3 Pa mehrere Stunden von anhaftenden Gasen gereinigt. Die Temperatur kann dabei so gewählt werden, daß sich Einschlüsse verschiedener Homogenisierungstemperaturen schrittweise öffnen. Anschließend wird auf die erforderliche Dekreпитationstemperatur (häufig

500 bis 600°C) erhitzt, wobei die abgegebenen Gase durch Ausfrieren mit flüssigem Stickstoff sowie Abpumpen aus dem Proberaum in ein Sammelgefäß entfernt werden. Auf diese Weise ergibt sich bereits eine Trennung in kondensierbare Gase (H₂O, CO₂, H₂S, SO₂) und nichtkondensierbare Gase (CH₄, N₂, CO, H₂, He, Ar), die in Abhängigkeit von der Aufgabenstellung für die Messung weiter aufgearbeitet werden können. Die Verfahrensweise, mit primären Einschlüssen angereicherte Proben unter dem Mikroskop aus polierten Plättchen zu gewinnen und diese durch Zerdrücken in einem evakuierten Metallrohr zu öffnen, dürfte mit o. g. Problemen nicht behaftet sein, erfordert aber einen hohen Zeitaufwand [100], [231]. Bei der Analyse der Isotopenzusammensetzung ist den Fragen der Konservierung des Chemismus und der Isotopenzusammensetzung des Einschlußinhaltes von der Einschlußbildung bis nach dessen Extraktion besondere Aufmerksamkeit zu widmen. Grundsätzlich bestehen Möglichkeiten zur Veränderung der Zusammensetzung durch Diffusion von Gasen in das Mineralgitter, durch chemische und isotope Austauschreaktionen mit Elementen des Kristallgitters und durch chemische Reaktionen zwischen den Komponenten des Einschlußinhaltes.

Nach bisher vorliegenden Untersuchungen tritt keine Diffusion von Gasen auf, die den Chemismus und die Isotopenzusammensetzung merkbar verändert. Austauschreaktionen nach Bildung der Einschlüsse zwischen Elementen des Kristallgitters und Bestandteilen des Einschlußinhaltes sind für Kohlenstoff (Karbonat – CO₂) und Schwefel (Sulfid – SO₂ bzw. H₂S) nicht nachweisbar. Bei sauerstoffhaltigen Mineralen setzt sich der temperaturabhängige Austausch des Sauerstoffs zwischen dem Kristallgitter und dem Einschlußinhalt fort, ohne den Gleichgewichtszustand für Normaltemperatur zu erreichen. Austauschreaktionen zwischen den Bestandteilen des Einschlußinhaltes führen bei Wasserstoff und Sauerstoff bereits unter Normalbedingungen in kurzer Zeit zu einem Isotopenaustauschgleichgewicht, während zwischen kohlenstoffhaltigen Bestandteilen bis zu Temperaturen von 500 bis 600°C kein Isotopenaustausch eintritt [186].

Für die Ermittlung der Isotopenverhältnisse haben sich folgende Arbeitstechniken bewährt:

δD_{H_2O} : Gewinnung des Wasserstoffs durch Umsetzung des Wassers mit Uranium oder Chromium im dynamischen oder stationären Verfahren und anschließende Messung [100], [210], [231], [238];

$\delta^{18}O_{H_2O}$: in sauerstofffreien Mineralen (Fluorit, Galenit, Sphalerit): Gewinnung des Sauerstoffs durch Behandlung des Wassers mit BrF₅ [192] oder XeF₂ [122], Umsetzung an Graphit und anschließende Messung des erhaltenen CO₂;

in sauerstoffhaltigen Mineralen (Quarz, Karbonate, Sulfate u. a.): Ermittlung des $\delta^{18}O$ -Wertes des Wirtsminerals nach den üblichen Verfahren [105], [107] und Berechnung von $\delta^{18}O_{H_2O}$ unter Verwendung der Bildungstemperatur und des jeweiligen Fraktionierungsfaktors α ($\alpha = {}^{18}O/{}^{16}O_{Min.} : {}^{18}O/{}^{16}O_{H_2O}$):

Quarz-H₂O: $1000 \ln \alpha = 3,629 \cdot 10^6 T^{-2} - 2,56$ [048]

Calcit-H₂O: $1000 \ln \alpha = 2,704 \cdot 10^6 T^{-2} - 1,86$ [191]

Baryt-H₂O: $1000 \ln \alpha = 3,0 \cdot 10^6 T^{-2} - 6,79$ [063]

Wolframit-H₂O: $1000 \ln \alpha = 3,0 \cdot 10^6 T^{-2} - 9,9$ [140].

Enthalten sauerstofffreie Minerale Einschlüsse mit einer ausreichenden Menge an CO₂, so kann $\delta^{18}O_{H_2O}$ aus dem gemessenen Wert $\delta^{18}O_{CO_2}$, der Bildungstemperatur und dem Fraktionierungsfaktor für CO₂-H₂O ($1000 \ln \alpha = -0,0206 \cdot 10^6 T^{-2} + 17,9942 \cdot 10^3 T^{-1} - 19,97$ [192]) berechnet werden.

- $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$: Messung des extrahierten CO_2 , das in der Regel den Hauptanteil der kohlenstoffhaltigen Verbindungen des Einschlusses bildet.
In Karbonaten kann die Ermittlung aus dem $\delta^{13}\text{C}_{\text{Karb.}}$ -Wert, dem Fraktionierungsfaktor, der Bildungstemperatur sowie weiteren Einflußfaktoren erfolgen [188].
- $\delta^{34}\text{S}$: Messung des extrahierten SO_2 [185];
bei Sulfiden ist die Bestimmung von $\delta^{34}\text{S}$ für den Gesamtschwefel der Hydrotherme auch durch Berechnung aus dem $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulf.}}$ -Wert und der Bildungstemperatur sowie unter Berücksichtigung weiterer Einflußfaktoren ($p\text{H}$, $f \text{ O}_2$, $\text{S}^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ -Verhältnis) möglich [188].

Die Analyse der Isotopenzusammensetzung von Helium und Argon erfolgt durch direkte Messung nach selektiver Abtrennung.

Die Isotopenanalysen an Bestandteilen von Gas-Flüssigkeits-Einschlüssen werden vor allem mit der Zielstellung ausgeführt, Aussagen über die Quelle(n) (anhand von $\delta \text{ D}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{34}\text{S}$) und die Entwicklung (mittels $\delta^{18}\text{O}$) der mineralbildenden Hydrothermen und deren physiköchemischen Parameter zu erhalten [101], [107], [114], [186], [189], [190], [239], [240], [241], [242], [243]. Die Kombination von Untersuchungen der Isotopenzusammensetzung des Schwefels sowie des Kohlenstoffs in Bestandteilen der Einschlüsse und des Wirtsminerals erweitert die Aussagemöglichkeiten erheblich. Auf diese Weise lassen sich Angaben über die Bildungstemperatur, über das Vorliegen von Gleichgewichts- bzw. Nichtgleichgewichtsbedingungen sowie über $p\text{H}$ - und Eh-Werte der Hydrothermen gewinnen [186], [188]. Die bisher geringe Zahl von Ergebnissen für Helium und Argon läßt noch keine gesicherte Interpretation zu [114].

5.3.8. Infrarotspektroskopische Untersuchungen

Infrarotabsorptionsspektren transparenter Minerale wie Quarz, Fluorit, Calcit, Baryt u. a. lassen sich unter Verwendung beidseitig polierter Plättchen mit Schichtdicken von 0,3 bis 0,6 mm, wie sie auch für die thermobarometrischen Untersuchungen eingesetzt werden (s. Abschn. 4.2.2.), bei Zimmertemperatur gewinnen. Zusammenfassende Arbeiten [011], [012], [037], [095] und eigene Untersuchungen zeigen, daß in diesen Spektren bestimmte Absorptionsbanden den charakteristischen Bestandteilen von Gas-Flüssigkeits-Einschlüssen zugeordnet werden können:

Schwingung	Wellenzahl [cm^{-1}]	Komponente
ν_{OH}	3460	H_2O
$\nu_{\text{C-H}}$	2900	Kohlenwasserstoffe
$\nu_{\text{C=O}}$	2350	CO_2

Zur Aufnahme der IR-Absorptionsspektren werden die Plättchen an geeigneten Halterungen (im einfachsten Falle mit Plastelina aufgekittet) in den Strahlengang des IR-Spektrophotometers gebracht. Die zu untersuchenden Bereiche können durch eine entsprechende Blende begrenzt werden. Die erhaltenen Spektren geben für den durchstrahlten Bereich der Probe, der in Abhängigkeit von der Meßanordnung zwischen 6 mm^2 und 50 mm^2 variieren kann, eine summarische Information sowohl über die Einschlußmenge als auch über die Konzentration der genannten Komponenten in diesen Einschlüssen. Die Extinktion der jeweiligen Absorptionsbanden wird nach der Basislinienmethode ermittelt [027], [298]:

$$E_v = \lg \frac{I_{0v}}{I_v} = \varepsilon c l \quad (5.4)$$

I_{0v}, I_v Intensität der Lichtströme vor und nach dem Durchtritt durch die Probe
 ε Extinktionskoeffizient
 c Konzentration
 l Schichtdicke

Bei konstanter Dicke der beidseitig polierten, planparallelen Plättchen ergibt sich eine quantitative Beziehung zwischen der Extinktion und der Menge der betreffenden Komponente in den Einschlüssen. Eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Einschlüsse sowie die Abwesenheit von überdurchschnittlich großen Einschlüssen ($\gg 50 \mu\text{m}$), von Fremdmineralen und von Spaltrissen sind notwendige Voraussetzungen. Diese Anforderungen sind bei Untersuchungen natürlicher Proben oft nicht völlig realisierbar, so daß in Abhängigkeit vom Untersuchungsmaterial und von der Konzentration der Komponenten erhebliche Streuungen der Analyseergebnisse auftreten können. Für die Bestimmung geringer Wassergehalte kann mit relativen Fehlern bis zu 50 % gerechnet werden [095]. Das Problem der Einhaltung einer konstanten Plättchendicke kann bei einigen Mineralen dadurch eliminiert werden, daß eine der im untersuchten Frequenzbereich auftretenden mineralspezifischen Absorptionsbanden als Bezugsbande verwendet und mit Extinktionsverhältnissen gearbeitet wird:

$$\Delta E = \frac{E_{iv}}{E_{st.v'}} \quad (5.5)$$

E_{iv} Extinktion der Absorptionsbande v für die Komponente i
 $E_{st.v'}$ Extinktion der als Bezugsbande gewählten mineralspezifischen Absorptionsbande v'

Als mineralspezifische Bezugsbanden eignen sich bei Quarz 2200 cm^{-1} und bei Calcit 712 cm^{-1} . Fluorit weist im untersuchten Frequenzbereich keine mineralspezifischen Absorptionsbanden auf. Bisherige qualitative Untersuchungen hydrothermaler Minerale mit Gas-Flüssigkeits-Einschlüssen zeigen, daß in diesen Wasser stets, Kohlendioxid häufig und Kohlenwasserstoffe selten nachweisbar sind. Quantitative Aussagen sind im Vergleich zu anderen Analysemethoden aus den bereits genannten Gründen mit hohen relativen Fehlern behaftet. Der Einsatz dieser Methode ist deshalb hauptsächlich für einen ersten qualitativen Nachweis von Wasser, Kohlendioxid und Kohlenwasserstoffen in Gas-Flüssigkeits-Einschlüssen sowie für abschätzende Vergleiche der Konzentration dieser Komponenten in verschiedenen Proben geeignet. Der Nachweis einer Beziehung zwischen dem Gehalt an Wasser oder Kohlendioxid und geologischen Parametern (Teufe, Altersfolge u. a.) ist in geeigneten Objekten möglich [011]. Diese Beziehungen lassen sich jedoch nicht ohne weiteres auf andere Objekte übertragen. Quantitative Ergebnisse mit wesentlich besserer Reproduzierbarkeit sind mit den Methoden der Gasanalyse (s. Abschn. 5.3.6.) zu erzielen.

Die methodisch ausgerichteten Ausführungen in den ersten Kapiteln lassen nur wenig Raum für die Vorstellung von Beispielen für erfolgreiche Anwendungen der Einschlußforschung. Aus Gründen der Übersichtlichkeit und Geschlossenheit wurde auf eine Einflechtung verzichtet, obwohl zu allen dargestellten Methoden und geowissenschaftlichen Problemen eine mehr oder minder umfangreiche Literatur über Nutzungs- und Lösungsmöglichkeiten vorliegt.

Das Anliegen des Buches und die Fülle des internationalen Schrifttums zur Einschlußforschung lassen es nicht zu, einen Überblick über die vielen Ansätze, Versuche, speziellen Lösungen und komplexen Untersuchungen zu geben, die sich unter dem Dach der interessanten, vielseitigen und zukunftssträchtigen neuen Disziplin vereinigen. Im folgenden soll jedoch der Versuch unternommen werden, anhand von Beispielen einerseits einen Eindruck von den Einsatzmöglichkeiten der Einschlußforschung bei der Lösung unterschiedlicher geowissenschaftlicher und auch technischer Aufgaben zu vermitteln und andererseits den Einstieg in die einschlägige Literatur zu ermöglichen.

Die Auswahl der Beispiele erfolgte nach den Gesichtspunkten der modernen Literatur, der Lösung spezieller oder komplexer Aufgaben, der Anwendung vieler Methoden und der Breite der internationalen Bearbeitung. In der aufgeführten Reihenfolge werden physikochemische, petrographisch-petrogenetische, lagerstättenkundliche und technische Fragen behandelt.

6.1. Ermittlung physikochemischer Größen

Für die Abscheidung eines Minerals sind neben der Konzentration der betreffenden Komponenten weitere Parameter wie Druck, Wasserstoffionenaktivität, Redoxpotential, Sauerstoffpartialdruck u. a. in einem mehr oder weniger begrenzten Bereich erforderlich. Größtenteils sind diese nicht direkt in den Einschlüssen meßbar und werden deshalb mit thermodynamischen Berechnungen ermittelt. Auch die Ergebnisse der Einschlußanalysen können hierfür genutzt werden. Grundsätzlich ist bei dieser Verfahrensweise zu beachten, daß die einfachen thermodynamischen Betrachtungen für geschlossene Systeme und Gleichgewichtszustände gelten, was unter geologischen Bedingungen oft nicht oder nur in grober Näherung erfüllt sein kann. Wird weiterhin beachtet, daß die Analyseergebnisse mit Fehlern behaftet sind und die verwendeten thermodynamischen Daten ebenfalls mit mehr oder weniger großen Fehlern belastet sein können, wird die Notwendigkeit einer kritischen Wertung der errechneten Ergebnisse unter Einbeziehung weiterer, voneinander unabhängiger Verfahren deutlich. Es ist deshalb angebracht, von Abschätzungen der betreffenden Größen zu sprechen.

6.1.1. Abschätzung des pH-Wertes

Aus den analytisch ermittelten Gehalten von CO_2 und HCO_3^- kann eine Abschätzung des pH-Wertes vorgenommen werden

$$K_1 = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{CO}_2(\text{gelöst})}} \quad \text{pH} = \text{p}K_1 + \log \frac{m_{\text{HCO}_3^-} \gamma_{\text{HCO}_3^-}}{m_{\text{CO}_2(\text{gelöst})}} \quad (6.1)$$

a Aktivität

γ Aktivitätskoeffizient der Lösung für HCO_3^-

K_1 Dissoziationskonstante der Kohlensäure

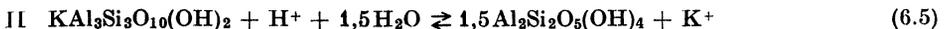
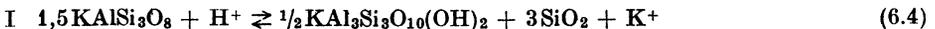
$$\text{p}K_1 = \frac{2382,3}{T} - 8,153 + 0,02194 T \quad (6.2)$$

Wurde die Gasanalyse nach thermischer Dekreпитation vorgenommen, ist der gemessene Wert für CO_2 (gesamt) wegen der thermischen Zersetzung von Hydrogenkarbonat zu korrigieren:

$$(\text{CO}_2)_{(\text{gelöst})} = \text{CO}_2(\text{gesamt}) - 0,5 \cdot \text{CHCO}_3^- \quad (6.3)$$



Besteht eine Beziehung zwischen den durch saure Lösungen hervorgerufenen Veränderungen von Kalifeldspat oder Muskovit und der Abscheidung von Mineralen, kann mit der in den Einschlüßlösungen dieser abgeschiedenen Minerale bestimmten Kaliumkonzentration der pH-Wert dieser Lösungen aus folgenden Reaktionen errechnet werden:



Gleichgewichtskonstanten für die Reaktionen I bis III für Bedingungen rezenter Hydrothermen

Reaktion	lg K			
	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C
I	7,0	4,89	3,55	2,7
II	4,83	3,10	2,00	1,3
III	18,9	12,9	9,1	6,7

Unter Verwendung dieser Gleichgewichtskonstanten errechnet sich der pH-Wert der Lösungen für die Reaktionen

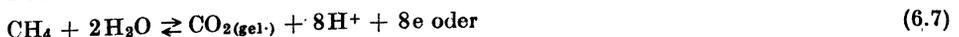
$$\text{I, II: } \text{pH} = \lg K - \lg [\text{K}^+]$$

$$\text{III: } \text{pH} = \frac{1}{3} \lg K - \lg [\text{K}^+] \text{ [331], [323]}$$

6.1.2. Abschätzung des Redoxpotentials

Von den in Gas-Flüssigkeits-Einschlüssen enthaltenen Elementen weisen Kohlenstoff und Schwefel analytisch getrennt nachweisbare Komponenten mit verschiedenen Wertigkeiten auf (C: CH_4 — CO_2 , S: S^2 — SO_4^{2-}).

Nach



und

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (6.9)$$

E_0 Standardpotential
R Gaskonstante
z Anzahl ausgetauschter Elektronen
T Temperatur
F FARADAY-Konstante

wird das Potential abgeschätzt [312], [316].

6.1.3. Abschätzung des Sauerstoffpartialdruckes

Nach der Reaktion



und

$$K = \frac{p_{\text{CH}_4} p_{\text{O}_2}^2}{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (6.11)$$

kann bei Kenntnis der Bildungstemperatur und des Gesamtdruckes nach quantitativer Bestimmung von H_2O , CO_2 , CH_4 und evtl. weiterer Gashaupbestandteile in den Einschüssen der Sauerstoffpartialdruck abgeschätzt werden. Die Gleichgewichtskonstante für diese Reaktion beträgt [323]:

$$\log K_{(300^\circ\text{C})} = -36,47; \quad \log K_{(350^\circ\text{C})} = -33,54 \quad (6.12)$$

6.1.4. Abschätzung der Reservoirtemperatur mit geochemischen Thermometern

Die Veränderungen der Natrium-, Kalium- und Calciumgehalte in natürlichen Geothermen beruhen unter bestimmten Bedingungen auf dem temperaturabhängigen Kationenaustausch zwischen den mineralisierten Wässern und Feldspäten der Gesteine. Aus den gemessenen Temperaturen und Analysendaten an verschiedenen Geothermalsystemen wurden folgende Funktionen gefunden [315]:

Na—K-Geothermometer

$$t[^\circ\text{C}] = \frac{1217}{\log(\text{Na}/\text{K}) + 1,483} - 273,15 \quad (> 150^\circ\text{C}) \quad (6.13)$$

$$t[^\circ\text{C}] = \frac{885,6}{\log(\text{Na}/\text{K}) + 0,8973} - 273,15 \quad (< 150^\circ\text{C}) \quad (6.14)$$

Die Angabe der Kationenkonzentrationen erfolgt in mg/kg. Das Na—K-Geothermometer ist wenig empfindlich gegenüber Lösungsverdünnung oder -verdampfung und zeigt bei Temperaturen über 180°C sehr gute Ergebnisse. Stärkere Abweichungen ergeben sich bei Temperaturen unter 100°C .

Na—K—Ca-Geothermometer

$$t[^\circ\text{C}] = \frac{1647}{\log(\text{Na}/\text{K}) + \beta [\log(\frac{\text{Ca}}{\text{Na}}) + 2,06] + 2,47} - 273,15 \quad (6.15)$$

Die Angabe der Kationenkonzentrationen erfolgt in mg/kg oder ppm. Zunächst ist die Temperatur mit $\beta = 4/3$ zu berechnen. Ist der erhaltene Wert kleiner 100°C und der Ausdruck $[\log (\sqrt{\text{Ca/Na}} + 2,06)]$ positiv, wird nicht weiter fortgesetzt. Wird jedoch mit $\beta = 4/3$ eine Temperatur über 100°C oder für den genannten Ausdruck ein negativer Wert erhalten, ist die Temperatur mit $\beta = 1/3$ zu berechnen. Eine Verdünnung der Geothermie ist vernachlässigbar, wenn die hochthermale Lösung wesentlich höher als die verdünnende Lösung mineralisiert ist und die Verdünnung nicht größer als 70 bis 80 % beträgt. Einen stärker verändernden Einfluß verursacht das Sieden der Geothermie. Die hierbei erfolgende CO_2 -Abgabe bewirkt eine Calcitausfällung und damit eine Veränderung der Kationenzusammensetzung der Lösung.

6.2. Gesteinsbildung und -umbildung

6.2.1. Druckbestimmung anhand von CO_2 -Einschlüssen in Peridotit-Xenolithen aus Basalt

Bei der mikroskopischen Durchsicht von Peridotit-Xenolith-Dickschliffen beobachtet man sowohl im Olivin als auch im Pyroxen zahlreiche silikatische Schmelzphaseneinschlüsse, die in Abhängigkeit von der Genese unterschiedliche Formen und Phasenzusammensetzungen aufweisen. Primäre Einschlüsse enthalten bei Raumtemperatur eine Gasblase, erstarrtes Silikatglas und feste Mineralphasen (manchmal in Form epitaktisch eingewachsener Ilmenit- oder Plagioklasleisten). Sie besitzen meist isometrische Formen.

Untergeordnet treten gemischte Schmelzphaseneinschlüsse mit bis zu 50 Vol.-% CO_2 auf. Die sekundären Einschlüsse sind häufig unregelmäßig-schlauchförmig ausgebildet und bestehen aus erstarrtem Glas mit einer Gasblase und ähneln, wenn sie mehr oder weniger isometrisch ausgebildet sind, echten Flüssigkeitseinschlüssen. Meist sind diese Einschlüsse an verheilte Risse gebunden. Neben den silikatischen Schmelzphaseneinschlüssen trifft man häufig reine CO_2 -Einschlüsse an, die manchmal fast kugelförmig sind.

Die Einschlußhäufigkeit variiert in weiten Grenzen, wobei manche Olivinkörner kaum Einschlüsse führen, während andere 10^7 Einschlüsse je Kubikzentimeter oder mehr enthalten. Durch die räumliche Anordnung und die mehr oder weniger deutliche Bindung an Spaltrisse wird belegt, daß der größte Teil der CO_2 -Einschlüsse sekundären Charakter besitzt. Sehr selten findet man CO_2 -Einschlüsse, für die eine primäre Herkunft postuliert werden kann.

Die Einschlußgröße schwankt ebenfalls beträchtlich. Die sekundären Einschlüsse besitzen Durchmesserwerte von 5 bis 20 μm . Die primären Einschlüsse sind in der Regel kleiner ($\leq 5 \mu\text{m}$). Manche Einschlüsse sind von einem Hof submikroskopisch bis mikroskopisch ($\sim 1 \mu\text{m}$) kleiner pseudosekundärer CO_2 -Einschlüsse umgeben, die belegen, daß beim Magmenaufstieg der Einschlußinnendruck über den Außendruck angestiegen ist. Wird dabei durch die steigende Druckdifferenz die Festigkeit des Mineralwirts überschritten, so erfolgt bei nicht zu starkem Druckanstieg eine Kompensation des Überdruckes, indem CO_2 auf Mikrorissen in die Einschlußnachschaft abwandert (in einigen Fällen etwa 20 bis 30 Vol.-%). Dabei kann sich die CO_2 -Dichte im »Muttereinschluß« beträchtlich verringern.

