

CHEMICAL MAPPING - DIE METHODE
FLÄCHENHAFTER DARSTELLUNG VON ELEMENTVERTEILUNGEN
AN BEIPIELEN FRISCHER UND VERWITTERTER GESTEINE

Wiebke Hachmann
Gerd F. Tietz
Janio Victor
Geologisch-Paläontologisches Institut der Universität
Bundesstr. 55
20146 Hamburg
Telefon: 040/4123 5042, Telefax: 040/4123 5007

Zerstörungsfreie chemische Analysen von Gesteinsdünnschnitten in einer Gerätekombination aus Elektronenrastermikroskop (REM) und angeflanschem energiedispersivem Röntgensystem (EDX) gehören heute zum Standard umfassender Gesteinsuntersuchungen. Seit Entwicklung dieser Untersuchungsmethodik gibt es unter den Anwendern lebhaft und kontrovers geführte Diskussionen über die Quantifizierbarkeit derartiger Analysen. Durch zunehmende Verfeinerung der REM Optik und auf EDX Seite durch Optimierung der physikalischen Korrekturverfahren und fortschreitende Entwicklung in der Computertechnologie während der vergangenen (ca.) 15 Jahren ist diese Diskussion sachlich inzwischen überholt, hält sich aber immer noch lebendig; nur hat sie mehr und mehr den Charakter eines Glaubenskrieges angenommen. Die angesprochene Entwicklung auf dem Gerätesektor hat aber auch dazu geführt, daß die „alte“ Methode der Röntgenverteilungsbilder (zahlreiche Artikel z.B. in *Submicroscopy of soils and weathered rocks*, 1981) abgelöst wurde durch eine hochtechnisierte Kombination farbcodierter Elementverteilungsbilder, die in Layer-Technik übereinander gelegt, einen ähnlichen Eindruck vermitteln wie Fotos von Gesteinsdünnschliffen unter polarisiertem Licht; nur zeigen jetzt gleiche Farbfelder nicht Minerale gleicher optischer Orientierung an, sondern die Dominanz des entsprechend farbcodierten Elementes. Dabei ist eine Quantifizierung der Elementkonzentration weitgehend uninteressant, eine Ableitung als niedrig - mittel oder hochkonzentriert in Abhängigkeit von der Farbintensität reicht für umfassende Aussagen. Der Zweck derartiger Untersuchungen ist nicht die Erfassung der absoluten Gehalte selektierter Elemente sondern deren flächenhaftes Auftreten. Daraus lassen sich Hinweise auf die genetische oder diagenetische Entwicklung des Gesteins ziehen. Im Vergleich zu Bildern petrographischer Dünnschliffe gibt es bei der Methode des CHEMICAL MAPPING keine durchsichtigen oder undurchsichtigen Minerale. Auch in verwitterten Gesteinsanschnitten wirkt eine Verbraunung durch Goethit nicht länger als „verhüllender Vorhang“, der das Elementspektrum anderer Sekundärminerale überdeckt. Auch niedrige Doppelbrechung schlecht kristallisierter Neubildungsminerale oder amorpher Krusten ist nicht länger ein Hindernis in der exakten Ausdeutung von Mineralphasen in ihrer petrographischen Anordnung.

Methode:

Mit diesem Aufsatz soll die Methode des CHEMICAL MAPPING an Beispielen verschiedener Gesteine vorgestellt werden. Der analytische Aufwand zur Erstellung derartiger Bilder ist mit durchschnittlich 20 Stunden sehr hoch und verlangt ein sorgfältiges Abwägen welches Areal welcher Probe auffällige und für die weitere Untersuchung förderliche Aussagen erwarten läßt. In unserer nunmehr ca. einjährigen Praxis im Umgang mit dieser Methode haben wir ein praktikables Arbeitsschema entwickelt, das wir hier aufzeigen wollen. Doch zuvor muß betont werden, daß CHEMICAL MAPPING zwei unabdingbare Voraussetzungen auf der Geräteseite fordert:

- 1: eine sehr hohe interne Stabilität des Rastermikroskopes (Position des Elektronenstrahls)[z. B. CamScan],
- 2: Standfestigkeit der EDX-Software [z.B.EDITOR von CamScan]

