

6 Chemische Zusammensetzung der Fluide

6.1 Vorkommen und Klassifizierung von Fluid-Einschlüssen

Für die Messungen von Flüssigkeitseinschlüssen in syndiagenetisch und hydrothermal gebildeten Mineralen kommen aufgrund der lithologischen Vielfalt der Gesteine unterschiedliche Wirtsminerale und verschiedene Gefügetypen in Frage. Am bedeutendsten sind Quarzanwachssäume, Karbonat- und Anhydritzemente in Sandsteinen sowie Kluft- und Drusenfüllungen von Quarz, Kalzit, Fluorit, Baryt, Anhydrit oder Halit in allen bearbeiteten Gesteinen. Untergeordnet wurden die Fluide in Anhydritkonkretionen von Silt- und Tonsteinen, Anhydrit-Neubildungen in Anhydritgesteinen oder sekundären Alterationsmobilisaten der permokarbonen Vulkanite bearbeitet. In den aus rhomboedrischen Kristallen zusammengesetzten Porenzementen konnten aufgrund der geringen Einschlussgrößen ($<2 \mu\text{m}$) keine Fluid-

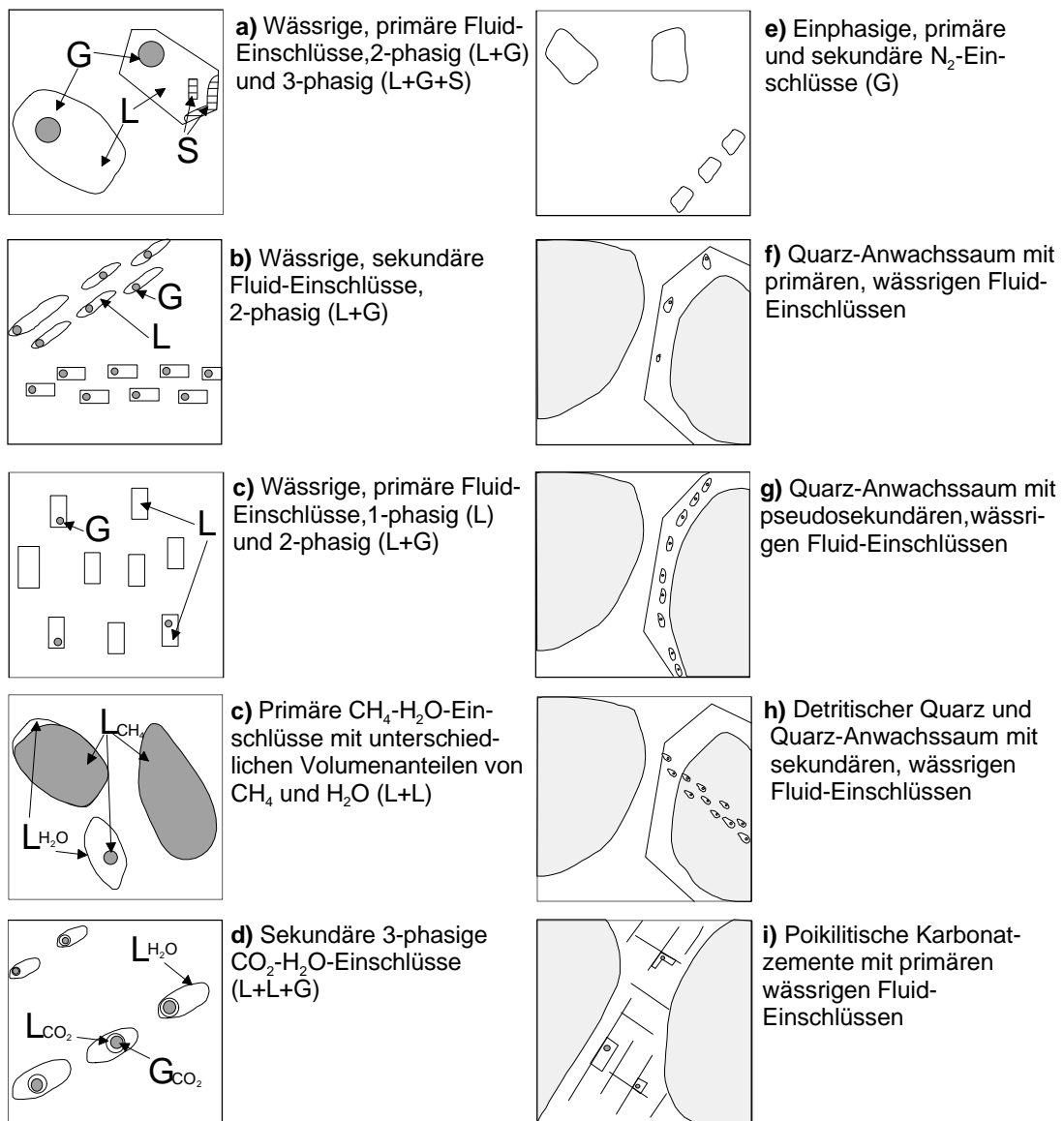


Abb. 6.1: Fluid-Einschlusstypen in authigenen Mineralen

Untersuchungen erfolgen. Die frühdiagenetischen Anhydritzemente waren zum großen Teil einschlussleer.

Die Einschlussgrößen variieren zwischen 1 µm und 79 µm und die Formen der Einschlüsse sind sehr variabel. Charakteristische Formen treten lediglich bei primären Einschlüssen in Kalzit, Anhydrit und Baryt auf. Primäre Fluide in Anhydrit und Kalzit sind entsprechend der auftretenden Mineralformen in würfel- bis quaderförmigen oder rhomboedrischen Antiformen eingeschlossen. Die primären Einschlüsse im Baryt befinden sich hingegen in idiomorph-prismatisch ausgebildeten Antiformen.

Zur Unterscheidung der verschiedenen Einschlussgenerationen wurde eine prinzipielle Klassifizierung vorgenommen (Abb. 6-1), wobei das Erscheinungsbild (primär, sekundär, pseudo-sekundär) und das Auftreten verschiedener Phasen in den Fluideinschlüssen die wichtigsten Kriterien lieferten. In diesem Zusammenhang sei darauf verwiesen, dass eine Unterscheidung von primär und sekundär gebildeten Einschlüssen aufgrund der Einschlussform und der Verteilung der Einzeleinschlüsse nicht immer eindeutig möglich ist. GOLDSTEIN & REYNOLDS (1994) schlagen zur Lösung des Problems die generelle Verwendung des Begriffes: „Fluid-Einschluss-Generation“ vor, wobei nicht zwischen primär und sekundär sondern zwischen erster, zweiter usw. Generation unterschieden wird. In der vorliegende Arbeit wurde deshalb zwar eine Differenzierung in primäre und sekundäre Einschlüsse vorgenommen, wofür besonders Einschlüsse der Wirtsminerale Kalzit, Anhydrit und Baryt geeignet waren. Ansonsten wurde bei Auswertung der Daten eine Klassifizierung in jüngere und ältere Einschlussgenerationen bevorzugt. Bei den bearbeiteten Flüssigkeitseinschlüssen konnten auch sekundäre Veränderungen des Fluidinventars nachgewiesen und dokumentiert werden (Kap. 8.4).

6.2 Zusammensetzung der wässrigen Fluideinschlüsse

6.2.1 Mikrothermometrische Bestimmung der Zusammensetzung wässriger Fluide

6.2.1.1 Allgemein

Die mikrothermometrischen Untersuchungen liefern neben der Salinitätsbestimmung auch Informationen über die qualitative Zusammensetzung der gelösten Salze, wie z.B. NaCl, KCl, CaCl₂ und MgCl₂. Im wesentlichen wird davon ausgegangen, dass durch die gelösten Kationen eine Gefrierpunktserniedrigung (Te) erfolgt. Diese hängt sowohl von der Art als auch der Konzentrationen der Kationen ab. Die beobachtete initiale Schmelztemperatur wird üblicherweise als „eutektische“ Temperatur (Te) bezeichnet. Ausgangspunkt der Auswertung mikrothermometrischer Untersuchungen ist im allgemeinen das binäre System NaCl - H₂O, welches eine maximale Gefrierpunktserniedrigung von -21,2 °C bzw. -20,8 °C (ROEDDER 1962, 1963) bewirken kann (Abb. 6-2).

Erhöht sich der Anteil an Ca²⁺, Mg²⁺ und K⁺ im Verhältnis zu Na⁺ findet eine weitere Erniedrigung des Gefrierpunktes statt, welche bis zu Temperaturen < -80 °C (DAVIS et al. 1990) gehen kann (Tab. 6-1). Die beobachtete Temperatur Te repräsentiert dabei nicht selten ein

metastabiles „Eutektikum“, welches durch das Schmelzen oder die Umwandlung von Salzhydraten hervorgerufen wird (Tab. 6-1).

