

Der Einschlußwassergehalt von Quarzkörnern — ein mögliches sedimentologisches Kriterium

S. Aslanian¹, A. Beran², Kh. Khristchev¹

¹ Geologisches Institut, BAW, 1113 Sofia

² Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität, A-1010 Wien, Österreich

С. Асланян, А. Беран, Х. Христчев — Водното съдържание на включенията в кварцовите зърна — възможен седиментоложки критерий. Изследвани са кварцовите зърна от пясъците на плажа Фляоза южно от нос Галата, Черно море. За ИЧ-спектроскопско определяне на водата във включенията им е използван интегралният екстинкционен коефициент на водата, даден от Scholz (1960).

Установена е линейна зависимост между водното съдържание и средните размери на включенията в кварцовите зърна. Изчислените съдържания на вода във включенията са между 0,08 и 0,47 тегловни %. Характерът на разпределение на тези стойности очертава ясна бимодалност, свидетелстваща за наличие на две групи. Основната група А е с по-ниски съдържания на вода (под 0,27%) и размери на включенията от 3 до 10 μm . Втората група В е с двукратно по-високо съдържание на водата (0,40—0,47%) и размери на включенията от 8 до 13 μm . Резултатите свидетелствуват за известна хетерогенност на седиментния материал на пясъците, доколкото разглежданият критерий засяга консервативен белег, отразяващ първичното състояние на изходния кварц.

Einleitung

Eines der sedimentologischen Probleme ist die Bestimmung der Herkunft terrigenen Materials in marinen Sedimenten. Meist werden traditionelle Methoden, die die strukturelle Charakterisierung und die Zusammensetzung der Sedimente betreffen, zur Klärung dieses Problems herangezogen. Die Entwicklung und Einführung von neuen Methoden führte beispielsweise zur Anwendung der quantitativen morphologischen Fourier-Analyse (Ehrlich & Weinberg, 1970), zur Untersuchung der Kornoberflächen-Mikrostrukturen mit Hilfe der Elektronenmikroskopie (Krinnsley & Takahashi, 1962) oder zur Untersuchung des Luminiszenzverhaltens von terrigenen Körnern (Beugnies et al., 1969).

Die vorliegende Arbeit betrachtet die Möglichkeit, den mittels IR-Spektroskopie quantitativ bestimmten Einschlußwassergehalt von Quarzkörnern als weiteres Kriterium zu verwenden. Dies beruht auf der Annahme, daß die Quarze verschiedener primärer Herkunft durch entsprechend unterschiedliche Einschlußwassergehalte charakterisiert sind (vgl. z. B. Barker & Robinson, 1984; Aslanian & Beran, 1986). Für die sedimentologische Interpretation ist wichtig, daß die untersuchten Einschlüsse den ursprünglichen Zustand des Quarzes wiedergeben, d. h., daß sie nicht wesentlich vom weiteren Sedimentationsgeschehen beeinflußt werden.

Material und Methodik

Untersucht wurden Quarzsandkörner des Fichosa Strandes, südlich von Kap Galata, Schwarzmeerküste. Die Proben wurden von der Strandlinie und vom mittleren Strandteil genommen. Die Sände sind relativ grobkörnig und haben dementsprechend in der Crobfraktion ($>0,2$ cm) einen entsprechend hohen Quarzanteil. Um eine möglichst charakteristische und gleichartige Einschlusverteilung zu erreichen, sind—wie mikroskopische Voruntersuchungen gezeigt haben—Meßfelder einer Größe von mindestens $0,4 \times 0,4$ cm notwendig. Die entsprechenden Quarzkörner wurden jeweils aus 1 kg-Proben durch fortgesetzte Viertelung erhalten und ausgewählt. Es wurden letztlich 18 Proben untersucht, die bei der entsprechenden Größe auch die makroskopisch erkennbaren Unterschiede des Quarzes in den Sänden (nach Farbe, Durchsichtigkeit, Homogenität) wiedergeben. Durch beidseitiges Schleifen und Polieren dieser Körner wurden planparallel Plättchen mit einer Dicke zwischen $0,035$ und $0,074$ cm angefertigt. Die Untersuchungen wurden mit Hilfe eines IR-Spektrophotometers Perkin-Elmer 580 B am Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien durchgeführt.

