

Inhoud:

Fluide fasen in mineralen	61	Het Ei van Columbus	84
De systematiek van mineralen: III Halogeniden	70	Vragen staat vrij	86
Mineralen als edelstenen	73	Nogmaals Dendrieten	87
Stereomicroscopen op de helling	78	Agaat of achaat?	87
Geologie voor iedereen: Fossielen verzamelen III . .	82	Boekbesprekingen	87
Ervaringen in de Eifel van een Gea-lezer	84	Kwartsinsluitels op de foto	naast pag. 88

Fluide fasen in mineralen: gas en vloeistof als insluitels in kristallen

Prof. Dr. Jacques L. R. Touret
en Drs. Ernst A. J. Burke
Instituut voor Aardwetenschappen
Vrije Universiteit, Amsterdam

Inleiding

Stoffen kunnen vast, vloeibaar of gasvormig zijn. Zo kan de stof H₂O voorkomen als ijs (vast), water (vloeibaar) en waterdamp of stoom (gasvormig). De verschillende stoffen in hun verschillende toestanden noemt men **fasen**. Vloeibare en gasvormige fasen vat men samen tot **fluide fasen**, als tegenstelling tot de vaste, de **solide fasen**. De homogene vaste fasen in de geologie zijn de mineralen. Gesteenten zijn mengsels van vaste fasen, van mineralen. Vloeibare fasen in de geologie zijn bv. magma, aardolie en water. Fasen hebben geen constante samenstelling. Zo kunnen mineralen variaties vertonen in hun samenstelling (bv. meer of minder ijzer en magnesium in olivijn), en in water kan zoals bekend meer of minder zout opgelost zijn.

In de natuur komen mineralen voor als willekeurig gevormde korrels in aggregaten (bv. de meeste mineralen in gesteenten), of als prachtige kristallen met wetmatige geometrische vormen die begrensd worden door perfecte gladde vlakken. De opmerkelijke vorm van deze kristallen drukt twee eigenschappen uit. Enerzijds geeft de kristalvorm weer, dat de samenstellende atomen van het mineraal ordelijk gerangschikt zijn in een kristalrooster. Anderzijds is de fraaie kristalvorm pas mogelijk als het mineraal onbelemmerd kan groeien in een fluide milieu, gasvormig of vloeibaar, waarin de ontwikkeling van de vlakken niet door andere groeiende korrels gestoord wordt. Gasvormige en vloeibare getuigen van dit milieu worden tijdens de groei van de kristallen vaak ingesloten: dit noemt men **fluide insluitels**.

Het opnemen van gasen en vloeistoffen in mineralen is mogelijk omdat tijdens de vorming van de vaste stof defecten kunnen optreden in het kristalrooster. Fluide insluitels noemt men primair als zij gevormd worden tijdens de groei van het gastmineraal. Er zijn ook secundaire insluitels. Deze worden gevormd na de vorming van het kristal, bv. bij het dichten (helen) van een latere barst door het kristal. Langs zo'n barst kunnen gasen en vloeistoffen (fluide fasen) in het kristal binnentreden die totaal anders kunnen zijn dan de gasen en vloeistoffen die tijdens de groei aanwezig waren.

Op grond van de fysisch-chemische omstandigheden van de natuurlijke groeiomgeving onderscheidt men twee verschillende typen van fluide fasen, en dus ook twee verschillende grote groepen van insluitels. Bij geologisch "lage" temperaturen, ruwweg beneden de 700 °C, zijn de fluide fasen van hydrothermale aard: heet water of stoom, waarin niet alleen een aantal ionen (bv. van diverse zouten) opgelost kunnen zijn, maar ook verschillende gassen als kooldioxide (CO₂), methaan (CH₄), en stikstof (N₂). Kristallen groeien daarin door oververzadiging van die hydrothermale oplossingen, bv. bij daling van temperatuur en/of druk. In dergelijke kristallen bestaan de fluide insluitels vaak uit een mengsel van een vloeistof en een gas; het gas vormt dan een perfecte ronde bel, die in de vloeistof kan bewegen.

Bij geologisch "hogere" temperaturen, tot 1000-1200 °C, bestaat het fluide milieu uit een vloeibaar silicaatmagma, waarin de mineralen eveneens groeien door kristallisatie. Bij trage afkoeling van een magma, wat het geval is bij de vorming van alle diepe plutonische gesteenten, kristalliseert het magma helemaal uit, en zullen de mineralen van de gesteenten slechts andere mineralen als insluitel bevatten, bv. zirkoon in biotiet of apatiet in plagioklaas. Bij snelle afkoeling van een magma daarentegen, wat het geval is bij lava's die tijdens vulkanische erupties aan het oppervlak van de aarde komen, kunnen de gevormde mineralen insluitels van glas bevatten. Deze kunnen zeer sterk op fluide insluitels lijken indien men niet in staat is hun inhoud te analyseren. Met een paar criteria kan men ze echter onmiddellijk van fluide insluitels onderscheiden: een glasinluitel kan meerdere gasbellen bevatten, die bovendien niet altijd geheel rond hoeven te zijn, en uiteraard zijn gasbellen in glasinluitels altijd onbeweeglijk.

Toch kunnen ook in gesteenten die bij hoge temperatuur gevormd zijn fluide insluitels voorkomen: magma's bevatten immers ook vluchtige bestanddelen. In dit artikel beperken we ons verder tot de fluide insluitels van "lage" temperatuur.

Historisch overzicht

Al sedert de Oudheid zijn de mensen op de hoogte van het bestaan van fluïde insluitsels. De Romeinen beschouwden alle kristallen als variëteiten van ijs, een stof die gewoonlijk slechts geassocieerd wordt met vloeibaar water.

Voor een echt wetenschappelijke benadering van de fluïde insluitsels heeft men moeten wachten tot de uitvinding van de microscoop en de toepassing daarvan bij de studie van gesteenten. Deze studie, de petrografie, ontwikkelde zich zeer snel in de eerste helft van de 19de eeuw. De eerste beschrijvingen van fluïde insluitsels en de eerste metingen van hun fysische eigenschappen werden door Davy (1822) en Brewster (1826) gedaan, en de eerste chemische analyses van de ingesloten gassen werden uitgevoerd door Vogelsang en Geisler in 1869. Van uitzonderlijk belang waren de zeer gedetailleerde beschrijvingen die in 1858 door Sorby gepubliceerd werden; die zijn zelfs vandaag nog voor specialisten van groot belang.

Maar na deze zeer snelle start taande de belangstelling al snel. Het systematisch gebruik in de petrografie van (te) dunne doorsneden maakte de waarneming van insluitsels bijna onmogelijk, omdat ze open- en weggeslepen werden. Problemen bij de interpretatie van de waarnemingen, gekoppeld aan ordinaire ruzies tussen verschillende onderzoeksgroepen, gaven aanleiding tot een zeker verval van de studie van de insluitsels. De vroege publicaties over het onderwerp verdwenen dan ook nagenoeg in de vergetelheid.

Pas in de jaren 1960, dus ruim een eeuw na Sorby, was er een echte wederopstanding van de studie van fluïde insluitsels. Op het ogenblik is er een stormachtige ontwikkeling aan de gang, zowel technisch-analytisch (verzameling van gegevens, methoden), als theoretisch (interpretatie van gegevens). Deze ontwikkeling raakt alle takken van de mineralogie en de geologie.

Enige basiskennis

De studie van fluïde insluitsels is niet eenvoudig en de apparatuur om ze te bestuderen is nogal ingewikkeld. Daarom is het onmogelijk om hier een ook maar enigszins volledige beschrijving te geven. Met enkele duidelijke voorbeelden kunnen evenwel de belangrijkste aspecten van insluitsels geïllustreerd worden, maar daarvoor moet men eerst over wat basiskennis beschikken. De **afmetingen** en de **hoeveelheden** van insluitsels in mineralen zijn buitengewoon variabel. In het algemeen zijn deze beide parameters omgekeerd evenredig met elkaar. Men heeft ofwel slechts een paar insluitsels van grote afmetingen, of men heeft talrijke insluitsels, maar dan kleine. In het laatste geval heeft het gastkristal vaak een melkachtige kleur. Dit is algemeen bekend van kwarts: de melkkleur wordt juist veroorzaakt door de enorme hoeveelheden van submicroscopische fluïde insluitsels. Een perfect helder kwarskristal, van optische kwaliteit, zal daarentegen geheel vrij zijn van insluitsels. Veel kwarskristallen hebben een melkachtige basis en een heldere punt, waardoor deze relatie tussen afmetingen en hoeveelheden van insluitsels geïllustreerd wordt. De beslissende factor daarin is de groeisnelheid. Bij het begin van de groei van het kristal (basis van het kristal) is de groeisnelheid hoog: er zijn dan veel kristaldefecten en dus veel kleine insluitsels. Bij het einde van de groei (punt van het kristal) is de groeisnelheid laag: het kristal kan dan bijna de perfectie benaderen. Daarom zijn er veel minder insluitsels, maar die er zijn worden wel groot.