System	Erstes Schmelzen - T_e (°C)
NaCl-H ₂ O ^{4) 5) 7)}	stabil -21.2 metastabil -28 beobachtet (-21.1 to -21.2) (-28 to -35)
NaCl-CaCl ₂ -H ₂ O ^{7) 8)}	stabil -52 metastabil -70 beobachtet (-47 to -53) (-70 to -85) -90
NaCl-MgCl ₂ -H ₂ O ^{7) 8)}	stabil -35 metastabil -37 -55 -80 beobachtet (-33 to -40) (-45 to -50) (-70 -80)
NaCl-KCl-H ₂ O ^{7) 8)}	stabil -22.9 metastabil -28 beobachtet (-23.0 to -23.4)
NaCl-CaCl ₂ -MgCl ₂ -H ₂ O ^{1) 2)}	stabil -57 metastabil beobachtet
KCl-H ₂ O ^{5) 9)}	stabil -10.7
CaCl ₂ -H ₂ O ^{1) 5) 9)}	stabil -49.8
MgCl ₂ -H ₂ O ^{1) 5) 9)}	stabil -33.6
LiCl-H ₂ O ³⁾	stabil -74.8
NaCl-CaCl ₂ -MgCl ₂ -H ₂ O ⁶⁾	beobachtet -64

Tab. 6-1: Zusammenstellung der initialen Schmelztemperaturen, welche sich durch stabile oder metastabile Eutektika und durch bereits von anderen Autoren dokumentierte eutektische Temperaturen (T_e) verschiedener wässriger Systeme charakterisieren lassen. Modifiziert nach ¹⁾YANATIEVA (1946), ²⁾LUZHNAYA & VERESHCHETINA (1946), ³⁾BORISENKO (1978), ⁴⁾POTTER et al. (1978), ⁵⁾ROEDDER (1984), ⁶⁾GERLER et al. (1985), ⁷⁾DAVIS et al. (1990), ⁸⁾OAKS et al. (1990), ⁹⁾GOLDSTEIN & REYNOLDS (1994)

Beispielsweise können im System NaCl - MgCl₂ - H₂O drei metastabile Eutektika beobachtet werden, die jeweils durch das Schmelzen der Hydrate Bischofit (MgCl₂*6H₂O) bei ca. -80 °C, MgCl₂*8H₂O bei ca. -55 °C und MgCl₂*12H₂O bei -37 °C (DAVIS et al. 1990) initiiert werden. Ähnliches ist für das System NaCl - CaCl₂ - H₂O bekannt. So wandelt sich bei ca. -70 °C das Hydrat CaCl₂*4H₂O in Antarktit (CaCl₂*6H₂O) um (DAVIS et al 1990). Während diese ternären Systeme relativ gut untersucht und durch die Arbeiten von YANATIEVA (1946) sowie LUZHNAYA & VERESHCHETINA (1946) dokumentiert sind, gibt es über die 4- und Mehr-Komponentensysteme kaum umfassende thermodynamische Zustandsgleichungen, so dass auf empirische Untersuchungen zurückgegriffen werden muss, wie sie bei RIEKEN (1988), ZWART & TOURET (1994) u.a. publiziert sind. Ebenfalls zur chemischen Charakterisierung der wässrigen Phase von Flüssigkeitseinschlüssen dient die Bestimmung der Schmelztemperaturen von Eis und Hydrohalit. Für niedrig saline bis saline NaCl-Fluide sind Schmelztemperaturen des Eises von -20,8 - 0 °C charakteristisch. Die Bestimmung der Salinität der Einschlusslösungen erfolgt im binären System NaCl-H₂O (Abb. 6-2). Die bearbeiteten Flüssigkeitseinschlüsse wiesen aber meist Temperaturen der letzten Schmelze auf, die z.T. wesentlich kleiner als -20,8 °C sind. Diese hochsalinaren Fluide lassen sich nicht mehr durch das oben beschriebene NaCl - H₂O-System erklären. Vielmehr erfolgt die Bestimmung der Salini-

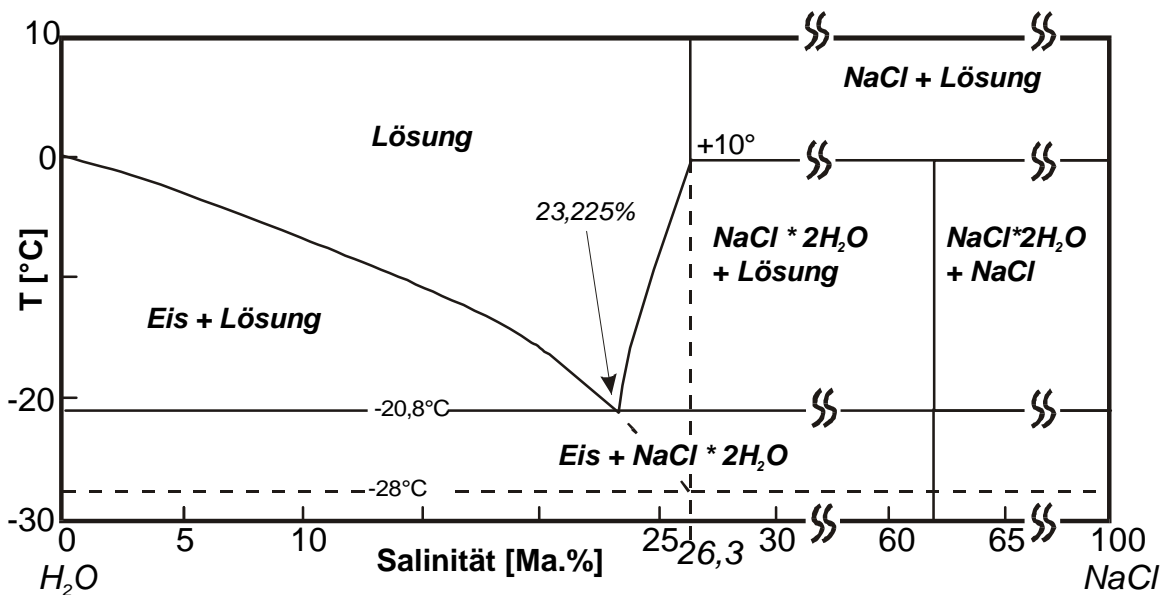


Abb. 6-2: Die kryometrische Bestimmung der NaCl-Konzentration im System NaCl - H₂O nach ROEDDER (1962)

tät dieser Einschlüsse im ternären System NaCl - CaCl₂ - H₂O, wobei NaCl die Salze der monovarianten (NaCl, KCl) und CaCl₂ (z.B. MgCl₂, CaCl₂) die der bivarianten Kationen repräsentieren.

Dabei wird wie folgt vorgegangen: Ausgehend von der eutektischen Schmelztemperatur (Te) -52 °C geht zuerst das System CaCl₂*6H₂O in Schmelze (Abb. 6-3). Bei weiterer Erwärmung

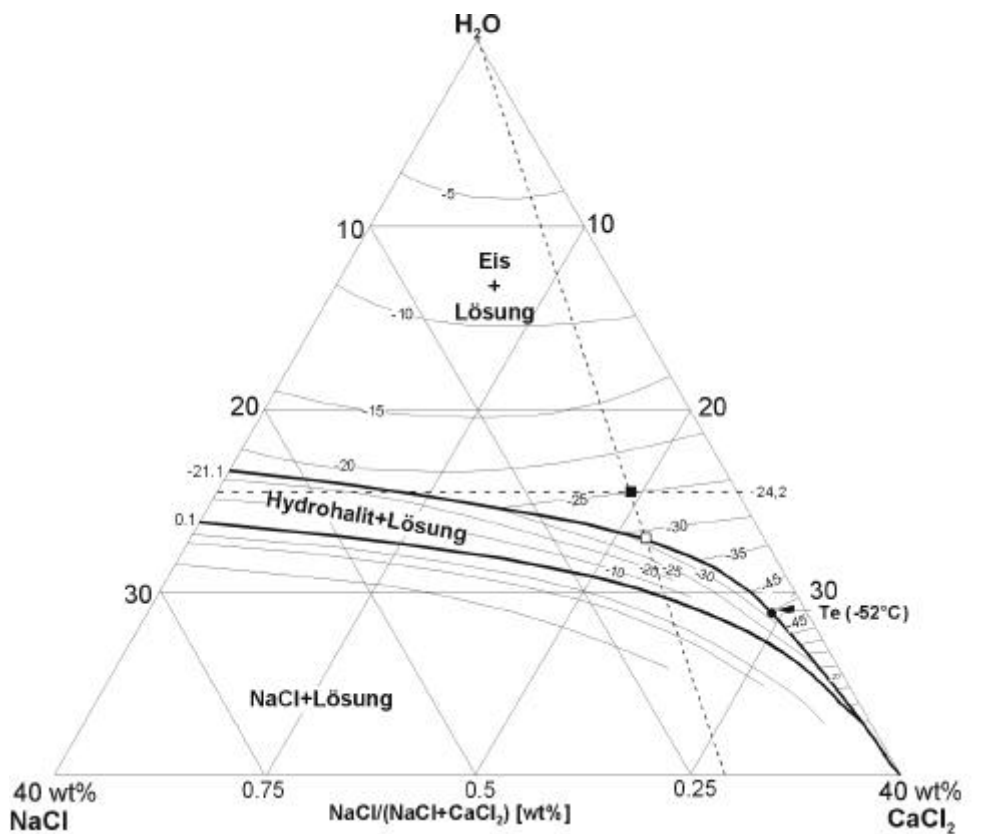


Abb. 6-3: Bestimmung der monovarianten (NaCl) und bivarianten (CaCl₂) Kationenanteile der Einschlusslösungen im ternären Diagramm (LINKE 1965 nach Daten von YANATIEVA 1946)

bewegt sich der Schmelzpunkt entlang der kotektischen Linie bis zum Punkt der Hydrohalit-Schmelze (weißes Viereck, Abb. 6-3). Durch weiteres Erwärmen schmilzt das Eis, wobei der Schmelzpunkt (schwarzes Viereck, Abb. 6-3) auf der Verbindungslinie zwischen dem H₂O-Pol und dem Hydrohalit-Schmelzpunkt liegt. Durch die Extrapolation dieser Linie auf die NaCl - CaCl₂-Achse wird es möglich, das Verhältnis von bivarianten und monovarianten Salzanteilen zu bestimmen. Die Salinität der Einschlusslösung lässt sich an der NaCl - H₂O oder CaCl₂ - H₂O-Achse ablesen, wobei der Ablesepunkt durch den Schnittpunkt der jeweiligen Achse mit der horizontalen Geraden durch den Schmelzpunkt des Eises gegeben ist. Schmilzt in den untersuchten Einschlüssen zuerst Eis und dann erst das Salzhydrat, wird der Schmelzpunkt des Hydrohalits auf der nach unten verlängerten Verbindungslinie zwischen H₂O-Pol und Schmelzpunkt des Eises auf der kotektischen Linie im Feld „Hydrohalit + Lösung“ (Abb. 6-3) abgetragen.