Aus den Homogenisierungstemperaturen der beiden Einschlußtypen (Silikatschmelz- und CO_2 -Einschlüsse) lassen sich Aussagen über den Bildungsdruck der Einschlüsse bzw. über die Bildungstiefe ableiten. In der Tabelle 6.1 sind die Ergebnisse der Homogenisierungsmessungen an CO_2 -Einschlüssen im Olivin und Pyroxen aus Peri-

Tabelle 6.1. Ergebnisse der Homogenisierungsmessungen an CO₂-Einschlüssen

Mineral	Einschluß- charakter	Homogenisierungs- temperatur	Zahl der Bestimmungen	Dichte d [g · cm ⁻³]
Olivin	primär	$t_{H/F} = 4,8^\circ\text{C}$	5	0,90
	primär/sekundär	$t_{H/F} = (15,7 \pm 2,0)^\circ\text{C}$	26	0,82
	sekundär	$t_{H/F} = (26,5 \pm 0,8)^\circ\text{C}$	105	0,69
	sekundär	$t_{H/F} = (29,5 \pm 0,4)^\circ\text{C}$	60	0,61
	sekundär	$t_{H/G} = (29,8 \pm 0,1)^\circ\text{C}$	30	0,33
Pyroxen	primär/sekundär	$t_{H/F} = (14,7 \pm 0,2)^\circ\text{C}$	12	0,83
	sekundär	$t_{H/F} = (29,4 \pm 0,6)^\circ\text{C}$	20	0,62

dotit-Xenolithen aus dem Basalt des Geisingberges (Osterzgebirge) und die resultierenden mittleren Dichtewerte zusammengestellt (THOMAS, unveröffentlichte Daten).

Da nur die Einschlüsse mit der höchsten CO₂-Dichte die »primären« p - T -Bedingungen der Einschlußbildung repräsentieren, soll anhand der CO₂-Dichte von 0,90 g · cm⁻³ (bestimmte Maximaldichte der betrachteten Proben) die Druckbestimmung demonstriert werden.

Für die Druckermittlung wird der Verlauf der 0,90 g · cm⁻³-Isochore im p - T -Raum benötigt. Aus den p - V - T -Daten für CO₂ [124] erhält man für die CO₂-Dichte von 0,90 g · cm⁻³ durch lineare Interpolation die in der Tabelle 6.2 aufgeführten Wertepaare für p und t (Auswahl). Anhand dieser Werte resultiert folgende lineare Regressionsgleichung:

$$p = (6,76 \cdot t - 15,21) \cdot 10^5 \quad (6.16)$$

die zur Berechnung des Druckes [Pa] bei der Temperatur t dient. Für t wird die Homogenisierungstemperatur von Silikatschmelzeinschlüssen herangezogen. Für Einschlüsse in Olivinen der Peridotit-Xenolithe von Basalten aus dem Süden der DDR (Feldstein, Geisingberg, Wohlbach/Vogtl.) und aus Bayern (Immenreuth und Weidersberg) [330] resultiert aus 25 Messungen eine mittlere Homogenisierungstemperatur t_H von $(1165 \pm 60)^\circ\text{C}$.

Setzt man diesen Wert für t_H in die Isochorengleichung (6.16) ein, so erhält man einen Druck von etwa $7900 \cdot 10^5$ Pa (lineare Extrapolation). Die 0,90 g · cm⁻³-Isochore ist jedoch im p - T -Diagramm bei hohen Drücken und Temperaturen leicht in Richtung der Abszisse gekrümmt [228], womit der so abgeschätzte Druck zu hoch ausfällt. Berücksichtigt

Tabelle 6.2. p - t -Daten des CO₂ für eine Dichte von 0,90 g · cm⁻³ [124]

Druck [10 ⁵ Pa]	Temperatur [°C]
100	12,37
200	27,48
400	57,10
500	71,74
700	101,58
1000	144,97
1200	174,93
1400	205,41

man die Isochorenkrümmung, ergibt sich ein Druck von etwa $6500 \cdot 10^5$ Pa. Aus diesem und der Dichte der Basaltschmelze von $2,7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ [324] resultiert eine »hydrostatische« Tiefe von 24,5 km für die Bildung der Einschlüsse. Nimmt man an, daß die Einschlüßbildung in einer isolierten Schmelzkammer stattfand, d. h. unter lithostatischen Druckbedingungen, so ergibt sich unter Berücksichtigung einer Gesteinsdichte von $3,3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ eine Tiefe von etwa 20 km.

Primäre CO_2 -Einschlüsse mit Aureolen kleiner (pseudosekundärer) Einschlüsse erlauben die Schlußfolgerung, daß die CO_2 -Dichte bei der Einschlüßbildung größer als $0,90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ war. Aus Dichtebestimmungen an CO_2 -Einschlüssen in ultrabasischen »Knollen« ergibt sich aus der Literatur ein Mittelwert für die maximale CO_2 -Dichte von $1,03 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ [228]. Legt man diesen Dichtewert und eine Temperatur von 1200°C ($\sim t_{\text{H}}$ -Mittelwert $+ 1\sigma$) der Druckabschätzung zugrunde, so erhält man einen Druck von rund $8500 \cdot 10^5$ Pa und eine hydrostatische Tiefe von 32 km, die einer lithostatischen Tiefe von 26 km entspricht. Berücksichtigt man die Dichteverringering infolge Volumenvergrößerung durch die partielle Dekrepitation, so ist mit größeren Bildungstiefen der CO_2 -Einschlüsse in den Peridotit-Xenolithen zu rechnen.

Die pseudosekundären und sekundären CO_2 -Einschlüsse bildeten sich beim Magmenaufstieg in unterschiedlichen Tiefen, wobei der Hauptteil der Einschlüsse im Olivin und Pyroxen bei einem Druck von $3600 \cdot 10^5$ Pa in einer Tiefe von 13,6 km entstand.

Aus den Homogenisierungsmessungen an Schmelz- und CO_2 -Einschlüssen im Olivin und im Pyroxen der Peridotit-Xenolithe errechnet sich ein Geothermalgradient von $47,6^\circ\text{C}$ (je 1000 m im Tertiär).

6.2.2. Identifizierung von Tochterkristallphasen in Einschlüssen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) und der energiedispersiven Röntgenspektrometrie (EDS) – dargestellt am Beispiel der Untersuchungen an Topasspaltflächen

Bei der lichtmikroskopischen Durchsicht von Topaspräparaten vom Schneckenstein/Erzgebirge fällt der Reichtum an den verschiedensten Tochterkristallphasen in den primären und sekundären Einschlüssen auf. Mit den konventionellen Methoden der Mikroskopie einschließlich der Thermometrie und Kryometrie konnten bisher folgende Kristallphasen in den Einschlüssen identifiziert werden: Halit, Sylvin, Villiaumit, Thenardit, Karbonate, Sylvin, Anhydrit und Specularit. Anhand röntgendiffraktometrischer Untersuchungen und dem mikrochemischen Bor-Nachweis wurde Ulexit als weitere Tochterkristallphase in den Einschlüssen erkannt.

Bisher konnte jedoch eine Reihe fester Phasen in den Einschlüssen noch nicht zweifelsfrei identifiziert werden. Daher wurde versucht, mit den Methoden der energiedispersiven Röntgenspektrometrie (EDS-Analyse) in Verbindung mit der rasterelektronenmikroskopischen Abbildung (REM-Abbildung) Anhaltspunkte und Kriterien zur Erkennung weiterer Festphasen in den Einschlüssen zu gewinnen. Hierzu wurden vom Topas frische Spaltflächen senkrecht zur c -Achse erzeugt und zur Vermeidung des zu raschen Verdampfens der Einschlüßlösungen in einer Feuchtkammer mehrere Stunden aufbewahrt. Anschließend wurden die Proben mit einer dünnen leitfähigen Kohle-Aufdampfschicht versehen und der REM/EDS-Analyse zugeführt. Die Auswahl geeigneter, beim Spaltprozeß geöffneter Einschlüsse erfolgte mittels REM-Bild 2.11 (s. Tafel VI). Von einzelnen, markanten Einschlüßbereichen wurde die Energieverteilung der emittierten Röntgenstrahlung aufgezeichnet (Bild 6.1).

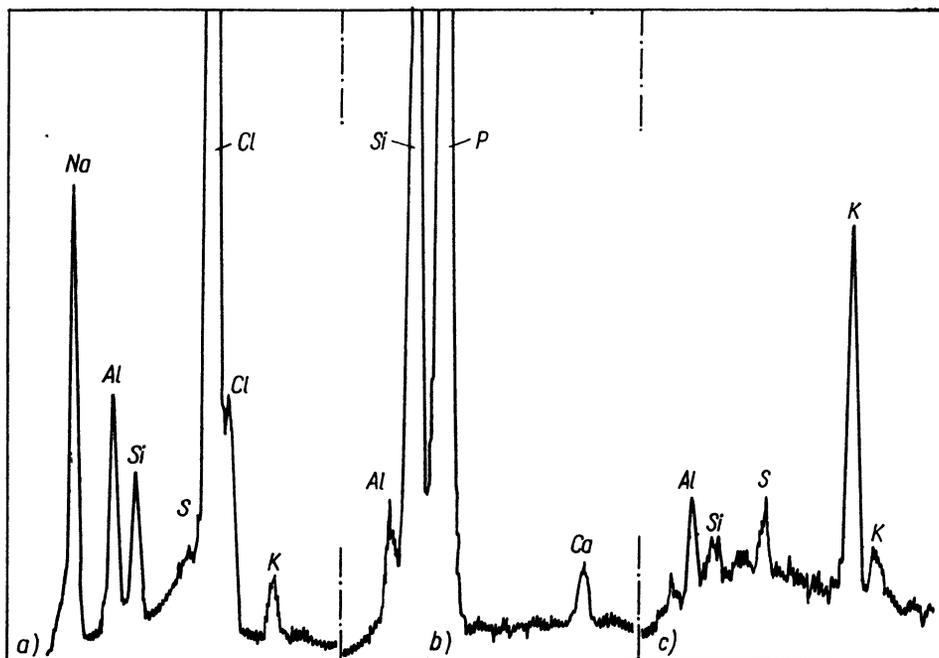


Bild 6.1. Röntgenspektren (EDS-Analyse) von drei unterschiedlichen Tochterphasen (a, b, c) in einem Einschuß im Topas vom Schneckenstein/Vogtland (s. hierzu auch Bild 2.11, Tafel VI)

Die einzelnen Peaks im Energiespektrum entsprechen den im Untersuchungspunkt vorhandenen chemischen Elementen. Anschließend wurden für ausgewählte einzelne Elemente Verteilungsbilder der jeweiligen Strahlung aufgenommen und mit dem Sekundärelektronenbild korreliert. In den Eindampfungsrückständen der Einschlüsse oder an unveränderten Tochterkristallphasen wurden mit der EDS-Analyse folgende Elemente qualitativ nachgewiesen: Na, K, Mg, Ca, Fe, Zn, P, Cl und S. Der größte Teil dieser Elemente ist an Tochterphasen gebunden. Bei der Diagnostizierung der Tochterphasen in den Einschlüssen sind insbesondere die Elemente Mg, Ca, Fe, S und P zu berücksichtigen. Als neue Phasen wurden Glaserit ($K_2Na[SO_4]_2$) und ein wavellit-artiges Phosphatmineral wahrscheinlich gemacht.

An bereits mikroskopisch erkannte oder vermutete Mineraleinschlüsse gebunden sind die folgenden, mit der EDS-Analyse bestimmten Elemente: Si (korrodierte, idiomorphe Quarzkriställchen), K, Mg, Ti, Mn und Fe (Biotitschüppchen, Ilmenit, Ilmenorutil, Turmalin, Hämatit) und P (Wavellit und Apatit).

Mit der REM/EDS-Analyse von Tochterphasen und Eindampfungsrückständen von Einschußlösungen erhält man wichtige und ergänzende Hinweise bezüglich der qualitativen Zusammensetzung mineralbildender Lösungen [332].

6.2.3. Zur physikochemischen Entwicklung mineralbildender Lösungen

Ausgehend von thermobarometrischen, chemischen und isotopengeochemischen Untersuchungen an Gas-Flüssigkeits-Einschlüssen in Mineralen erzgebirgischer Lagerstätten der pneumatolytischen Cassiterit- und hydrothermalen Sulfidparagenesen

sowie Altersdaten begleitender Magmatite und tektonischer Ereignisse, wird ein Modell der physikochemischen Evolution und Genese der mineralbildenden Medien abgeleitet.

Anhand von über 1 500 Messungen an 90 Proben aus erzgebirgischen und vogtländischen Vorkommen konnten 6 Cassiteritgenerationen festgestellt werden, die sich durch Einschlusstypen, Bildungstemperaturen und Na/K-Verhältnisse unterscheiden. Eine wichtige Beobachtung bei Cassiteriten ist die häufige Homogenisierung der Einschlüsse unter kritischen Erscheinungen, die auf eine Bildung im Bereich der Zweiphasenkurve im System $H_2O/NaCl$ schließen läßt. Im Gegensatz dazu enthalten Quarze sehr verschiedenartige Einschlusstypen, die als Reaktionen auf unterschiedliche thermische Ereignisse angesehen werden können.

Eine enge Beziehung wurde zwischen den thermobarometrischen Daten, den Sauerstoffisotopen und dem geologischen Alter festgestellt, aus der Schlußfolgerungen über den Anteil vadoser Wässer im Verlauf der Entwicklung abgeleitet werden konnten (Bild 6.2). Die Bildungstemperaturen der Mineralformationen nehmen mit dem Bildungsalter exponentiell ab, verlaufen aber über beide Mineralisationszyklen (»jungvariszisch« und »saxonisch«) weitgehend harmonisch. Die Mineralausscheidungen erstrecken sich über einen Zeitraum von etwa 150 Millionen Jahre, so daß vermutet werden kann, daß für sie ein übergeordneter Tiefenprozeß verantwortlich ist.

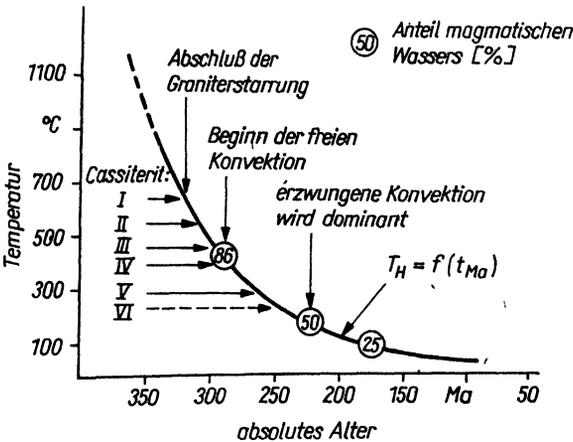


Bild 6.2. Generalisierter Temperaturverlauf im Zuge der Altersentwicklung jungvariszischer und saxonischer Lagerstätten mit Angabe der Beteiligung magmatischer Wässer in Abhängigkeit vom Alter [282]

Die gesetzmäßigen, mathematisch korrelierbaren Beziehungen zwischen Bildungstemperaturen, Altersdaten und Isotopenwerten führen zu dem Schluß, daß die Lagerstätten mit einem tektono-magmatischen Aktivierungsprozeß im Spätpaläozoikum zusammenhängen. Von dem thermischen »Ereignis«, das auch Magmatismus und Vulkanismus auslöste, verändern sich die untersuchten Größen in der Reihenfolge Granit - Zinnlagerstätten - Sulfidparagenesen - Fluorit - Baryt - Lagerstätten im Zeitraum Oberkarbon-Perm bis zur Oberkreide [333].

6.2.4. Glas- und Flüssigkeitseinschlüsse in erzbegleitenden Magmatiten

Anhand von komplexen Einschlusstudien wurden die Beziehungen zwischen Granitoiden und Rhyolithoiden einerseits und Vererzungen andererseits in 23 Lagerstätten Japans untersucht. Die jeweiligen Gesteinstypen enthalten charakteristische Einschlusparagenesen, die durch verschiedenartige Schmelzeinschlüsse, hochsalinare

polyphase oder CO₂-reiche Typen und verschiedene Gas-Flüssigkeits-Einschlüsse repräsentiert werden.

Einen Schwerpunkt der Untersuchungen bilden Klassifikation und Thermometrie der Schmelzeinschlüsse in Vulkaniten und Magmatiten. Aufgrund der geringen Größe der Einschlüsse wurde die Abschreckungsmethode zur Bestimmung der Homogenisierungstemperatur angewandt. In 4 Gesteinsarten aus 7 Lagerstätten konnten in den spezifischen Kombinationen der 9 Typen von Glaseinschlüssen Homogenisierungstemperaturen zwischen 830 und 1190°C gemessen werden. Es besteht offensichtlich auch ein Zusammenhang zwischen der Komplexität der Einschlußparagenesen und der Bildungstemperatur.

Die mittels Elektronenstrahlmikrosonde bestimmte Zusammensetzung der Glaseinschlüsse ergab hohe Werte für SiO₂, stark wechselnde Werte für Calcium und die Alkalien sowie geringe Gehalte bei Eisen und Magnesium (Bild 6.3). Die relative Häufigkeit von Spurenelementen in den Glaseinschlüssen wurde mit Ti > Cu > Ag > Sn > Zn ermittelt, während Pb und Mn nicht nachweisbar waren.

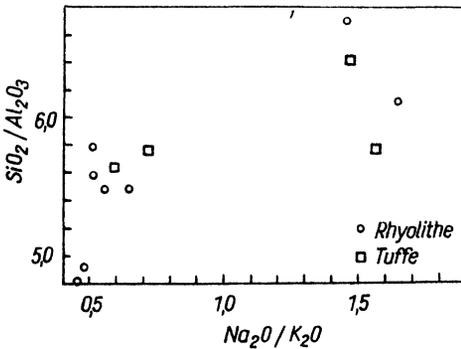


Bild 6.3. Chemismus von Schmelzeinschlüssen von Rhyolithoiden und Rhyolithtuffen aus Erzlagerstätten Japans, dargestellt im SiO₂/Al₂O₃—Na₂O/K₂O-Diagramm [271]

Anhand der Auswertung der Untersuchungen aller Einschlußtypen konnten folgende Schlußfolgerungen gezogen werden:

1. Glaseinschlüsse spiegeln die thermische Geschichte der magmatischen Gesteine und die chemische Zusammensetzung der Schmelzen wider.
2. Granite, Porphyre, Rhyolithe und Tuffe unterscheiden sich deutlich durch Einschlußtypen und -paragenesen.
3. Hochsalinare Einschlüsse koexistieren oft mit gasförmigen. In diesen Fällen ist die Salinität merklich höher als bei Abwesenheit von Gaseinschlüssen.
4. Hydrothermale Einschlüsse im Zusammenhang mit der Entgasung in den spätmagmatischen Stadien zeigen mit hohen Salz- und Schwermetallgehalten die Beziehungen zur Erzbildung. Diese wird auch durch die auffälligen Veränderungen von Temperatur, Salinität und Chemismus der eingeschlossenen Medien vom Zentrum zum Rand deutlich [329].

6.2.5. Nichtmischbare Phasen in magmatischen Prozessen

Einschlüsse in gesteinsbildenden Mineralen magmatischer Gesteine sind eine wichtige Informationsquelle von Differentiationsvorgängen in silikatischen Schmelzen. Die Vielfalt der Erscheinungen in Schmelzeinschlüssen läßt sich sowohl auf die komplizierte stoffliche Zusammensetzung (Chemismus, Phasen) der Schmelzen unter hohen und stark wechselnden Temperaturen und Drücken als auch auf die Bildungs- und

Umbildungsmechanismen der Einschlüsse zurückführen (Phasentrennung, Kristallisation, Undichtwerden).

Aus den Erscheinungsbildern von Einschlüssen in gesteinsbildenden Mineralen und den Ergebnissen verschiedenartiger Untersuchungen lassen sich Rückschlüsse auf

- die Einschlußtemperaturen,
 - die Phasenkombinationen und -veränderungen während der Abkühlung,
 - die Maximal- oder Minimalwerte der Abkühlungsraten,
 - die Hauptzusammensetzung und den Schmelzkurvenverlauf sowie
 - den Gehalt an leichtflüchtigen Stoffen
- ziehen.

Bereits geringe Unterschiede in der Zusammensetzung von Schmelzen können zur Entwicklung von unmischbaren Teilschmelzen (Liquation) führen, die sich besonders im Anteil der leichtflüchtigen Bestandteile unterscheiden. Im Verlauf kontinuierlicher oder stufenweiser Folgen von Abtrennungen nichtmischbarer Anteile einer Schmelze kommt es zur Entstehung von Gesteinen innerhalb verwandter Differentiationsreihen. Allein im Bereich der Basaltoide lassen sich die unterschiedlichen petrochemischen Typen der alkaliarmen, ultramafischen, der komatiitischen, der Al-reichen olivintholeitischen, der eisenreichen und der nephelinitischen Basalte auf Abtrennungen nichtmischbarer Glieder zurückführen. In analoger Weise ist die Wirkung bei den syenitoiden Assoziationen, den Granitoiden und besonders den vielfältigen Alkaligesteinen zu verfolgen. Von den extremen Differentiaten mit Oxid-, Sulfid-, Phosphat- oder Karbonatvornacht ergeben sich direkte Zusammenhänge zu An-

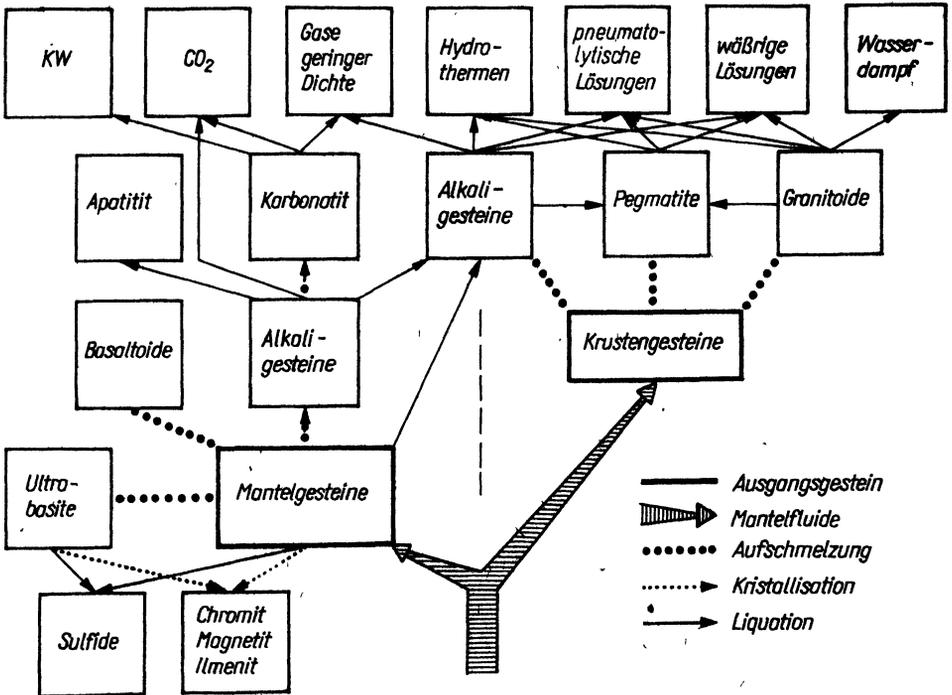


Bild 6.4. Bedeutung der Nichtmischbarkeit schmelzflüssiger, fluider, wäbrig gelöster und gasförmiger Phasen für die Gesteins- und Lagerstättenbildung, dargestellt anhand von Einschlusstypen (modifiziert und erweitert nach [233])

reicherungen und Lagerstätten nutzbarer mineralischer Rohstoffe. Sie spiegeln sich nicht nur in den magmatischen Bildungen i. e. S. wider, sondern sind auch in den vielfältigen Formen von trans- und perimagmatischen Erscheinungen der sog. »postmagmatischen« Mineral- und Lagerstättenbildung zu erkennen (Bild 6.4). Die bisher vorliegenden Arbeiten stellen einen bescheidenen, aber hoffnungsvollen Ansatz für zukünftige fruchtbare Untersuchungen der magmatischen und postmagmatischen Differentiation mit Hilfe der Einschlußforschung dar [327].