Die IR-spektroskopische Charakterisierung von Einschlüssen verschiedener Minerals wird von Calas et al. (1976) eingehend diskutiert und eine Zuordnung der Absorptionsbanden zu H_2O -, CO_2 - und Kohlenwasserstoff-Einschlüssen vorgenommen (Hollister & Crawford, 1981; Roedder, 1984; Beran & Zemann, 1985). Die vorliegende Arbeit beschränkt sich auf die quantitative Bestimmung des Einschluswassergehaltes. Die Fehler dieser Methode sind vor allem an die Bestimmungsgenauigkeit der Extinktionskoeffizienten des Wassers geknüpft. Aufgrund von Literaturdaten (vgl. z. B. Patterson, 1982) ist ein Fehler von maximal ± 20 Rel. % zu erwarten. Im folgenden wird der von Scholze (1960) angegebene integrale Extinktionskoeffizient des Wassers $\Sigma = 22\,000$ l. Mol $^{-1}$. cm $^{-3}$ für die OH-Streckfrequenz bei einer Wellenzahl von $\bar{\nu} = 3400$ cm $^{-1}$ (Wellenlänge $\lambda = 2,95$ μ m) verwendet (vgl. Beran et al., 1981; Ackermann et al., 1983; Aines & Rossman, 1984; Baumer et al., 1985; Beran & Götzinger, 1987). Zur quantitativen Einschluswasserbestimmung wurden ausschließlich Absorptionsbanden vom Typ der Abb. 1a herangezogen. Stark strukturierte Banden von Quarzen, in denen höhere „Struktur-OH“-Gehalte zu erwarten sind (vgl. Abb. 1b), wurden nicht vermessen.

Das der quantitativen IR-spektroskopischen Wasserbestimmung zugrundeliegende Beer'sche Gesetz wird in folgender Form verwendet:

$$c = \frac{1,8}{D} \cdot \frac{E}{\epsilon \cdot d}$$

Die Konzentration c wird in Gew. % H_2O erhalten; der Faktor 1,8 ergibt sich aus der Umrechnung der Konzentration von Mol.l $^{-1}$ in Gew. % (vgl. Langer & Flörke, 1974). D ist die Dichte des Quarzes ($2,65$ g.cm $^{-3}$). E entspricht der integralen Extinktion

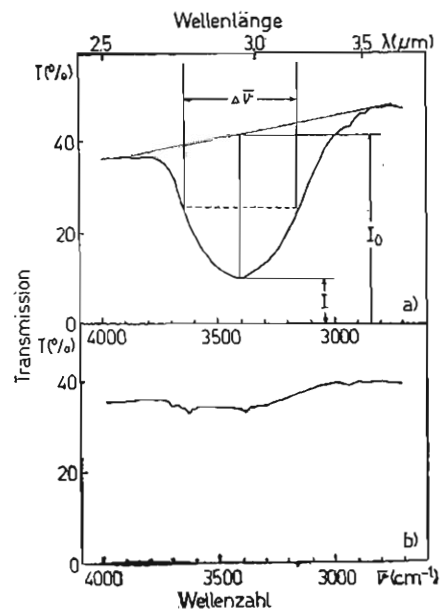


Abb. 1 Absorptionsspektren von Quarzkörnern im Bereich $4000-2700$ cm $^{-1}$: a) Absorptionsbande des Einschluswassers im Quarz, die der OH-Streckschwingung des H_2O -Moleküls zuzuordnen ist (Absorptionsmaximum bei 3410 cm $^{-1}$); b) „Strukturierte“ Absorptionsbande, die neben einer schwachen breiten Einschluswasserbande, Absorptionsmaxima bei etwa 3400 und 3600 cm $^{-1}$ zeigt, die den Streckschwingungen strukturell gebundener OH-Gruppen zuzuordnen sind