De absolute waarden van de afmetingen van insluitsels variëren van slechts een paar Ångström voor de kleinste kristaldefecten tot uitzonderlijke, maar wel zeer spectaculaire maxima. Van reuzenkristallen van kwarts uit Brazilië zijn insluitsels met een inhoud van een paar liter vloeistof beschreven, en insluitsels van een paar centimeter diameter zijn niet zo erg zeldzaam. We moeten er in dit verband op wijzen dat de vloeistof in de bekende "wateragaten", die op iedere mineralenbeurs verhandeld worden, geen echt fluïde insluitsel is: het water bevindt zich immers in een polykristallijne holte (geode), en niet in één enkel gastkristal. Overigens wordt dat water in die agaten er vaak door de handelaren kunstmatig in aangebracht!

Hoe spectaculair ze ook zijn, zeer grote insluitsels (met afmetingen groter dan een paar millimeter) hebben relatief weinig wetenschappelijke betekenis: de kans is te groot dat hun inhoud in de loop van de geologische tijd aan wijzigingen onderhevig is geweest. De "interessante" insluitsels, althans voor geologen, hebben afmetin-

gen tussen een paar micrometer en een paar honderdsten van een millimeter (0,001 tot 0,05 mm). De grotere insluitsels zijn makkelijk waar te nemen met eenvoudige instrumenten, bv. een handloep (vergroting 10x) of een stereomicroscoop (vergroting 40x). De kleinere insluitsels (dus van een paar micrometer) treft men in bijna alle mineralen in gesteenten aan: voor hun studie heeft men echter wat sterkere microscopen nodig (met vergrotingen soms tot 1500x); gewoonlijk kunnen zij slechts in gespecialiseerde instituten onderzocht worden.

De grote hoeveelheid insluitsels en de complexiteit van hun voorkomen (o.a. primair versus secundair) worden gelukkig gecompenseerd door hun relatief eenvoudige **samenstelling**. Slechts een gering aantal vloeistoffen en gassen komen in fluïde insluitsels voor. Meer dan 90% van alle insluitsels zijn gevuld met water (met wisselende hoeveelheden ionen van opgeloste stoffen) en/of met kooldioxide (CO_2). Daarnaast komen de volgende fluïde fasen voor: methaan (CH_4), verschillende koolwaterstoffen, stikstof (N_2), zwavelwaterstof (H_2S), koolmonoxide (CO), edelgassen (helium, neon, enz.). Waterstof (H_2) en zuurstof (O_2) komen voor, maar alleen in zeer specifieke geologische omstandigheden (uraniumafzettingen). Hoe het ook zij, het aantal fluïde fasen dat men kan aantreffen is veel kleiner dan het aantal mineralen waarin ze kunnen voorkomen.

Fluïde insluitsels kunnen op hun beurt weer mineralen bevatten: vaste insluitsels in vloeibare of gasvormige insluitsels; dit noemt men **dochtermineralen**. Op theoretische gronden zou men onderscheid kunnen maken tussen "echte" dochtermineralen, die gevormd worden uit de ingesloten fluïde fase door oververzadiging daarvan tijdens afkoeling, en mineralen die reeds aanwezig waren op het ogenblik van de insluiting van de fluïde fase en die dus alleen naar mechanisch vastgezet werden. In de praktijk is het niet eenvoudig om beide typen te onderscheiden, en daarom wordt de term "dochtermineraal" nogal losjes gebruikt voor iedere vaste stof die zich binnen een holte met fluïden bevindt. De studie van deze mineralen is een hoofdstuk apart, een zeer interessant en delicaat onderdeel van de micromineralogie (zie verder).

Dochtermineralen hebben een aantal zeer aparte eigenschappen. Hun afmetingen zijn meestal zeer miniem, want zij bevinden zich immers in insluitsels die op zich ook al zeer klein zijn. Daarentegen is hun kristalvorm in het algemeen perfect, en het voorkomen van meerdere kristallen binnen één holte betekent, uitzonderingen daargelaten, dat zij van verschillende mineralen zijn. Meestal is het onmogelijk om deze kristallen af te zonderen, want zij drijven vrij rond in de vloeistof in het insluitsel en ze verdwijnen bij het openen van die holte. Hun determinatie kan dus eigenlijk alleen indirect gebeuren, op grond van kristallografische en optische eigenschappen (kristalvorm, kleur, dubbelbreking, brekingsindex), of met zeer speciale niet-destructieve analytische methoden (bv. laser Raman microspectrometrie). De aard van de dochtermaterialen is zeer variabel, en verschilt vaak ook sterk van de mineralen in het gesteente waarin ze voorkomen. De meeste dochtermineralen bestaan uit chloriden, vooral haliet (NaCl), maar ook sylvin (KCl) en Fe- en Mg-chloriden. Een aantal van die chloriden is nog onbekend omdat zij zelfs met de meest geavanceerde methoden "onbereikbaar" blijven. Behalve chloriden komen ook veel carbonaten als dochtermineraal voor, verder bicarbonaten, sulfaten, enz. Dochtermineralen komen voor in insluitsels in gesteenten van de meest diverse origine, zowel magmatisch (graniet, pegmatiet), metamorf als sedimentair.

Een voorbeeld: insluitsels in kwarts van Berbes (Noord-Spanje)

We willen bepaalde aspecten van de studie aan fluïde insluitsels illustreren op een manier die echt voor iedereen toegankelijk is. Daarvoor nemen we als voorbeeld de bipiramidale kwarskristallen van **Berbes** in Noord-Spanje. Berbes is een bariet- en fluorietafzetting die eerder in Gea beschreven is (Gea, 1978, vol. 11, nr. 1 en 1987, vol. 20, nr. 4). De kwarskristallen van Berbes zijn zeer bekend bij alle trouwe bezoekers van mineralenbeurzen. De meeste foto's bij dit artikel zijn gemaakt van materiaal dat door een van ons gekocht is voor een werkelijk minimale prijs (een paar gulden voor 50 kristallen!) tijdens een GEA-beurs in Amsterdam. De kwarskristallen zijn zeer helder, hebben een zeer fraaie kristalvorm, en bereiken afmetingen van een paar millimeter tot een paar centimeter. De kristallen hebben vaak een karakteristieke

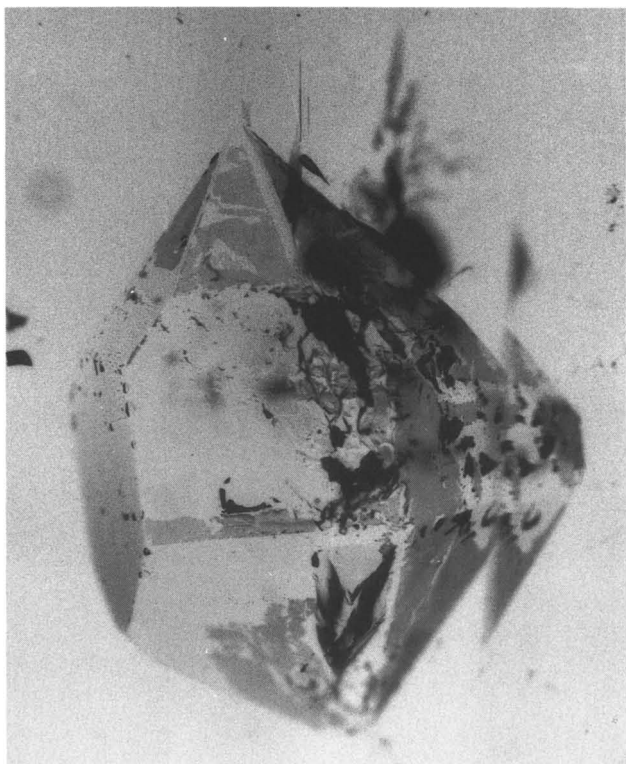


Foto 1. Kwarts, Berbes (Spanje). Groot insluitel met negatieve kristalvorm: de omgeving is de kwarts zelf, het "kristal" is het insluitel, dat uitsluitend gas bevat of leeg is. Op de wanden van het insluitel bevinden zich kleine zwarte vlekjes van bitumen. Hoogte: 5 mm. Coll. Stemvers.

Foto 2. Kwarts, Berbes (Spanje). Insluitel met negatieve kristalvorm, gevuld met vloeibaar water waarin een grote zwarte lamel van bitumen drijft. Hoogte 3 mm. Collectie Stemvers.