6.2.1.2 Chemische Zusammensetzung der untersuchten Flüssigkeitseinschlüsse

Zur Ermittlung der chemischen Zusammensetzung der untersuchten Fluide wurden auf Grundlage mikrothermometrischer Untersuchungen die „eutektischen“ Temperaturen (T_e) und die Schmelztemperaturen von Hydrohalit ($T_{m_{HH}}$) und Eis ($T_{m_{ice}}$) von ca. 3500 wässrigen, zweiphasigen Einschlüssen bestimmt. Die entsprechenden Daten sind im Anhang A in Form von Histogrammen der T_e (Anhang A4), von ternären NaCl - CaCl₂ - H₂O-Diagrammen (Anhang A3) sowie von $T_{m_{ice}}$ - T_h -Diagrammen (A1) dokumentiert, wobei T_h die Homogenisierungstemperatur der wässrigen Phase in die Gasphase darstellt. Im Folgenden sollen nun diese Daten zusammengefasst und beschrieben werden.

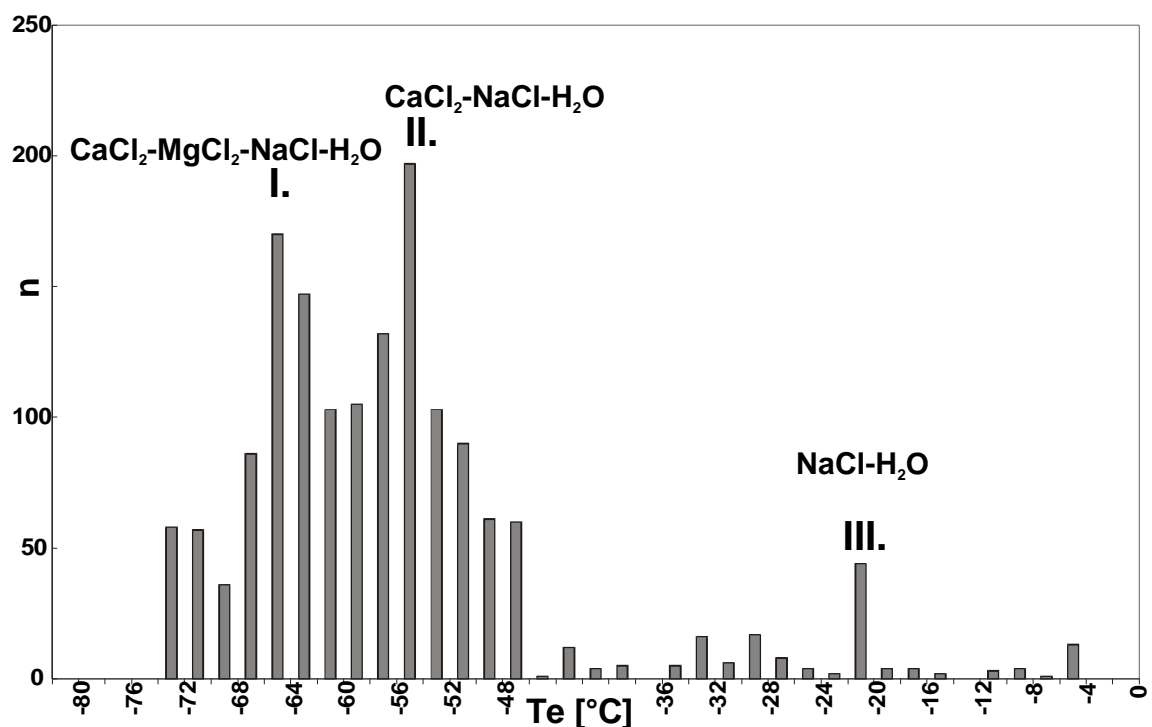


Abb. 6-4: Initiale Schmelztemperatur T_e aller bearbeiteter Proben (n = Anzahl der Einschlüsse)

In Abb. 6-4 sind alle ermittelten Te dargestellt, wobei darauf verwiesen sei, dass es sich um die Temperatur der ersten sichtbaren Schmelze handelt. Aus der Verteilung der Te wird ersichtlich, dass sich über 90 % der gemessenen Werte zwischen -74 °C und -46°C befinden (Abb. 6-4), wobei zwei Maxima bei -65 bis -55 °C und -54 bis -50°C unterschieden werden können. Ein weiteres Maximum ist bei -20 bis -22 °C zu beobachten. Im Vergleich der Temperaturen mit denen bereits bekannter salinärer Systeme (Tab. 6-1) ergeben sich so Fluidzusammensetzungen für den Bereich des NEDB von:

- (I) NaCl - CaCl₂ - MgCl₂ - H₂O (-65 bis -55 °C)
- (II) NaCl - CaCl₂ - H₂O (-54 bis -50 °C)
- (III) NaCl - H₂O (-22 bis -20 °C)

Ähnliches ergibt sich auch aus den gemessenen Schmelztemperaturen der wässrigen Fluideinschlüsse. Abb. 6-5 zeigt die Häufigkeitsverteilung der gemessenen Temperatur der letzten Schmelze (T_m) aller bearbeiteter Einschlüsse, welche jeweils durch das Schmelzen von Eis, Salzhydrat oder Gashydrat (Clathrat) gegeben ist. Nicht berücksichtigt werden konnten in dieser Darstellung wässrige Einschlüsse, welche sich aufgrund der hohen Salinität nicht einfrieren ließen.

Unterschieden werden können 6 Maxima der Temperaturverteilung.

- (I) -38 bis -35 °C (IV) -10 bis -5 °C
- (II) -32 bis -20 °C (V) -2 bis 0°C
- (III) -23 bis -20°C (VI) 9 bis +12 °C

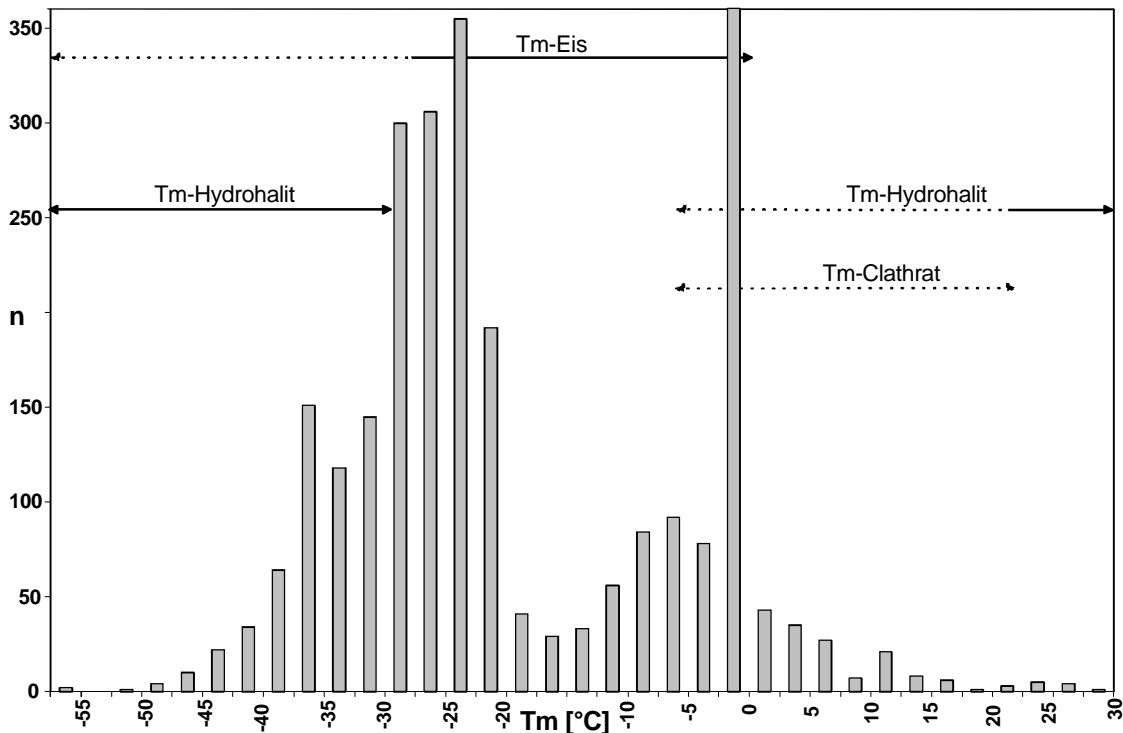


Abb. 6-5: Häufigkeitsverteilung der Temperaturen der letzten Schmelze von Eis, Hydrohalit oder Clathrat (n= Anzahl der Flüssigkeitseinschlüsse)

Die Maxima I und II repräsentieren Tiefenfluide des Beckens, welche in Zementen und Kluftfüllungen der permokarbonen Einheiten identifiziert werden konnten. Schmelztemperaturen des Maximum III wurden besonders häufig in primären Einschlüssen von Kluftfüllungen gemessen, welche sich aus zonierten Quarzen und nicht bzw. dunkelblau lumineszierenden Kalziten zusammensetzen. Das Maximum V repräsentiert vor allem die sekundären Einschlüsse im Quarz-Detritus der Sandsteine, welche zu Vergleichszwecken analysiert wurden. RIEKEN (1988) wies nach, dass sekundäre Einschlüsse im Detritus häufig auch diagentische Fluide repräsentieren. Das Maximum IV ist u.a. für Flüssigkeitseinschlüsse von Drusenfüllungen der permokarbonen Vulkanite und für frühdiagenetisch gebildete Anhydritkonkretionen der Silt- und Tonsteine des Rotliegend sowie des Buntsandsteins charakteristisch. Problematisch sind vor allem die positiven Schmelztemperaturen mit dem Maximum VI. Ursache dieser positiven Schmelztemperaturen können Metastabilitäten oder das Überschreiten der Phasengrenze Hydrohalit - Halit (Abb. 6-3) sein. Andererseits könnte es sich bei den abschmelzenden Festkörpern um Clathrate (Gashydrate) handeln. Zur Lösung des Problems wurden die entsprechenden Einschlüsse nach dem Einfrieren bis kurz vor den Schmelzpunkt aufgeheizt und dann schnell gekühlt. Dies führte zum Wachsen der festen Phase. Bei etwa -5 bis -10 °C endete dies Wachstum meist, was darauf zurückgeführt wird, dass sämtliches im Einschluss enthaltene Gas (meist CH₄) zu diesem Zeitpunkt umgesetzt war. Für den größten Teil der bearbeiteten Flüssigkeitseinschlüsse wird so als Ursache der positiven Schmelztemperaturen das Vorhandensein von Clathraten angenommen (Kap. 6.3). Im Gegensatz dazu bevorzugen LÜDERS & REUTEL (1998) aufgrund mikrothermometrischer Untersuchungen an Proben aus dem Werra-Anhydrit des NEDB metastabile, hochsalinare Schmelzen als Ursache der positiven T_m. Zum einen konnten sie in entsprechenden Einschlüssen raman-spektroskopisch kein Gas nachweisen und zum anderen wird die Ansicht vertreten, dass positive Schmelztemperaturen bis +27,7 °C nur durch H₂S in den jeweiligen Gasen erreicht werden können (Abb. 6-10). Diese Interpretation entspricht einigen der beobachteten positiven Schmelztemperaturen, besonders in sekundär gebildeten Mineralphasen des Zechsteins.