und wird aufgrund der einer Lorentz-Kurve entsprechenden Gestalt der Absorptionsbande in der Form

$$E = \frac{\pi}{2} \log \frac{I_0}{I} \cdot \Delta\bar{\nu}$$

verwendet (Brügel, 1969). Die Intensitäten I_0 und I werden nach dem Tangentenverfahren ermittelt und in % Transmission gemessen. $\Delta\bar{\nu}$ bedeutet die Halbwertsbreite der Absorptionsbande in cm^{-1} (vgl. Abb. 1a). ϵ ist der integrale Extinktionskoeffizient des Wassers ($2200 \text{ l. Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$), d ist die Dicke der Kristallplättchen gemessen in cm (vgl. Tab. 1).

Um die Morphologie und die Dimensionen der Einschlüsse zu bestimmen, wurden die analysierten Dickschliffe auch mit dem Rasterelektronenmikroskop Jeol T-300, am Geologischen Institut der BAW untersucht. Die in Tab. 1 angegebenen Einschlußdimensionen stellen bei jeder Probe einen Mittelwert der größten und kleinsten gemessenen Dimension jeweils 150 Einschlüssen dar.

Ergebnisse und Interpretation

In Tab. 1 sind die Ergebnisse der Untersuchungen zusammengestellt. Von 16 Quarzkörnern war eine quantitative IR-spektroskopische Bestimmung des Einschlußwassergehaltes möglich (Abb. 1a). Die Spektren zweier Körner zeigten nur strukturell gebundene OH-Gruppen (Abb. 1b).

Die errechneten Einschlußwassergehalte liegen zwischen 0,08 und 0,47 Gew. % H_2O . Die Werte geben einen Hinweis auf die Anwesenheit von zwei Populationen (vgl. Abb. 2). Die Gruppe A schließt den Hauptanteil der untersuchten Quarze ein und ist durch