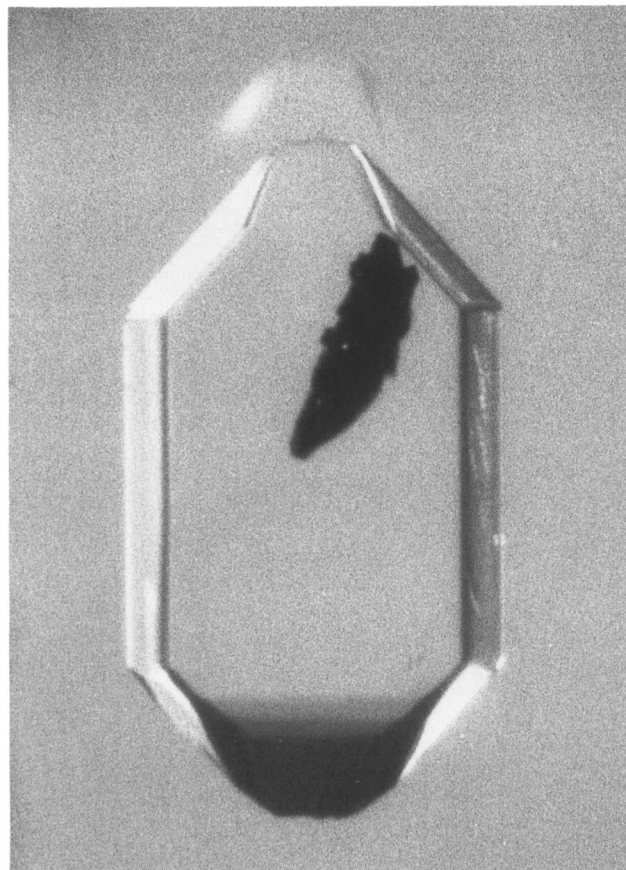


Foto 3. Kwarts, Brazilië. Insluitel met onregelmatige begrenzingen, gevuld met twee fluïde fasen: vloeibaar water (tegen de wanden) met daarin een perfect ronde gasbel van waterdamp en methaan. De begrenzingen van het insluitel zijn niet helemaal scherp door de dubbelbreking van het kwartskristal. Hoogte 15 mm. Coll. Touret.

gele kleur, die veroorzaakt wordt door de aanwezigheid van koolwaterstoffen (verbindingen vergelijkbaar met die in aardolie voorkomen). Men kan de kristallen zonder enige voorbereiding op de tafel van een stereomicroscoop leggen, en ze vervolgens met doervallend licht door twee evenwijdige vlakken van het prisma bekijken. Men ziet onmiddellijk een massa bijzonder spectaculaire insluitels. Vaak zijn er een of twee zeer grote insluitels bij een van de punten van het kristal (foto's 1 en 2, maar vooral 4). De vorm van een dergelijke holte is die van een bipiramidaal kristal waarvan de prismavlakken evenwijdig lopen met die van het gastkristal. De bouw herinnert enigszins aan de "vensterkristallen" van kwarts (foto 4), en wordt veroorzaakt door de groei van het kristal in opeenvolgende lagen. Bij de groei worden de ribben het eerst gevormd, en daardoor kunnen binnen in het kristal enorme ruimten open blijven, die zich later tot insluitel zullen ontwikkelen. In de insluitels herkent men een gasbel met een perfecte ronde vorm (foto's 3, 4 en 5).

Deze bijzondere vorm van de insluitels, een holle weergave van de theoretische kristalvorm van het gastmineraal, komt vaak voor; men noemt zulke insluitels **negatieve kristallen**. Let er op dat de vormen van de negatieve kristallen absoluut perfect zijn (foto's 1 en 2), dit in tegenstelling tot de vaak vervormde "positieve" kristallen: in de insluitels is er geen voorkeur voor de ontwikkeling van bepaalde vlakken. De bekende wet van Steno ("De hoek tussen twee gelijke vlakken in een kristal is altijd gelijk") kan in insluitels eigenlijk uitgebreid worden met het principe van gelijkmatige groei: alle gelijksoortige vlakken breiden zich met dezelfde snelheid uit, zodat van vervormde kristallen geen sprake



Foto 4. Kwarts, Berbes (Spanje). Zeer groot geïsoleerd primair insluitsel: de begrenzingen van het insluitsel lopen evenwijdig aan de contouren van het kwartskristal. Het insluitsel lijkt op een driehoekig fantoomkristal. De ronde gasbel is net zichtbaar. Hoogte 21 mm. Coll. Stemvers.

Foto 6. Kwarts, Berbes (Spanje). Evenwijdige buisvormige insluitsels, gevormd door de evolutie van een eerder groot insluitsel. Let op de verschillende verhoudingen tussen gas en vloeistof. De insluitsels uiterst links en uiterst rechts vertonen "necking down", insnoering. Hoogte 11 mm. Coll. Stemvers.

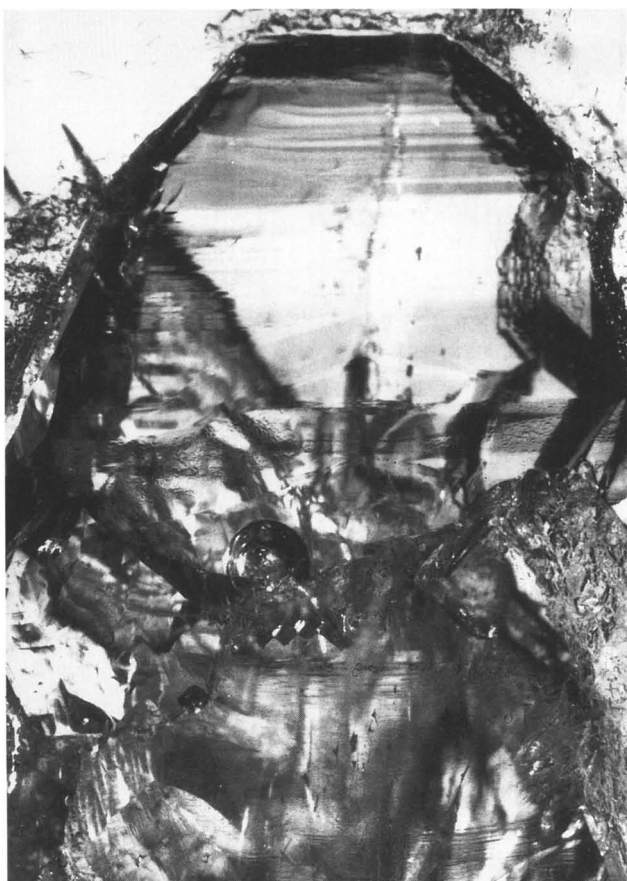
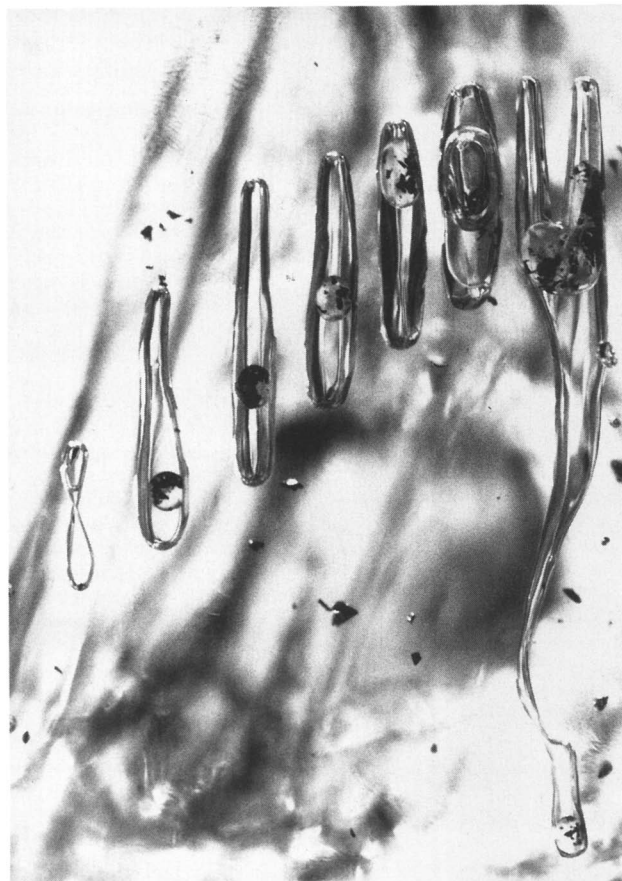


Foto 5. Kwarts, Brazilië. Groot insluitsel met twee fasen, vloeibaar water en de perfect ronde gasbel (waterdamp en methaan). Hoogte 15 mm. Coll. Touret.

is. Op foto 4 is ook goed te zien dat insluitsels op dezelfde wijze als vensterkristallen gevormd kunnen worden. In kwarts van Berbes zijn de insluitsels met negatieve kristalvormen de meest voorkomende, maar lang niet de enige. Er zijn ook zeer lange holten, soms met zeer onregelmatige begrenzingen (foto 6), en vooral buisvormige insluitsels, zij aan zij en evenwijdig aan elkaar (voorplaat van dit Gea-nummer). Deze wijze van voorkomen verradt de ontwikkeling van één enkele, eerder gevormde, grote holte naar een groep van kleinere insluitsels door daling van de temperatuur na de vorming van het gastkristal. Het kan zelfs gebeuren dat de buisvormige insluitsels in stukken verdeeld worden (foto 6), en dat de oorspronkelijke inhoud van het insluitsel (een gas of een vloeistof) ongelijkmatig verdeeld wordt over de nieuwgevormde holten. Zo kan de gasbel in één insluitsel terecht komen, en de bijbehorende vloeistof in een ander; dit leidt uiteraard tot zeer eigenaardige vullingen van insluitsels, en tot grote problemen bij hun interpretatie. Dit fenomeen is door Edwin Roedder, de grote Amerikaanse specialist op het gebied van insluitsels, **necking down** genoemd, in het Nederlands: **afknijping** of **insnoering**.