In Abb. 6-6 ist die Zusammensetzung der Fluide des NEDB in ternären Diagrammen dargestellt, wobei hier exemplarisch nur die Daten von vier Bohrungen abgebildet sind. Dass sich die hier dokumentierten Werte auch auf Fluide der anderen Bohrungen übertragen lassen, zeigt sich in den ternären Diagrammen aller Bohrungen (Anhang A3). Es wurden, soweit möglich, pro Probe jeweils die primären und sekundären Fluidsysteme unterschieden. Diese Differenzierung lässt sich natürlich nicht ohne weiteres auf alle Proben übertragen, da z.B. sekundär gebildete Flüssigkeitseinschlüsse in einem ähnlichen physikochemischen Umfeld gebildet worden sein können wie die primären Einschlüsse. Andererseits können diese Bildungsbedingungen jedoch deutlich differieren. Prinzipiell sind die niedrig salinaren, NaCl-dominierten Fluide meist in den älteren Mineralbildungen oder den jüngeren Wirtsgesteinen zu beobachten. Mit zunehmender Teufe der Proben nimmt auch die Salinität und der Gehalt an bivalenten Kationen (Ca²⁺, Mg²⁺) zu.

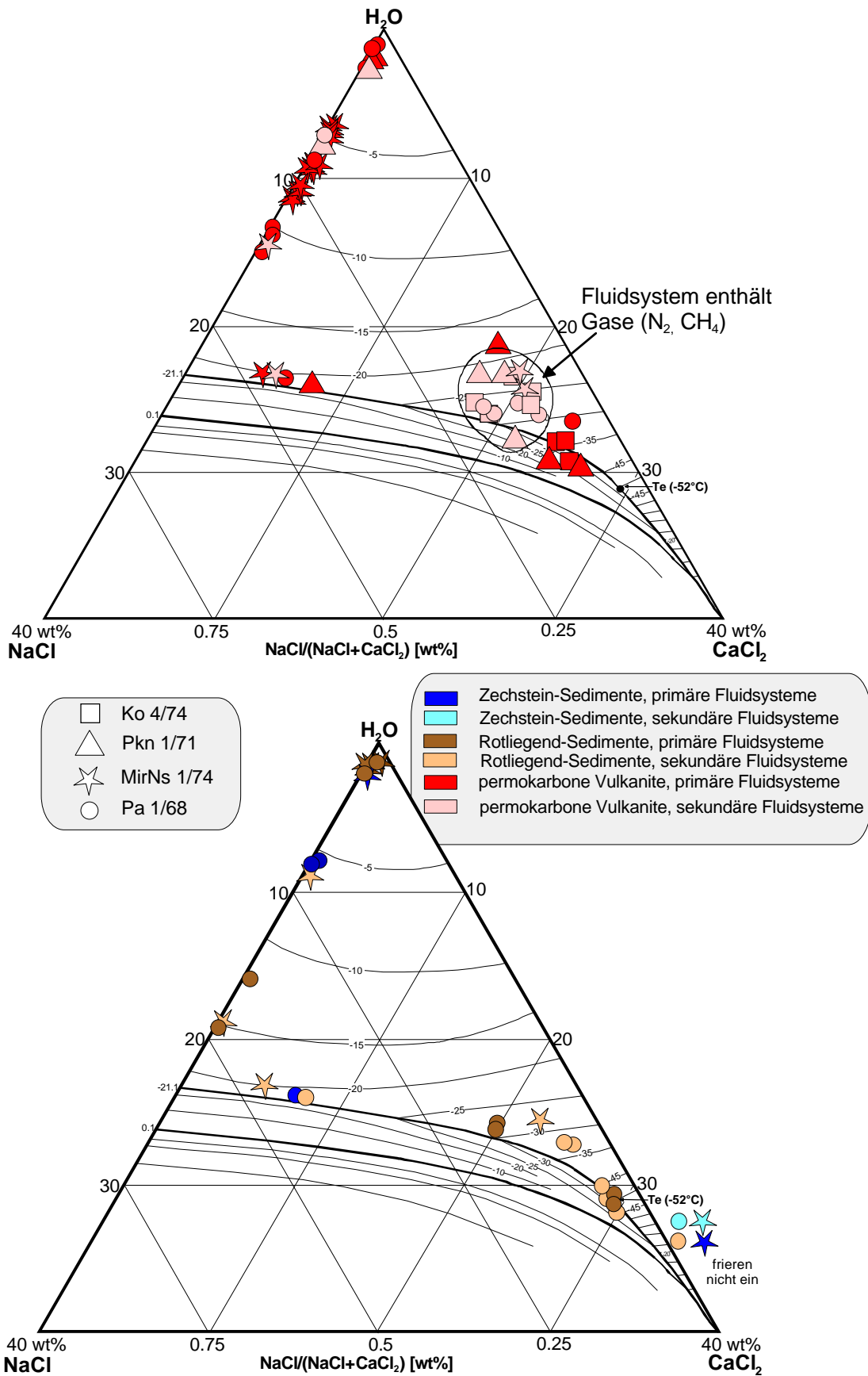


Abb. 6-6: Charakteristische Zusammensetzung der Lösungen der Flüssigkeitseinschluss-Generationen permokarbone Gesteine des NEDB. Exemplarisch wurden vier Bohrungen ausgewählt (Mirow 1/74, Parchim 1/68, Kotzen 4/74, Penkun 1/71)

In einigen Proben ist die Salinität so hoch, dass sich entsprechende Fluideinschlüsse nicht einfrieren lassen. Die Daten zeigen jedoch ein sekundäres Fluidsystem in den Rotliegend-Sedimenten und der permokarbonen Vulkaniten (Abb. 6-6; Daten im Kreis), welches eine definierte Lösungszusammensetzung aufweist und den Hinweis auf ein hydrothermales Ereignis gibt. Kogenetisch mit den entsprechenden wässrigen Fluideinschlüssen treten auch die meisten der beobachteten Gaseinschlüsse auf.

6.2.2 Chemische Zusammensetzung der wässrigen Einschlüsse (Cryo-REM-EDX)

6.2.2.1 Allgemeine Grundlagen der Methode: Cryo-REM-EDX

Erste Analysen von Flüssigkeitseinschlüssen mit Hilfe der Cryo-REM-EDX wurden von SHEPHERD et al. (1998) durchgeführt. Er analysierte Flüssigkeitseinschlüsse im Halit und verglich die Ergebnisse mit Daten, die mit Hilfe der Laser-Ablation-ICP-MS ermittelt worden waren.

Bei der Cryo-REM-EDX können unter Tieftemperaturbedingungen eingefrorene, flüssige Phasen qualitativ analysiert werden. Hierzu wird die entsprechende Probe in flüssigen Stickstoff (-196 °C) getaucht, so dass sämtliche wässrigen Bestandteile einfrieren. Im folgenden wird die Probe in eine stickstoffgekühlte Präparationskammer eingeführt, in welcher die Probe zuerst zerbrochen und anschließend mit Gold bedampft wird. Das präparierte Gestein wird in die ebenfalls stickstoffgekühlte Analysenkammer des REM geschleust. Hier erfolgte die Suche nach den aufgebrochenen und eingefrorenen Einschlüssen (Abb. 6-7), welche mit Hilfe der EDX untersucht werden können.

Als Wirtsmineral wurde für die vorliegenden Untersuchungen Quarz bevorzugt; des weiteren wurden die Untersuchungen auf Halit, Kalzit und in einem Falle Dolomit ausgedehnt. Quarz ist deshalb zu bevorzugen, weil die mit Hilfe der EDX ermittelten Kationen und Anionen meist eindeutig den Einschlüssen zuzuordnen sind, während beim Kalzit, Halit und besonders

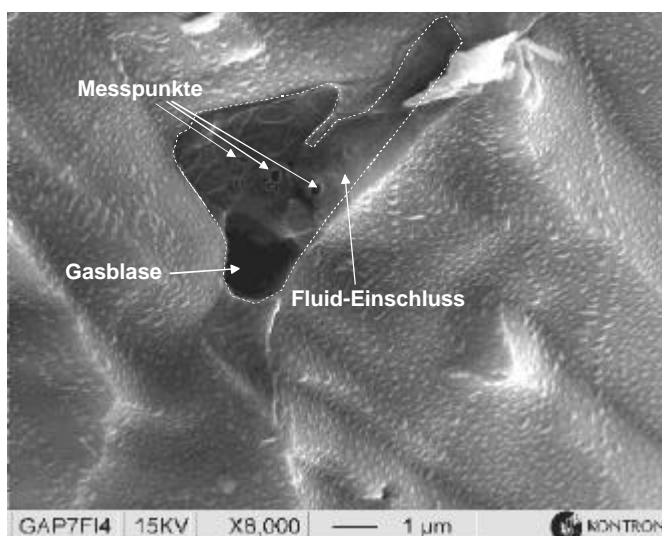


Abb. 6-7: Eingefrorener Fluid-Einschlusses in authigenem Quarz (Gap7Fi4) der Probe Gap7 (Bohrung Garlipp 1/85). SE-Aufnahme; REM

Dolomit die Rückstreuung der Atome des Wirtsminerals mit in die Analyse einfließen, so dass sich höhere Kalzium-, Natrium- und Magnesiumgehalte ergeben, als tatsächlich dem Einschlussinhalt zuzuordnen wären.