6.2.6. Einschlüsse in metamorphen Gesteinen

Im Zusammenhang mit der weltweiten Erforschung der Entstehungsprozesse von metamorphen Gesteinen und Gesteinskomplexen stößt man ständig auf das Problem der Beteiligung fluider Phasen an der Umbildung der gesteinsbildenden Minerale. Mit dem Problemkomplex der Fluidadynamik bei metamorphen Vorgängen verbinden sich sowohl Fragen der Beziehungen von Regional- und Kontaktmetamorphose, der metamorphen Fazies untereinander und der Granulit- und Charnockitbildung als auch Fragen der Zusammensetzung und Herkunft der Fluida in den tiefen Krustenbereichen.

Neben den petrologischen, petrochemischen und experimentell-petrogenetischen Untersuchungen nehmen Ergebnisse der Einschlußforschung an Mineralen der Metamorphite einen ständig wachsenden Anteil an den neuen Erkenntnissen ein. Detaillierte Analysen von Einschlüssen in Granaten, Pyroxenen, Plagioklasen, Orthoklasen, Sillimaniten, Disthenen, Andalusiten, Quarzen und anderen Mineralen metamorpher Gesteine unterschiedlicher fazieller Zugehörigkeit zeigen, daß in ihnen kondensierte oder komprimierte Gase wie Kohlendioxid, Stickstoff und Methan neben Wasser und wäßrigen Salzlösungen eine bedeutende Rolle spielen. Dabei sind CO_2 — H_2O -Salzlösungen besonders an metamorphe Prozesse in präkambrischen Schilden und im Zusammenhang mit Mobilzonen gebunden, während N_2 -, N_2 — H_2O -Salz- oder

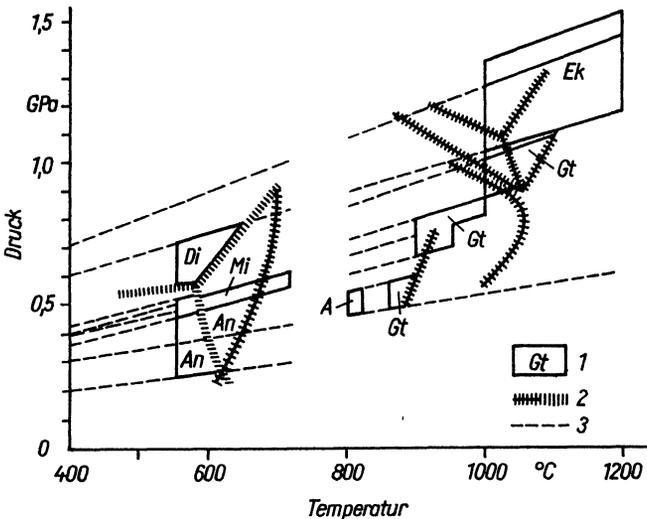


Bild 6.5. Druck-Temperatur-Bedingungen verschiedener metamorpher Gesteine anhand von Einschlußuntersuchungen [287]

- | | | | |
|-----------|--|-----------|--------------------------------|
| <i>Ek</i> | Eklogit | <i>Di</i> | disthenführende Metamorphite |
| <i>Gt</i> | Granulit | <i>An</i> | andalusitführende Metamorphite |
| <i>A</i> | amphibolitfazielle Gesteine | <i>Mi</i> | Migmatite |
| <i>1</i> | <i>p-t</i> -Felder der Existenz der eingetragenen Gesteine | | |
| <i>2</i> | Linien der Gleichgewichte von fazieskritischen Mineralen | | |
| <i>3</i> | Isochoren von CO_2 und N_2 | | |

H₂—CH₄-Lösungen besonders in Struktur- und Tiefenbruchzonen mit Einflüssen aus dem oberen Mantel auftreten.

Die aus entsprechenden thermobarometrischen Messungen an Einschlüssen in metamorphen Mineralen erhaltenen Informationen über Temperatur- und Druckverhältnisse ergeben Werte von 610 bis 830 °C und um 6000 · 10⁵ Pa für die Amphibolitfazies sowie 820 bis etwa 900 °C und über 6000 bis etwa 10000 · 10⁵ Pa für die Granulitfazies. Die höchsten Drücke wurden in Eklogiten Jakutiens mit etwa 15000 · 10⁵ MPa festgestellt (Bild 6.5). Das Verhältnis von Wasser zu anderen leichtflüchtigen Komponenten, insbesondere CO₂, wechselt stark. Die geringsten Wasseranteile sind mit etwa 2 Gewichtsprozent in der Granulitfazies zu finden, während in anatektischen Bereichen der Anteil des Wassers bis zu 7 % bei Partialdrücken um 3000 bis 4000 · 10⁵ MPa betragen kann.

Schlußfolgernd kann eingeschätzt werden, daß sich die Einschlußforschung zu einem wichtigen Glied der Untersuchung metamorpher Gesteine und Vorgänge entwickelt hat [334].

6.2.7. Quarze unterschiedlicher Genese in Glassanden

Glassande nehmen unter den sandigen und sandig-kiesigen Gesteinen insofern eine Sonderstellung ein, als sie fein- und gleichkörnig sind und extrem geringe Gehalte an färbenden Substanzen besitzen. Ihre Zusammensetzung ist sowohl aus genetischen als auch aus rohstoffkundlichen Gründen von Interesse. In der vorliegenden Arbeit wurden erstmalig vergleichende Beobachtungen und Messungen an Einschlüssen in Quarzen neben lithologischen und geochemischen Untersuchungen durchgeführt. Die Vergleiche erstreckten sich auf die grundsätzlichen Charakteristika der Einschlüsse in bestimmten quarzhaltigen Gesteinen, auf die in den Nachbargebieten von Glassandlagerstätten der DDR anstehenden Gesteine und auf repräsentative Kornkollektive aus verschiedenen Sanden. Die Einbeziehung der Einschlußuntersuchungen erfolgte in der Erwartung, daß sich aus derartigen Untersuchungen sowohl gesteinspezifische als auch auf das polygene Mineral Quarz bezogene ontogenetische Aussagen treffen lassen.

Die Methode basiert auf der Tatsache, daß Quarze in Abhängigkeit vom primären Bildungsprozeß (magmatisch, vulkanisch, postmagmatisch, metamorph) spezifische mineralbildende Agenzien wie Schmelzen, überkritische Fluida, Lösungen und Gase als Einschlüsse enthalten, die Rückschlüsse auf die Bildungsart gestatten. Die qualitative, auf physiographischem Vergleich beruhende Analyse kann durch thermometrische und kryometrische Messungen unterstützt werden.

Die Präparation erfolgte in Form von Streupräparaten in Lackfilmen, wobei die diametral geschnittenen (Durchmesser 0,1 bis 0,5 mm) und beidseitig polierten Quarzkörner in Gruppen von 10 × 10 Individuen angeordnet wurden. Die Untersuchung der genetischen Typen magmatisch (granitisch), vulkanisch (rhyolithisch) und metamorph (Bild 6.6) erfolgte anhand von 37 Merkmalen innerhalb von 9 physiographischen Gruppen des Minerals und der Einschlüsse.

Die Untersuchungen zeigten, daß es grundsätzlich möglich ist, Quarze anhand ihrer Einschlüsse zu unterscheiden und genetisch zuzuordnen. Die Aussagesicherheit hängt von der Größe und der Zahl der Einzelkörner ab. Auf die Einbeziehung postmagmatisch-hydrothermalen Quarze kann verzichtet werden, da diese erwartungsgemäß einen geringen Anteil besitzen. In vielen Fällen konnte eine gute Übereinstimmung zwischen dem ermittelten Ergebnis und den geologischen Bedingungen festgestellt werden [311].

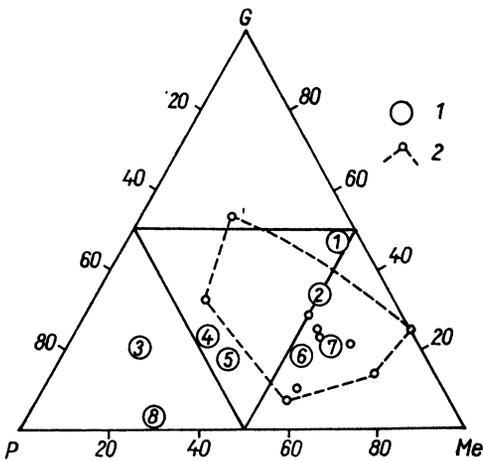


Bild 6.6. Beteiligung von Granitquarzen (G), Porphyrquarzen (P) und metamorphen Quarzen (Me) am Aufbau von Sanden

1 verschiedene Sandlagerstätten
2 Quarzsande von Hohenbocka/Lausitz, DDR [013]

6.2.8. Halokinese unter Beteiligung wäßriger Lösungen

Im Zusammenhang mit Sicherheitsfragen bei der Nutzung von Salzstöcken für Laugung, Gasspeicherung oder Lagerung radioaktiver Abfälle wurden Untersuchungen an Flüssigkeitseinschlüssen in Quarzen aus Halititlagen des Zechsteins (Z 1 und Z 2) durchgeführt. Die meist idiomorphen Quarze wurden durch Lösung mit heißem Wasser gewonnen, wobei bis über 400 Kriställchen je Kilogramm Salz in einem Größenspektrum zwischen einigen Mikrometern und 1,7 Millimetern anfielen.

Die primären Einschlüsse treten in Form von zwei- oder dreiphasigen Gas-Flüssigkeits-Einschlüssen als kristallographisch begrenzte Hohlformen mit Durchmessern bis zu 35 μm oder auf internen Kristallflächen auf. Die kryometrisch ermittelte Salinität nimmt Werte zwischen 35 und über 45 Ma.-% an, wobei Mg- und Ca-Chloride das NaCl erheblich überwiegen. Das Verhältnis von MgCl_2 zu CaCl_2 schwankt zwischen 4:1 und 1:3, die Dichte um $1,29 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Die mittlere Homogenisierungstemperatur wurde mit $98,1 \pm 1,1^\circ\text{C}$ bei einer Spannweite von 92 bis etwa 115°C gemessen. Die Homogenisierungstemperaturen wurden druckkorrigiert und auf Einschlußtemperaturen umgerechnet.

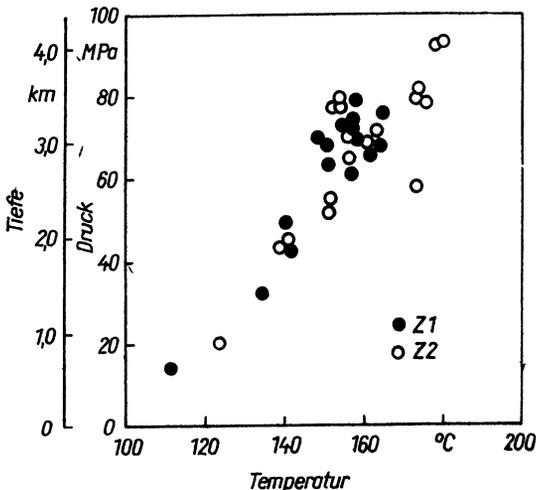


Bild 6.7. Einschlußtemperaturen in Abhängigkeit von Druck und Deckgebirgsmächtigkeit in Quarzkristallen aus Salzen des Zechsteins 1 und 2

Eine zweite Gruppe von Quarzkristallen zeigte mit Bildungstemperaturen zwischen 115 und 180 °C und Drücken von 15 bis 90 MPa deutlich höhere Werte, die auf Einflüsse aus der Überlagerung und thermischen Ereignissen im Zeitraum Trias-Jura zurückgeführt werden (Bild 6.7). Aus den umfangreichen Untersuchungen werden folgende Schlußfolgerungen abgeleitet:

1. Die Ablagerung der Halitite erfolgte in Z 1 und Z 2 unter normalen Bedingungen, während die Quarzkristalle in diesen Schichten im jüngeren Z 3 gebildet wurden.
2. Die erhöhten Temperatur- und Druckwerte in den jüngeren Quarzen sprechen für den Zusammenhang zwischen Wärmezufuhr und plastischer Salzbewegung unter Beteiligung einer wäßrigen Phase aus dem Salinar.
3. Bei geothermischen Gradienten von 5 bis 8 °C je 100 m wirkt sich die höhere thermische Leitfähigkeit des Halitits gegenüber der silikatischen Umgebung bewegungsfördernd aus. RAYLEIGH-Zahlen über 1 000 lassen konvektive Bewegungen erwarten.
4. Die Bildung der Salzstöcke wird mit tektonischen Prozessen innerhalb einer Dreispaltenstruktur an der Wende Trias-Jura in Verbindung gebracht [314].

6.3. Entstehung, Prognose und Erkundung von Lagerstätten

6.3.1. Ergebnisse der Untersuchungen von Einschlüssen in Mineralen erzgebirgischer Zinn-Wolfram-Mineralisationen

In einer Reihe von Arbeiten [275], [277], [281] wurden die Ergebnisse von Untersuchungen an Einschlüssen in 90 Cassiteritproben sowie in Quarz, Wolframit, Topas, Beryll, Turmalin, Kalifeldspat, Apatit und Fluorit aus den Zinn-Wolfram-Mineralisationen des Erzgebirges dargestellt. Nach diesen Untersuchungen erfolgte die Cassiteritabscheidung in vier physikochemisch unterschiedlichen Temperaturbereichen:

I. pegmatitisches Stadium	790 bis 550 °C
II. hoch-hydrothermales Stadium	470 bis 410 °C
III. pneumatolytisches Stadium	390 ± 15 °C
IV. hydrothermales Stadium	350 bis 270 °C

Die Hauptabscheidung des Cassiterits ist an das hochhydrothermale und das pneumatolytische Stadium gebunden. Das hochhydrothermale Stadium wird durch Drei- und Mehrphaseneinschlüsse mit Halit- und untergeordnet Sylvinkristallen sowie vielen anderen Tochtermineralen (Ulexit, Malladrit, Kryolith, Hieratit, Villiaumit, Nahcolith, Thenardit, Glaserit, Specularit) und Zweiphaseneinschlüssen charakterisiert. Alle Einschlüsse dieses Stadiums homogenisieren in einem engen Temperaturbereich.

Die Mehrphaseneinschlüsse homogenisieren bei $t_{H/F} = (450 \pm 20)^\circ\text{C}$ entweder durch Verschwinden der Dampfblase oder durch Auflösung der Halit-Tochterphase, häufig auch durch gleichzeitiges Verschwinden beider Phasen. Viele Zweiphaseneinschlüsse homogenisieren mit kritischen Erscheinungen bei der Temperatur $t_{H/F} = (448 \pm 13)^\circ\text{C}$. Die Koexistenz und der gleichzeitige Einschluß der unterschiedlichen Phasen sind ein Beweis dafür, daß bei der Mineralabscheidung siedende, hochsalinare Lösungen beteiligt waren.

Das pneumatolytische Stadium ist im allgemeinen durch die Anwesenheit von Zwei-

Tabelle 6.3. Einige Ergebnisse der Temperatur-, Druck- und Salinitätsmessungen an ausgewählten Mineralen ergebirgischer Cassiteritparagenesen (Cassiterit, Quarz, Topas, Zinnwaldit u. a.)

Bildungsstadium	Homogenisierungs- typ [277]	Homogenisierung- temperatur	Druck [10 ⁵ Pa]	Salinität [Ma.-% NaCl]	N _a /K--Ma- Verhältnis ²⁾	δ ¹⁸ O _{H₂O}
I. Magmatisches Stadium	primäre Einschlüsse: III/IV b/VI/VII pseudosekundäre Einschlüsse: I/II/III/IV a/V a	≥ 730...850°C ≤ 550°C	≥ 2500 1700 ± 400 bis 230	70...90 ¹⁾ um 41	0,13	11,5 ⁰ / ₀₀
II. Pegmatitisches Stadium	IV a/IV b/VI	790...550°C	2000...600	≥ 45...40	≥ 0,49	9,3 ⁰ / ₀₀
III. Hochhydrothermales Stadium	IV a (IV b) I/II/III II	(450 ± 20)°C (430 ± 20)°C (448 ± 13)°C	1300...≤ 250 (420 ± 60)	34,0 ± 4,0 6,7 ± 2,3 (6,9 ± 1,2)	1,00 1,15 1,01	7,7 ⁰ / ₀₀ 7,4 ⁰ / ₀₀ 7,7 ⁰ / ₀₀
IV. Pneumatolytisch- katathermales Über- gangsstadium	I/II/III (V a/V b) II	(390 ± 15)°C (397 ± 10)°C	1000...600 (280 ± 30)	3,5 ± 1,7 (2,2 ± 0,9)	1,54 1,46	6,6 ⁰ / ₀₀ 6,8 ⁰ / ₀₀
V. Hydrothermales Stadium	I	350...270°C	600...100	0,0...20 (sehr heterogen)	2,05...≥ 3,64	5,8 bis ≤ 3,8 ⁰ / ₀₀

1) zum Teil Koexistenz zwischen Silikatschmelzeinschlüssen und Mehrphaseneinschlüssen mit NaCl, KCl und Specularit (hochkonzentrierte Lösungen).

2) Aus 180 analytischen und thermometrischen N_a/K-Bestimmungen.

phaseneinschlüssen gekennzeichnet, die mit kritischen Erscheinungen (boiling) homogenisieren $t_{H/K} = (397 \pm 10)^\circ\text{C}$. Die Anwesenheit dieser Einschlüsse, die mit kritischen Erscheinungen homogenisieren, erlaubt eine befriedigende Druckabschätzung und somit auch eine Berechnung der Paläotiefe der Mineralabscheidung.

Tektonisch verursachte Fluktuationen zwischen hydrostatischen und lithostatischen Druckbedingungen erklären die Beteiligung unterschiedlicher Typen mineralbildender Fluida und Lösungen in einem großen Druckbereich.

Ergebnisse der Einschlüßuntersuchungen, kombiniert mit den für Wasser aus Quarz- und Cassiterit-Analysen berechneten $\delta^{18}\text{O}$ -Werten ($\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2: 7,3 \pm 2,3^0/00$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SnO}_2: 6,9 \pm 0,8^0/00$), erlauben genetische Schlußfolgerungen über die Bedingungen der Mineralisation und demonstrieren, daß die mineralbildenden Lösungen vorwiegend magmatischen Ursprungs waren. In der Tabelle 6.3 sind auszugsweise einige Ergebnisse der Einschlüßuntersuchungen an den Mineralen der Zinn-Wolfram-Mineralisation des Erzgebirges dargestellt.

6.3.2. Isotopenzusammensetzung des Wassers in Gas-Flüssigkeits-Einschlüssen

Hydrothermale Lösungen können sich prinzipiell auf verschiedenen Wegen entwickeln. Als Ausgangslösungen müssen folgende Wässer, die sich in ihrer Isotopenzusammensetzung unterscheiden, in die Betrachtung einbezogen werden:

- Oberflächenwasser $\delta D = 8\delta^{18}\text{O} + 10^0/00$
- Ozeanwasser (SMOW) $\delta D = 0^0/00, \delta^{18}\text{O} = 0^0/00$
- Formationswasser $\delta D, \delta^{18}\text{O}$ stark variierend
- metamorphes Wasser $\delta D: -20$ bis $-65^0/00; \delta^{18}\text{O}: +5$ bis $+25^0/00$
- magmatisches Wasser $\delta D: -40$ bis $-80^0/00; \delta^{18}\text{O}: +6$ bis $+9^0/00$

Untersuchungen der Isotopenzusammensetzung der Einschlüßlösungen hydrothermaler Minerale zeigen eine breite Variation im Bereich zwischen magmatischem Wasser bis Oberflächenwasser (Bild 6.8) [319]. Die teilweise Überschneidung der Isotopenzusammensetzung o. g. Wässer und die komplexe Wirkung der die Isotopenzusammensetzung der Wässer beeinflussenden Faktoren erschweren eindeutige, nur auf Isotopenuntersuchungen beruhende Aussagen über die Genese erzbildender Lösungen. Wie Untersuchungen von Geothermalquellen und Erdölfeldwässern zeigen,

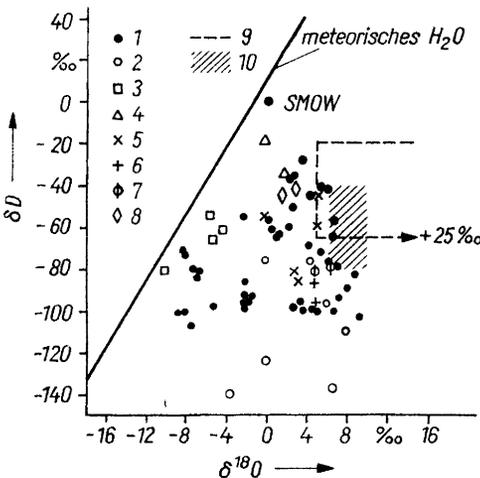


Bild 6.8. Die Isotopenzusammensetzung des Wassers in Einschlüssen hydrothermaler Minerale

- 1 Quarz
- 2 Calcit
- 3 Sphalerit
- 4 Pyrit
- 5 Wolframit
- 6 Cassiterit
- 7 Ca-, Mg-Karbonate
- 8 Fluorite
- 9 metamorphes Wasser
- 10 magmatisches Wasser

können Oberflächenwässer Entwicklungen durchlaufen, die ihre Isotopenzusammensetzung über den »Mischbereich« bis in den »magmatischen Bereich« gelangen lassen [317]. Der klassischen Theorie der hydrothermalen Erzbildung folgend, zeigen die Einschlußlösungen häufig hohe Anteile an magmatischem Wasser, das insbesondere gegen Ende der Lagerstättenbildung in zunehmendem Maße mit oberflächennahen Wässern vermischt wird.

6.3.3. Erkundung von Kupferimprägnationslagerstätten

Gas-Flüssigkeits-Einschlüsse in Mineralen aus Lagerstätten vom »porphyry copper«-Typ sind insbesondere durch hohe Salinität der Lösung gekennzeichnet. Bei Normaltemperatur enthalten die Einschlüsse häufig Halit. Bereits bei der petrographischen Bearbeitung des Probenmaterials (Plättchen) können die Anwesenheit und der prozentuale Anteil halitführender Einschlüsse sowie der geringeren Salinität beurteilt werden. Die Anzahl hochmineralisierter Einschlüsse und die Gesamtmenge an Einschlüssen sind über der Vererzungszone deutlich erhöht (Bild 6.9). Für die Ermittlung dieser Daten wird die Untersuchung sekundärer Einschlüsse an Quarzen in älteren, vor der Vererzung gebildeten Gesteinen empfohlen, da diese ein gutes »Bild« der verschiedenen, wiederholten Bruchperioden »gespeichert« haben. Gangmaterial enthält zwar große und gut erhaltene Einschlüsse, ist aber wegen seiner häufig späteren Bildung nicht für das Vererzungsstadium repräsentativ. Zur Erhöhung der Aussage-sicherheit sollten diese Untersuchungen mit weiteren geeigneten Verfahren kombiniert werden [320].