De inhoud van de insluitsels in kwarts van Berbes is zeer verschillend. Soms ziet men slechts één enkele fluïde fase (gas of vloeistof), die mogelijk wat onregelmatige donkere fragmenten kan bevatten (foto's 1 en 2). Deze vaste stoffen ziet men daarentegen bijna altijd in insluitsels die meerdere fluïde fasen bevatten: dit zijn

Foto 7. Kwarts, Berbes (Spanje). Insluitsel met drie fasen, van buiten af: water, een grote bel aardolie, en een kleine gasbel van methaan. De kleine zwarte vlekjes bestaan uit bitumen. Hoogte 5 mm. Coll. Reiding.



in het algemeen een zeer donkere gasbel en één of twee vloeistoffen; in het laatste geval is de ene vloeistof zeer helder en kleurloos, en de andere duidelijk geelachtig. Een chemische analyse van zo'n insluitel (overigens slechts mogelijk met zeer gespecialiseerde technieken, zie verder) zou aantonen dat de gasbel overwegend bestaat uit methaan met een weinig waterdamp, de heldere vloeistof uit water dat veel opgeloste zouten bevat (vooral NaCl), en dat de gele vloeistof olie is die in alle opzichten overeenkomt met die van petroleumafzettingen. De donkere vaste stoffen bestaan uit bitumen. De Berbes-insluitels bevatten inderdaad een echt olievel, zij het op microscopische schaal, en hier geassocieerd met ertsen als fluoriet en bariet. Berbes is daarbij helemaal niet zo uitzonderlijk! Zeer talrijke ertsafzettingen, niet alleen van fluoriet en bariet, maar ook van galeniet en sfaleriet (lood-zink dus), die bij lage temperatuur gevormd zijn (het bekende Mississippi Valley-type), zijn met oude olievelen verbonden. Beide soorten afzettingen (lood-zink en olie) zijn in feite door dezelfde fluïde fasen gevormd. Maar de mogelijkheden voor hun exploitatie zijn totaal verschillend. Mijnbouw van ertsen is slechts rendabel dicht onder het aardoppervlak, en bij deze geringe diepte is de grote massa van koolwaterstoffen al lang verdwenen. Op plaatsen waar de olie nog wel aanwezig is (meestal een paar duizend meter diep) is het absoluut onmogelijk om metaalmijnbouw te bedrijven.

Bij de waarnemingen die we nu aan het doen zijn (met loep of binoculair) moeten we nog de volgende zaken van de Berbes-insluitels vermelden.

- De inhoud van de insluitels is zeer verschillend: de verhouding tussen de volumes ingenomen door gas, water en olie is zeer onregelmatig. Met name de olie (de gele vloeistof) ontbreekt in veel insluitels. Beide verschijnselen wijzen op een algehele onmengbaarheid binnen het systeem: gasbellen van methaan en druppeltjes olie drijven in zout water. Nogmaals, de analogie met een aardolieveld is zeer opmerkelijk.

- Als de drie fasen (gas, water en olie) tegelijkertijd in één insluitel aanwezig zijn (foto's 7, 8), dan ziet men altijd dezelfde verdeling: water heeft een grote oppervlaktespanning en bevindt zich dus tegen de wanden van het insluitel, en de olie en het gas vormen twee concentrische bellen, met het gas in het midden. Deze zeer spectaculaire verdeling vindt men ook terug in mengsels van andere onmengbare fluïde fasen, in het bijzonder van H_2O en CO_2 (zie verder).

De wetenschappelijke studie van fluïde insluitels

Het wetenschappelijk onderzoek aan fluïde insluitels beleeft momenteel een grote bloei, maar dit werk is helaas slechts mogelijk in zeer gespecialiseerde laboratoria omdat de volgende specifieke problemen alleen met zeer geavanceerde apparatuur opgelost kunnen worden.

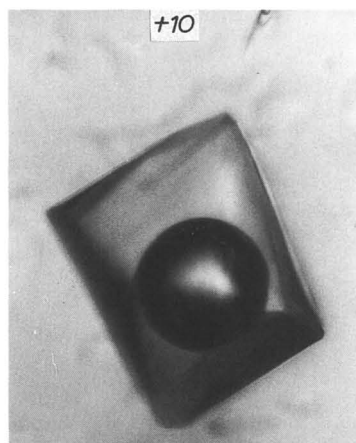
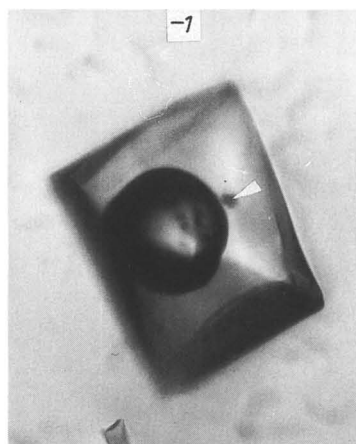
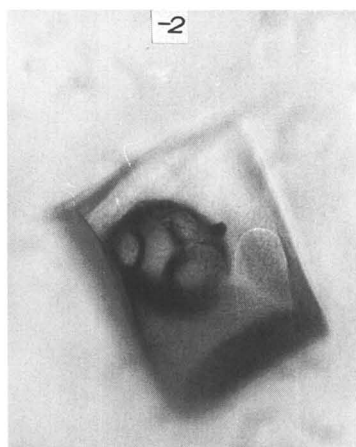
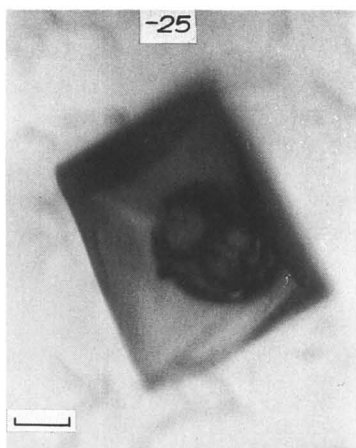
- De vluchtigheid van de bestanddelen: bij het openen van de insluitels ontsnappen de fluïde fasen onmiddellijk.
- De kleine afmetingen van het merendeel van de insluitels; dit probleem is nog moeilijker op te lossen voor de ingesloten dochtermineralen.
- Het grote aantal insluitels in een bepaald monster; bovendien behoren die insluitels meestal tot verschillende generaties van fluïde fasen. Een globale analyse van die insluitels geeft alleen maar resultaten van een willekeurig mengsel, en heeft dus niet veel waarde.

De optische studie van de insluitels gebeurt met een polarisatiemicroscoop met sterke vergroting, van 500x tot 1500x. De dunne doorsneden (met een dikte van 20-30 micrometer), die gewoonlijk in de petrografie gebruikt worden, zijn te dun om insluitels te kunnen observeren. Dat doet men in dickere (150-200 micrometer), dubbelzijdig gepolijste plaatjes; de vervaardiging daarvan is een stuk moeilijker dan van slijpplaatjes.

Voor de analyse van de inhoud van de insluitels onderscheidt men twee groepen van methoden: niet-destructief en destructief.