Es wurde pro Einschluss an mehreren Punkten gemessen und die Daten anschließend gemittelt. Zudem wurde während der Messzeit von 2 Minuten mehrfach ein Analysenergebnis abgefragt. Diese Prozedur ergab, dass es während des Elektronenbeschusses in Folge der Freisetzung von Elektronen im Span-

nungsfeld des REM oft zu einer Abnahme des Chlorgehaltes um bis zu 50 % kam. Dabei konnte jedoch kein funktionaler Zusammenhang zwischen dieser Abnahme und der Zeit festgestellt werden. Ähnliche Veränderungen der Konzentration, jedoch in geringerem Maße, konnten beim Natrium festgestellt werden. Trotz der beschriebenen Probleme kann als positives Ergebnis vermerkt werden, dass in jedem Falle eine qualitative Analyse der Einschlusslösungen mit Hilfe der Cryo-REM-EDX möglich ist, wobei alle Ionen mit Konzentrationen von ca. >0.5 Gew. % nachgewiesen werden können. Eine quantitative Analyse erweist sich jedoch aus bereits genannten Gründen als schwierig. Die Genauigkeit der Analysen liegt wahrscheinlich im oberen Prozentbereich, wobei die besten Ergebnisse sicher in Einschlüssen des Quarzes zu erwarten sind, da hier die Streuung durch das Wirtsmaterial keinen Einfluss auf das Messergebnis nehmen kann.

6.2.2.2 Chemische Zusammensetzung der Flüssigkeitseinschlüsse nach Cryo-REM-EDX

In 18 Proben wurden die in verschiedenen Wirtsmaterialen enthaltenen Flüssigkeitseinschlüsse mit Hilfe der Cryo-REM-EDX analysiert. Es zeigte sich, dass die enthaltenen Fluide meist Lösungen des Systems NaCl - CaCl₂ - H₂O sind. Vielfach konnten auch in größeren Konzentrationen Magnesium- und/oder Kalium-Ionen und in kleineren Konzentrationen Eisen-Ionen identifiziert werden, so dass weitere Fluidsysteme unterschieden werden können. Da eine

quantitative Analyse aufgrund der oben beschriebenen Probleme nur beschränkt möglich ist, wurde eine Typisierung der durch die Messergebnisse differenzierten Fluidlösungen mit Hilfe von Spiderdiagrammen durchgeführt (Abb. 6-8). Diese Darstellung spiegelt in vertretbarer Weise die Ionen-Zusammensetzung der Fluidlösungen wider. Unberücksichtigt sind in dieser Darstellung die Eisengehalte. Dazu ist zu vermerken, dass Eisen in fast allen bearbeiteten Einschlüssen mit Gehalten von kleiner 2 Gew. % enthalten ist. Höhere Eisenkonzentrationen

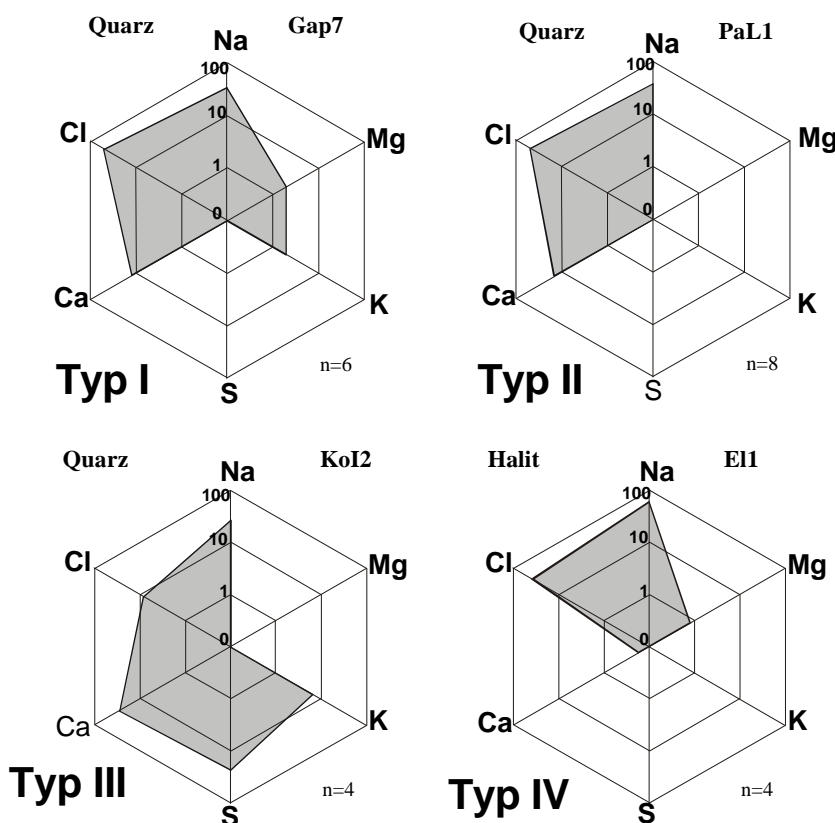


Abb. 6-8: Vier Fluidtypen mit verschiedener chemischer Zusammensetzung der wässrigen Phase von Fluid-Einschlüssen; resultierend aus Untersuchungen mit der Cryo-REM-EDX; modifiziert nach WOLFGRAMM & SCHMIDT MUMM (2000)

bis zu 13 Gew. % konnten lediglich in Einschlüssen einer jüngeren Kalzitphase der Probe Prz2 (Bohrung Pretzier 1/77) und in sekundären Einschlüssen des authigenen Quarzes und Baryts der Probe KoI2 (Bohrung Kotzen 4/74) nachgewiesen werden. Bei der Auswertung der EDX-Daten und ohne Berücksichtigung der Eisengehalte können vier Fluidtypen aufgrund ihrer Ionengehalte unterschieden werden, welche sich in den geometrischen Formen der grauen Flächen des jeweiligen Spiderdiagramms widerspiegeln. Typ I tritt in Einschlüssen der Wirtsminerale Quarz, Kalzit und Dolomit auf. Während die Kalzium- und Chlorkonzentrationen sowie meist auch die Natriumgehalte hoch sind, bewegen sich die Magnesium- und Kaliumgehalte nur im Prozentbereich. In einigen Proben (Rx1; Pa1) konnten auch Magnesiumgehalte >10 % beobachtet werden. Die Einschlusszusammensetzung des Typs I konnte in den stratigraphischen Bereichen vom Karbon bis zum Oberrotliegend nachgewiesen werden. Es wurde weiterhin ein Untertyp Ia unterschieden, der anstelle des Kalziums teilweise Sulfat enthält. Dieser Typ wurde in den Wirtsmineralen Halit und Baryt nachgewiesen und kann den stratigraphischen Bereichen vom Unterrotliegend bis Zechstein zugeordnet werden. Des Weiteren kommen Lösungen mit der Zusammensetzung des Typs I zusammen mit Lösungen des Typs II und III in einer Probe vor.

Die Einschlussgruppe Typ II tritt in den Wirtsmineralen Quarz, Kalzit und Halit auf. Die Zusammensetzung der Lösung beschränkt sich auf das Vorhandensein von Kalzium-, Natrium- und Chlor-Ionen, wobei im Untertyp IIa in geringer Konzentration Kalium enthalten ist und beim Untertyp IIb Kalium an die Stelle des Natriums tritt. Das Verhältnis der Ionen dieser Einschlussgruppe ist relativ konstant. Der Nachweis erfolgte in Gesteinen vom Unterrotliegend bis Zechstein. Die Einschlusslösungen des Typs II kommen in einer Probe neben Lösungen des Typs I und IV vor.

Die Einschlussgruppe Typ III ist vor allem durch das Vorhandensein von Sulfat-Ionen charakterisiert. Sie ist auf die jüngeren, authigenen Mineralparagenesen aus dem Bereich des NEDB beschränkt und spiegelt somit ein jüngeres Fluidsystem wider. Würde man die identifizierten Schwefel-Ionen unberücksichtigt lassen, ließe sich die Gruppe III aufgrund der dann existenten Ionenverteilung der Gruppe IIa zuordnen lassen.

Die Einschlussgruppe IV beschränkt sich auf das Wirtsmineral Halit und den Zechstein. Die Lösung setzt sich überwiegend aus NaCl zusammen, wobei in geringen Mengen MgCl₂ und CaCl₂ enthalten sind. Die schon beschriebenen Eisengehalte in sekundären Einschlüssen und jüngeren Karbonatgenerationen machen das Vorhandensein eines weiteren Fluidsystems (V) wahrscheinlich, welches den jüngsten der beobachteten Fluidtypen repräsentiert. Insgesamt können somit fünf Typen hochsalinärer Einschlüsse unterschieden werden, wobei die Fluidtypen III und V jüngeren Fluidsystemen zugeordnet werden können:

- (I) NaCl - CaCl₂ - MgCl₂ - (KCl) - (Fe₂O₃) - H₂O
- (II) NaCl - CaCl₂ - (Fe₂O₃) - H₂O
- (III) CaSO₄ - NaCl - CaCl₂ - KCl - Fe₂O₃ - H₂O
- (IV) NaCl - MgCl₂ - (CaCl₂) - (Fe₂O₃) - H₂O
- (V) NaCl - CaCl₂ - (MgCl₂) - Fe₂O₃ - H₂O

6.3 Gas- und kohlenwasserstoffhaltige Fluideinschlüsse

Im Rahmen der petrographischen Bearbeitung der Proben wurden eine Reihe von ein- und mehrphasigen Gaseinschlüssen oder Gashydraten (Clathrate) in 26 der untersuchten Proben identifiziert und mikrothermometrisch sowie ramanspektroskopisch analysiert. Zur Identifikation kohlenwasserstoffhaltiger Bestandteile in den untersuchten Mineralphasen und den entsprechenden Wirtsgesteinen wurde zusätzlich ein Fluoreszenzmikroskop genutzt. Dabei geben die Fluoreszenzfarben Auskunft über die Maturität der entsprechenden Kohlenwasserstoffe (GOLDSTEIN & REYNOLDS 1994).