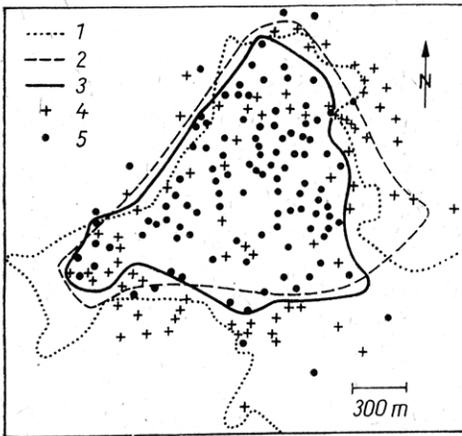


Bild 6.9. Verteilung hochsalinärer Einschlüsse und ihre Beziehung zur Kupfervererzung in Bingham [320]

- 1 Intrusivkörper von Bingham
- 2 Kupfererzzone
- 3 Zone mit überwiegend hochsalinärer Lösung
- 4 Einschlüsse mit geringer Salinität (weniger als 4 von 10 Einschlüssen enthalten Halit)
- 5 Einschlüsse mit hoher Salinität (mehr als 4 von 10 Einschlüssen enthalten Halit)

6.3.4. Einschlußareolen bei Wolframlagerstätten

Die Mehrzahl von Einschlüssen in Granitquarzen aus Lagerstättenbereichen trägt in bezug auf die Granitbildung sekundären Charakter. Diese Veränderungen werden durch postmagmatische hydrothermale Vorgänge verursacht. Neben der Nutzung des Tochterminerals Halit in den Einschlüssen als Anzeichen für erhöhte Salzgehalte der hydrothermalen Lösungen kann auch der Gesamtgasgehalt der Einschlüsse für Prospektionsarbeiten genutzt werden. Dieser zeigt in den Granitquarzen im Lagerstättenbereich deutlich erhöhte Gasgehalte gegenüber dem Normalgehalt außerhalb

des Bereiches. Die Struktur der Gasaureole, ihre Fläche und Größe hängen vom geologischen Bau und der Größe der Vererzung ab. In den bisher untersuchten Fällen übertrifft die Größe der Gasaureole den Bereich der hydrothermalen Veränderungen und der Indikatorelementaureolen. Bild 6.10 zeigt die Untersuchungsergebnisse aus dem Gebiet der Lagerstätte Belucha [321]. Im Unterschied zu den nicht vererzten Bereichen, in denen die Quarze Gasgehalte von 0,1 bis 0,25 ml/g Quarz aufweisen, erhöht sich der Gasgehalt bei Annäherung an die Lagerstätte auf 0,3 bis 0,6 ml/g und größer. Gleichzeitig vergrößert sich die Streubreite der Einzelanalysen. Auftretende kleinere Maxima sind sorgfältig auf Anzeichen einer Vererzung zu untersuchen.

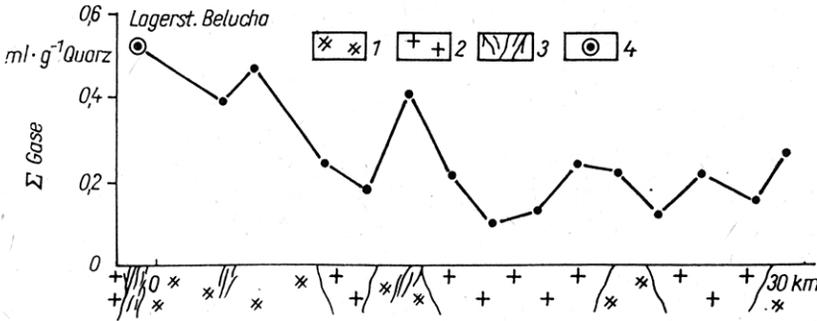


Bild 6.10. Ergebnisse der Gasanalyse im Gebiet der Lagerstätte Belucha

- 1 Granite des Oberen Jura
- 2 Granite des Karbon
- 3 Quarzgänge
- 4 Mittelwert aus 9 Proben

6.3.5. Untersuchungen eines Gangprofils in einer Fluoritlagerstätte

Im Rahmen von Untersuchungen der Bildungsbedingungen spätvariszischer Gangmineralisationen wurde ein Profil vom Salband bis zur Mitte eines Fluoritganges untersucht [318]. Der untersuchte Gang zeigte oft schon im Zentimeterbereich wechselnde Fluoritbänder unterschiedlicher Färbung, die vereinzelt durch Quarzbändchen voneinander getrennt waren. Bei der Probenahme wurde jedes Band einzeln ausgehalten. Die thermobarometrischen und kryometrischen Untersuchungen (THOMAS) sowie die Analysen der Einschluslösungen (KLEMM) erbrachten folgende Ergebnisse (Bild 6.11): Die Homogenisierungstemperaturen der Zweiphaseneinschlüsse in den Fluoriten weisen drei Maxima auf, wobei nicht in jeder Probe Einschlüsse verschiedener Homogenisierungstemperatur auftreten:

- $T_H = 94 \pm 19^\circ\text{C}$ (57 %)
- $T_H = 164 \pm 19^\circ\text{C}$ (38 %)
- $T_H = 228 \pm 7^\circ\text{C}$ (5 %)

Die kryometrischen Untersuchungen zeigen vier Salinitätsmaxima:

- $2,34 \pm 0,68$ Äqu.-% NaCl (15 %)
- $6,95 \pm 1,4$ Äqu.-% NaCl (26 %)
- $15,1 \pm 2,8$ Äqu.-% NaCl (51 %)
- $\geq 23,2$ Äqu.-% NaCl (8 %)

Das vielfältige Nebeneinander unterschiedlichster Einschlusstypen unterstreicht den dynamischen Charakter der Mineralbildungsprozesse, die unter ständigem Wechsel zwischen lithostatischem Druck ($\leq 100 \cdot 10^5$ Pa) und hydrostatischem Druck

($30 \cdot 10^5$ Pa) sowie unter Zumischung von verschiedenen Lösungen ablaufen. Nach der Summenanalyse sind die Einschlüßlösungen chloridische Lösungen mit stark variierender Mineralisation (100 bis 200 g/l). Die dominierenden Kationen bilden $\text{Na} > \text{Ca} > \text{K}$. Die Gesamtmineralisation sowie die Kationen- und Anionenkonzentrationen zeigen eine rhythmische Variation. Die nach dem Na—K-Geothermometer errechnete Reservoirtemperatur ändert sich mit gleicher Tendenz zwischen 232 und 304 °C. Die geringen Variationen der Kationenverhältnisse lassen auf ein relativ einheitliches Lösungsreservoir schließen. Die nachgewiesene Vermischung mit gering mineralisierten oberflächennahen Wässern im Abscheidungsraum, die sich auch in den Veränderungen von δD äußert (STRAUCH), führt in erster Näherung zu einer Verdünnung der Lösungen und nicht zu wesentlichen Veränderungen der Elementverhältnisse.

Die angeführten Ergebnisse sprechen ebenso wie die mit weiteren Untersuchungsmethoden erhaltenen Daten für sich mehrfach wiederholende rhythmisch verlaufende Mineralbildungsprozesse, die mit dem »tectonic-pumping-Modell« erklärt werden können. Als Hauptursachen der Fluoritabscheidung im Lagerstättenbereich müssen die Abkühlung der Hydrotherme und deren Verdünnung mit oberflächennahen Wässern verbunden mit einer Druckentlastung angesehen werden.

6.4. Technische Prozesse

6.4.1. Bedeutung der Ergebnisse von Einschlüßuntersuchungen für die Probleme der Lagerung von radioaktiven Spaltprodukten in Salzstöcken

Die Bedeutung einer trockenen Umgebung für die Langzeitlagerung hochaktiver Spaltprodukte aus der Kernindustrie in Salzstöcken beruht darauf, daß zum einen die Korrosion der Container mit den Spaltprodukten und zum anderen eine eventuelle Migration ausgelaufener Spaltprodukte verhindert werden muß. In den ersten 100 Jahren der Lagerung erreichen die Containertemperatur und die Radioaktivität infolge des ^{90}Sr - und ^{137}Cs -Gehaltes ein Maximum und verringern sich im Verlauf von 1000 Jahren nur langsam. Diese Bedingungen erfordern eine über Jahrhunderte währende sichere Lagerung des Atommülls.

Entsprechende Untersuchungen zeigten, daß durch den sich aufbauenden Temperaturgradienten von etwa $1,5^\circ/\text{cm}$ die im Salz befindlichen Einschlüsse hochkonzentrierter NaCl-Lösungen (>28 Ma.-%) sich in Richtung zur Wärmequelle – den Containern – bewegen. Experimentell wurden Geschwindigkeiten von 1,2 bis 5,4 cm/Jahr gemessen. Die Einschlußgeschwindigkeit wird u. a. beeinflusst durch die Einschlußgröße, den Füllungsgrad, die Umgebungstemperatur, den Temperaturgradienten, die Anwesenheit einer Gasblase, den Gasdruck in den Einschlüssen, die mechanischen und thermischen Eigenschaften des Salzes (Spannungszustand, Versetzungsdichte, Mosaikblockgröße, Wärmeleitfähigkeit) und das Makrogefüge (Korngröße u. a.).

In der Regel besitzt Steinsalz aus Salzstöcken Korngrößendurchmesser um 1 cm. Die Einschlüsse eines Kornes können bereits nach etwa einem Jahr die Korngrenzen erreichen und auf diesen wesentlich schneller migrieren.

Zur Zeit scheidet eine exakte Modellierung des Verhaltens von Lösungen, die die Korngrenzen erreichen, an hinreichend genauen experimentellen Daten. Anhand ICP-spektrometrischer und kryometrischer Untersuchungen an Einzeleinschlüssen wurde gezeigt, daß die hochkonzentrierten NaCl-Lösungen (Dichte $d \approx 1,3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) beachtliche, aber stark schwankende K^+ , Ca^{2+} und Mg^{2+} -Konzentrationen enthalten.

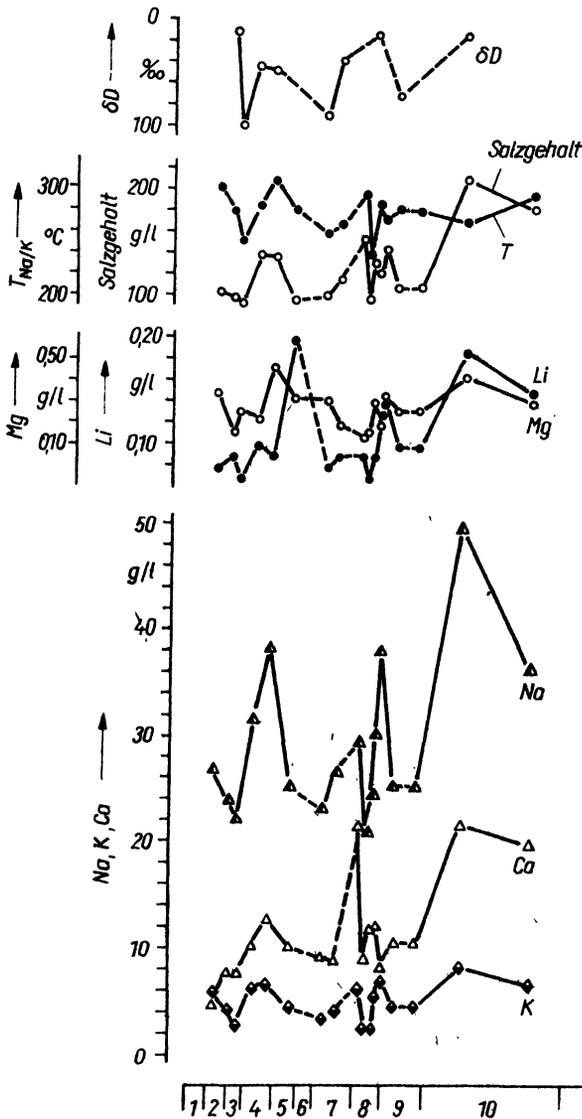


Bild 6.11. Ergebnisse der Einschlußanalyse an einem Profil Salzband-Gangmitte eines Fluoritganges

Der pH-Wert dieser Lösungen bewegt sich nach ersten Untersuchungen im Bereich von 3 bis 6. Insbesondere $MgCl_2$ -reiche Lösungen aus den Einschlüssen und den Intergranularen sind chemisch sehr aggressiv. Erreichen sie die Container, erhöht sich das Sicherheitsrisiko dramatisch. Kupfer als Containermaterial wird beispielsweise bei $217^\circ C$ mit einer Geschwindigkeit von 40 mm/Jahr aufgelöst. Auch Titan reagiert im Kontakt mit $CaCl_2$ - und $MgCl_2$ -haltigen, gesättigten $NaCl$ -Lösungen leicht. Weiterhin konnte anhand von Wasserstoff- und Sauerstoffisotopenuntersuchungen an Einschlüssen bewiesen werden, daß erhebliche Fluidabewegungen durch einen Salzstock stattfinden können und daß auch meteorisches Wasser eindringen kann. War dies in der Vergangenheit möglich, so können auch in der Zukunft Lösungen unkontrolliert eindringen und gegebenenfalls zu einem signifikanten Nuklid-Transport führen [326].

6.4.2. Bedeutung von Einschlüssen mineralbildender Medien in Edelsteinen

Der wahrscheinlich wichtigste, aber nicht einzige Unterschied zwischen einem Edelstein und einem gewöhnlichen Kristall gleicher Zusammensetzung besteht im Grad der Gitterperfektion. Gewöhnliche Kristalle enthalten viele Gitterstörungen in Form von Ausscheidungen, Versetzungen, Kleinwinkelkorngrenzen, Gleitbändern, Spannungsrisse, Sprüngen, festen Mineraleinschlüssen und Einschlüssen mineralbildender Medien, häufig in Form von zwei- und mehrphasigen Flüssigkeitseinschlüssen, deren Zahl infolge ihrer Kleinheit 10^9 je Kubikzentimeter und mehr betragen kann.

Edelsteine zeichnen sich oft durch eine um Größenordnungen niedrigere Defekt- und Einschlusßdichte aus. Vollständige Einschlusßfreiheit ist jedoch sicherlich in der Natur nicht realisiert.

Die Einschlüsse mineralbildender Medien in den Edelsteinen besitzen in Analogie zu den festen Einschlüssen diagnostische Bedeutung.

K. F. CHUDOBA und E. J. GÜBELIN schrieben 1953 in ihrem Taschenbuch [313]: »Wer im Innern der Edelsteine zu lesen versteht, begegnet da nicht nur einem unerschöpflichen Schatz herrlichster Formen und Gebilde, die in der Außenwelt kaum ihresgleichen finden, sondern eigenartigen Schriftzeichen aus vergangenen Aeonen, die einen bis vor kurzem kaum geahnten Einblick in die Entwicklungsgeschichte der Edelsteine gewähren. In ähnlicher Weise wie die Fossilien im Gestein dem Paläontologen klaren Aufschluß geben über vergangene geologische Epochen der Erdgeschichte, ... , können uns die Einschlüsse in Edelsteinen Auskunft geben über Entstehungsweise, Art und Zugehörigkeit und in vielen Fällen sogar über die Herkunft der Edelsteine.«

Die Flüssigkeitseinschlüsse als besondere Form der Gitterstörung in den Edelsteinen sind zwar in der Regel unerwünscht; sie repräsentieren jedoch Proben derjenigen Lösungen, aus denen sie kristallisierten (primäre Einschlüsse) oder die sie zu einem späteren Zeitpunkt mehr oder weniger beeinflussten (sekundäre Einschlüsse). Das Einschlusßinventar liefert somit Informationen über die Bildungsbedingungen (Druck, Temperatur, Lösungszusammensetzung u. v. a. m.).

Neben den traditionellen Edelstein-Testmethoden wie Mikroskopie, Refraktometrie, Absorptions-, Fluoreszenz- und IR-Spektrometrie werden im zunehmenden Maße die Einschlüsse mineralbildender Medien und die festen Einschlüsse arteigener und fremder Minerale zur Lösung unterschiedlichster Aufgaben in der Edelsteinkunde herangezogen.

Einschlüsse mineralbildender Medien in den Edelsteinen haben Bedeutung [325] für

- das Verständnis ihrer Bildungsbedingungen; sie liefern wichtige Such- und Erkundungskriterien (Art des Nebengesteins, Lagerstättentyp, Begleitminerale u. a.),
- die Identifikation der Edelsteine und Erkennung ihrer Herkunft (Phasenzusammensetzung, Anordnung und Form, Häufigkeit),
- die Identifikation eines gegebenen Steines anhand der z. B. fotografisch dokumentierten Einschlusßcharakteristik,
- die Ableitung von Synthesebedingungen zur ökonomischen Züchtung von Edelsteinen,
- die Unterscheidung natürlicher von synthetischen Edelsteinen sowie
- die Erkennung von Fälschungen usw. (Glassteine, Dubletten, Tripletten).

Darüber hinaus können anhand der Zahl und Größe der Einschlüsse, dem Füllungsgrad und der räumlichen Anordnung wichtige Informationen für die Bearbeitung abgeleitet werden (Spaltverhalten, Verhalten bei Temperaturbehandlung, Mikrorisßbildung, Farbstabilität).

Literaturverzeichnis

Die einheitliche Schreibweise der Literaturzitate macht eine Transliteration der kyrillischen Buchstaben bei sowjetischen und russischen Autoren und Beiträgen nötig. Zur Erleichterung des Auffindens sowjetischer Autoren wird eine Vergleichstabelle der Transliteration von kyrillischen Buchstaben beigefügt, die in der deutschen und der anglo-amerikanischen Umschrift unterschiedliche Lautwerte besitzen:

kyrillisch	deutsche Transliteration	englische Transkription
В	v	v
е	e	ye
ё	ë	yo
Ж	ž	zh
з	z	z
й	j	i
с	s	s
у	u	ou
х	ch	kh
ц	c	ts
ч	č	ch, tsh
ш	š	sh
щ	šč	shch. shtsh
ъ	„	—
ы	y	y
ь	,	,
э	e	e
ю	ju	yu (you)
я	ja	ya

- [001] ALDERTON, D., M. THOMPSON, A. RANKIN und S. CHRYSOONLIS: Developments of the ICP-linked deerepitation technique for the analysis of fluid inclusions in quartz. *Chem. Geol.*, Amsterdam **37** (1982), S. 203—213
- [002] ALEKSANDROVA, E. S., I. B. IGNAT'eva und Ju. N. PAŠKOV: Methodische Fragen der Untersuchung der Zusammensetzung von Gas-Flüssigkeits-Einschlüssen in Mineralen (russ.). In: *Teorija i praktika termobarogeochemii*. Izd. Nauka, Moskva 1978, S. 214—217
- [003] ALEKSANDROVA, E. S., L. A. BANNIKOVA und T. M. SUŠĚVSKAJA: Über einige Fehler der Gasanalyse bei thermischer Öffnung der Einschlüsse in Mineralen (russ.). *Geochemija*, Moskva **11** (1980), S. 1710—1716
- [004] ALIMARIN, I. P., und M. M. PETRIKOVA: Qualitative und quantitative ultramikrochemische Analyse. Izd. Chimija, Moskva 1974 (russ.)

- [005] AMAGAT, E. H.: Sur la détermination de la densité des gaz liquéfiés et de leurs vapeurs saturées. *Compt. rend. t. 114* (1892), S. 1093—1098
- [006] AMES, L. L.: Chemical analyses of the fluid inclusions in a group of New Mexico minerals. *Econ. Geol., Lancaster* **53** (1958), S. 473—489
- [007] APLONOV, V. S., und S. V. SOKOLOV: Die Abschätzung der Eignung von Mineralen mit vollkommener Spaltbarkeit für die Dekrepiationsanalyse. In: *Ispol'zovanie metodov termobarogeochemii* [065]. *Izd. Nedra, Moskva* 1982, S. 175—184 (russ.)
- [008] BAKUMENKO, J. T.: Begleitende, kombinierte und anomale Einschlüsse — Kriterien ihrer Erkennung und Möglichkeiten ihrer Nutzung (russ.). In: *Ispol'zovanie metodov termobarogeochemii* [065]. *Izd. Nedra, Moskva* 1982, S. 126—140
- [009] BAKUMENKO, J. T., A. I. ČEPUROV und V. P. ČUPIN: Diagnostik und Besonderheiten der Untersuchung von Schmelzeinschlüssen (russ.). In: *Genet. mineralog. po vključ. min., Novosibirsk* 1978, S. 28—53
- [010] BARANOVA, N. N.: Experimentelle Angaben über die Konzentrationen von Gold und Silber in hydrothermalen Lösungen (nach Analysen von Gas-Flüssigkeits-Einschlüssen) (russ.). *Geochimija, Moskva* (1980) 8, S. 1146—1157
- [011] BARCHADURJAN, N. B.: IR-spektroskopische Bestimmungen des Gehaltes von Kohlen-säure, Kohlenwasserstoffen und Wasser in Quarz. In: *Teorija i praktika termobarogeochemii*, *Izd. Nauka, Moskva* 1978, S. 218—221 (russ.)
- [012] BARCHADURJAN, N. B., und A. M. GREBENČIKOV: Die Anwendung der Methode der Infrarot-Spektroskopie zur Untersuchung von Quarzen aus Goldlagerstätten (russ.). *Trudy ZNIGRI, Vyp. 112* (1974), S. 75—84
- [013] BAUMANN, L., K.-J. BLANKENBURG, O. LEEDER und A. PENTZEL: Genetische Untersuchungen an Glassanden mit Hilfe von Einschlüssen in Quarzen. *Z. angew. Geol., Berlin* **22** (1976) 12, S. 555—560
- [014] BAZAROV, L. S.: Ein Gerät zum Einfrieren von Einschlüssen in Mineralen (russ.). *Mat. po genet. i ěksp. mineral. (Bd. 4)*. Novosibirsk 1966, S. 231—234
- [015] BAZAROV, L. S., und I. V. MOTORINA: Bestimmung der Zusammensetzung der Lösung individueller Mehrphaseneinschlüsse mit der Gefriermethode (russ.). *Dokl. AN SSSR Moskva* **176** (1967) 6, S. 1385—1387
- [016] BENNETT, J. N., und J. N. GRANT: Analysis of fluid inclusions using a pulsed laser microprobe. *Mineral. Mag., London* **43** (1980), S. 945—947
- [017] BENRATH, A., F. GJEDEBO, B. SCHIFFERS und H. WUNDERLICH: Über die Löslichkeit von Salzen und Salzgemischen in Wasser bei Temperaturen oberhalb 100°C. *Z. Anorg. Allgem. Chemie* **231** (1937), S. 285—297
- [018] BENY, C., N. GUILHAUMON und J.-C. TOURAY: Native sulphur-bearing fluid inclusions in the CO₂—H₂S—H₂O—S system — microthermometry and Raman Microprobe (MOLE) analysis—thermochemical interpretations. *Chem. Geol., Amsterdam* **37** (1982), S. 113—127
- [019] BERDNIKOV, N. V., und L. P. KARSAKOV: Metamorphogene Einschlüsse in den Mineralen der Gesteine der Granulitfazies des Chauka-Massivs (Ferner Osten) (russ.). *Dokl. AN SSSR, Moskva* **259** (1981), S. 1172—1175
- [020] BERNDT, H., und E. JACKWERTH: Bestimmung von Li, Na, K, Mg und Ca mit einer mechanisierten Mikromethode der Flammen-Spektrometrie. *J. Clin. Chem. Clin. Biochem., Berlin-W.* **17** (1979), S. 71—76
- [021] BERTOLACINI, R. J., und J. E. BARNEY: Colorimetric determination of sulfate with barium chloranilate. *Anal. Chem., Washington* **29** (1957), S. 281—283
- [022] BEUS, A. A., und L. N. ČETČIKOV: Zur Frage der Bestimmung der Konzentration und Zusammensetzung mineralbildender Lösungen in Gas-Flüssigkeits-Einschlüssen von Mineralen (russ.). *Geol. rudn. mestorožd., Moskva* (1983) 6, S. 88—90
- [023] BODNAR, R. I.: A method of calculating fluid-inclusion volumes based on vapor bubble diameters and P-V-T-X properties of inclusion fluids. *Econ. Geology, Lancaster* **78** (1983), S. 535—542
- [024] BORISENKO, A. S.: Über die Möglichkeit der Natriumkarbonat- und Natrium-bikarbonat-Bestimmung in Lösung von Gas-Flüssigkeits-Einschlüssen (russ.). *Dokl. AN SSSR, Moskva* **214** (1974), S. 917—920
- [025] BORISENKO, A. S.: Das Studium der Salzzusammensetzung der Lösungen von Gas-