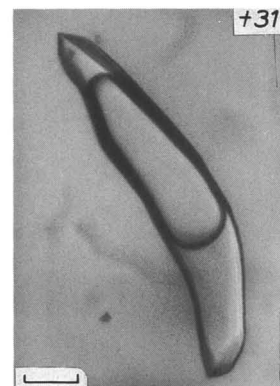
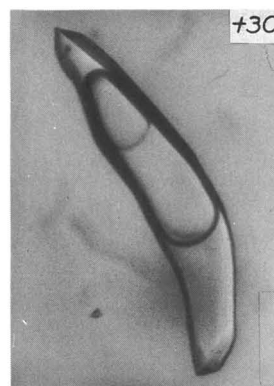
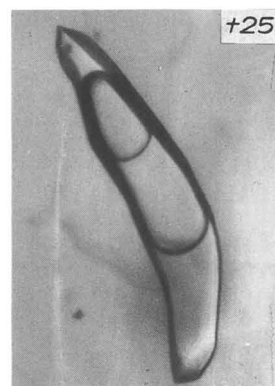
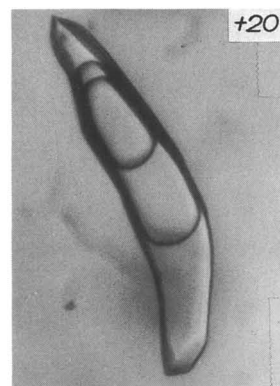
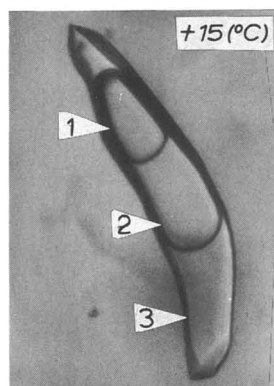
Foto 8. Kwarts, Berbes (Spanje). Drie lagen met insluitels boven elkaar. Het bovenste insluitel bevat drie fasen: water, aardolie en methaan. Hoogte 5 mm. Coll. Stemvers.



Foto's 9 en 10. Voorbeelden van fasenveranderingen tijdens microthermometrie. De cijfers geven de temperatuur weer in °C. Het streepje stelt 25 micrometer voor.

Foto 9. Smelten van ijs in een waterinsluitel in kwarts van Brazilië.
 -25 °C: ijs, met daaroverheen een donkere massa van waterdamp.
 -2 °C: smelten van het ijs, tamelijk plotseling: dit wijst op een bijna totale afwezigheid van opgeloste zouten.
 -1 °C: einde van het smelten. Een vluchtige gasbel (zie pijl) wijst op de aanwezigheid van verbindingen tussen gas- en vloeibare fasen die alleen bij lage temperatuur kunnen bestaan.
 +10 °C: waterinsluitel bij normale temperatuur: vloeistof en waterdamp.

Foto 10. Homogenisatie van CO₂ in een insluitel dat drie fasen bevat: gasvormig CO₂ (1), vloeibaar CO₂ (2), en vloeibaar H₂O (3); Alpiene kwarts (Camperio, Tessin, Zwitserland).
 Bij +31 °C verdwijnt de meniscus (begrenzing) tussen gasvormig en vloeibaar CO₂ plotseling, zonder enige voorafgaande wijziging van hun respectievelijke volumes. Deze "kritische homogenisatie" bij deze temperatuur wijst op zuiver CO₂.



Niet-destructieve analyse van afzonderlijke insluitsels

Op grond van de bovengenoemde problemen is de analyse van afzonderlijke insluitsels een absolute noodzakelijkheid. Twee recent ontwikkelde technieken hebben de grote bloei van de studie van fluïde insluitsels mogelijk gemaakt.

A. Microthermometrie

Op de tafel van een microscoop wordt een aparte afsluitbare tafel gemonteerd waarmee men monsters (de dikke plaatjes) kan afkoelen (met vloeibare stikstof) en verhitten (met een elektrische weerstand). Men meet dan de temperaturen waarbij toestandsveranderingen in een insluitsel optreden, bv. van vaste stof naar vloeistof (=smelten), van vloeistof naar vaste stof (=bevriezen), van vloeistof naar gas (=homogenisatie), of zelfs het ontploffen van een insluitsel omdat de interne gasdruk te hoog wordt bij hoge temperatuur (in wetenschappelijk jargon noemt men dit "decrepitatie"). Met de thans beschikbare apparaten kan men insluitsels continu observeren bij temperaturen van -190 °C tot meer dan +1000 °C, met een nauwkeurigheid van 0,1 °C!

De twee meest gangbare waar te nemen fasenveranderingen in insluitsels zijn smelten (foto 9) en homogenisatie (foto 10). Let erop dat bij het smelten van een vaste stof altijd een gasfase aanwezig blijft, zodat op het exacte ogenblik van het verdwijnen van het laatste stukje vaste stof (= het einde van het smelten) tegelijkertijd drie fasen aanwezig zijn (vaste stof, vloeistof en gas). Voor een zuivere stof is de temperatuur waarbij drie fasen aanwezig zijn, het **tripelpunt**, een goed bepaalde en onveranderlijke temperatuur: bij 1 atm. is die bv. 0 °C voor H₂O (water), en -56,6 °C voor CO₂. Het waarnemen van deze smelttemperaturen in insluitsels geeft dus onmiddellijk hun samenstelling, namelijk respectievelijk H₂O en CO₂. Als men een smeltpuntsverlaging waarneemt, dan moet men daaruit afleiden dat het insluitsel geen zuivere stof bevat, maar een mengsel. Zo wordt het smeltpunt van H₂O verlaagd door opgeloste zouten (wat we ook kennen uit de natuur: zeewater bevriest bij een lagere temperatuur dan 0 °C, en ijs kunnen we doen smelten door er zout op te strooien), en het smeltpunt van CO₂ kan verlaagd worden door de aanwezigheid van andere gassen, bv. methaan of stikstof. Uit de grootte van de smeltpuntsverlaging kan men de hoeveelheid bijgemengde bestanddelen afleiden, en zo heeft men indirect een chemische analyse.

De interpretatie van de fenomenen die optreden bij homogenisatie (de overgang naar de superkritische toestand) is veel ingewikkelder en kan in dit kader niet behandeld worden. Niet alleen de samenstelling is dan van belang, maar ook de dichtheid van de aanwezige fluïde fase. Maar ook hier kan de gemeten temperatuur uitsluitsel geven over de samenstelling van een insluitsel. Water homogeniseert namelijk, zoals bekend, vanaf 100 °C (wordt hoger bij hogere dichtheid), CO₂ tussen -50 en +31°C, methaan (CH₄) bij temperaturen lager dan -84 °C en stikstof (N₂) zelfs onder -147 °C.

B. Laser Raman microspectrometrie

Het Raman-effect is een optisch verschijnsel: van een op een stof (vast, vloeibaar of gasvormig) invallende bundel licht wordt het overgrote deel verstrooid, maar een zeer klein gedeelte wordt door de bindingen in de moleculen van die stof van golflengte veranderd. Deze via een tamelijk ingewikkeld detectorsysteem waargenomen golflengte-verandering(en) is/zijn specifiek voor iedere stof, zodat men met een Raman-spectrum een onbekende stof kan karakteriseren, dus analyseren. Omdat het effect zo zwak is, gebruikt men het sterke intense en monochromatische licht van een laser. Dit wordt door een microscoop gefocuseerd tot een bundel van slechts 1-2 micrometer diameter, die men dan op insluitsels richt, dwars door het gastkristal heen. Er zijn wat beperkingen aan de methode (water geeft praktisch geen spectrum, mineralen mogen absoluut niet fluoresceren, sommige mineralen zijn Raman-inactief, insluitsels mogen niet te diep in het plaatje zitten, gastkristal moet doorzichtig zijn), maar juist voor de "permanente" gassen (CO₂, CH₄, N₂, CO, H₂S, etc.) is ze zeer geschikt. De methode wordt altijd in combinatie met de gegevens van de microthermometrie aan hetzelfde insluitsel toegepast, omdat men aldus de samenstelling en het molair volume (=ongeveer het omgekeerde van de dichtheid) van gasmengsels kan bepalen. Daarmee kunnen eindelijk (de Raman microspectrometrie bestaat slechts 10 jaar) problemen aangepakt worden

waarvan men pas nu de belangrijkheid gaat inzien. Een voorbeeld: een mol CO₂ (= 44 gram) heeft bij een diepte van 30 km in de aardkorst, waar een temperatuur van 1000 °C heerst, door de grote druk een volume van slechts 27 cm³; aan het aardoppervlak heeft een mol CO₂ een volume van maar liefst 22.414 cm³. Deze enorme expansie heeft uiteraard zeer veel gevolgen; een concrete illustratie ervan zijn de vulkanische uitbarstingen.