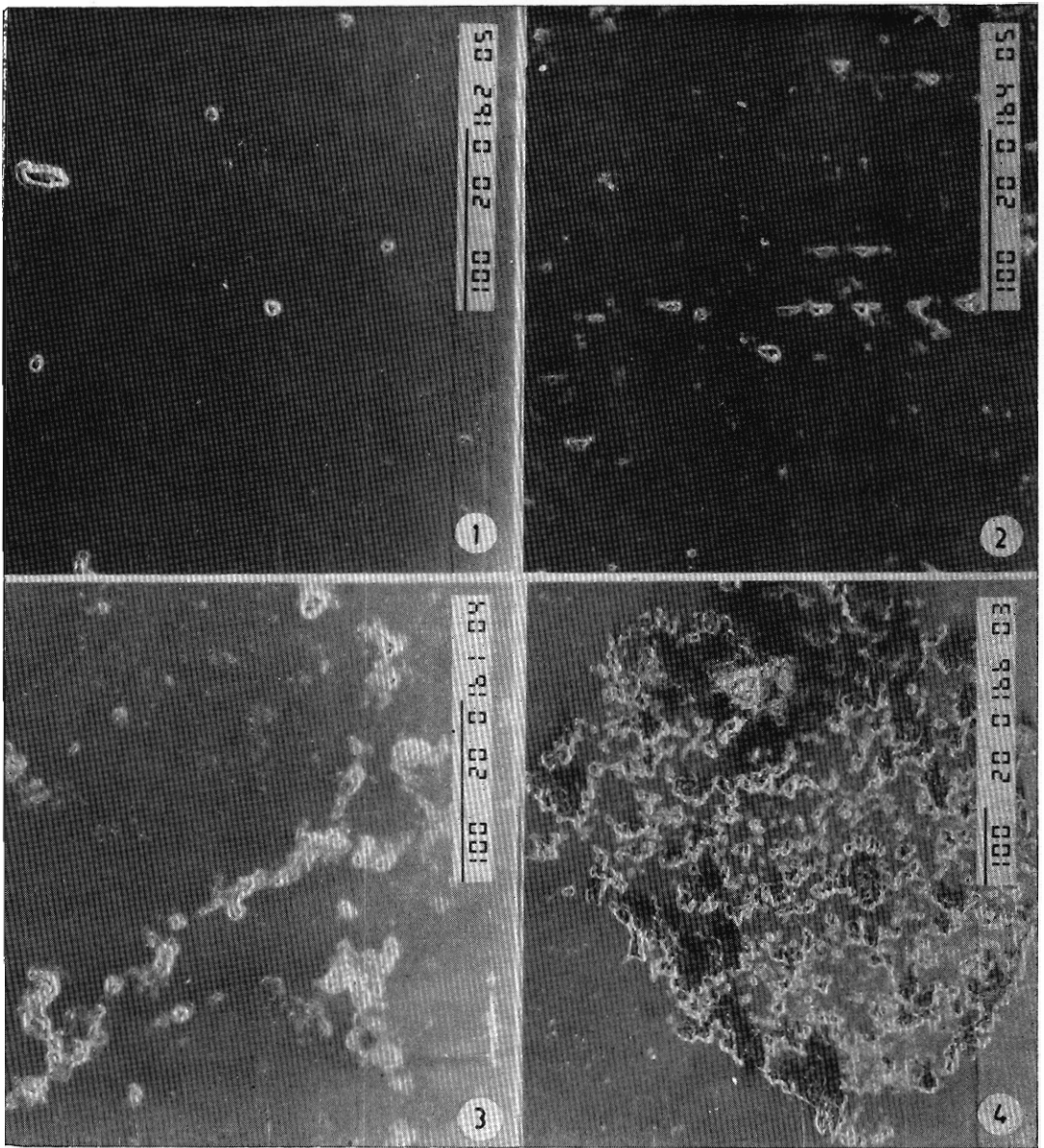
Tabelle 1

Ergebnisse der IR-spektroskopischen und REM-Untersuchungen von Quarzkörnern

Intervalle des Wassergehaltes (Gew. %)	Nr. des Korns	Korndimensionen		d (cm)	a (μm)	I_0 (%T)	I (%T)	$\Delta\bar{\nu}$ (cm^{-1})	c (Gew. % H_2O)
		l	b						
0 —0,1	9	0,6	0,4	0,052	3,6	45,0	31,0	510	0,08
	16	0,4	0,4	0,074	3,4	49,0	23,0	430	0,09
0,1—0,2	7	0,6	0,4	0,068	4,8	30,0	14,0	470	0,11
	18	0,6	0,4	0,035	4,7	49,2	29,0	490	0,16
	13	0,6	0,5	0,053	4,1	38,0	16,0	460	0,16
	4	0,8	0,6	0,069	3,8	31,0	10,0	480	0,17
	15	0,5	0,4	0,066	5,0	45,0	14,0	510	0,19
0,2—0,3	2	1,0	0,8	0,064	4,0	41,5	12,0	485	0,20
	5	0,6	0,4	0,072	5,6	33,0	7,5	520	0,23
	6	0,6	0,6	0,059	7,6	14,0	4,0	540	0,24
	14	0,6	0,4	0,059	7,0	41,5	10,0	500	0,25
	11	0,6	0,6	0,065	8,7	46,0	9,5	520	0,27
0,4—0,5	12	0,6	0,6	0,069	9,5	49,7	9,0	515	0,27
	1	1,0	0,6	0,057	11,3	30,7	4,5	570	0,40
	8	0,6	0,5	0,052	12,5	33,0	5,0	525	0,40
	17	0,6	0,4	0,050	8,8	22,5	3,0	550	0,47

l — Kornlänge in cm; b — Kornbreite in cm; d — Plattendicke in cm; a — mittlere Einschlußdimensionen in μm ; I_0 — „Grundabsorption“ in % Transmission; I — % Transmission bei 3410 cm^{-1} (Absorptionsmaximum); $\Delta\bar{\nu}$ — Halbwertsbreite in cm^{-1} , c — H_2O -Gehalt in Gew. %

ТАБЛИЦА I



Сп. на Българското геологическо д-во, кн. 2, 1988 г.