- Flüssigkeits-Einschlüssen in Mineralen mit der kryometrischen Methode (russ.). *Geologija i Geofiz.*, Moskva (1977) 8, S. 16—27
- [026] BORISENKO, A. S.: Analyse der Salzzusammensetzung von Lösungen in Gas-Flüssigkeits-Einschlüssen in Mineralen mit Hilfe der kryometrischen Methode (russ.). In: *Ispol'zovanie metodov termobarogeochemii* [065]. Izd. Nedra, Moskva, 1982, S. 37—47
- [027] BORSODORF, R., und M. SCHOLZ: Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. Akademie-Verlag, Berlin 1974
- [028] BOTTINGA, Y.: Calculated fractionation factors for carbon, hydrogen isotope exchange in the system calcite - carbon dioxide - graphite - methane - hydrogen - water vapor. *Geochim. Cosmochim. Acta*, London 33 (1969), S. 49—64
- [029] BOWEN, R.: Paleotemperature analysis. Elsevier Publ. Co Amsterdam, London, New York 1966
- [030] BOZZO, A. T., H.-S. CHEN, J. R. KASS und A. J. BARDUHN: The properties of the hydrates of chlorine and carbon dioxide. *Desalination* 16 (1975), S. 303—320
- [031] BREWSTER, D.: On the existence of two new fluids in the cavities of minerals, which are immiscible, and which possess remarkable physical properties. *Edinburgh Philos. Journ.* 9 (1823), S. 94—107
- [032] BREWSTER, D.: On the refractive power of the two new fluids in minerals, with additional observations on the nature and properties of these substances. *Transaction of the Royal Society of Edinburgh* 10 (1826), S. 407
- [033] BROEKAERT, J. A. C.: Anwendungen von ICP und MIP zur Analyse von Mikroproben. Analytiktreffen 1982. *Wiss. Beiträge der Karl-Marx-Universität Leipzig, Reihe Naturwissenschaften*, S. 116—122. Karl-Marx-Universität 1983
- [034] BRÜMMER, O.: Mikroanalyse mit Elektronen- und Ionensonden. 2. Aufl., Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1980
- [035] BURNHAM, C. W.: The importance of volatile constituents. Chapter 16, S. 439—482. In: YODER, H.-S. (Editor): *The Evolution of the igneous rocks*. Princeton University Press, Princeton, New Jersey 1979
- [036] BURRUS, R. C.: Analysis of phase equilibria in C—O—H—S fluid inclusions. Chapter 3, S. 39—74. In: HOLLISTER, L. S., und M. L. CRAWFORD [110]
- [037] CALAS, G., A.-Y. HUÇ und B. PAJOT: Utilisation de la spectrometrie infrarouge pour l'etude des inclusions. *Bull. Soc. France Min. Crist. Paris* 99 (1976), S. 153—161
- [038] CAMMANN, K.: *Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden*. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1973
- [039] CASTAING, R., H. BIZUART, R. CLOCCHIATTI und A. HARVETTE: Quelques application de la mikrosonde electronique et de l'analyseur ionique du mineralogie. *Bull. Minéral. Paris* 101 (1978), S. 245—262
- [040] CHEILLETZ, A., J. DUBESSY, CH. KOSZTOLANYI, N. MASSON-PEREZ, C. RAMBOZ und J.-L. ZIMMERMANN: Les fluides moléculaires d'un filon de quartz hydrothermal: comparaison de techniques analytiques ponctuelles et globales, contamination des fluides occlus par des composés carbonés. *Bull. Minéral. Paris* 107 (1984), S. 169—180
- [041] ČETČIKOV, L. N., und L. A. SAMOILVIČ: Die Möglichkeiten der Dekrepitationsmethode in der mineralogischen Thermometrie (russ.). *Izvest. AN SSSR, Ser. Geol.* 1970, 7, S. 92—98
- [042] ČHITAROV, D. N.: Einige methodische Fragen der Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Gas-Flüssigkeits-Einschlüssen in Mineralen mit Hilfe der wäßrigen Extraktion (russ.). In: *Mineralogičeskaja termometrija i barometrija*, II. Izd. Nauka, Moskva 1968, S. 76—80
- [043] ČHITAROV, D. N., und T. M. SUŠČEVSKAJA: Die Analyse der Zusammensetzung der flüssigen Phase der Einschlüsse in Mineralen hydrothermalen Genese (russ.). In: *Metody i apparatura dlja issledovanija vključenij mineralo-obrazujuščich sred*, Izd. Nauka, Moskva 1980, S. 80—109
- [044] ČHITAROV, D. N., und N. E. UČAMEŠVILI: Untersuchung der Fehler, die mit den verschiedenen Methoden der Herstellung wäßriger Extrakte verbunden sind (russ.). In: *Teorija i praktika termobarogeochemii*, Izd. Nauka, Moskva 1978, S. 229—236
- [045] ČHOTEV, A. D.: Zu Fragen der Standardisierung der Bedingungen der Dekrepita-

- tionsanalyse (russ.). In: Methoden und Apparaturen. [163], Izd. Nauka, Moskva 1980, S. 31—40
- [046] CHOTEEV, A. D.: Methoden und Apparate für Dekrepitationsuntersuchungen (russ.). In: Ispol'zovanie metodov termobarogeochemii [065]. Izd. Nedra, Moskva 1982, S. 76—85
- [047] CHRYSOSONLIS, S. L.: Study of the effect of feldspar and mica contamination upon the analysis of fluid inclusion by the decrepitation - ICP method. Chem. Geol., Amsterdam **40** (1983), S. 323—335
- [048] CLAYTON, R. N., und S. EPSTEIN: The use of oxygen isotopes in high temperature geological thermometry. J. Geol., Chicago **69** (1961), S. 447—452
- [049] CLOCCHIATTI, R.: Les inclusions vitreuses des cristaux de quartz. Mém. Soc. Géol. de France N.S., T. LIV, 1, Mém.-No. 122-1. Paris (1975), S. 1—96
- [050] CLOCCHIATTI, R., und D. WESTERCAMP: Nature et origine des phénocristaux de quartz des laves de Martinique, Petites Antilles, Bull. Volcanol., Napoli **38** (1974) 1, S. 44—64
- [051] CLYNNE, M. A., und R. W. POTTER II: Solubility of some alkali and alkaline earth chlorides in water at moderate temperatures. Journ. of Chemical & Engineering Data **24** (1979) 4, S. 338—340
- [052] COOLEN, J. J. M.: Carbonic fluid inclusions in granulites from Tansania - a comparison of geobarometric methods based on fluid density and mineral chemistry. Chem. Geol., Amsterdam **37** (1982), S. 59—77
- [053] CORRENS, C. W.: Flüssigkeitseinschlüsse mit Gasblasen als geologische Thermometer. Geol. Rdsch., Stuttgart **42** (1954), S. 19—34
- [054] COWPER, C. J., und A. J. DEROSE: The analysis of gases by chromatography. Pergamon Press. Oxford - New York - Frankfurt 1983
- [055] CRAIG, J. R., und D. J. VAUGHAN: Ore microscopy and ore petrography. WILEY-Interscience Publication J. WILEY & Sons, New York, Chichester u. a. 1981
- [056] CRAWFORD, M. L.: Fluid inclusions in metamorphic rocks - low and medium grade. In: HOLLISTER, L. S., and M. L. CRAWFORD (Ed.), Chapter 7, S. 157—181 [110]
- [057] CUNEY, M., M. PAGEL und J. TOURET: L'analyse des gaz des inclusions fluides par chromatographie en phase gazeuse. Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr., Paris **99** (1975), S. 169—177
- [058] CUNNINGHAM, CH. G.: Pressure gradients and boiling as mechanisms for localizing ore in porphyry systems. Journ. Research U.S. Geol. Survey, **6** (1978) 6, S. 745—754
- [059] ČUPIN, V. P.: Fehler bei der Messung der Homogenisierungstemperatur von Einschlüssen und Verfahren zu ihrer Beseitigung (russ.). In: Mineralogija endogen. obrazov. Novosibirsk 1974, S. 137—145
- [060] ČUPIN, V. P., und O. N. KOSUCHIN: Untersuchung von Schmelzeinschlüssen in Mineralen von Gesteinen saurer Zusammensetzung (russ.). In: Ispol'zovanie metodov termobarogeochemii [065]. Izd. Nedra, Moskva 1982, S. 154—161
- [061] CZAMANSKE, G. K., E. ROEDDER und F. BURNS: Neutron activation analysis of fluid inclusions for copper, manganese and zinc. Science, Washington **140** (1963), S. 401 bis 403
- [062] DARIMONT, A., und J. COIPEL: Dispersion des températures d'homogénéisation: ébullition ou division par étranglement. Chem. Geol., Amsterdam **37** (1982), S. 151 bis 163
- [063] Data of Geochemistry, Chap. KK: Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. Geol. Survey Prof. Paper KK, Washington 1977
- [064] DELHAYE, M., und P. DHAMELINCOURT: Raman microprobe and microscope with laser excitation. J. Raman Spectros., Dordrecht/NL **3** (1975), S. 33—43
- [065] Die Nutzung der Methoden der Thermobarogeochemie bei der Suche und Untersuchung von Erzlagertstätten (russ.). Izd. Nedra, Moskva 1982 („Ispol'zovanie...“)
- [066] DOLGOV, JU. A.: Probleme der Dichtheit von Einschlüssen in Kristallen (russ.). In: Ispol'zovanie metodov termobarogeochemii [065]. Izd. Nedra, Moskva, 1982, S. 119 bis 126
- [067] DOLGOV, JU. A., A. A. TOMILENKO und V. P. ČUPIN: Einschlüsse von Salzschnmelzen

- und Salzlösungen in Quarzen tiefsitzender Granite und Pegmatite (russ.). Dokl. AN SSSR, **226** (1976) 4, S. 938—941
- [068] DOLOMANOVA, E. J., S. E. BORISOVSKIJ, R. V. BOJARSKAJA und A. J. CEPIN: Physikalische Methoden zur Untersuchung der Einschlüsse des mineralbildenden Mediums in Mineralen (russ.). In: *Metody i apparatura dlja issledovanija vključenij mineralo-obrazujuščich sred.* Izd. Nauka, Moskva 1980, S. 135—150
- [069] DOLOMANOVA, E. J., und M. S. GAJASON: Die Bestimmung der Zusammensetzung der Begleitkomponenten und der Temperatur bei der Bildung von Gang Quarzen und anderen Quarzen mit Infrarot-Spektren. In: *Novye dannye o mineralach SSSR; Trudy mineralogičeskogo muzej AN SSSR, vyp. 21.* Izd. Nauka, Moskva 1972
- [070] DOLOMANOVA, E. I., M. S. GAJASON, E. S. RUDNICKAJA, G. K. TJUTNEVA und A. B. USPENSKAJA: Die Anwendungsmöglichkeiten der IR-Spektroskopie für die Bestimmung der Bildungstemperatur von Gang Quarzen. Dokl. AN SSSR, Moskva **192** (1970), S. 155—158
- [071] DUBESSY, J., D. ANDEOUD, R. WILKINS und C. KOSZTOLANY: The use of the Raman Microprobe MOLE in the determination of the electrolytes dissolved in the aqueous phase of fluid inclusions. *Chem. Geol., Amsterdam* **37** (1982), S. 137—150
- [072] EADINGTON, P. J.: Microprobe analysis of the non-volatile constituents in fluid inclusions. *N. Jahrb. Mineral., Monatsh., Stuttgart* **11** (1974), S. 518—525
- [073] EINSTEIN, A.: Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Annalen der Physik*, 4. Folge, **17** (1905), S. 549—560
- [074] EINSTEIN, A.: Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen. *Annalen der Physik*, 4. Folge, **19** (1906) S. 289—306
- [075] EINSTEIN, A.: Zur Theorie der BROWNSchen Bewegung. *Annalen der Physik*, 4. Folge, **19** (1906) S. 371—381
- [076] EINSTEIN, A.: Theoretische Bemerkungen über die BROWNSche Bewegung. *Zeitschr. für Elektrochemie* **13** (1907) S. 41—42
- [077] EINSTEIN, A.: Elementare Theorie der BROWNSchen Bewegung. *Zeitschr. für Elektrochemie* **14** (1908) S. 235—239
- [078] ELIAŠ, K.: Über einige Faktoren, die die Auswertung der Dekrepitationsanalyse in der Paläothermometrie beeinflussen (tschech.). *Geologické práce – zprávy, Bratislava* (1966), S. 77—83
- [079] ELINSON, M. M.: Die Methodik der Untersuchung der Gaszusammensetzung in kleinen Mineralproben und Gesteinen (russ.). In: *Mineralogičeskaja termometrija i barometrija II*, Izd. Nauka, Moskva 1968, S. 251—255
- [080] ELLIS, A. J., und GOLDING: The solubility of carbon dioxide above 100°C in water and in sodium chloride solutions. *Am. Journ. Sci., Washington* **261** (1963), S. 47—60
- [081] EMONS, H.-H., H. KEUNE und H.-H. SEYFARTH: *Chemische Mikroskopie.* VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig 1973
- [082] EPPLER, W. F.: Die diagnostische Bedeutung der Einschlüsse in Edelsteinen. *Umschau, Frankfurt/M.* **62** (1962) 15, S. 472—475
- [083] ERMAKOV, N. P.: Die Untersuchung mineralbildender Lösungen (russ.). Universitäts-Verlag Charkov 1950, 460 S.
- [084] ERMAKOV, N. P.: Geochemische Systeme von Einschlüssen in Mineralen (russ.). Izd. Nedra, Moskva 1972
- [085] ERMAKOV, N. P., und JU. A. DOLGOV: *Thermobarogeochemie* (russ.). Izd. Nedra, Moskva 1979
- [086] FISHER, J. R.: The volumetric properties of H₂O – a graphical portrayal. *J. Research U.S. Geol. Survey, Washington* **4** (1976), S. 189—193
- [087] FRIEDLAENDER, C. G. I.: Brownian Movement in Quartz. An Attempt at Quantitative Evaluation. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen, Zürich* **50** (1970) 1, S. 13—20
- [088] FRITZ, J. S., D. T. GJERDE und CH. POHLANDT: *Ion chromatography.* Dr. A. Hüthig Verlag Heidelberg, Basel, New York, 1982
- [089] FROLOV, N. A., P. M. SAPOŽNIKOV und V. W. SEREGIN: Eine Einrichtung für die

- dekrepito-akustische Analyse (russ.). 71. Bjull. »Otkr. izobr. prom. obrazc. tovarn. zn.« (A.S. Nr. 303577 – SSSR), (1971) 16
- [090] FÜRTH, R.: Über die Messung der Viskosität sehr kleiner Flüssigkeitsmengen mit Hilfe der Brownschen Bewegung. Zeitschrift für Physik, Braunschweig **60** (1930), S. 313–316
- [091] GEHRIG, M.: Phasengleichgewichte und PVT-Daten ternärer Mischungen aus Wasser, Kohlendioxid und Natriumchlorid. Thesis, Institut für Physikalische Chemie, Universität Karlsruhe 1980
- [092] GLÄSER, E.: Atomabsorptionsspektroskopische Bestimmung von Eisen, Kupfer, Zink, Cadmium, Mangan und Kobalt in Natur- und Brauchwässern mit der »Injektionsmethode« nach vorhergehender extraktiver Anreicherung. Acta hydrochim. hydrobiol. Berlin **6** (1978), S. 83–86
- [093] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Schwefel: System-Nr. 9, 8. Aufl. (1953); Kohlenstoff: System-Nr. 12, Teil C, Lieferung 1, 8. Aufl. (1970); Natrium: System-Nr. 21, Ergänzungsband, Lieferung 7 (1973). Verlag Chemie-GmbH: Weinheim/Bergstraße
- [094] GOGUEL, R.: Die chemische Zusammensetzung der in den Mineralien einiger Granite und ihrer Pegmatite eingeschlossenen Gase und Flüssigkeiten. Geochim. Cosmochim. Acta, London **27** (1963), S. 155–181
- [095] GÖTZINGER, M. A.: Zur Quantifizierung von Flüssigkeitseinschlüssen in Kristallen mittels Infrarot-Spektroskopie am Beispiel des Fluorites. Fortschr. Min., Stuttgart **62**, Bh. 1 (1984), S. 74–76
- [096] GRAZIANI, G.: Advances in the study of mineral inclusions. N. Jb. Min., Mh., Stuttgart (1983) **11**, S. 481–488
- [097] GRIŠINA, S. N.: Die Anwendung der individuellen volumetrischen Gasanalyse von Einschlüssen. In: Ispol'zovanie metodov termobarogeochimii [065]. Izd. Nedra, Moskva 1982, S. 108–111 (russ.)
- [098] GUILHAUMOU, N., B. VELDE und C. BENY: Raman microprobe analysis of gaseous inclusion in diagenetically recrystallized calcites. Bull. Minéral., Paris **107** (1984), S. 193–202
- [099] HAAS, J. L. (jr.): An equation for the density of vaporsaturated NaCl–H₂O solutions from 75°C to 325°C. Am. Journ. of Sci., Washington **269** (1970), S. 489–493
- [100] HALL, W. E., und J. FRIEDMAN: Composition of fluid inclusions, Cave-in-Rock fluorit district, Illinois, and Upper-Mississippi Valley zinc-lead district. Econ. Geol., Lancaster **58** (1963), S. 886–911
- [101] HALL, W. E., J. FRIEDMAN und J. T. NASH: Fluid inclusion and light stable isotope study of the Climax molybdenum deposits, Colorado. Econ. Geol., Lancaster **69** (1974), S. 884–901
- [102] HARSANYI, E. G., K. TÓTH und E. PUNGOR: The behaviour of the silver sulphide precipitate-based ion-selective electrode in the low concentration range. Anal. chim. Acta, Amsterdam **161** (1984), S. 333–341
- [103] HARTLEY, W. N.: On the presence of liquid carbon dioxide in mineral cavities. Chem. Soc. Jour., London **29** (1876), S. 137–143
- [104] HARTLEY, W. N.: Observations on fluid-cavities. Chem. Soc. Jour., London **31** (1877) **1**, S. 241–249
- [105] HARZER, D.: Zur Methodik der Sauerstoffisotopenuntersuchung bei geologischen Proben. Bergakademie, Leipzig **17** (1965), S. 360–364
- [106] HENDEL, E. M., und L. S. HOLLISTER: An empirical solvus for CO₂–H₂O–2.6 Wt% salt. Geochim. Cosmochim. Acta, Oxford **45** (1981), S. 225–228
- [107] HOEFS, J.: The carbon isotopic composition of CO₂ from fluid inclusions. Fortschr. Miner., Stuttgart **52** (1975), S. 475–478
- [108] HOEFS, J.: Stable isotope geochemistry. Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1980
- [109] HOLLISTER, L. S., und R. C. BURRUS: Phase equilibria in fluid inclusions from the Khtada Lake metamorphic complex. Geochim. et Cosmochim. Acta, Oxford **40** (1976), S. 163–175

- [110] HOLLISTER, L. S., und M. L. CRAWFORD: Short course in fluid inclusions: Applications to petrology. MAC Short Course Handbook, Calgary 6 (1981), 304 S.
- [111] HOLLOWAY, J. R.: Compositions and volumes of supercritical fluids in the earth's crust. In: HOLLISTER, L. S., und M. L. CRAWFORD: MAC Short Course Handbook, 6 (1981), Chapter 2, 13—35 [110]
- [112] IKORSKIJ, S. V., und E. A. EVECKAJA: Über die Sorption von CO₂ bei der Extraktion von Gasen aus Gesteinen und Mineralen in einer Vakuummühle (russ.). Geochimija, Moskva (1975), S. 1712—1719
- [113] IŠKOV, JU. M., und F. G. REJF: Die Laser-Spektralanalyse der flüssigen Phase von Einzeleinschlüssen (russ.). Geochimija, Moskva (1980), S. 1407—1412
- [114] JAROŠEVIČ, V. Z., und D. V. AREVADZE: Die Zuverlässigkeit der Isotopenuntersuchungen von Gas-Flüssigkeits-Einschlüssen in Mineralen (russ.). In: Ispol'zovanie metodov termobarogeochimii [065]. Izd. Nedra, Moskva 1982, S. 94—102
- [115] KALJUŽNYJ, V. A.: Die Messung des Brechungsindex von Flüssigkeiten und von Mutterlösungen, die in Mineralen eingeschlossen sind, mit dem Fedorov-Tisch (russ.). Min. sborn. L'vov (1953) 7, S. 315—344
- [116] KALJUŽNYJ, V. A.: Umgefüllte Flüssigkeitseinschlüsse in Mineralen und ihre genetische Bedeutung (russ.). Min. sborn., L'vov (1971) 25, vyp. 2, S. 124—131
- [117] KALJUŽNYJ, V. A., und L. I. KOL'TUN: Einige Daten über Drücke und Temperaturen bei der Mineralbildung des Nagol'nyj krjaž (Donbass) (russ.). Min. sborn., L'vov, geol. o-va. (1953) 7, S. 67—74
- [118] KALJUŽNYJ, V. A.: Methoden der Bestimmung der chemischen Zusammensetzung und des pH der flüssigen Phase von Einzeleinschlüssen und Fragen der Interpretation (russ.). In: Ispol'zovanie metodov termobarochimii [065]. Izd. Nedra, Moskva 1982
- [119] KALJUŽNYJ, V. A., und D. K. VOZNAK: Analyse der genetischen Aussagekraft von umgewandelten Einschlüssen (russ.). In: Ispol'zovanie metodov termobarogeochimii [065]. Izd. Nedra, Moskva 1982, S. 161—174
- [120] KALYUZHNYJ, V. A.: The homogenization curves in mineralogical thermometry and their construction. In: YERMAKOV, N. P., Research on the nature of mineralforming solutions. Pergamon Press Oxford-London-Edinburgh-New York-Paris-Frankfurt 1965
- [121] KARWOWSKI, L., und A. KOZŁOWSKI: Brownian movements in gaseous-liquid microinclusions in minerals. Bull. de l'Acad. Polonaise des Sci., Ser. des Sci. de la Terre, Warszawa 19 (1971) 4, S. S. 233—237
- [122] KAVILADZE, M. S., D. V. AREVADZE, V. Z. JAROŠEVIČ und N. V. GUBIEV: Die Methodik der Untersuchung der Isotopenzusammensetzung des Wassers aus Flüssigkeits-Einschlüssen in Mineralen (russ.). In: Ispol'zovanie metodov termobarogeochimii [065]. Izd. Nedra, Moskva 1982
- [123] KELLY, W. C.: Scanning electron microscopy of daughter minerals in fluid inclusions. Econ. Geol. Lancaster 72 (1977) 2, S. 141—152
- [124] KENNEDY, G. C.: Pressure-volume-temperature relations in CO₂ at elevated temperatures and pressures. Am. J. of Sci., Washington 252 (1954), S. 225—241
- [125] KERRICK, R., und G. K. JACOBS: A modified Redlich-Kwong equation for H₂O, CO₂ and H₂O—CO₂ mixtures at elevated pressures and temperatures. Am. J. Sci., Washington 281 (1981), S. 735—767
- [126] KEUNE, H.: Bilderatlas zur qualitativen anorganischen Mikroanalyse. Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1967
- [127] KELLINGLEY, J. S., und D. W. MURNOV: A mass spectrometric method for the determination of the size distribution of CO₂ inclusions in olivine. Amer. Mineralogist Menasha 59 (1974), S. 863—867
- [128] KLEMM, W.: Zur Chloridbestimmung in Wässern mit ionensensitiven Elektroden für hydrogeochemische Untersuchungen. Z. angew. Geol., Berlin 24 (1978), S. 345—347
- [129] KLEMM, W.: Erfahrungen beim Einsatz der LaF₃-Einkristallmembran-Elektrode zur Fluorbestimmung in Silikaten. Z. angew. Geol., Berlin 26 (1980), S. 561—565
- [130] KLEMM, W., und S. GRANDE: Zur Bestimmung des Wassergehaltes in Gas-Flüssigkeits-Einschlüssen mittels magnetischer Kernresonanz. Z. angew. Geol., Berlin 29 (1983), S. 181—183