6.3.1 Mikrothermometrie der gashaltigen Fluideinschlüsse

Gashaltige Einschlüsse konnten in 26 Proben identifiziert werden, wobei in 10 dieser Proben einphasige Gaseinschlüsse beobachtet wurden (Anhang A1).

Fluid	Tripelpunkt [°C]	Kritische Temperatur [°C]	Kritischer Druck [bar]	Siedepunkt [°C] unter Standardbedingungen
H ₂ O	0,015	374,15	220,4	100,0
H ₂ S	-85,5	100,4	90,07	-60,4
CO ₂	-56,6	31,1	74,0	-78,2
CH ₄	-182,6	-82,5	46,3	-161,5
N ₂	-210,0	-147,1	13,0	-195,8

Tab. 6-2: Charakteristische Kenngrößen reiner Fluidsysteme aus ROEDDER (1984), KERKHOF (1988, 1990, 1991), DIAMOND (1994), BAKKER (1997, 1998)

Für diese einphasigen Gaseinschlüsse und die wässrigen Einschlüsse mit Gasanteilen bis zu 90 % konnten Homogenisierungstemperaturen (Th) von -146 bis -155 °C oder -79 bis -90 °C bestimmt werden (Abb. 6-9). In einer Probe wurden zudem sekundäre Gas-Einschlüsse mit Schmelztemperaturen von -56 bis -59 °C und Th von +20 bis +24 °C beobachtet. Der Vergleich der Daten mit den aus der Literatur bekannten Umwandlungstemperaturen reiner Fluidsysteme (Tab. 6-2) ergibt, dass es sich bei den Gaseinschlüssen wahrscheinlich um relativ reine N₂-, CH₄- und CO₂- Einschlüsse handelt, die jeweils nur geringe Beimengungen anderer Gasphasen beinhalten (Abb. 6-9). Häufiger zu beobachten sind Clathratschmelzen. Schmelztemperaturen zwischen -6,5 und +20 °C werden dabei als indirekter Hinweis auf das Vorhandensein von gelösten Gasen gewertet. Alternativ könnten die positiven Schmelztemperaturen auch auf das Wirken metastabiler Schmelzen zurückgeführt werden, was aber aufgrund verschiedener Beobachtungen ausgeschlossen wird (Kap. 6.2.1.2).

Als Gaskomponenten kommen Stickstoff, Methan, Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff in Frage (Abb. 6-10). Die in Abb. 6-10 dargestellten Dissoziationsbedingungen von Gashydraten gelten jedoch nur für einfache Gas-Wasser-Gemische. Da es sich bei den untersuchten Beckenfluiden um saline Wässer handelt, ist weiterhin zu beachten, dass eine Zunahme der Sa-

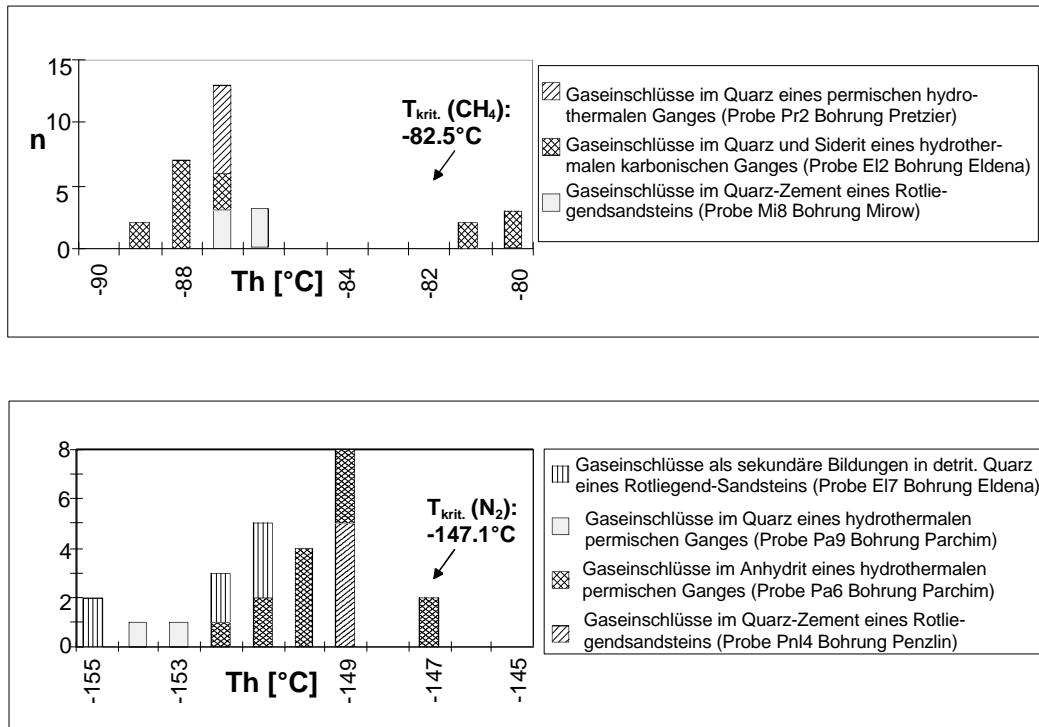


Abb. 6-9: Mikrothermometrische Messdaten von Gaseinschlüssen in Zementen und Gängen des Permokarbons (Th = Homogenisierungstemperatur; n = Anzahl der gemessenen Einschlüsse)

linität eine Erniedrigung der Gashydrat-Schmelztemperaturen zur Folge hat, so dass im Vergleich mit den bei DIAMOND (1994) dargestellten Daten z.T. Chlathrat-Schmelztemperaturen (T_{mCL}) bis zu -12 °C möglich sind. Unter Berücksichtigung der hohen Salinitäten und den Bildungsdrücken von mehr als 50 MPa erscheint es wahrscheinlich, dass es sich bei den beobachteten Gashydraten um methanführende Fluide handelt (Abb. 6-10).

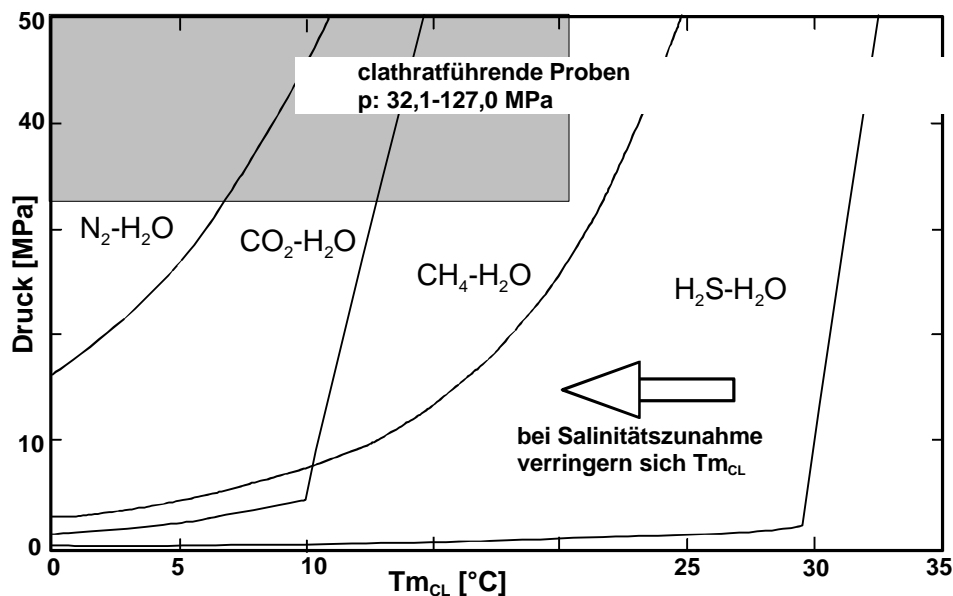


Abb. 6-10: Dissoziationsbedingungen von einfachen Clathraten nach DIAMOND (1994). Das graue Feld widerspiegelt die gemessenen Schmelztemperaturen von Flüssigkeits-einschlüssen im NEDB, bei Salinitätszunahme der wässrigen Lösungen verringern sich die Schmelztemperaturen der Clathrate (T_{mCL})

6.3.2 Ramanspektroskopische Analyse gashaltiger Fluideinschlüsse

Die mit Hilfe der Mikrothermometrie ermittelten Phasenübergangstemperaturen verschiedener gashaltiger Flüssigkeitseinschlüsse lassen Rückschlüsse auf das jeweils vorhandene Gasinventar zu. Allerdings ist diese Methode aufgrund thermodynamischer Charakteristika der unterschiedlichen Gase nur als Indiz zu verwenden. Als Beispiel sei das Gas Stickstoff angeführt. Die kritische Temperatur von Stickstoff beträgt $-147,1\text{ °C}$. Wenn also Gaseinschlüsse eine mikrothermometrisch ermittelte Homogenisierungstemperatur von $-147,1\text{ °C}$ aufweisen, liegt die Vermutung sehr nahe, dass es sich bei dem beobachteten Fluidum um Stickstoff handelt. Die kritische Temperatur von Methan liegt bei $-82,5\text{ °C}$, unterscheidet sich also deutlich von der des Stickstoffs. Allerdings ist der Tripelpunkt von Methan mit $-182,6\text{ °C}$ bekannt, so dass es thermodynamisch möglich ist, dass es sich bei einem Einschluss mit einer Homogenisierungstemperatur von $-147,1\text{ °C}$ um einen Methaneinschluss mit hoher Dichte handelt.