S. Aslanian, A. Beran, Rh. Khristchev — Der Einschlußwassergehalt von Quarzkörnern — ein mögliches sedimentologisches Kriterium

T A F E L I

Rasterelektronen-Mikroskopie von Quarzkörnern

Fig. 1. Einzelne verteilte Einschlüsse in Korn No 9.

Fig. 2. Einschlüsse, orientiert entlang von Sprüngen in Korn No 13.

Fig. 3. Einschlüsse, die schnurartige Bänder in Korn No 6 bilden.

Fig. 4. Einschlüsse, die „weiße Flecken“ in Korn No 17 bilden.

Der in den Aufnahmen angegebene Maßstab entspricht 100 μm .

niedrigere Wassergehalte ($<0,27$ Gew. % H_2O) charakterisiert. Die andere, seltenere Gruppe B enthält Körner mit annähernd doppelt so hohen Wassergehalten (0,40 bis 0,47 Gew. % H_2O). Die beiden Populationen sind im Intervall von etwa 0,3 bis 0,4 Gew. % H_2O deutlich getrennt. Wenn man auch die praktisch einschlußfreien Quarze

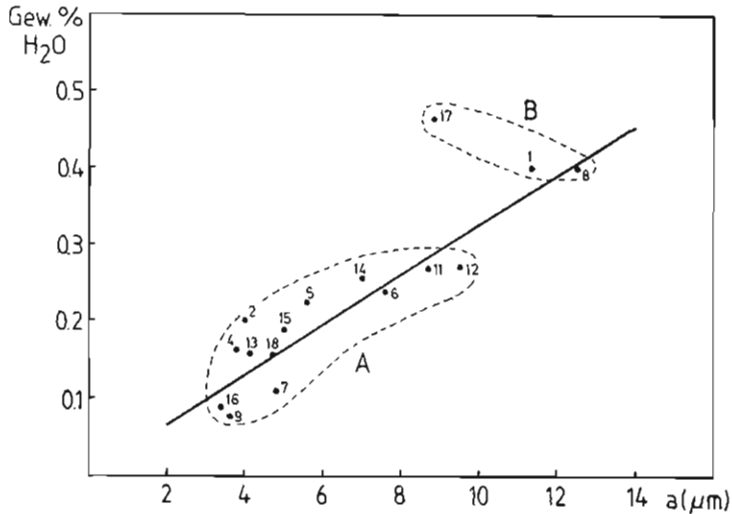


Abb. 2 Diagramm des Einschlußwassergehaltes (Gew. %) und der mittleren Einschlußdimensionen $a(\mu\text{m})$ in den Quarzkörnern. Die Gleichung der Regressionsgeraden lautet $y = 0,013 + 0,0321 x$.

Probenbezeichnung vgl. Tab. 1

mitberücksichtigt, so zeigt sich eine relativ weite Streuung im Einschlußwassergehalt. Wie aus Abb. 2 hervorgeht, gibt es eine lineare Abhängigkeit des Wassergehaltes von den mittleren Einschlußdimensionen, wobei sich ein Korrelationskoeffizient $r=0,84$ errechnet. Die Einschlüsse haben meist ovale bis längliche, in einigen Fällen jedoch ungleichmäßige Form. Die Einschlüsse sind im allgemeinen homogen verteilt; entlang von Rissen bilden sie öfter perlschnurartige Bänder (Tafel 1, Fig. 1—3). Die Größe der Einschlüsse der Gruppe A variiert zwischen 3 und 10 μm , die der Gruppe B zwischen etwa 8 und 13 μm . In der Probe mit dem höchsten Wassergehalt (Probe 17), liegt bei einer mittleren Einschlußdimension von 8,8 μm eine im Vergleich zu den anderen Proben wesentlich höhere Einschlußdichte vor (Tafel 1, Fig. 4). Bezüglich der Abhängigkeit des Wassergehaltes von der mittleren Einschlußdimension sind die Gruppen A und B weniger deutlich getrennt. Nach der Form der Einschlüsse unterscheiden sich die beiden Gruppen nicht; die Unterschiede sind makroskopisch zu sehen—bei den Körnern der Gruppe B handelt es sich um milchigweiße Quarze, die Körner der Gruppe A sind getrübt, halbdurchsichtige bis durchsichtige Quarze.