- [131] KOFLER, L., A. KOFLER und M. BRANDSTÄTTER: Thermo-Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Weinheim 1954
- [132] KOLPAKOVA, N. N.: Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in Gas-Flüssigkeits-Einschlüssen von Gangmineralen (russ.). *Geochimija, Moskva* (1982) 2, S. 271—276
- [133] KOLPAKOVA, N. N., und G. D. MIRONOVA: Nutzungsmöglichkeiten der Silbersulfid-elektrode für geochemische Untersuchungen (russ.). *Geochimija, Moskva* (1978) 12, S. 1873—1876
- [134] KORMUŠIN, V. A.: Zur Metrologie der Homogenisierungsmethode von Gas-Flüssigkeits-Einschlüssen (russ.). *Kaz. IMS, Alma-Ata* 1978
- [135] KORMUŠIN, V. A.: Die Methodik der Untersuchung von Gas-Flüssigkeits-Einschlüssen in Mineralen (russ.). *Izd. Nauka, Kaz. SSR, Alma-Ata* 1981
- [136] KORMUŠIN, V. A.: Die Methode der Homogenisierung von Gas-Flüssigkeits-Einschlüssen in Mineralen (russ.). *Izd. Nauka, Kaz. Filiale, Alma-Ata* 1982
- [137] KOVALIŠIN, Z. J.: Der Einfluß der zu zerkleinernden Minerale auf die Gasabgabe aus Einschlüssen (russ.). In: *Mineralogičeskaja termometrija i barometrija II*. *Izd. Nauka, Moskva* 1968, S. 31—33
- [138] KOZŁOWSKI, A.: Melt inclusions in pyroclastic quartz from the carboniferous deposit of the Holy Cross Mts., and the problem of magmatic corrosion. *Acta Geol. Polonica, Warszawa* 31 (1981) 3—4, S. 273—284
- [139] LAHIRY, A. K.: Untersuchungen an Flüssigkeitseinschlüssen zur Klärung der paragenetischen und genetischen Verhältnisse am Beispiel saxonischer Lagerstätten. *Freib. Forsch.-H. C* 302
- [140] LANDIS, G. P., und R. O. RYE: Geologic, fluid inclusion, and stable isotope studies of the Parto Bueno tungsten-base metal ore deposit, Northern Peru. *Econ. Geol., Lancaster* 69 (1974), S. 1025—1059
- [141] LARSON, L. T., J. D. MILLER, J. E. NADEAU und E. ROEDDER: Two sources of error in low temperature inclusion homogenization determination, and corrections on published temperatures for the East Tennessee and Larsvall deposits. *Econ. Geol., Lancaster* 68 (1973) 1, S. 113—116
- [142] LAWLER, J. P., und M. L. CRAWFORD: Stretching of fluid inclusions resulting from a low-temperature microthermometric technique. *Econ. Geol., Lancaster* 78 (1983) 3, S. 527—529
- [143] LEEDER, O., R. THOMAS und A. TRIMMLER: Geochemisch-lagerstättenkundliche Untersuchungen an Flüssigkeitseinschlüssen in Fluoritlagerstätten saxonischer Ganglagerstätten. *Ber. dt. Ges. geol. Wiss., Berlin Reihe B*, 16 (1971) 1, S. 93—129
- [144] LEMMLEJN, G. G.: Klassifikation der Flüssigkeitseinschlüsse in Mineralen (russ.). *Zap. vses. mineral. obščestva, Leningrad* 88 (1959) S. 137—143
- [145] LEMMLEJN, G. G., und P. V. KLEVCOV: Die physiko-chemische Analyse von Flüssigkeitseinschlüssen mit Halit und Sylvit im Quarz (russ.). *Zap. vses. mineral. obščestva, Leningrad* 84 (1955) S. 47—52
- [146] LEMMLEJN, G. G., und P. V. KLEVCOV: Die Wechselbeziehung der thermodynamischen Parameter P-T-V für Wasser und 30%ige wäßrige NaCl-Lösungen (russ.). *Zap. vses. mineral. obščestva, Leningrad* 85 (1956) 4, S. 529—534
- [147] LEMMLEJN, G. G., und P. V. KLEVCOV: Der Einfluß der Konzentration auf die Homogenisierungstemperatur von Systemen wäßriger Salzlösungen (russ.). *Zap. vses. mineral. obščestva, Leningrad* 85 (1956) 3, S. 310—320
- [148] LEMMLEJN, G. G., und P. V. KLEVCOV: Bestimmung der Bildungsbedingungen des Quarzes aus dem Südrural an Hand von Flüssigkeitseinschlüssen mit CO₂ und wäßrigen Salzlösungen (russ.). *Zap. vses. min. obščestva, Leningrad* 87 (1958) 2, S. 159 bis 165
- [149] LEMMLEJN, G. G., und P. V. KLEVCOV: Bestimmung des minimalen Drucks bei der Quarzbildung am Beispiel von Kristallen aus dem Pamir (russ.). *Zap. vses. min. obščestva, Leningrad* 88 (1959) 6, S. 661—666
- [150] LEMMLEJN, G. G., und P. V. KLEVCOV: Druckkorrektur zu den Homogenisierungstemperaturen wäßriger Lösungen (russ.). *Dokl. AN SSSR, Moskva* 128 (1959) 6, S. 1250—1253
- [151] LEMMLEJN, G. G., und P. V. KLEVCOV: Die Wechselbeziehungen der thermodynami-

- schen Parameter für Teile des $H_2O-NaCl$ -Systems (russ.). *Geochimija*, Moskva (1961) 2, S. 133—142
- [152] LEROY, J.: Contribution à l'étalonnage de la pression interne des inclusions fluides lors de leur décrépitation. *Bull. Mineralogie, Nancy* 102 (1979) 5—6, S. 584—593
- [153] LJACHOV, JU. V.: Thermobarogeochemische Untersuchung der temperatur-faziellen Zonalität und ihrer Bedeutung für Suche und Bewertung hydrothermaler Erzlagerstätten (russ.). In: *Ispol'zovanie metodov* [065]. Izd. Nedra, Moskva 1982, S. 213 bis 220
- [154] Magmatogene Kristallisation anhand von Untersuchungsergebnissen an Schmelzeinschlüssen. Izd. Nauka, Novosibirsk 1975
- [155] MAKAROV, S. C.: Das System $Na_2CO_3-NaCl-H_2O$ (russ.). *Žurn. Obšč. Chim.*, Moskva 3 (1933) S. 234—248
- [156] MALACHOV, V. V.: Die Untersuchung von Gas-Flüssigkeits-Einschlüssen in Mineralen mit der Methode der Gaschromatographie (russ.). *Geochimija*, Moskva (1977), S. 1192—1197
- [157] MALACHOV, V. V.: Experimentelle Untersuchungen der chemischen Zusammensetzung von Gas-Flüssigkeits-Einschlüssen in Mineralen einiger Gold- und Zinnlagerstätten des Priamurs (russ.). *Avtoref. diss. kand. geol.-mineral. nauk*, Moskva 1978
- [158] MASLOVA, I. N.: Ultramikrochemische Untersuchung der Zusammensetzung der Lösungs- und Gasphase von Zweiphaseneinschlüssen in Quarzen Volyniens. *Geochimija*, Moskva (1961) 2, S. 169—173 (russ.)
- [159] MASLOVA, I. N., und A. D. ESIKOV: Zur Technik der elektrometrischen Methoden in der ultramikrochemischen Analyse. *Zavodsk. Lab.*, Moskva (1965) 10, S. 1270 bis 1272 (russ.)
- [160] MEL'NIKOV, F. P.: Eine kryometrische Methode zur Untersuchung der Einschlüsse von Proben mineralbildender Medien (russ.). In: *Mineralog. Termom. i Barom.*, Bd. 2, Izd. Nauka, Moskva 1968, S. 56—61
- [161] MEL'NIKOV, F. P.: Entwicklungsperspektiven der kryometrischen Untersuchung von Einschlüssen mineralbildender Lösungen (russ.). In: *Ispol'zovanie metodov* [065]. Izd. Nedra, Moskva 1982, S. 31—37
- [162] MEL'NIKOV, F. P.: Thermobarogeochemische Untersuchungen von Kohlenwasserstoffen in Einschlüssen (russ.). In: *Ispol'zovanie metodov* [065]. Izd. Nedra, Moskva 1982, S. 184—190
- [163] Methoden und Apparaturen zur Untersuchung von Einschlüssen mineralbildender Medien (russ.). Izd. Nauka, Moskva 1980
- [164] METZGER, F. W., W. C. KELLY, B. E. NESBITT und E. J. ESSENE: Scanning electron microscopy of daughter minerals in fluid inclusions. *Econ. Geol.*, Lancaster 72 (1977), S. 141—152
- [165] MILLER, M. F., und T. J. SHEPHERD: The determination of lead in fluid inclusions using voltammetric trace analysis: an exploratory investigation. *Chem. Geol.*, Amsterdam 42 (1984), S. 249—259
- [166] Mineralogische Thermometrie und Barometrie (russ.), Izd. Nauka, Moskva 1965
- [167] Mineralogische Thermometrie und Barometrie, Bd. I und II (russ.). Izd. Nauka, Moskva 1968
- [168] MIRONOVA, O. F., G. B. NAUMOV und E. V. FROLOV: Die chromatographische Bestimmung von Gasen in Einschlüssen mineralbildender Medien (russ.). *Geochimija*, Moskva (1973) 10, S. 1514—1520
- [169] MIRONOVA, O. F., I. I. SAVEL'EVA, S. V. IKORSKIJ und JU. V. VASJUT: Vergleich der Ergebnisse der Summenanalyse von Flüssigkeits-Einschlüssen unter Verwendung verschiedener Gasextraktionsverfahren (russ.). *Geochimija*, Moskva (1985) 1, S. 111—117
- [170] MOENKE, H., und L. MOENKE: Einführung in die Laser-Mikro-Emissions-Spektalanalyse. 2. Aufl. Akad. Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig 1968
- [171] NACKEN, R.: Welche Folgerungen ergeben sich aus dem Auftreten von Flüssigkeits-einschlüssen in Mineralen? *Centralbl. f. Min.*, Stuttgart (1921), S. 12—20 und 35—43
- [172] NAUMOV, G. B., und J. L. CHODAKOVSKIJ: Thermodynamische Analyse der Faktoren

- der Mineralbildung in hydrothermalen Lagerstätten. *Geochimija*, Moskva (1972) 12, S. 1561—1568 (russ.)
- [173] NAUMOV, G. B., und V. B. NAUMOV: Der Einfluß von Temperatur und Druck auf die Azidität endogener Lösungen und die Stadien der Erzbildung (russ.). *Geol. rudn. mestorožd.*, Moskva (1977) 1, S. 13—23
- [174] NAUMOV, V. B.: Ergebnisse von thermometrischen Einschlußmessungen, die in Laboratorien der UdSSR an Standard-Proben von Quarz durchgeführt wurden (russ.). *Geochimija*, Moskva (1976) 7, S. 1109—1112
- [175] NAUMOV, V. B.: Bestimmung von Konzentration und Druck leichtflüchtiger Komponenten in magmatischen Schmelzen mit Hilfe von Einschlüssen in Mineralen (russ.). *Geochimija*, Moskva (1979) 7, S. 997—1007
- [176] NAUMOV, V. B.: Möglichkeiten der Bestimmung von Druck und Dichte mineralbildender Medien an Einschlüssen in Mineralen (russ.). In: *Ispol'zovanie metodov [065]*. Izd. Nedra, Moskva 1982, S. 85—94
- [177] NAUMOV, V. B., V. S. BALICKY und L. N. ČETČIKOV: Über die Wechselbeziehungen zwischen Bildungs-, Homogenisierungs- und Dekrepitationstemperaturen von Flüssigkeitseinschlüssen (russ.). *Dokl. AN SSSR*, Moskva 171 (1966) 1, S. 183—185
- [178] NAUMOV, V. B., und S. D. MALININ: Eine neue Druckbestimmungsmethode mit Gas-Flüssigkeitseinschlüssen (russ.). *Geochimija*, Moskva (1968), S. 432—441
- [179] NAUMOV, V. B., und G. B. NAUMOV: Mineralbildende Fluida und die physikochemischen Gesetzmäßigkeiten ihrer Entwicklung (russ.). *Geochimija*, Moskva (1980) 10, S. 1450—1460
- [180] NAUMOV, V. B., und L. A. SAMOJLOVIČ: Praktische Besonderheiten der Nutzung der Homogenisierungsmethode (russ.). In: *Ispol'zovanie metodov [065]*. Izd. Nedra, Moskva 1982, S. 141—145
- [181] NAUMOV, V. B., und V. V. ŠAPENKO: Die Konzentration des Eisens in hochthermalen chloridischen Lösungen nach Angaben aus Untersuchungen von Flüssigkeitseinschlüssen. *Geochimija*, Moskva (1980) 2, S. 231—238 (russ.)
- [182] NAUMOV, V. B., und V. V. ŠAPENKO: Methan in zinn- und wolframlagerstättenbildenden hydrothermalen Lösungen (russ.). *Geochimija*, Moskva (1983) 9, S. 1335 bis 1341
- [183] NIKARONOV, A. S., I. I. MICHAJLOV, A. A. MOSKALJUK und N. S. LAZEREVIČ: Über eine Methode zur Differenzierung wäßriger Auszüge bei der Untersuchung der Zusammensetzung mineralbildender Medien (russ.). *Geochimija*, Moskva (1966) 10, S. 1266—1268
- [184] NORMAN, D. I.: H₂O and SO₂ detected in fluid inclusions. *Econ. Geol.*, Lancaster 72 (1977), S. 734—735
- [185] NOSIK, L. P.: Die Nutzung der Massenspektrometrie für die Einschlußuntersuchung mineralbildender Medien (russ.). In: *Metody i apparatura dlja issledovanija vključenij mineraloobrazujuščich sred.* Izd. Nauka, Moskva 1980 S. 155—178
- [186] NOSIK, L. P., und JU. N. PAŠKOV: Methoden zur Untersuchung der Isotopenzusammensetzung von Einschlüssen und Fragen der Interpretation erhaltener Ergebnisse (russ.). In: *Ispol'zovanie metodov [065]*. Izd. Nedra, Moskva 1982
- [187] OBST, K.-H., W. M. MÜNCHBERG und H. MALISSA: Elektronenstrahl-Mikroanalyse (ESMA) zur Untersuchung basischer feuerfester Stoffe. Springer-Verlag, Wien-New York 1972
- [188] OHMOTO, H.: Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. *Econ. Geol.*, Lancaster 67 (1972), S. 551—578
- [189] OHMOTO, H., und R. O. RYE: The Bluebell, British Columbia. I. Mineralogy, paragenesis, fluid inclusions, and the isotopes of hydrogen, oxygen, and carbon. *Econ. Geol.*, Lancaster 65 (1970), S. 417—437
- [190] OHMOTO, H., und R. O. RYE: Hydrogen and oxygen compositions of fluid inclusions in the Kuroko deposits, Japan. *Econ. Geol.*, Lancaster 69 (1974), S. 947—953
- [191] O'NEIL, J. R., und R. N. CLAYTON: Oxygen isotope geothermometry. In: *Isotopic and cosmic chemistry* ed. by H. CRAIG et al., Amsterdam, North Holland Publ. Co., 1964, S. 157—168
- [192] O'NEIL, J. R., und S. EPSTEIN: A method for oxygen isotope analyses of milligram

- quantities of water and some of its applications. *J. Geophys. Res.*, Washington **71** (1966), S. 4955—4961
- [193] PALEY, R. E. A., und N. WIENER: Fourier transformation in the complex domain. Colloquium Publications, Vol. 19, American Mathematical Society, New York 1934, Chapter 10
- [194] PAL'KOVA, L. G., und JU. P. DIKOV: Über die theoretische Begründung der Dekrepitationsanalyse (russ.). *Izv. Vysš. Učebn. Zav., Ser. Geol. Razv., Moskva* **1971**, 3, S. 71—73
- [195] PAQUET, J., und P. DHAMALINCOURT: Analyse par microsonde moléculaire Raman et microsonde électronique des verres et des inclusions de très petite taille d'un xenolite acide. *Bull. Mineral., Paris* **107** (1984), S. 619—626
- [196] PAŠKOV, JU. N.: Fragen der Anwendung der Dekrepitationsmethode (russ.). In: *Ispol'zovanie metodov [065]. Izd. Nedra, Moskva* 1982, S. 73—76
- [197] PASTERIS, J. D.: Adaptation of SGE-USGS heating-freezing stage for operation down to -196°C . *Econ. Geol., Lancaster* **78** (1983) S. 164—169
- [198] PETRIČENKO, O. J.: Atlas der Mikroeinschlüsse in Mineralen von Salzgesteinen (russ.). *Izd. Naukova Dumka, Kiev* 1977
- [199] PICHAVANT, M., C. RAMBOZ und A. WEISBROD: Fluid immiscibility in natural processes: use and misuse of fluid inclusion data. I. Phase equilibria analysis — a theoretical and geometrical approach. *Chem. Geol., Amsterdam* **37** (1982) S. 1—27
- [200] PINCKNEY, D. M., und J. HAFFTY: Content of zinc and copper in some fluid inclusions from the Cave-in-Rock District, Southern Illinois. *Econ. Geol., Lancaster* **65** (1970), S. 451—458
- [201] PIPEROV, N. B., und N. P. PENČEV: A study on gas inclusions in minerals. Analysis of the gases from micro-inclusions in allanite. *Geochim. Cosmochim. Acta, London* **37** (1973), S. 2075—2097.
- [202] POLIKOVSKIJ, V. S., und L. E. MORGENŠTERN: Empirische Formel für die Berechnung der wahrscheinlichen Homogenisierungstemperatur von Flüssigkeitseinschlüssen im Fluorit (russ.). *Zap. vses. min. obšč., Leningrad* **105** (1971) 2, S. 228—232
- [203] POTTER, R. W. II: Pressure corrections for fluid-inclusion homogenization temperatures based on the volumetric properties, of the system $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$. *U.S. Geol. Survey J. Res., Washington* **5** (1977), S. 603—607
- [204] POTTER, R. W. II, R. S. BAŞCOCK und D. L. BROWN: Solubility relationship in the $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$ system. In: ROEDDER, E.: *Fluid inclusions research*, 8 (1975), S. 146
- [205] POTTER, R. W. II, und M. A. CLYNNE: Solubility of highly soluble salts in aqueous media — Part 1. NaCl , KCl , CaCl_2 , Na_2SO_4 and K_2SO_4 solubilities to 100°C . *Journ. Research. U.S. Geol. Survey, Washington* **6** (1978) 6, S. 701—705
- [206] POTTER, R. W. II, und M. A. CLYNNE: Solubility of NaCl and KCl in aqueous HCl from 20 to 85°C . *Journal of Chemical and Engineering Data, Washington* **25** (1980), S. 50—51
- [207] POTTER, R. W., M. A. CLYNNE und D. L. BROWN: Freezing point depression of aqueous sodium chloride solution. *Econ. Geol. Lancaster* **73** (1978) 2, S. 284—285
- [208] POTY, B., J. LEROY und L. JACHIMOWICZ: A new device for measuring temperatures under the microscope: the CHAIXMECA microthermometry apparatus. *Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr., Paris* **99** (1976), S. 182—186
- [209] POTY, B., H. A. STALDER und A. M. WEISBROD: Fluid inclusions studies in quartz from fissures of western and central Alps. *Schweiz. miner. petr. Mitt., Zürich* **54** (1974) 2/3, S. 717—752
- [210] Probenchemische Verfahren und Methoden zur Probengewinnung für die massenspektrometrische Präzisionsanalyse der Elemente Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. *ZfI-Mitt. Nr. 37. AdW der DDR, Zentralinstitut für Isotopen und Strahlenforschung. Leipzig* 1981
- [211] PUCHNER, H. F., und H. D. HOLLAND: Studies in the Providencia area, Mexico. III. Neutron activation analysis of fluid inclusions from Noche Buena. *Econ. Geol., Lancaster* **61** (1966), S. 1390—1398
- [212] RAMBOZ, C., M. PICHAVANT und A. WEISBROD: Fluid immiscibility in natural pro-

- cesses: Use and misuse of fluid inclusion data. II. Interpretation of fluid inclusion data in term of immiscibility. *Chemical Geology*, Amsterdam **37** (1982), S. 29—38
- [213] RANKIN, A. H., and D. H. M. ALDERTON: Fluid inclusion petrography of SW England granites and its potential in mineral exploration. *Min. Dep., Berlin (West)* **18** (1983), S. 335—347
- [214] RANKIN, A., D. H. M. ALDERTON und M. THOMPSON: Determination of uranium: carbon ratios in fluid inclusion decrepitates by inductively-coupled plasma emission spectroscopy. *Mineral. Mag., London* **46** (1982), S. 179—186
- [215] REJF, F. G., und JU. M. IŠKOV: Die Anwendungsmöglichkeiten des Laser-Mikro-analysators für die Untersuchung der Zusammensetzung der flüssigen Phase von Einzeleinschlüssen (russ.). In: *Ispol'zovanie metodov [065]*, Izd. Nedra, Moskva 1982
- [216] RÖDEL, W., und G. WÖHN: Grundlagen der Gaschromatographie. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1982
- [217] ROEDDER, E.: Technique for the extraction and partial chemical analysis of fluid-filled inclusions from minerals. *Econ. Geol., Lancaster* **53** (1958), S. 235—269
- [218] ROEDDER, E.: Studies of fluid inclusions. I: Low temperature application of a dual-purpose freezing and heating stage. *Econ. Geol., Lancaster* **57** (1962), S. 1045—1061
- [219] ROEDDER, E.: Studies of fluid inclusions. II: Freezing data and their interpretation. *Econ Geol., Lancaster* **58** (1963), S. 167—211
- [220] ROEDDER, E.: Evidence from fluid inclusions as to the nature of the ore-forming fluids (abstr.). *Fortschr. Miner., Stuttgart* **41** (1964), S. 190
- [221] ROEDDER, E.: Metastable »superheated« ice in fluid inclusions under high negative pressure. *Geol. Soc. America Spec. Paper, Washington* **76** (1964), S. 139—140
- [222] ROEDDER, E.: Significance and limitations of fluid inclusion thermometry. *Econ. Geol., Lancaster* **61** (1966) S. 1298
- [223] ROEDDER, E.: Composition of Fluid inclusions. U.S. Geol. Survey Prof. Paper, Washington, 440-JJ (1972)
- [224] ROEDDER, E.: Laboratory studies on inclusions in the minerals of Ascension Island granitic blocks and their petrologic significance. *Fluid Inclusion Research – Proc. of COFFI* **5** (1972), S. 129—138
- [225] ROEDDER, E.: Origin and significance of magmatic inclusions. *Bull. Mineral., Nancy* **102** (1979), S. 497—510
- [226] ROEDDER, E.: Natural occurrence and significance of fluids indicating high pressure and temperature. *Physics and Chem. of the Earth, Oxford*, **13** (1981), S. 9—39
- [227] ROEDDER, E.: Problems in the use of fluid inclusions to investigate fluid-rock interactions in igneous and metamorphic processes. *Fortschr. Miner., Stuttgart*, **59** (1981) 2, S. 267—302
- [228] ROEDDER, E.: Fluid Inclusions. *Reviews in Mineralogy, Washington* **12** (1984). Mineralogical Society of America. Series Editor: P. H. RIBBE, 644 S.
- [229] ROEDDER, E., und R. J. BODNAR: Geologic pressure determination from fluid inclusion studies. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci., Palo Alto* **8** (1980), S. 263—301
- [230] ROEDDER, E., und D. S. COOMBS: Immiscibility in granitic melts, indicated by fluid inclusions in ejected granitic blocks from Ascension Island. *Journ. Petrol., Oxford*, **8** (1967) 3, S. 417—451
- [231] ROEDDER, E., B. INGRAM und W. E. HALL: Studies of fluid inclusions. III: Extraction and quantitative analysis of inclusions in the milligram range. *Econ. Geol., Lancaster* **58** (1963), S. 353—374
- [232] ROEDDER, E., und O. C. KOPF: A check on the validity of the pressure correction in inclusion geothermometry, using hydrothermally grown quartz. *Fortschr. Miner., Stuttgart* **52** (1975), S. 431—446
- [233] ROEDDER, E., und A. KOZŁOWSKI: Fluid inclusion research (Proc. of COFFI). *Ann Arbor – The University of Michigan* **1** (1968) bis **13** (1980)
- [234] ROSASCO, G. J., und E. S. ETZ: The Raman microprobe: a new analytical tool. *Res. Dev., Barrington* **28** (1977), S. 20—35
- [235] ROSASCO, G. J., E. S. ETZ und W. A. CASSA: The analysis of discrete fine particles by Raman spectroscopy. *Appl. Spectroscopy, Baltimore* **29** (1975), S. 396—404