Um nun die mikrothermometrisch postulierten Zusammensetzungen der Gaseinschlüsse zu evaluieren, wurden Fluideinschlüsse ausgewählter Proben mit einem Raman-Spektroskop untersucht und die jeweilige Gaszusammensetzung ermittelt. Diese Untersuchungsmethode ist eine Standardanwendung im Bereich der Mikrothermometrie. Die hierfür vorhandenen Grundlagen und Anwendungen sind bei BURKE (1994) in Auswertung der bis dahin bekannten Literatur umfassend dargestellt. Es wurden von einigen Proben sowohl die einphasigen Gaseinschlüsse als auch die Gasphasen der zweiphasigen wässrigen Einschlüsse analysiert, wobei vorhandene Gefügemerkmale jeweils auf eine gleichzeitige Bildung beider Einschlusstypen hinweisen. Somit konnte auch qualitativ eine Übereinstimmung der Gaszusammensetzung beider Einschlusstypen ermittelt werden. Die volumenmäßigen Anteile der einzelnen Gasphasen differieren dabei geringfügig.

Des Weiteren konnten in einer Probe (E12) Gaseinschlüsse sowohl in Quarz als auch in Siderit beobachtet und analysiert werden. Dabei stellt der Siderit die jüngere Mineralphase dar, welche den Kluftquarz zementiert. Nach Auswertung der RAMAN-Spektren dieser Probe setzen sich sowohl die einphasigen Gaseinschlüsse als auch die Gasphasen der wässrigen Fluideinschlüsse im Quarz zu mehr als 90 % aus Methan und zu geringeren Anteilen aus Kohlendioxid, Stickstoff und Schwefelwasserstoff zusammen (Abb. 6-11a/b). In den Einschlüssen des Siderits konnten neben Methan und Ethan weitere, nicht genauer bestimmbare Kohlenwasserstoffe beobachtet werden (Abb. 6-11). Dass es sich um Kohlenwasserstoffe handelt, lässt sich aus der Lage der Peaks ableiten, die sich im näheren Bereich der Peaks von CH_4 , C_2H_6 und C_3H_8 befinden. Peaklagen anderer Gase (BURKE 1994) oder die des Siderits unterscheiden sich sehr deutlich von den beobachteten. Parallele Untersuchungen mit dem Fluoreszenzmikroskop ergaben aufgrund fehlender Fluoreszenz der Einschlüsse keine weiteren Hinweise auf Kohlenwasserstoffe. Lediglich im Nebengestein, in Rissen und schichtungsparallelen Gefügen konnte intensive Fluoreszenz beobachtet werden, was ein Hinweis auf die Migration von Kohlenwasserstoffen entlang dieser Strukturen ist.

Eine quantitative Analyse der Gase erfolgt durch einen Flächen-Vergleich der Peaks und

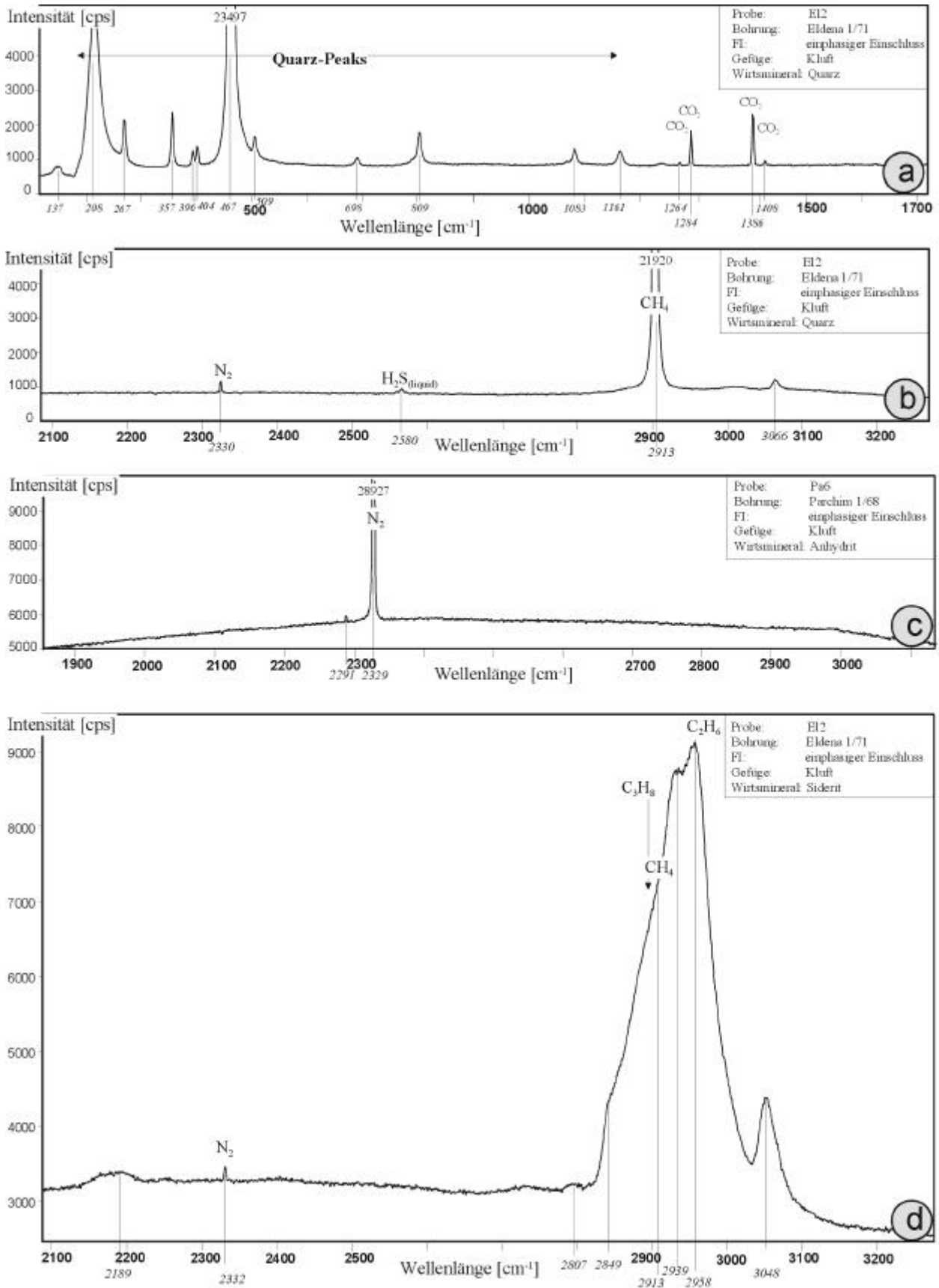


Abb. 6-11: Raman-Spektren zum Nachweis der Gaszusammensetzung von Flüssigkeitseinschlüssen ausgewählter Proben aus dem NEDB. Der jeweilige Haupt-Peak ist durch Angabe der Intensität im oberen Bereich dokumentiert.

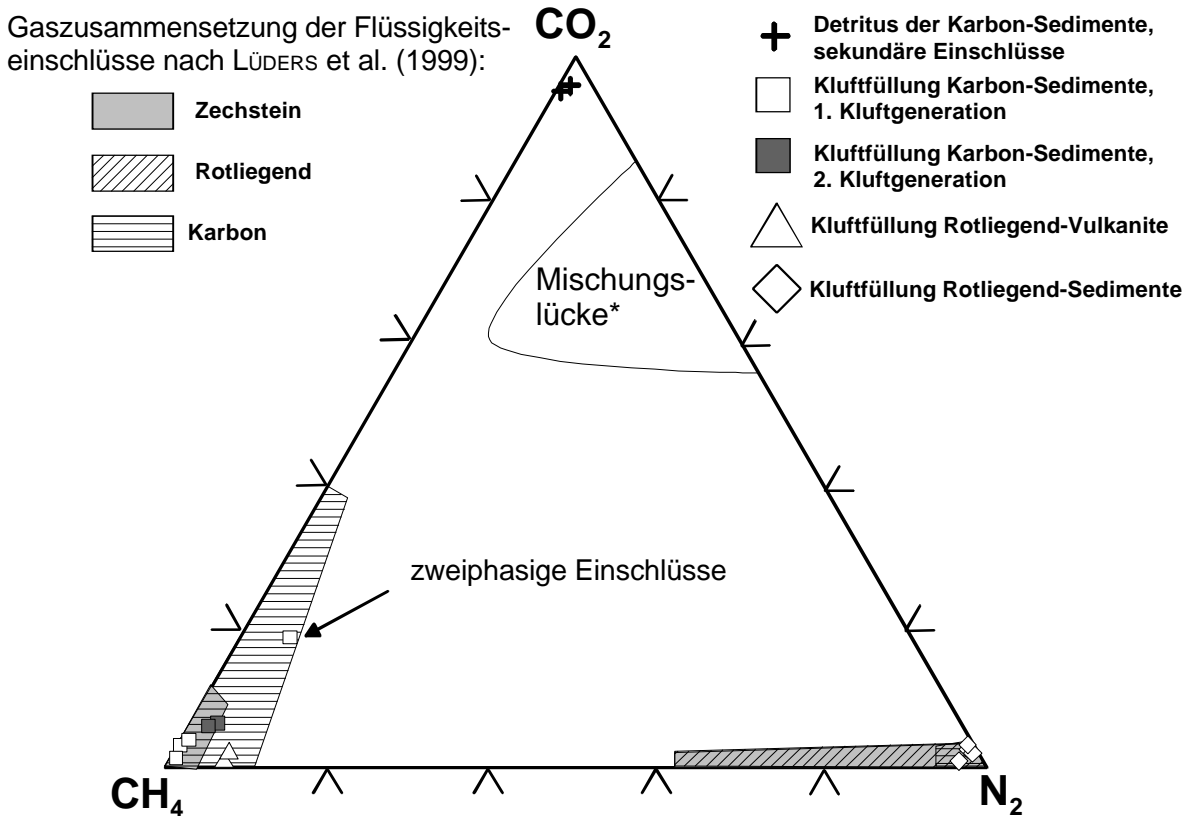


Abb. 6-12: Gaszusammensetzung der Flüssigkeitseinschlüsse im Bereich des NEDB nach eigenen Daten und Daten von LÜDERS et al. (1999). *Mischungslücke des Systems CH₄-CO₂-N₂ nach THIERRY et al. (1994)

unter Berücksichtigung der bei BURKE (1994) dargestellten Formeln, wobei letztere den Flächen der jeweiligen Gaskomponenten eine bestimmte Wichtung geben.