Destructieve analyse van fluïde insluitsels

In tegenstelling tot de vorige methoden leiden destructieve analysetechnieken tot het verlies van het onderzochte monster. Bovendien zijn de resultaten niet complementair aan de niet-destructieve methoden, die aan afzonderlijke insluitsels uitgevoerd kunnen worden. Door verwarming of door vergruizing onder vacuüm van een monster komt de inhoud van een groot aantal insluitsels tegelijkertijd vrij. Die inhoud kan met iedere daarvoor geschikte apparatuur geanalyseerd worden: gaschromatografie, atomaire absorptie, massaspectrometrie voor de isotopensamenstelling, en elektronenmicroscopie voor de bepaling van dochtermineralen. Men probeert natuurlijk het te analyseren stukje van een monster zo klein mogelijk te maken om te vermijden dat men al te veel verschillende soorten insluitsels door elkaar heen gaat meten. Men gaat zelfs zo ver om met sterke lasers één enkel insluitsel van 10-15 micrometer diameter open te branden zodat zijn inhoud bepaald kan worden. Maar er zijn helaas heel wat theoretische en praktische problemen; er gaat op die manier altijd wel wat van de inhoud verloren, en zo krijgt men op zijn gunstigst onvolledige informatie, en op zijn ongunstigst totaal foute inlichtingen, met name over het molair volume van de fluïde fasen in het insluitsel.

Primaire en secundaire insluitsels

Bij de interpretatie van de gegevens die men met verschillende methoden krijgt, is het van het allergrootste belang om te weten of men te maken heeft met primaire of met secundaire insluitsels. Bij primaire insluitsels heeft men namelijk te maken met fluïde fasen die werkelijk aanwezig waren tijdens de groei van het gastkristal, terwijl secundaire insluitsels veel later gevormd kunnen zijn, soms miljoenen jaren na de vorming van het kristal.

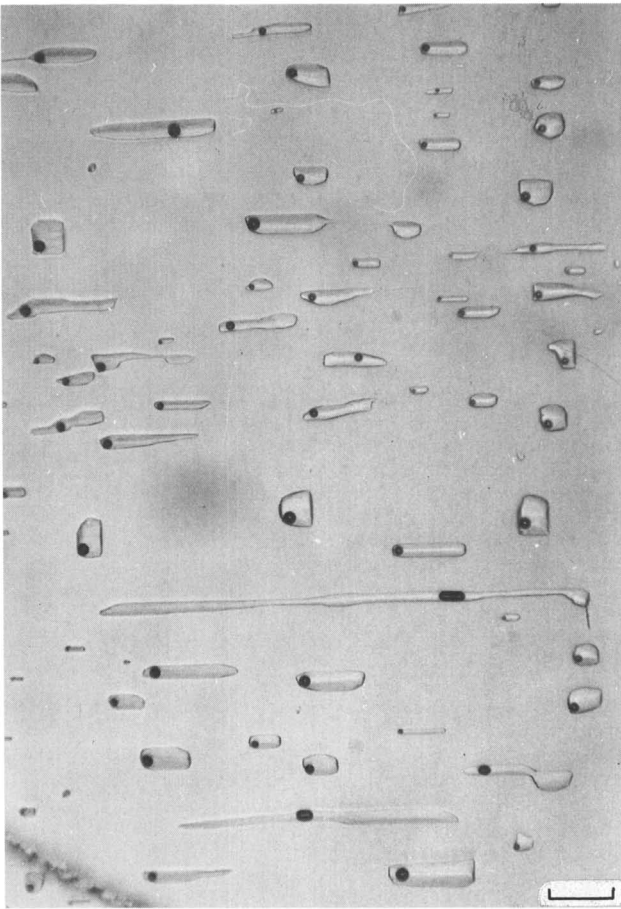
Desalniettemin moet men niet denken dat alleen primaire insluitsels geologisch interessant zijn. Sterker nog, sommige primaire insluitsels hebben geen enkele betekenis, bv. omdat ze slechts een onbelangrijk gedeelte van de primaire fluïde fase bevatten (slechts de gasbel, en niet de vloeistof), of omdat ze na hun vorming aangetast zijn, bv. door lekkage.

Secundaire insluitsels kunnen daarentegen een aanwijzing geven over een massale toevoer van fluïde fasen die hun omgeving sterk beïnvloed kunnen hebben, bv. door afzetting van metalen, wijziging van de isotopensamenstelling, etc. Alle insluitsels kunnen dus in principe interessant zijn, maar men moet primaire en secundaire insluitsels uiteraard wel uit elkaar houden.

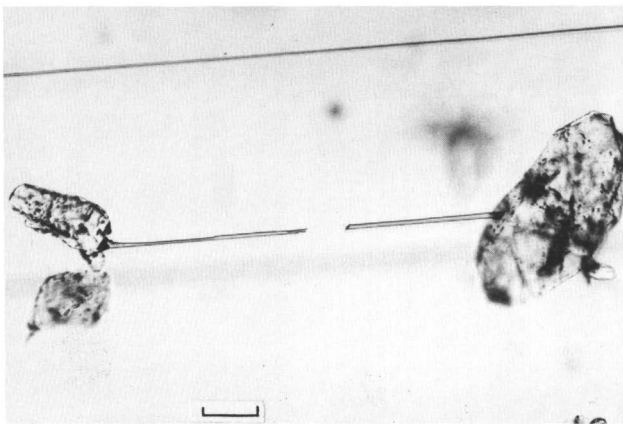
Secundaire insluitsels zijn het gemakkelijkst te onderscheiden: ze komen voor langs geheele barsten in het kristal, iets wat gewoonlijk bij dalende temperatuur gebeurt. Het sluiten van een barst of breuk gaat gepaard met de vorming van insluitsels met tamelijk constante afmetingen en vormen, regelmatig gerangschikt volgens een net dat op een kristallografisch rooster lijkt, zij het op een andere schaal (foto 11). In dit afgebeelde geval, insluitsels van water in een kwartskristal uit de Alpen, ziet men dat alle insluitsels een constante verhouding tussen de volumes van gas en vloeistof hebben. Daaruit kan men afleiden dat een homogene superkritische fluïde fase ingesloten werd: de gasbel is later ontstaan tijdens de afkoeling van de insluitsels (en uiteraard het kristal), het omgekeerde van de eerder beschreven homogenisatie. Deze homogenisatie kan men weer bereiken door het kristal te gaan verwarmen; de temperatuur waarbij het insluitsel homogeniseert is dan de minimale temperatuur waarbij het insluitsel gevormd is. Men dient zich wel te realiseren dat deze minimumtemperatuur zeer kan verschillen van de werkelijke temperatuur van de vorming, want er moet een "correctie voor de druk" aangebracht worden: de echte temperatuur is hoger door de hogere druk die tijdens de vorming aanwezig was; deze correctie kan oplopen tot een paar honderd graden!

Een ander voorbeeld van een homogene fluïde fase wordt geïllustreerd met foto 12, ditmaal een mengsel van H₂O en CO₂. Zoals in de insluitsels in kwarts van Berbes ziet men twee

Foto 11. Vlak met secundaire insluitels van H_2O in een kwartskristal van onbekende herkomst.

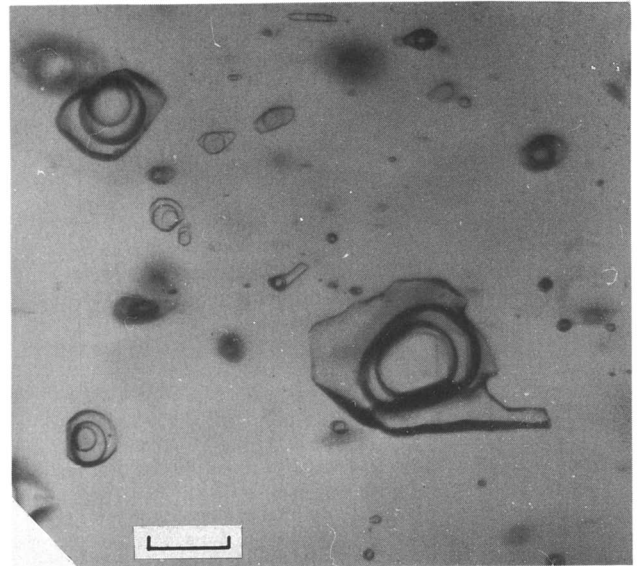


concentrische bellen, maar nu bestaat de centrale bel uit gasvormig CO_2 , en de bel daaromheen uit vloeibaar CO_2 ; de derde fase is vloeibaar H_2O dat zich langs de wanden van het insluitel bevindt. Ook hier zijn de insluitels secundair, en sommige hebben een negatieve kristalvorm: deze morfologie is dus geen criterium voor een bepaald type van insluitel, zowel primaire als secundaire insluitels kunnen dergelijke vormen hebben. Homogene fluïde fasen als afgebeeld op foto's 11 en 12 zijn zeer eenvoudig te interpreteren: één enkel insluitel vertegenwoordigt de hele groep, en met de drukcorrectie kan men dan de homogenisatietemperatuur onmiddellijk in de vormingstemperatuur vertalen. Maar helaas is dit niet altijd zo eenvoudig. Veelal ziet men geen homogene, maar heterogene fluïde fasen, waarin de verhouding tussen gas- en vloeistofvolumes zeer varieert. De interpretatie van dergelijke insluitels is veel moeilijker. Een zeer belangrijk geval