- [236] ROSASCO, G. J., und E. ROEDDER: Application of a new Raman microprobe spectrometer to nondestructive analysis of sulfate and other ions in individual phases of fluid inclusions in minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, London **43** (1979), S. 1907 bis 1915
- [237] ROSASCO, G. J., E. ROEDDER und J. H. SIMMONS: Laser-excited Raman spectroscopy for nondestructive partial analysis of individual phases in fluid inclusions in minerals. *Science*, Washington **190** (1975), S. 557—560
- [238] RUNGE, A.: Fortschritte bei der Probenchemie des Wasserstoffs für die Präzisionsisotopenanalyse an organischen Verbindungen und mineralisierten Wässern. *Isotopenpraxis*, Berlin **2** (1980), S. 67—68
- [239] RYE, R. O.: The carbon, hydrogen and oxygen isotopic composition of the hydrothermal fluids responsible for the lead-zinc deposits at Providencia, Zacatecas, Mexico. *Econ. Geol.*, Lancaster **61** (1966), S. 1399—1427
- [240] RYE, R. O., und J. HAFFTY: Chemical composition of the hydrothermal fluids responsible for the lead-zinc deposits at Providencia, Zacatecas, Mexico. *Econ. Geol.*, Lancaster **64** (1969), S. 629—643.
- [241] RYE, R. O., W. E. HALL und H. OHMOTO: Carbon, hydrogen, oxygen and sulfur isotope study of the Darwin leads-silver deposit, Southern California. *Econ. Geol.*, Lancaster **69** (1974), S. 468—481
- [242] RYE, R. O., und J. R. O'NEIL: The O^{18} content of water in primary fluid inclusions from Providencia, North-Central Mexico. *Econ. Geol.*, Lancaster **63** (1968), S. 232 bis 238
- [243] RYE, R. O., und F. J. SAWKINS: Fluid inclusion and stable isotope studies on the Casapalca As—Pb—Zn—Cu deposit, Zentral Andes, Peru. *Econ. Geol.*, Lancaster **69** (1974), S. 181—205
- [244] SAWKINS, F. J., und D. A. SCHERKENBACH: High copper content of fluid inclusions in quartz from northern Sonora: Implication for ore genesis theory. *Geology*, Boulder/USA **9** (1981), S. 37—40
- [245] SCHNEIDERHÖHN, H.: *Erzmikroskopisches Praktikum*. Schweitzerbart'sche Verlagsbuchhandlung (E. Nägele), Stuttgart 1952
- [246] SCHRÖN, W.: Erfahrungen mit dem LMA 1 in der Geochemie. *Z. f. angew. Geol.*, Berlin **18** (1972), S. 350—361
- [247] SCHRÖN, W., P. LANGE und W. KRAMER: Einsatzmöglichkeiten des LMA 10 in der Geologie. *Jenaer Rdsch.*, Berlin (1983) **3**, S. 123—128
- [248] SEBASTIAN, E., K. OHLS und G. RIEMER: Ergebnisse zur Zerstäubung dosierter Lösungsvolumina bei der AAS. *Z. Anal. Chem. (Berlin/W.)* **264** (1973), S. 105—109
- [249] SEIFERT, H.: *Geologische Thermometer*. *Fortschr. Min.*, Stuttgart **14** (1930) S. 1149 bis 1273
- [250] SEYFARTH, H.-H., und H. KEUNE: *Phasenanalyse fester Rohstoffe und Industrieerzeugnisse*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1980
- [251] SMITH, F. G.: *Physical Geochemistry*. Addison-Wesley Publ. Comp., Inc. Massachusetts—Palo Alto—London 1963
- [252] SMITH, F. G.: *Historical development of inclusion thermometry*. Univ. Toronto Press, Can. 1953
- [253] SMITH, F. G.: *Geologische Thermometrie an Einschlüssen in Mineralen (russ.)*. *Izd. Inostr. Literatry*, Moskva 1956
- [254] SMOLUCHOWSKI, M. VON: *Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und Elektrizität*. Krakauer Ber., Kraków, **418** (1913). Ostwalds Klassiker 199
- [255] ŠMONOV, V. M., und K. I. ŠMULVIČ: Mol-Volumen und Zustandsgleichung des CO_2 für Temperaturen von 100—1000°C und Drücke von 2000—10000 bar (russ.). *Dokl. AN SSSR*, Moskva **217** (1975) **4**, S. 935—938
- [256] SOBOLEV, V. S., und V. P. KOSTJUK: *Magmatische Kristallisation, abgeleitet aus Studien an Schmelzen in Einschlüssen (russ.)*. *Izd. Nauka*, Novosibirsk 1975
- [257] SOKOLOV, S. V.: *Über die Unterschiede des Phasenbestandes von Einschlüssen von Paragenese-Mineralen (russ.)*. *Zap. vses. min. obšč.*, Leningrad (1979) *vyp. 2*, S. 202 bis 206
- [258] SOKOLOV, S. V.: *Fragen der Untersuchung mehrphasiger Einschlüsse in koexistieren-*

- den Mineralen (russ.). In: *Ispol'zovanie metodov* [065]. Izd. Nedra, Mosva 1982, S. 146—154
- [259] SORBY, H. C.: On the microscopical structure of crystals, indicating the origin of minerals and rocks. *Proceedings of the Geol. Soc. London Quart. Jour.*, **14** (1858) 1, S. 453—500
- [260] SOURIRAJAN, S., und G. C. KENNEDY: The system $H_2O-NaCl$ at elevated temperatures and pressures. *Am. Journ. of Sci.*, Washington **260** (1962), S. 115—141
- [261] STEGMÜLLER, L.: Über Flüssigkeitseinschlüsse in Fluoritkristallen. *Heidelberger Beiträge zur Min. und Petrog.* **3** (1953) 3, S. 179—185
- [262] STRAUCH, G., H. KÄMPF, G. STIEHL, R. THOMAS, M. GEISLER, G. HAASE und P. VÖGLER: Isotopengeochemische, thermobarogeochemische und elementgeochemische Untersuchungen an einer hydrothermalen Fluoritmineralisation im Südteil der DDR. *ZfI-Mitteilungen*, Leipzig **85** (1984), S. 407—425
- [263] ŠUGUROVA, N. A.: Chemische Grundlagen der Gasanalyse von Einzeleinschlüssen in Mineralen. In: *Mineralogičeskaja termometrija i barometrija*. Izd. Nauka, Moskva 1968 (russ.)
- [264] ŠUGUROVA, N. A., L. A. ŠOCHOROVA und S. N. GRIŠINA: Zur Methodik der Bestimmung der Zusammensetzung der Gasphase in Einzeleinschlüssen. In: *Teorija i praktika termobarogeochemija*. Izd. Nauka, Moskva 1978 (russ.)
- [265] SUŠČEVSKAJA, T. M.: Die Mängel der Extraktionsmethode bei der Analyse der Einschlusszusammensetzung (russ.). In: *Mineralogičeskaja termometrija i barometrija*. Izd. Nauka, Moskva 1965
- [266] SUŠČEVSKAJA, T. M., M. I. LUČICKAJA, B. N. RYŽENKO und V. L. BARSUKOV: Über die Acidität des Mediums bei der Bildung hydrothermalen Kassiterite (russ.). *Geochemija*, Moskva (1984) **4**, S. 515—526
- [267] SUŠČEVSKAJA, T. M., S. I. SINJAKOVA und I. V. MARKOVA: Experimentelle Angaben über die Konzentration einiger Erzelemente in hydrothermalen Lösungen (russ.). *Geochemija*, Moskva (1970) **6**, S. 643—696
- [268] SWANENBERG, H. E. C.: Phase equilibria in carbonic systems, and their application to freezing studies of fluid inclusions. *Contrib. Mineral. Petrol.*, Berlin u. a. O. **68** (1979), S. 303—306
- [269] SWAIN, J. S.: Absorptiometric determination of low concentrations of chlorids. *Chem. and Ind.*, London **20** (1956), S. 418—420
- [270] TAKENOUCI, S.: Basis knowledge on studies of fluid inclusions in minerals. *The Gemmological Soc. of Japan*, **2** (1975) 1, S. 25—33; **2** (1975) 2, S. 65—73; **2** (1975) 3, S. 110—121; **2** (1975) 4, S. 165—171; **3** (1976) 1, S. 25—31
- [271] TAKENOUCI, S., und H. IMAI: Glass and fluid inclusions in acidic igneous rocks from some mining areas in Japan. *Econ. Geol., Lancaster* **70** (1975), S. 750—769
- [272] TAKENOUCI, S., und G. C. KENNEDY: The solubility of carbon dioxide in NaCl solutions at high temperatures and pressures. *Amer. J. Sci.*, Washington **263** (1965), S. 445—454
- [273] *Theorie und Praxis der Thermobarogeochemie* (russ.). Izd. Nauka, Moskva 1978
- [274] THOMAS, R.: Internes Manuskript, 1972
- [275] THOMAS, R.: Untersuchungen von Einschlüssen zur thermodynamischen und physikochemischen Charakteristik lagerstättenbildender Lösungen und Prozesse im magmatischen und postmagmatischen Bereich. Freiberg: Bergakademie. Diss. 1979
- [276] THOMAS, R.: Investigations of inclusions for the thermodynamic and physicochemical characterization of oreforming solutions and processes in the magmatic and postmagmatic range. *Fluid inclusions research, Proc. of COFFI*, **12** (1979), S. 189 u. 213
- [277] THOMAS, R.: Ergebnisse der thermobarogeochemischen Untersuchungen an Flüssigkeitseinschlüssen in Mineralen der postmagmatischen Zinn-Wolfram-Mineralisation des Erzgebirges. *Freib. Forsch.-H. C* 370 (1982) 855.
- [278] THOMAS, R.: Ergebnisse der thermobarogeochemischen Untersuchungen an hydrothermalen Fluorit-Paradoxit-Quarz-Mineralisationen des Erzgebirges und des SW-Vogtlandes. *Freib. Forsch.-H. C* 374 (1982), S. 63—77
- [279] THOMAS, R.: Thermobarometrische Untersuchungen an Flüssigkeitseinschlüssen in

- Mineralen metamorpher Gesteine – ein Beitrag zur Bestimmung der Bildungsbedingungen. Freib. Forsch.-H. C 390 (1985) S. 45–67
- [280] THOMAS, R., und H.-J. BLANKENBURG: Thermometrische Untersuchungen an silikatischen Glaseinschlüssen in Rhyolith Quarzen. Freib. Forsch.-H. C 402 (1986) S. 69–103
- [281] THOMAS, R., und L. BAUMANN: Ergebnisse von thermometrischen und kryometrischen Untersuchungen an Kassiteriten des Erzgebirges. Z. geol. Wiss., 8 (1980) 10, S. 1281–1299
- [282] THOMAS, R., und O. LEEDER: Zur physikochemischen Evolution mineralbildender Lösungen anhand thermobarometrischer Untersuchungen. Z. Geol. Wiss., Berlin, 14 (1986) 1, 51–60
- [283] THOMPSON, M., A. H. RANKIN, S. J. WALTON, CH. HALLS und B. N. FOO: The analysis of fluid inclusion decrepitate by inductively-coupled plasma atomic emission spectroscopy: an exploratory study. Chem. Geol., Amsterdam 30 (1980), S. 121–133
- [284] TÖDHEIDE, K.: Hydrothermal solutions. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., Weinheim 86 (1982), S. 1005–1016
- [285] TÖDHEIDE, K.: Materie im überkritischen Zustandsbereich. Naturwissenschaften, Berlin-W. 57 (1970) 2, S. 72–82
- [286] TÖDHEIDE, K., und E. U. FRANCK: Das Zweiphasengebiet und die kritische Kurve im System Kohlendioxid – Wasser bis zu Drücken von 3500 bar. Zeitschr. f. Physik, Chemie, Neue Folge, Frankfurt/M. 37 (1963), S. 387–401
- [287] TOMILENKO, A. A., und V. P. ČUPIN: Thermobarogeochemie metamorpher Komplexe (russ.). Izd. Nauka, Sib. Novosibirsk 1983
- [288] TOURAY, J.-C., und N. GUILHAUMOU: Characterization of H₂S bearing fluid inclusions. Bull. Minéral, Paris 107 (1984), S. 181–188
- [289] TOURET, J.: The significance of fluid inclusions in metamorphic rocks. In: Thermodynamics in Geology (D. G. FRASER, Ed.) D. Reidel Pub. Co., Dordrecht, Holland, 1977, S. 203–227
- [290] TOURET, J.: An empirical phase diagram for a part of the N₂–CO₂ system at low temperatures. Chem. Geol., Amsterdam 37 (1982), S. 49–58
- [291] TRAORÉ, I., R. THOMAS und L. BAUMANN: Ergebnisse thermobarometrischer und isotopengeochemischer Untersuchungen an Quarzen der Goldlagerstätte Kalana/Mali. Zeitschr. f. geol. Wiss., Berlin 14 (1986) 4, S. 473–487
- [292] TRÖGER, W. E.: Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale. 2 Bände. Schweitzerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nägele u. Obermiller), Stuttgart 1956
- [293] TSUI, T. F., und H. D. HOLLAND: The analysis of fluid inclusions by laser microprobe. Econ. Geol., Lancaster 74 (1979), S. 1647–1653
- [294] TSUI, T. F., H. D. HOLLAND und K. G. SUELSINGER: Laser microprobe analysis of fluid inclusions. Econ. Geol., Lancaster 70 (1975), S. 13–31
- [295] TUGARINOV, A. I., und V. B. NAUMOV: Abhängigkeit der Temperatur der Dekrepitation von der Zusammensetzung der Gas-Flüssigkeits-Einschlüsse und von der Festigkeit der Minerale (russ.). Dokl. AN SSSR, Moskva 195 (1970), S. 182–184
- [296] TUGARINOV, A. I., und V. B. NAUMOV: Physikochemische Parameter der hydrothermalen Mineralbildung. Geochimija, Moskva 1972, 3, S. 259–265 (russ.)
- [297] VOGEL, R.: Die heterogenen Gleichgewichte. Akademische Verlagsgesellschaft, Geest & Portig K.-G., Leipzig 1959 (2. bearb. Auflage)
- [298] VOLKMANN, H.: Handbuch der Infrarot-Spektroskopie. Verlag Chemie, Weinheim 1976
- [299] VOZNJAK, D. K.: Über die Genese der Wabenquarze. In: Regionale und genetische Mineralogie (russ.). Vyp. 3 Kiev »Naukova Dumka« 1979, S. 39–47
- [300] VOZNJAK, D. K., V. B. KOVAL' und V. I. PODLESSKIJ: Genese der Wabenquarze nach experimentellen Daten und Untersuchungen an Flüssigkeitseinschlüssen (russ.). Dokl. AN SSSR, Moskva 236 (1977) 4, S. 961–964
- [301] WAHLER, W.: Über die in Kristallen eingeschlossenen Flüssigkeiten und Gase. Geochim. Cosmochim. Acta, London 9 (1956), S. 105–135
- [302] WAVE, R., und P. PIROOZ: Gas adsorption on freshly broken glass surfaces. A source of errors in analysis of bubbles in glass. Glas Technol., Sheffield 8 (1967), S. 86–87
- [303] WEISBROD, A.: Physical and chemical changes in natural fluids in hydrothermal

- processes and mineral depositions, studied with fluid inclusions. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., Weinheim **86** (1982), S. 1016—1027
- [304] WEISBROD, A., und B. POTY: Thermodynamics and geochemistry of the hydrothermal evolution of the Mayres pegmatite. *Pétrologie, Paris* (1975) t. I, No. 1, S. 1—16, t. II, No. 2, S. 89—102
- [305] WELZ, B.: Atomabsorptionsspektrometrie. 3. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1983
- [306] WHITE, W. B.: Structural interpretation of lunar and terrestrial minerals by Raman Spectroscopy. In: Karr (ed.), *Infrared and Raman spectroscopy of lunar and terrestrial minerals*. Acad. Press, New York 1975
- [307] WICKMANN, F. E., und M. KHATTAB: Non destructive activation analysis of fluid inclusions in fluorite. *Econ. Geol., Lancaster* **67** (1972), S. 236—239
- [308] WUKALOWITSCH, M. P.: Thermodynamische Eigenschaften des Wassers und des Wasserdampfes. VEB Verlag Technik, Berlin 1958
- [309] ZACHARČENKO, A. J., und A. A. MOSKALJUK: Über die chemischen Analysen von Gas-Flüssigkeits-Einschlüssen in Mineralen mit der Methode der wäßrigen Extraktion (russ.). In: *Mineralogičeskaja termometrija i barometrija*, I. Izd. Nauka, Moskva 1968, S. 326—332
- [310] ZHILI, H.: *Inclusion mineralogy*. Peking, 1982

Literaturverzeichnis (Kapitel 6.)

- [311] BAUMANN, L., H.-J. BLANKENBURG, O. LEEDER und A. PENTZEL: Genetische Untersuchungen an Glassanden mit Hilfe von Einschlüssen in Quarzen. *Z. angew. Geol.*, Berlin **22** (1976) 12, S. 555—560
- [312] CHITAROV, D. N., und T. M. SUŠČEVSKAJA: Die Analyse der Zusammensetzung der flüssigen Phase der Einschlüsse in Mineralen hydrothermalen Genese (russ.). In: *Metody i apparatura dlja issledovanija vključenij mineraloobrazujuščich. sred. Moskva: Izd. Nauka* 1980
- [313] CHUDOBA, K. F., und E. J. GÜBELIN: *Schmuck- und edelsteinkundliches Taschenbuch*. Bonn: Verlag Bonner Universitäts-Buchdruckerei Gebr. Scheur G.m.b.H. 1953, 160 S.
- [314] FABRICIUS, J.: Formation temperature and chemistry of brine inclusions in euhedral quartz crystals from Permian Salt in the Danish Trough. *Bull. Mineral. Nancy* **107** (1984), S. 203—216
- [315] FOURNIER, R. O. In: RYBACH, L., und L. P. MUFFLER (Ed.): *Geothermal Systems. Principles and case histories*. John Wiley & Sons Ltd. 1980
- [316] GARRELS, R. M., und CH. L. CHRIST: *Solution, minerals and equilibria*. New York: Harper & Row; London: Evanston; Tokyo: John Weatherhill, Inc. 1965
- [317] HOEFS, J.: *Stable isotope geochemistry*. Berlin-Heidelberg-New York: Springer Verlag 1980
- [318] KÄMPF, H., P. BANKWITZ, G. STRAUCH, M. GEISLER, H. GERSTENBERGER, G. HAASE, W. KLEMM, G. STIEHL, R. THOMAS und P. VÖGLER: Local and regional processes and zoning in a hydrothermal late variscan vein mineralisation from southern part of GDR. *Leipzig: Gerlands Beiträge Geophysik* **1985 94** (1985) 4—6, S. 416—434
- [319] KLEMM, W.: Bemerkungen zum Stand isotopengeochemischer Untersuchungen an Gas-Flüssigkeits-Einschlüssen hydrothermalen Minerale. *Freib.-Forsch.-H. C* **389** (1984), S. 292—295
- [320] NASH, TH.: *Fluid-inclusion petrology. Data from porphyry copper deposits and applications to exploration*. *Geol. Surv. Prof. Pap. 907-D, Washington* (1976)
- [321] NAUMOV, G. B., A. N. SALAZKIN, A. A. NIKITIN, O. F. MIRUNOVA und N. I. SAVELEVA: Rezultaty izučeniija fljuidnych oreolov v rudnych poljach vostočnogo zabajkalja. In: *Ispolzovanie metodov termobarogeochemija pri poiskach i izučeniij rudnych mestoročdenij*. Moskva: Izd. Nedra 1982
- [322] PAMPURA, V. D.: *Physico-chemical analysis on conjugate zoning of hydrothermal*

- alterations at molybdenum deposits in Eastern Transbaikalia. *Int. Union Geol. Sci. A No 2: Problems of hydrothermal ore deposits*, Stuttgart (1970)
- [323] PATTERSON, D. J., H. OHMOTO und M. SOLOMON: Geologic setting and genesis of cassiterite-sulfide mineralisation at Renison Bell. *Western Tasmania. Econ. Geol.* **76** (1981), S. 393—438
- [324] ROEDDER, E.: Geobarometry of ultramafic xenoliths from Loihi Seamount, Hawaii, on the basis of CO₂ inclusions in olivine. *Earth Planet. Sci Letters*, Amsterdam **66** (1983), S. 369—379
- [325] ROEDDER, E.: Fluid inclusions in gemstones: Valuable defects. In: D. M. EASH (Herausg.): *International Gemological Symposium Proceedings* (1982). Gemological Institute of America, Santa Monica und New York, S. 479—502
- [326] ROEDDER, E.: The fluids in salt. *American Mineralogist*, Washington **69** (1984), S. 413—439
- [327] ROEDDER, E.: Occurrence and significance of magmatic inclusions and silicates liquid immiscibility. *Acta geol. pol.*, Warszawa **34** (1984) 1—2, S. 139—178
- [328] RYZENKO, B. N.: Die Bestimmung der Dissoziationskonstanten der Kohlensäure und die Berechnung des Hydrolysegrades der CO₃²⁻- und HCO₃⁻-Ionen in Lösungen von Karbonaten und Bikarbonaten bei erhöhten Temperaturen (russ.). *Geochimija Moskva* (1963) 2, S. 137—148
- [329] TAKENOUCI, S., und H. IMAI: Glass and fluid inclusions in acidic igneous rocks from some mining areas in Japan. *Econ. Geol. Lancaster* **70** (1975), S. 750—769
- [330] THOMAS, R., und W. KRAMER: Erste Ergebnisse der thermobarometrischen Untersuchungen an Peridotit-Xenolithen (im Druck)
- [331] THOMAS, R.: Untersuchungen von Einschlüssen zur thermodynamischen und physikochemischen Charakteristik lagerstättenbildender Lösungen und Prozesse im magmatischen und postmagmatischen Bereich. Freiberg: Bergakademie. Diss. 1979
- [332] THOMAS, R., und H. MARKUS: Ergebnisse der Untersuchungen an Topasspaltflächen mit dem Rasterelektronenmikroskop und der energiedispersen Röntgenspektrometrie (im Druck)
- [333] THOMAS, R., und O. LEEDER: Zur physikochemischen Evolution mineralbildender Lösungen anhand thermobarometrischer Untersuchungen. *Z. geol. Wiss.*, Berlin **14**(1986) 1, S. 51—60
- [334] TOMILENKO, A. A., und V. O. ČUPIN: Thermobarogeochemie metamorpher Komplexe (russ.). *Izd. Nauka, Sib. Otd.*, Novosibirsk (1983)
- [335] UČAMEJŠVILI, N. E., S. D. MALININ und N. I. CHITAROV: Geochemische Angaben zu den Bildungsprozessen von Barytlagerstätten. *Izd. Nauka, Moskva* (1980)

Sachwörterverzeichnis

Eine Reihe von Begriffen wurde unter einem Hauptsachwort zusammengefaßt: Einschlußtypen, Einschlüsse, Gase, Gesteine, Mikroskop, Mikroskopie, Minerale, Schlißpräparat, Stoffsysteme und Wasser. Die mit einem (*) gekennzeichneten Seitenzahlen weisen auf Bilder und Tabellen hin.