In dem betrachteten Fall gestattet die eingeschränkte Zahl der untersuchten Quarzsandkörner keine sicherere Deutung des Heterogenitätsgrads des ursprünglichen Quarzmaterials. In diesem Sinne ist die Trennung der zwei Gruppen A und B wenig deutlich, besonders wenn man den allgemeinen linearen Zusammenhang zwischen dem Wassergehalt und den mittleren Einschlußdimensionen in den Quarzkörnern berücksichtigt. Eigentlich unterscheidet sich nur Probe 17 deutlich der Lage im Diagramm sowie auch der Einschlußverteilung nach von den anderen Proben. Von einer gewissen Materialheterogenität zeugen auch die zwei Körner mit den Spektren, die strukturell gebundene OH-Gruppen zeigen. Von den untersuchten Quarzkörnern gehören 2/3 zu Gruppe A, und das spricht von einem überwiegenden Einzugsgebiet des Quarzmaterials.

Aufgrund der geologischen und lithodynamischen Lage des Fichosa Strandes kann man erwarten, daß die Sände hauptsächlich vom lokalen terrigenen Material stammen. Dabei handelt es sich um tschokrakische und karangatische Sedimente, die die Strandzone in diesem Gebiet einschließlich Kap Galata aufbauen. Zwischen kompakten Sandsteinen kommen Lagen von wenig verfestigten grobkörnigen Sänden vor (К о ю м д ж и е в а & П о п о в, 1985). Diese Gesteine sind einer intensiven Abrasion unterworfen. Nach Ш у й с к и й & С и м е о н о в а (1982) ist die Abrasionsintensität im Gebiet Kap Galata—Kurort Kamtschia-Nord die höchste des gesamten bulgarischen Meeresstrandes, mit Abrasionswerten der Klippengebiete von 30 m³/m für ein Jahr. Demzufolge liegt hier eine mächtige lokale Quelle für terrigenes Material vor, die aber für sich inhomogen sein kann.

Schlußfolgerungen

Diese ersten vorläufigen Ergebnisse zeigen die Möglichkeiten (mit allen Einschränkungen) der IR-spektroskopischen Bestimmung des Einschlußwassergehaltes von Quarz für sedimentologische Untersuchungen. Voraussetzung ist jedenfalls eine relativ gleichartige Einschlußverteilung über möglichst kleine Bereiche, sowie auch die Tatsache, daß dieses Kriterium ein konservatives Merkmal des ursprünglichen Zustandes des Quarzmaterials abspiegelt.

Häufig ist das Einzugsgebiet der Quarzsände nur ein intermediäres Depot verschiedener primärer Herkunft, was sich natürlich in unterschiedlichen Wassergehalten und Einschlußarten äußern kann. Bei stark variierenden Wassergehalten können erst im Zusammenhang mit der (elektronen) mikroskopischen Untersuchung der Einschlüsse und Untersuchungen an einer weit größeren Zahl von Quarzsandkörnern genauere Angaben über die Heterogenität möglicher Einzugsgebiete gemacht werden.