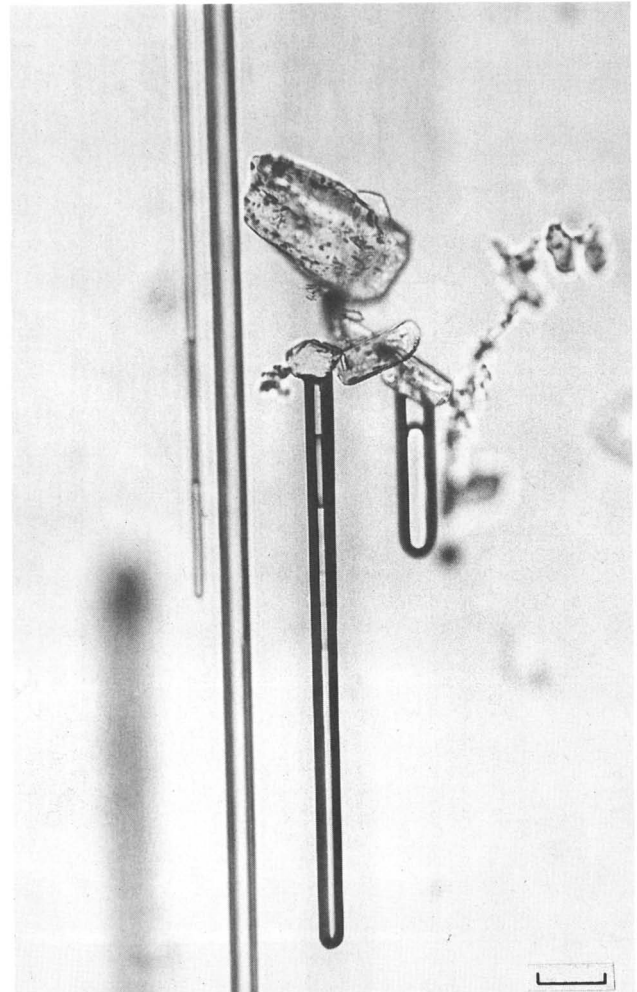


Foto's 13 en 14. Primaire CO_2 -insluitels in beryl van Brazilië. Streepje: steeds 25 micrometer.

Foto 12. Insluitels met drie fasen (CO_2 gas, CO_2 vloeistof, en H_2O vloeistof in kwarts van Calanda (Tessin, Zwitserland).



van een heterogene fluïde fase betreft een kokende vloeistof (gas in evenwicht met een vloeibare fase) op het moment van insluiten. Kokende vloeistoffen komen in de geologie veel voor bij het vormen van aders met ertsafzettingen: op het moment dat de ader in het gesteente opengaat, zal de ertshoudende vloeistof gaan koken door de drukvermindering. Men kan zich wel voorstellen dat het fenomeen van natuurlijk kokende vloeistoffen grote betekenis kan hebben bij de exploratie naar ertsafzettingen.



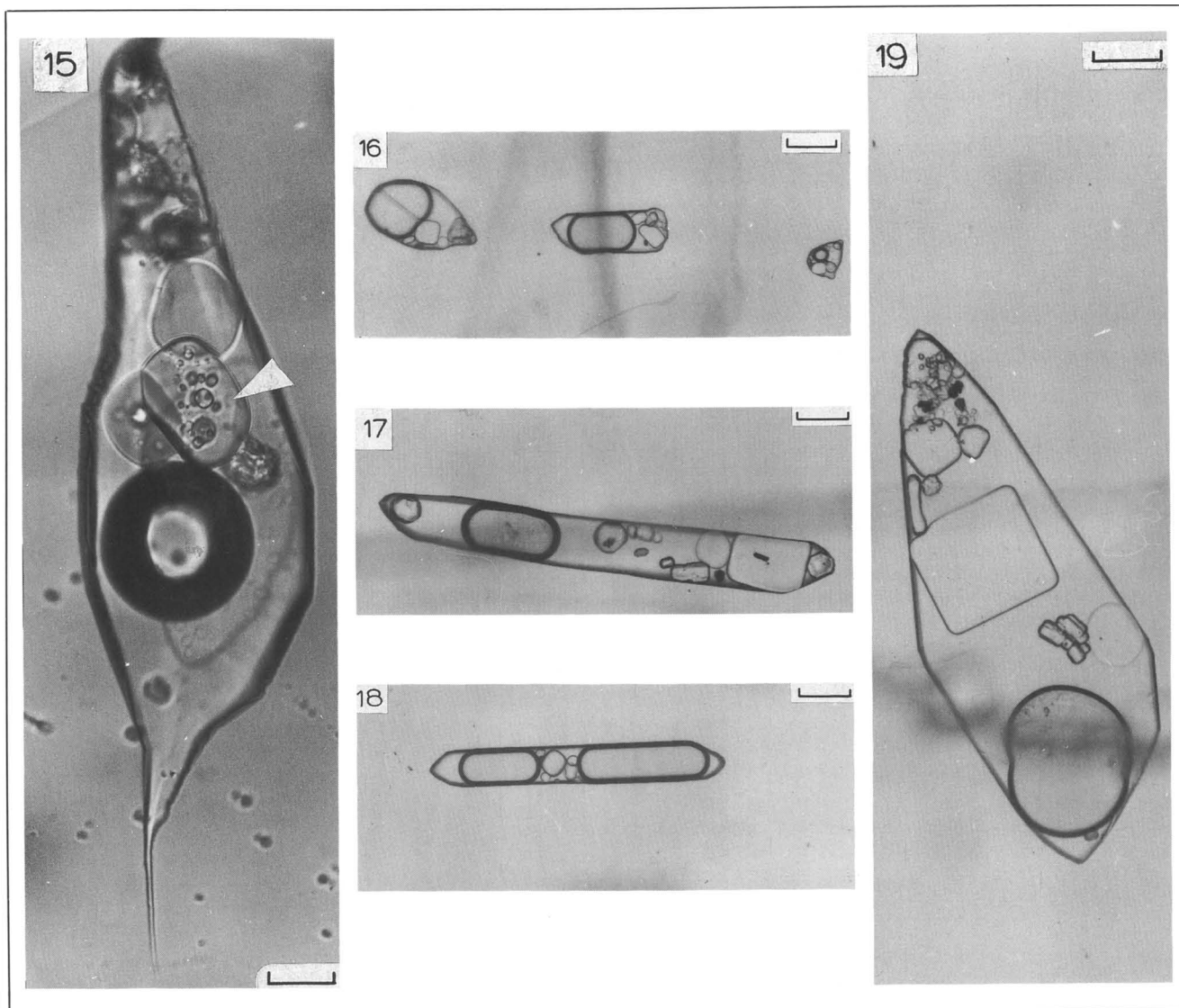
In tegenstelling tot secundaire insluitsels komen primaire insluitsels vaak geïsoleerd voor, één enkel insluitel in een groot stuk kristal dat verder in de buurt geen andere insluitsels bevat. Primaire insluitsels worden vaak veroorzaakt door een groeifout van het gastkristal. Men kan ze met zekerheid identificeren als ze in verband staan met groeivormen van dat gastkristal, zoals bv. fantoomvormen. Goede voorbeelden daarvan ziet men in de foto's 13, 14: zeer dunne buisvormige insluitsels in berylkristallen. De zeer lange buisjes liggen evenwijdig aan de lengterichting van de kristallen en zijn gevuld met CO_2 (vloeibaar en gasvormig). Het merendeel van de buisjes begint op een klein kristalletje, meestal een glimmer. Dat kristal is tijdens de groei van de beryl op een vlak daarvan gevormd. Bij de voortzetting van de groei is achter het glimmerkristal een lacune ontstaan die de oorzaak is van de vorming van het buisvormige insluitel.

Micromineralogie: dochtermineralen

Een beschrijving van enkele essentiële kenmerken van fluïde insluitsels is niet volledig zonder de vermelding van een fascinerend aspect: de dochtermineralen. Hun kleine afmetingen en hun onbereikbaarheid maken hun identificatie bijzonder moeilijk. Deze problemen worden echter gedeeltelijk goedge maakt door de welhaast systematische perfectie van hun kristalvormen, en het feit dat verschillende kristallen in één enkele holte ieder een ander mineraal vertegenwoordigen.