So konnte die Gaszusammensetzung der Flüssigkeitseinschlüsse des NEDB ermittelt und mit den bereits bekannten Daten von LÜDERS et al. (1999) verglichen werden (Abb. 6-12).

In Kluffquarzen des Oberkarbons wurden so einphasige CH₄-Einschlüsse mit geringen Anteilen an CO₂, H₂S und N₂ identifiziert. Kogenetische wässrige Einschlüsse enthalten Gase mit geringfügig anderer Zusammensetzung (Abb. 6-12). In jüngeren Mineralbildungen wurden zudem weitere Kohlenstoffverbindungen (C₂H₆, C₃H₈) identifiziert (Abb. 6-11d, Abb. 6-12), wobei der relative Anteil an CO₂ und N₂ in Bezug zu CH₄ relativ gesehen zunimmt. LÜDERS et al. (1999) beschreiben für die Karbon-Sedimente ebenfalls ein älteres CO₂-CH₄-Fluid sowie ein jüngeres Fluid mit deutlich steigenden CO₂-Gehalten, was sich mit den ermittelten Daten deckt. Bei den beobachteten sekundären CO₂-Einschlüssen im Quarz-Detritus der Karbonsedimente (Abb. 6-12) handelt es sich möglicherweise um Bildungen im Zusammenhang mit der variszischen Orogenese.

In den Rotliegend-Vulkaniten konnten selten Gase identifiziert werden. Der Nachweis erfolgte indirekt durch den Nachweis von Clathraten in Anhydrit-, Fluorit- und Quarz-Kluffüllungen. Die gemessenen T_{mCL} von meist +2 bis +7 °C sprechen unter Berücksichtigung der Salinität für CH₄-haltige Gaseinschlüsse. Es konnten auch einphasige Gaseinschlüsse

se spektroskopisch analysiert werden (Abb. 4), wo der Nachweis eines CH₄-N₂-Gases mit geringen Anteilen an CO₂ erfolgte.

In den Rotliegend-Sedimenten konnten häufig Einschlüsse mit Th von ca. -150 °C beobachtet werden, was für sehr stickstoffreiche Gaseinschlüsse spricht. Die zugehörigen Raman-Spektrogramme zeigen einen sehr hohen N₂-Peak (Abb. 6-11c), darüber hinaus konnten nur zwei sehr kleine CO₂-Peaks identifiziert werden; auch der CH₄-Peak ist nur sehr klein (Abb. 6-11c).

LÜDERS et al. (1999) beschreiben für das Rotliegend N₂-CH₄-Einschlüsse mit geringen Anteilen an CO₂ oder reine N₂-Einschlüsse (Abb. 4), was im Einklang mit der Gaszusammensetzung der Erdgaslagerstätte Salzwedel-Peckensen steht (BANDLOWA 1998).

Im Zechstein wurde mikrothermometrisch in einer Probe (E11) Stickstoff identifiziert. LÜDERS et al. (1999) geben für den Zechstein zwei Gastypen an, einer ist CH₄-reich und an den Kupferschiefer gebunden und ein weiterer ist N₂-reich und in den Karbonaten und Anhydriten zu beobachten (Abb. 6-12).

6.4 Kohlenwasserstoffhaltige Fluideinschlüsse

Zum Nachweis kohlenwasserstoffhaltiger Verbindungen in Flüssigkeitseinschlüssen wurden alle Proben fluoreszenzmikroskopisch untersucht. In den Fluideinschlüssen konnten keine fluoreszierenden Bestandteile nachgewiesen werden. In einigen Proben aus den Silt- und Tonsteinen des Karbons wurden fluoreszierende Bereiche beobachtet, welche meist parallel zur Schichtung oder in Richtung der Klüfte und Störungen verliefen. Kohlenwasserstoffe sind direkt nur in gashaltigen Fluideinschlüssen beobachtet worden.

6.5 Teilzusammenfassung: Chemische Zusammensetzung der Fluide

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Paläo-Fluiden im NEDB wurden mikrothermometrische, Cryo-REM-EDX-Analysen sowie ramanspektroskopische Untersuchungen unter Berücksichtigung der Diageneseabfolge durchgeführt. Mikrothermometrie und Cryo-REM-EDX-Analysen lieferten dabei vergleichbare Ergebnisse bei den Analysen der wässrigen Phasen von Flüssigkeitseinschlüssen (WOLFGRAMM & SCHMIDT MUMM 2000).

Es konnten diagenetisch gebildete Mineralzemente und Konkretionen sowie hydrothermale Kluffüllungen unterschieden werden. Der Fluidchemismus ist von vielen Faktoren abhängig. Eine eindeutige Zuordnung der Fluide unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung zu bestimmten Prozessen oder auch deren zeitliche Gliederung ist so deutlich erschwert. Den größten Einfluss übten in jedem Fall Gesteins-Fluid-Wechselwirkungen aus. Das sind zum einen Lösungs- und Fällungsprozesse, zum anderen aber auch Alterations- und diagenetische Reaktionen, welche den Fluidchemismus entsprechend der Nebengesteine beeinflussten. Nicht zu vernachlässigen ist zudem die Migration von Porenwässern und die Zirkulation von hydrothermalen Wässern in den stark klüftigen Vulkaniten. Es konnten so Flüssigkeitseinschlüsse älterer Fluidsysteme mit unterschiedlicher Zusammensetzung (z.B. Abb. 6-6) gefunden werden. Diese Einschlüsse enthalten niedrig bis extrem hochsalinare wässrige Fluide und

konnten in Poren-Zementen und Mineralneubildungen der Sedimente, aber auch in den neu gebildeten Kluftmineralen beobachtet werden. Die laterale Korellation dieses Einschlusstypus ergibt, dass ein älteres, hochsalinares CaCl_2 -dominiertes Fluidsystem (vgl. Abb. 6-6) besonders an den Beckenrändern präsent ist, während ein weiteres primäres niedrigsalinares Fluidsystem auf das Beckenzentrum und auf die frühdiagenetisch gebildeten Poren-Zemente beschränkt zu sein scheint. Starke Durchmischung und Fluid-Gesteins-Wechselwirkungen machen eine eindeutige Charakterisierung der involvierten Fluide schwierig.

Sekundäre Fluidsysteme lassen sich eindeutiger charakterisieren. Ein niedrigsalinares NaCl -dominiertes Fluidsystem steht einem jüngeren, CaCl_2 -dominierten System gegenüber (Abb. 6-6). Kogenetisch zu den wässrigen Einschlüssen des letztgenannten Fluidsystems wurde die Mehrzahl der bisher gefundenen Gaseinschlüsse gebildet.

Unter Berücksichtigung der Diageneseabfolge und Beckenentwicklung können die in Tab. 6-3 beschriebenen Fluide differenziert werden.

Alter	Fluidzusammensetzung	Salinität	Gestein	Gefüge	
älter -> jünger	A	$\text{NaCl-H}_2\text{O}$	niedrig <10%*	Sandstein, Siltstein, Anhydrit	frühdiagenetische Anhydrit-konkretionen und -Zemente
	B ₁	$\text{NaCl-CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-(KCl)-}$ $\text{(Fe}_2\text{O}_3\text{)-H}_2\text{O-N}_2\text{-CH}_4$	sehr hoch 10-35%*	hauptsächlich Karbon-Sedimente	Kluft- und Zementfüllungen
	B ₂	$\text{NaCl-CaCl}_2\text{-(Fe}_2\text{O}_3\text{)-H}_2\text{O}$	hoch 10-28%*	hauptsächlich Rotliegend-Vulkanite	hauptsächlich Kluftfüllungen
	B ₃	$\text{NaCl-H}_2\text{O}$	niedrig <10%*	basaltoide Rotliegend-Vulkanite	Drusen- und Kluftfüllungen
	C ₁	$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NaCl-CaCl}_2\text{-(MgCl}_2\text{)-}$ H_2O	hoch 22-28%*	permokarbone Vulkanite und Sedimente	Klüfte insbesondere der südlichen Störungszone
	C ₂	$\text{CaSO}_4\text{-NaCl-CaCl}_2\text{-KCl-}$ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-N}_2\text{-CH}_4$	hoch 22-30%*	permokarbone Vulkanite und Sedimente	junge Kluftfüllungen, sekundäre Kluftminerale
	C ₃	$\text{NaCl-MgCl}_2\text{-(CaCl}_2\text{)-}$ $\text{(Fe}_2\text{O}_3\text{)-H}_2\text{O-N}_2$	sehr hoch 25-35%*	permokarbone Vulkanite und Sedimente	Kluft-Halit, -Karbonat und -Anhydrit
	D	$\text{NaCl-H}_2\text{O}$	niedrig <10%*	permokarbone Vulkanite und Sedimente	sekundäre Einschlussgenerationen in Zementen & Klüften

Tab. 6-3: Fluidzusammensetzung und relative Altersabfolge der Paläo-Fluide des NEDB nach Daten der Mikrothermometrie, Cryo-REM-EDX und Raman-Spektroskopie; *Salinität in $\text{NaCl}+\text{CaCl}_2$ Gew.% equiv.

Dabei ist zu berücksichtigen, dass die chemische Zusammensetzung der Fluide in Abhängigkeit vom Nebengestein variiert. In den bearbeiteten Proben wurden relativ wenig Gaseinschlüsse gefunden, so dass die getroffenen Aussagen zu Verbreitung und Verteilung der Gase durch weitere Untersuchungen gestützt werden sollten. Eine bessere Klassifizierung der einzelnen Fluidsysteme ist unter Berücksichtigung der Homogenisierungstemperaturen möglich (Kap. 7).