L i t e r a t u r

- A c k e r m a n n, L., L. C e m i č, K. L a n g e r. 1983. Hydrogarnet substitution in pyrope—a possible location for „water“ in the mantle. — *Earth Planet. Sci. Letters*, 62, 208—214.
- A i n e s, R. D., G. R. R o s s m a n. 1984. The hydrous component in garnets: pyroalpsites. — *Amer. Min.*, 69; 1116—1126.
- A s l a n i a n, S., A. B e r a n. 1986. Quantitative IR-spektroskopische Bestimmung des Einschlußwassergehaltes von Gangquarze SO-Bulgariens. — *C. R. Acad. bulg. Sci.*, 39; 71—74.
- B a r k e r, C., S. J. R o b i n s o n. 1984. Thermal release of water from natural quartz. — *Amer. Min.*, 69; 1078—1081.
- B a u m e r, A., M. G a n t e a u m e, W. E. K l e e. 1985. Determination of OH ions in hydroxyfluorapatites by infrared spectroscopy. — *Bull. Minér.*, 108; 145—152.
- B e r a n, A., M. G ö t z i n g e r, J. Z e m a n n. 1981. Infrarotspektroskopische Untersuchungen über den OH-Gehalt von Pyroxenen und Cyaniten aus Gesteinen. — *Fortschr. Miner.*, 59, Beih. 1; 16—18.
- B e r a n, A., M. G ö t z i n g e r. 1987. The quantitative IR spectroscopic determination of structural OH groups in kyanites. — *Miner. Petrol.*, 36; 41—49.
- B e r a n, A., J. Z e m a n n. 1985. Polarized absorption spectra of sellaite from the Brumado mine, Brazil, in the near infrared. — *Bull. Geol. Soc. Finland*, 57; 113—118.
- B e u g n i e s, A., P. B r o q u e t, A. C a i r e, J.-M. C h a r l e t, G. D u é e, G. M a s c l e, R. T r u i l l e t. 1969. Contribution de la thermoluminescence à la paléogéographie de la Méditerranée centrale. — *Bull. Soc. géol. France*, 11, 3; 307—322.
- B r ü g e l, W. 1969. *Einführung in die Ultrarotspektroskopie*. Wissenschaftliche Forschungsberichte, Bd. 62. Steinkopff Verlag, Darmstadt.
- C a l a s, G., A.-Y. H u c, B. P a j o t. 1976. Utilisation de la spectrométrie infrarouge pour l'étude des inclusions fluides des minéraux: intérêts et limites. — *Bull. Soc. fr. Minér. Crist.*, 99; 153—161.
- E h r l i c h, R., B. W e i n b e r g. 1970. An exact method for characterization of grain shape. — *J. Sed. Petrol.*, 40; 205—212.

- Hollister, L. S., M. L. Crawford, eds. 1981. *Fluid Inclusions: Applications to Petrology. Short Course Handbook 6*, Miner. Assoc. Canada.
- Krinsley, D., T. Takahashi. 1962. The surface textures of sand grains: an application of electron microscopy. — *Science*, 135; 923—925.
- Langer, K., O. W. Flörke. 1974. Near infrared absorption spectra (4000—9000 cm^{-1}) of opals and the role of „water“ in these $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ minerals. — *Fortschr. Miner.*, 52; 17—51.
- Patterson, M. S. 1982. The determination of hydroxyl by infrared absorption in quartz, silicate glasses and similar materials. — *Bull. Minér.*, 105; 20—29.
- Roedder, E. 1984. *Fluid Inclusions. Rev. Miner.*, 12, Miner. Soc. Amer. (P. H. Ribbe, ed.).
- Scholze, H. 1960. Über die quantitative UR-spektroskopische Wasserbestimmung in Silikaten. — *Fortschr. Miner.*, 38, 122—123.
- К о ю м д ж и е в а, Е., Н. П о п о в. 1985. Объем и подразделение караганского яруса (средний миоцен) Восточного Паратетиса. — *Geologica Balc.*, 15, 1, 75—82.
- Ш у й с к и й, Ю., Г. С и м е о н о в а. 1982. Относно типове абразонни клифове, разпространени по българските брегове на Черно море — *Инжен. геол. и хидрогеол.*, 12, 11—21.

(Eingegangen am 6. XI. 1986)