A

Abkühlung 19, 30, 80, 81, 83, 147
Abschreckungshomogenisierung 67, 69, 146
Adsorptionsverlust 120, 121
amöboid 16, 21
amorph 63, 83
Anionenäquivalent 120
Anisotropie 15, 59, 73
Atomabsorptionsspektrometrie 122, 123*, 131
Atomemissionsspektrometrie 122
Aufheizen 17, 19, 28, 63, 67, 68, 71
Aufheizgeschwindigkeit 60, 63, 68, 71, 73, 74
Aufheizkurve 60*
Auftauen 77, 80—82
Ausdehnung, thermische 30, 73
Aussalzeffekt 43
authigen 21

B

Bildanalyse 16, 52
Bildungsbedingungen, -milieu, -umstände s. Entstehungsbedingungen.
Bildungsdruck 29, 69, 85, 98*, 146
Bildungstemperatur 28, 29, 34, 52, 53, 63, 66, 69, 70, 94, 99, 145, 146, 151
Bitumen 12, 15, 17, 26, 62, 82, 83
Bohrkern, -klein 57, 74

BROWNSche Molekularbewegung 19, 105, 106, 108

C

Chagrin 50
Chemismus 53, 67, 109, 144, 146
Chloridkonzentration 125
Chlathrat 43, 44
COFFI 9

D

Dampfspannungskurve 33
Datenverarbeitung 66, 71
Deckgläschen 51, 55, 59
Definition 14, 15, 21, 111
Dehermetisierung 21, 63, 64
Dekrepitation 25, 27, 30, 53, 60, 63, 69—74, 96, 119, 131, 143
—, Eigen- 73
—, Massen- 72—74
dekrepitationsaktiv 74
Dekrepitationsdruck 70*, 97
Dekrepitationsgeräusch 69
Dekrepitationsneigung 53
Dekrepitationstemperatur 97, 134
Dekrepitogramm 72*, 73
Dekrepitograph 50, 69, 73.
—, thermoakustischer 70, 71, 72
—, Thermo-Vakuum- 70—72
Dichte 28, 33, 53, 67, 83, 95, 102*, 103, 150
Dichteinversion 43, 46
Dichtheit 19, 60

Differentialdiagnose 77, 81, 82, 84
Differentiation 146—148
Diffusion 25, 30, 61
Dokumentation 50, 51
Doppelbrechung 62, 79, 82
Dreiphasenkurve 38, 89
Druck 11, 13, 16, 28—30, 52, 53, 59, 61, 62, 65, 67, 69, 84, 149, 151, 152
—, hydrostatischer, lithostatischer 85, 143
Druckabschätzung 85, 97
Druckbestimmung 50, 61, 62, 66, 73, 74, 77, 82, 83, 94*, 152
Druckentlastung 96
Druckkorrektur 28, 34, 40, 50, 61, 62, 67, 77*, 84, 85, 86*, 94, 100*, 101*, 150
Druck-Temperatur-Beziehung 34*
Durchgasungshof 74

E

E.C.R.F.I. 14
Edelstein 158
Eichkurve 58*, 59
Eichsubstanz 58*
Eichung 55, 57, 59, 64, 68, 84
Eigenlöslichkeit 118, 124
Einfrieren 74, 80, 81
Einschlußabdunklung 80
Einschlußanordnung 14—16, 51, 52
Einschlußanzahl 14, 15, 51, 64, 69, 149
Einschlußbild 11, 27, 60, 149
Einschlußform 14—16, 20, 51—53, 82

Einschlußdruck 69
Einschlußdurchmesser 52
Einschlußgeneration 29, 65,
72, 83, 84, 111, 119, 131
Einschlußgröße 14, 15*, 16,
26, 51—53, 56, 67, 69, 82,
111, 149
Einschlußinhalt 12, 18*, 19,
28—30, 51, 63, 67, 70, 71,
77, 81
Einschlüsse 25, 75
Einschlußlösung 12, 19, 53
Einschlußminerale 62*, 79*
Einschlußparagenese 19, 21,
23, 25, 26, 145, 146
Einschlußplättchen s. Schriffe
Einschlußtemperatur 99, 147,
150
Einschlußtypen
• anomal 20, 21, 24*, 25, 80
• azonal 20
• begleitend 21, 22*
• dreiphasig 38, 61, 104,
150, 151
• einphasig 17
• fest 15, 17, 19, 23, 63, 69,
74, 83
• flüssig 15, 17, 19, 20, 25,
74, 83, 145
• gasförmig 15, 17, 19, 25
• glasförmig 12, 17, 19, 23,
63, 68, 69, 141, 145, 146
• kombiniert 21, 22*
• mehrphasig 12, 17, 62, 151
• normal 21
• primär 16, 17, 19, 21,
26—28, 51, 53, 61, 65, 72,
84, 141, 150
• protohogen 21
• pseudoprimär, -sekundär
16, 21, 26, 51, 61, 65, 72,
141
• sekundär 16, 19, 21, 26,
51, 65, 72, 80, 84, 141
• subsyngenetisch 20, 21, 61
• syngenetisch 20, 21, 70, 89
• zweiphasig 61, 62, 83, 150,
151
Einschlüsse
• CO₂- 61
• CO₂-H₂O- 80
• Einzel- 28, 29, 75, 83, 110
111
• Öffnen der E. 119, 132
Einsprengling 25
Einwaage 72
Einwanderer 26
Eis 31, 77, 80
Elektronenmikroskop 28, 29,
116, 143
Elektronenstrahl-Mikrosonde
28, 29, 116, 146
Element-, Metallgehalte 115,
129, 131*, 146
Entmischung 25, 30, 53, 69

Entstehungsbedingungen 19,
21, 23, 25, 26, 29, 52, 53,
63, 83, 149, 151, 158
Erscheinungsbild 14—16, 50
Erstarrungspunkt 77, 80
Eutektikum 31, 37, 74,
76—78, 80—82
Existenzintervall 79, 82
Explosion 21, 63, 69
Exsikkator 57
Extraktion 29, 110, 111, 119,
121, 122, 124*, 129, 130

F

»Familiengäste« 26
Farbe 82, 149
Fazies, metamorphe 148, 149
Fehler
—, systematischer 59, 65
—, zufälliger 59, 69
Fehlerstatistik 54, 65*, 66*
Flächeneinheit 52
fluid 27, 147, 148, 149
Fluida 19, 23, 153
Fluoridion 127
Formation 50, 52, 67, 82, 145,
153
Freiheitsgrad 30—32
»Fremdgäste« 26
Füllung 14, 15
Füllungsgrad 34, 46, 52, 53,
59—61, 70, 73, 95, 96

G

Gangart 25, 26
Gas 12, 20, 74, 75, 82—84,
146, 147, 149
Gasanalyse 29, 70, 74, 114,
155*
Gaschromatographie 28, 128,
133, 134*
Gase in Einschlüssen
• Argon 19
• Edelgase 25, 75, 83
• Ethan 19
• Helium 19
• Kohlendioxid 13, 19, 25,
27, 31, 75, 83, 146, 148, 149
• Kohlendioxid, fest 76
• Kohlendioxidhydrat 43,
44, 83
• kritische Bedingungen 83*
• Kohlenmonoxid 27, 31, 75,
83
• Kohlenwasserstoffe 25, 75,
83
• Methan 19, 31, 75, 83, 95,
148, 149
• Propan 19
Gase in Einschlüssen
• Schwefeldioxid 31, 83
• Schwefelwasserstoff 19, 31,
75, 83, 129
• Stickstoff 19, 25, 27, 75,
76, 83, 148
Gase, verflüssigte 17, 25, 27,
75, 82, 148
—, Wasserstoff 19, 75
Gasblase 19, 23, 62, 68, 69,
80, 81
Gasblasendeformation 63
Gasblasenvolumen 52, 53
Gaschemismus 53, 67
gasdynamisch 70
Gas-Flüssigkeits-Verhältnis 53
Gasgehalt 25, 75
Gefrierpunkt 74
Gefrierpunktniedrigung 28,
77
Gefrierfisch s. Kühltisch
Gefüge 15, 16, 50, 51
Gel 17, 63
Genauigkeit 50, 59, 63—66,
69, 72, 76, 82—84
Genese 16, 19, 20, 21, 25, 26,
50, 52, 61, 68, 72, 75, 82 bis
84, 145, 149
Geologie 52, 67, 149
Geothermometer 140, 156
Gesteine 12, 21, 29, 52, 67,
69, 146—149
• Alkaligesteine 25, 84, 147
• Basalite 147
• Charnockit 148
• Eklogit 149
• Feinsand 57
• Glassand 149
• Granit 25, 145, 147, 149,
150
• Granulit 148, 149
• Karbonatgesteine 26
• Karbonatit 25, 84
• Pegmatit 19, 25, 61, 84, 151
• Quarzit 26
• Rhyolith 145, 146, 149, 150
• Salzgesteine 57, 150, 151
• Sand 57
• Syenit 147
• Tongesteine 26
Gitterdeformation 57, 70
Gitterfehler 15
Glaspulver 58
Gleichgewicht s. Phasengleich-
gewicht
grobkristallin 57

H

Habitus 53
Halogen-Wasserstoff-Verbin-
dungen 19

Halokinese 150
Häufigkeit 52
Häufigkeitsdiagramme 64—66
Heizstrom 60, 68
Heiztisch 30, 51, 53—58, 60,
61, 64, 74, 75
Hermetisierung 61
heterogen 30—32, 80
Heterogenisierung 22, 25, 30,
62, 68, 69
Hilfseinrichtungen 50, 54, 63,
70, 75
Hochtemperaturheiztisch 23,
56, 63, 67, 69
Hohlform 16, 150
Homogenisierung 11, 19, 23,
25, 27, 53—56, 59*, 60—65,
67—69, 73, 77, 80, 81,
145, 152
—, Gruppen- 61
—, Kriterien der H. 61, 67
—, Teilh. des CO₂ 49
Homogenisierungskurven 60*
Homogenisierungspunkt 60
Homogenisierungsstörung 63
Homogenisierungsstufen 62
Homogenisierungstemperatur-
ren 33, 53, 54, 57, 59,
61—64, 66, 69, 73, 77, 84,
90*, 99, 146, 150, 151
Homogenisierungstypen 33,
35, 40, 59, 61, 67
Homogenität 27, 28, 30, 61
Hydrogenkarbonatkonzentra-
tion 126
Hydrohalit 37, 77, 79, 80
hydrothermal 19, 23, 25, 28,
39, 56, 60, 61, 65, 84, 146,
149, 151

I

ICP-Emissionsspektrome-
trie 125, 131
idiomorph 21, 26
Impulsdichte 72
Infrarotanteil der Beleuch-
tung 76, 82, 84
Infrarotmikroskopie 25
Infrarotspektroskopie 29, 136
Injektionstechnik 124
Interferenzfarben 59
Interpretation 50, 52, 66, 67,
72, 74, 84
Ionenchromatographie 127
Isochore 33, 61, 91, 95, 142
Isochorenschnitt-Methode 95,
97, 99
Isodense 31
isogenetisch 65, 80
Isoplethe 48
Isotopenanalyse 28, 29
Isotopenaustausch 135

Isotopengeochemie 28, 144,
152, 157
Isotopenverhältnis 53, 67,
109, 134, 153*

K

Kapillarröhrchen 58
Karbonatkonzentration 126
Kationenäquivalent 120
Kernresonanz, magnetische
29, 128
Klassifikation 11, 16, 18*, 19,
20*, 21, 50, 146
K-Na-Verhältnis 41, 145
Koexistenz 83, 151
kogenetisch 27, 52, 83
Kondensation 74, 82, 83
—, retrograde 43
Konzentration 28, 29, 30, 52,
77, 109
Konzentrationsdreieck 42
Konfraktion 29, 117, 118
Korngröße 73, 119
Korrosion 21, 26
Kristall 15, 63, 69, 70, 82
Kristallgemisch 77
kristallographisch 16, 73, 150
Kristallsymmetrie 79
kritische Bedingungen 33,
36, 44, 45, 61, 83*, 102
kritische Erscheinungen 39,
43, 61, 88, 145, 151, 152
kritische Kurve 39, 45
kritische Temperatur 40, 83*,
89
kritischer Druck 83*, 89
kritischer Punkt 44, 47
kritisches Volumen 36
Kryohydrat 31, 80, 83
Kryometrie 28, 29, 50, 52,
74—77, 80*—84, 149, 150
Kühlmittel 75, 76
Kühltisch 30, 51, 74—77, 81
Kühlung 55—57

L

Lagerstätten 9, 21, 23, 52,
66, 67, 84, 144, 146—149,
151
-prognose, -erkundung 151
Längen-Breiten-Verhältnis 52
Laser-Mikroanalyse 29, 115
Laser-Mikrospektralanalyse
114
Laser-Ramanspektroskopie 115
Laserstrahlungsenergie 116
leichtflüchtig 69, 147, 149
Lichtbrechung 12, 15, 19, 62,
79, 82

Liquation 147
liquidmagmatisch 23
Liquiduslinien 78
Löslichkeit 13, 62
Löslichkeitskoeffizient 79, 82
Lösung 19, 27, 28, 77, 144,
149, 152
—, gesättigte 31
—, wäßrige 13, 17, 75, 83,
147, 150, 151
Lösungspartner 28, 80

M

Massenspektrometer 134
magmatisch 12, 19, 23, 56,
67, 84, 145, 146, 148, 149,
152, 153
—, trans-, perimagmatisch 148
Manipulator 55
Metamorphose 16, 19, 26, 27,
28, 53, 84, 148*, 149, 150,
153
Metasomatose 20, 26, 27, 65,
74, 84
metastabil 76, 77, 80, 81, 82
Methoden 11, 27—29*, 30,
50, 57, 72, 83, 91, 95, 99,
102, 105, 111—122, 128 bis
136, 138—140
Mikroheterogenität 15
Mikrophotographie 51
Mikroskop 11, 16, 17, 19, 25,
28—30, 50, 52, 54, 55, 58,
60, 67, 68, 73—75, 80, 11,
112*
• Apertur 51, 55
• Beleuchtung 51, 54, 56,
75, 76, 82, 84
• Kondensator 55
• Leuchtfeld 55
• Mikrometer 52, 53
• Okulare 51, 56
• Objektführer 51
• Objektive 55, 56, 76
• Strahlengang 51
• Träger 51
• Vergrößerung 51, 56, 60
Mikroskopie
• Abbildungsverhältnisse 51,
56
• Arbeitsabstand 56
• Beugungsfiguren 51, 55
• Bildqualität 50
• Grünfilter 51, 55
• Immersion 51, 68
• Interferenz- 52, 112
• Integrationstisch 52
• Polarisations- 50, 51, 55,
59, 112
Mineralart 19, 21, 52
Mineralbestand 51
Mineralbestimmung 50, 55

Mineralbildung 52, 53, 61

Minerale

- Amethyst 22
 - Andalusit 148
 - Anhydrit 26
 - Apatit 25
 - Baryt 16, 63, 70, 73, 118, 129, 135, 145
 - Beryll 16
 - Calcit 26, 70, 73, 118, 129, 135
 - Cassiterit 16, 25, 40, 64, 118, 129, 144, 145, 151, 152*
 - Disthen 148
 - Erze 25, 26, 146
 - Fluorit 16, 63, 70, 73, 118, 121, 135, 145, 155, 157*
 - Galenit 70, 73, 118, 129, 135
 - Gips 26
 - Granat 148
 - Halit 16, 25, 37, 41, 42, 77*, 79, 89, 104, 151, 154
 - Ilmenit 22
 - Karbonate 25
 - Orthoklas 148
 - Oxide 62
 - Pyrit 22, 118
 - Pyroxen 148
 - Quarz 22, 23, 25, 26, 65—70, 72, 118, 121, 129, 135, 148, 149, 150*, 151, 152
 - Rutil 25
 - Salze 25
 - Siderit 73
 - Silikate 62
 - Sillimanit 148
 - Sphalerit 14, 25, 70, 73, 118, 129, 135
 - Spuren- 23
 - Sulfate 25
 - Sulfide 15, 25, 26, 57, 62, 144, 145
 - Sylvit 22, 151
 - Topas 129, 144, 151
 - Turmalin 16
 - Wolframit 25, 40, 70, 118, 129, 135, 151, 152
- Mineraleinschlüsse 23, 69
Mineralhärte 70
Mineralparagenese s. Paragenese
Mineralspaltbarkeit 70
Mineraltenazität 70
Mineralwachstum 20
Mineralverteilung 51
Mischungslücke 49
Mischungsreihe, isomorphe 53
Mittelwert 58, 65
Modellierung 53, 66, 120
Myrmekit 25

N

- NaCl-Äquivalent 28, 75, 77, 82
- »Necking« 21, 23*, 25, 30
- Neutronenaktivierungsanalyse 130, 131
- Nichtmischbarkeit 83, 146, 147*

O

- opak 25, 26
- organische Substanzen 77, 118
- Originalkonzentration 128
- »Overpressure« 87

P

- Paragenese 11, 15, 16, 19, 21, 25, 26—28, 40, 51, 53, 65—67, 84, 144
- , Mikro- 16, 62, 63
- Petrochemie 147, 148
- pH-Wert 114, 139
- Phasen 16, 17, 30, 51, 69
- Phasenzahl 30, 31
- Phasenbestimmung 81
- Phasendiagramme 32*, 34, 35, 37—39, 41, 42, 44, 46, 48, 59, 78, 81, 82, 86, 88, 90, 92, 93, 98, 100, 101, 148, 150
- Phasengemisch 17, 30
- Phasengleichgewichte 30, 31 (non-, in-, mono-, di-, trivariant)
- Phasengrenze 51
- Phasenkombination 17*, 19, 56, 63, 75, 78, 147
- Phasenlehre 30
- Phasentrennung 147
- Phasenverhältnis 16, 17*, 19, 51, 63, 74
- Physikochemie 13, 25, 27, 30, 52, 53, 66, 69, 73, 84, 144, 145, 151
- Physiographie 11, 17, 19, 21, 28, 50, 51, 53, 57, 67, 73, 82, 149
- pneumatolytisch 19, 23, 25, 27, 39, 56, 60, 61, 65, 84, 144, 151
- Politur 56, 57
- polygen 149
- Präparat 50, 51, 55, 58, 60, 77, 80 (s. a. Schliffe)
- Präparatformat 60
- Präparation 28, 29, 50, 54, 57, 70, 117, 149

- Präparatkammer 55, 57, 58, 63, 71, 77
- Präparatträger 54, 55, 68, 75, 76
- Probenanzahl 64
- Probenvorbereitung 56, 72
- Protokoll 51, 52
- Prozesskontrolle 27
- p-t-c-v-Analyse 50
- p-t-c-v-Diagramme s. Phasendiagramme
- p-t-c-v-Verhältnisse 64

Q

- Quadrupel-, Quintupel-Punkt 31
- Quenching-Apparatur 68*
- Quenching-Methode 67, 68

R

- Ramanspektrometer 28, 29
- Rasterelektronenmikroskop 117, 143, 144*
- Reaktionsparagenese 26
- Redoxpotential 139
- Registriereinheit 56, 71
- Rehermetisierung 21
- Reheterogenisierung 61, 63
- Rehomogenisierung 28
- Reinigung 118, 119
- Rekristallisation 23, 63, 68, 69
- Relief 50
- Reproduzierbarkeit 50, 59, 60, 63, 66, 72, 76, 81, 83, 84
- Reservoirtemperatur 140, 156
- Richtigkeit 64, 65, 118
- Risse 20, 21, 63, 70
- Röntgenspektrometrie 143

S

- salinar 26
- , hochsalinare Lösung 77, 145, 146, 151
- Salinität 16, 50, 53, 59, 62, 67, 75, 77, 80, 82, 84, 145, 146, 150, 152
- Salzeinschlüsse 12, 17, 26, 28, 31, 53, 61, 62, 75, 77, 79*
- Salzgemisch 81
- Salzhydrat 77
- Salzkonzentration s. Salinität
- Salzlösung 77, 148
- Salzschmelze 43, 62, 63
- Salzzusammensetzung 77, 82
- Sättigungskurve 87
- Sauerstoffisotope 145

Sauerstoffpartialdruck 140
Schlacke 12
Schließtemperatur s. Homogenisierungstemperatur
»Schlich« 57, 74
Schliffpräparat
• Anschliff 29
• Dickschliff, beidseitig poliert 29, 50, 56, 57, 63, 77, 149
• Dünnschliff 50
Schmelze 27, 69, 74, 80, 81, 83, 141, 147, 149
—, Teil- 147
—, Rest- 80
Schmelzeinschluß 23, 56, 63, 68, 69, 141, 145, 146*
Schmelzlösung 15, 17, 25, 62
Schmelzpunkt 31, 53, 58, 77, 82
Schmelztropfen 59
Schmelztemperatur 63, 80, 82, 83*
Schutzgas 56, 76
Schwingungssensor 71, 73
sedimentär 19, 26
Siebfraktionierung 72
Sieden 81, 151
—, Film-, Blasensieden 61, 87—89
Siedekurve 88*
Siedepunkt 46, 48, 82, 83*
Sole (Lauge) 25, 26
Spaltbarkeit 73
Spannweite 58, 65, 150
spätmagmatisch 19, 84
»Splitting« 21
Spurenelemente 28, 53, 146
Standard 65, 66
Standardabweichung 65, 128*
Statistik 52, 59, 64—67, 77
Steuergerät 54, 56, 71
Stoffkonstanz 61
Stoffsysteme 15, 17, 30, 69
• $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 76, 78*, 81
• CO_2 35*, 36, 92*, 93*, 95, 141, 142*
• $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ 46*
• $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 45*, 69
• $\text{CO}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ 44*, 47, 48*
• Dreikomponenten- 82
• Einkomponenten- 31, 87
• Li-, Br-Salze 81
• Mehrkomponenten- 26, 30, 74, 82
• MgCl_2 , $\text{FeCl}_2(3)$ -Salze 81
• $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 36, 37*, 38*, 39*, 69, 77, 81, 88*, 90*, 94*, 145
• $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 78
• $\text{NaCl-KCl-H}_2\text{O}$ 41*, 42*
• $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 81
• $\text{NaCl-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 82
• Salze 81, 82, 84
• Salze- H_2O 78*

Stoffsysteme
• Sulfat-Karbonat- 81
• Wasser 31, 32*, 69
Sulfatkonzentration 126
Summenanalyse 25, 26, 28, 29, 74, 82, 110, 111, 117
Synthese 9, 27, 58, 75, 158
System, geschlossenes 30

T

Taupunkt 46, 48
technisch 9, 19, 27, 57
Temperatur 13, 16, 30, 52, 56, 58, 64, 65, 84, 149
—, Arbeits- 56, 57
—, Bezugs- 53
Temperaturbereich 151
Temperaturbestimmung 50, 52, 53, 58, 59, 62, 64, 66, 67, 71, 152
Temperaturgradient 56, 57, 59, 60, 63, 64, 74, 80, 82, 99, 143, 145*, 151
Temperatursensor 54, 55, 70, 74, 75, 76, 83
Terminologie 12
Textur 15, 16
Thermobarogeochemie 9, 11
Thermobarometrie 27—30, 50, 52, 56, 63, 65—67, 73, 144, 145, 149
Thermoelement 55, 59, 68, 71, 76
Thermometer, geologisches 13, 53
Thermometrie 19, 29, 50, 83, 146, 149
Thermostat 76
Tochterminerale 12, 15, 23, 41, 89, 104, 143, 151
—, leichtlösliche 79*
—, schwerlösliche 62*
Tracht 53
Tripelkurve 47
Tripelpunkt 31, 38, 47, 77, 83

U

Überhitzung 21
Übersättigung 80
Ultramikroanalyse 28, 29, 83, 110, 113
Umbildung 147
Umfüllung 21, 25
Umkristallisation 26, 53, 61
Umwandlung 69, 73
Umwandlungspunkt 53, 58, 59
Undichtwerden 20, 25, 30, 57, 60, 61, 63, 69, 72
Unterkühlung 74, 77, 80, 82

V

Vakuum 71
Verdrängung s. Metasomatose
Vereisen der Optik 76
Verfestigung 83
Verflüssigung 83
Vergesellschaftung 11, 21 s. Paragenese
Verheilung 17
Verteilung 52, 64, 66
Verteilungskurven 64*, 72
Verwachsung 70
Viskosität 19, 28, 53, 67, 69, 83, 105, 107*, 108*
Volatile* 25
Voltmetrie, inverse 130
Volumen 14, 15*, 53
Volumenänderung 61, 82
Volumeneinheit 52
Volumenkonstanz 30, 61
Volumenverhältnis 15, 17, 28, 30, 82
Voruntersuchungen 50—52, 57, 60, 73, 74, 81, 82
Vulkan 23, 68, 69, 145, 146, 149

W

Wachstumsformen 21
Wachstumszonen 17, 21
Wasser 17, 31, 33*, 83, 148, 149, 152, 153*
• Formations- 153
• Oberflächen- 153
• Ozean- 153
• Poren- 26
• , vadoses 145
Wasserbestimmung 28
Wasserdampf 19, 31
Wassergehalt 25, 67, 74, 121, 128

Z

Zeitaufwand 52, 110
Zerkleinern 72
zerstörungsfreie Analyse 28
zonal 20
Züchtung s. Synthese
Zusatzeinrichtung s. Hilfseinrichtung
Zustandsbereich 19
Zustandsvariable 31
Zuverlässigkeit 55, 64, 65
Zweiphasengebiet 47
Zweiphasenkurve 87