Het mineraal **topaas** is zonder enige twijfel het meest ideale materiaal om dochtermineralen in te bestuderen. Fluïde insluitsels in topaas, vooral van edelsteenkwaliteit, zitten namelijk gewoonlijk tjokvol met dochtermineralen. De foto's 15 - 19 tonen insluitsels in topaas van twee klassieke vindplaatsen: Arancai in Brazilië, en vooral Volynia in de Oekraïne (USSR). In bijna alle foto's herkent men gemakkelijk een zeer grote kubus: dat is het mineraal haliet (keukenzout), NaCl . Soms bevat de zoutkubus zelf ook weer fluïde insluitsels (foto 15). De andere mineralen in de insluitsels zijn chloriden, silicaten en diverse oxiden. Ook is er een merkwaardig hoog aantal mineralen met een zeer lage brekingsindex, soms ongeveer die van water (1,33) of zelfs nog lager. Daartoe behoren o.a. villiamiet: NaF ; een onbenoemd gehydrateerd ijzerchloride: $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; borax: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; elpasoliet: K_2NaAlF_6 ; kryoliet: Na_3AlF_6 ; caracoliet: $\text{Na}_3\text{Pb}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$; teepleiet: $\text{Na}_2\text{B}(\text{OH})_4\text{Cl}$; avogadriet: $(\text{K,Cs})\text{BF}_4$; en verschillende complexe chloriden van Al, Fe en Mg die niet volledig gekarakteriseerd werden, en die dan onbenoemd gebleven zijn. In totaal zijn in fluïde insluitsels in topaaskristallen niet minder dan 23 verschillende dochtermineralen herkend; het merendeel van de identificaties is gebeurd door zeer minutieus werk van enige Russische mineralogen.

Op de foto's 16 t/m 19, die gemaakt zijn aan eenzelfde topaaskristal, kan men ook zien dat de verhouding tussen de gas- en vloeistofvolumes zeer wisselend is: de fluïde fase was dus zeer heterogeen, waarschijnlijk tegen het kookpunt aan; dit verklaart



Foto's 15 t/m 19. Multifase-insluitsels met talrijke dochtermineralen in topaas.

Foto 15: Arancai, Brazilië. Let op de fluïde insluitsels in een van de vaste insluitsels, waarschijnlijk NaCl . Foto's 16 t/m 19: Volynia, Oekraïne, USSR. Streepjes: 25 micrometer.

ook de extreme aanrijking van de restoplossingen waaruit de vele dochtermineralen gekristalliseerd zijn. Het geval van topaas is uitermate complex, maar enkele grote lijnen vindt men terug in veel andere omgevingen (andere geologische milieus, andere mineralen): overvloedige aanwezigheid van haliet, NaCl, en het overwicht van de chloriden boven andere mineralen. Dit laatste gegeven vormt overigens een extra probleem bij de determinatie van de dochtermineralen: in het algemeen zijn chloriden niet Raman-actief, en dus kan die methode helaas niet gebruikt worden.

Besluit

In bijna alle geologische processen spelen fluïde fasen een belangrijke rol, en daarom worden fluïde insluitsels in alle gesteentetypen bestudeerd: diagenese in sedimentaire bekken, oorsprong en migratie van aardolie in reservoirgesteenten, fluïde fasen tijdens de metamorfose van gesteenten, vorming van ertsafzettingen, fluïde fasen tijdens vulkanische uitbarstingen. Er kan geen sprake van zijn om hier de resultaten op te noemen die in de laatste jaren door onderzoek geboekt zijn, maar één feit is overduidelijk: vaste fasen (mineralen) en fluïde fasen (gassen en vloeistoffen) vormen een coherente en niet te scheiden eenheid in de geologie. De recente belangstelling voor fluïde insluitsels heeft geleid tot verfijning van een aantal onderzoeksmethoden en tot opstelling van nieuwe interpretatieschema's. In tal van geologische milieus zijn onverwachte fluïde fasen herkend, bv. CO₂ en stikstof in gesteenten van de diepere korst en van de bovenmantel. Maar dit alles is slechts een begin. In de nabije toekomst kan men nog veel meer interessante ontdekkingen verwachten.

Dankbetuiging

Het fotograferen van insluitsels in niet-geprepareerde mineralen is niet eenvoudig.

Foto's 1 tot 8 werden gemaakt door P. Stemvers, ze zijn een ware "tour de force" in microfotografie.

Foto's 9 tot 19 werden gemaakt door J. Touret van dikke plaatjes (0,5 mm), gepolijst aan twee zijden.

Verder danken wij dr. L. Touret en drs. A. Wiechmann van Teylers Museum voor het bekijken van het manuscript.

LITERATUUR

Poty, B. en Stalder, H.A. (1970): Kryometrische Bestimmung der Salz- und Gas-Gehalte eingeschlossener Lösungen in Quarzkristallen aus der Zerrklüften der Schweizer Alpen; Schweiz.Min.Petr.Mit.50:79-98.

Roubault, M., Fabriès, J., Touret, J. en Weisbrod, A. (1982): Détermination des minéraux des roches, 3^e éd.; Lamarre-Poinat ed., 382 pp.

Smith, F.G. (1953): Historical development of fluid inclusion thermometry; Univ.Toronto Press, 149 p.

Sorby, H.C. (1858): On the microscopic structure of crystals, indicating the origin of minerals and rocks; Geol.Soc.London, Quat.Jour., vol. 14; p. 453-500.

Weisbrod, A., Poty, B., en Touret, J. (1976): Les inclusions fluides en géochimie-pétrologie: tendances actuelles; Bul.Soc.fr.Min.Crist.,99, 140-152.

Zirkel, F., (1873): Die mikroskopische Beschaffenheit der Mineralien und Gesteine; Leipzig, Wilhelm Engelmann; 502 pp.

De systematiek van mineralen:

III DE HALOGENIDEN

door W.R. Moorer

Wat dacht u van een reisje naar Boekelo, Stassfurt, de Vesuvius, Laurion, Botallack (Cornwall), Ivigtut (Groenland) en vervolgens naar Broken Hill (Australië), Terlingua (Texas), Boleo (Mexico) en Atacama in Chili?

We zouden daar vindplaatsen kunnen bezoeken van de mineralen die in dit artikel besproken worden. Mineralen, die behoren tot de derde groep van de systematiek: de halogeniden.

Giften en agressieve gassen van vulkanen enerzijds en de weldadige, gezonde rust van de zee anderzijds zijn twee van de wel zeer verschillende milieus waarin halogeen-mineralen werden en worden gevormd.

Wat zijn halogenen?

De elementen fluor, chloor, broom en jodium worden samengevat onder de naam halogenen (van Grieks: zoutvormers). De vier halogenen zijn geheel rechts in een kolom van het periodiek systeem (afb.1) te vinden. In hun elementaire vorm zijn ze uiterst reactief en vormen ze met alles wat ze tegen komen onmiddellijk verbindingen. In de natuur vinden we ze dan ook niet als vrij element maar altijd als verbindingen met een of meer metalen. In die vorm kunnen ze zo onschuldig zijn als keukenzout, zo mooi als Fluoriet of van levensbelang voor de mens in de vorm van spoorverbindingen. Andere verbindingen van de halogenen spelen een onmisbare rol in de industrie (papier, textiel, rubber, staal, chemie, farmacie, glas, keramiek, aardolie) en in het dagelijks leven (bleekwater, zout, plastics, fotografie, verf, koelkasten). Eenvoudige verbindingen van metalen met halogenen worden halogeniden genoemd. Daarnaast vormen fluor en chloor nog een (ondergeschikt) bestanddeel van o.a. vele silikaten en fosfaten; zij komen als zodanig later in de systematiek nog aan de orde.

Hoeveel?

Iedere ton gesteente van de aardkorst bevat 650 gram fluor; 200 gram chloor; 2 gram broom en 0,2 gram jodium. Op wereldschaal gezien bedraagt de jaarlijkse produktie ten behoeve van de industrie enkele miljoenen tonnen fluor(ide) en chloor (chloride), 100.000 ton broom en 4000 ton jodium. Zeewater is rijk aan zouten en vooral aan het halogenide natriumchloride, maar is tegelijkertijd zeer arm aan fluor, vergeleken met gesteenten. Interessant is ook het gehalte aan halogenen in de biosfeer. In tabel I zijn de getallen gegeven in grammen per ton ofwel gewichtsdelen per miljoen.

Tabel I

	fluor	chloor	broom	jodium
aardkorst	650	200	2	0.2
zeewater	1	19000	60	0.05
de mens	2	1800	2	1
tandglazuur	300	3000	4	2

Jodium is een essentiële spooreslement, dat zorgt voor een goede werking van de schildklier. In Nederland zijn de bakkers verplicht om jodiumhoudend zout te gebruiken. Fluor is vooral van belang voor de tanden en botten. Bijna alle tandpasta's bevatten dan ook fluoride. Chloor is in de vorm van zout een belangrijk mineraal bestanddeel van bloed en weefselvocht. Broom is voor mens en dier niet van groot belang. In sommige dieren en planten wordt het geconcentreerd aangetroffen.