Zu Beginn einer Untersuchung wählen wir die eigentliche Untersuchungsfläche einer horizontal orientierten Probenfläche über das BEI-Signal (= Rückstreu-Elektronen-Signal) aus. Bei Orientierung der Probenfläche senkrecht zum Primärstrahl und parallel zum Robinson-Detektor entspricht der Grauwert des BEI-Signals der Ordnungszahl des Elementes: je höher, desto heller wird das Signal. Im nächsten Schritt liefern uns einige Spot-Analysen Informationen über das auftretende Elementspektrum. Nachdem aus diesem Spektrum interessierende Elemente (max. 16) ausgewählt wurden, wird das Rastermikroskop in den Spot-Modus geschaltet und die Steuerung des Gerätes an den EDITOR übertragen. In einer speziellen Map-Mode steuert der EDITOR den REM-Spot über eine voreingestellte Rasterfläche. Für Standarduntersuchungen

BISDOM, E.B.A. (Ed.) 1981: *Submicroscopy of soils and weathered rocks.* - 1st workshop of the International working group on submicroscopy of undisturbed soil materials (IWGSUSM) 1980, Wageningen, The Netherlands, PUDOC, Centre for Agricultural Publishing and Documentation, 320 S.

reichen 640 x 512 Pixel. An jeder Pixel-Position werden während einer vorgewählten Dwell-time von 100 - 160 msec Element-Counts gezählt. Bei einer Zählrate von 2.000 - 2.500 cts/sec liegt die Totzeit des Röntgendetektors in der Größenordnung von 25 - 30 %. Bei einer Zählzeit (lifetime) von 100 msec benötigt das Gerät ca. 15 Stunden zur Erfassung der Rasterfläche, bei 160 msec sind es bereits 20 - 22 Stunden. Eine Erhöhung der Zählzeit gibt eine bessere Farbtiefe und Elemente niedriger Konzentration werden sicherer erfasst, da über längere Dwell-time das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert wird. (s.u.) Die aufgenommenen Zählpulse der charakteristischen (= elementspezifischen) Röntgenstrahlung werden im PC als Element-Layer zwischengespeichert. Vor der weiteren Bearbeitung müssen diese Daten als Element-Files gespeichert werden. Vor dem Speichern muß die Farbtiefe (normal sind 8 bit, bis 16 bit sind möglich) visuell eingestellt werden: **schwarz** steht für „nicht vorhanden“, **weiß** steht für „in hoher Konzentration vorhanden“. Die abgespeicherten Files können jetzt nebeneinander arrangiert oder übereinander kombiniert werden. Ein Übereinander ist nur sinnvoll, wenn zuvor die Elemente farbcodiert wurden. Derartige Vielfarbenbilder sind nicht einfach übereinanderliegende layer (wie bei

Fig. 1: Vergleich der Fe-, Ti- und V-Layer



Mittelgrau ist Ilmenit und Hellgrau sind die Magnetitareale.

Das untere Bild:

zeigt die (angebliche) Vanadium-Verteilung mit hellgrauen Bereichen, die den Ilmenitarealen des oberen Bildes exakt entsprechen. In quantitativen Spotanalysen zeigt sich jedoch, daß im Magnetit durchschnittlich 0,44 At% V enthalten sind, im Ilmenit jedoch nur 0,24 At% V. Der Grund liegt in einer Interferenz der Ti-K β -Linie mit der V-K α -Linie: wegen der kurzen Zählzeit wird anstelle der schwachen Ti-K β -Linie die (vermeintlich) stärkere V-K α -Linie bevorzugt. Derartige Fehler kann man nur durch entsprechende Spotanalysen im Anschluß an ein CHEMICAL MAPPING vermeiden.

einigen anderen Systemen, bei denen undefinierbare Farbmischungen entstehen) sondern das EDITOR System wählt per Pixel die jeweils höchste Konzentration als farbgebend aus. Dadurch werden grundsätzlich Farbmischungen vermieden, allerdings werden mittlere und geringe Konzentrationen von Elementen hoher Konzentrationen gadenlos überdeckt: kombiniert man (z.B.) Silizium mit Calcium in Plagioklasen, so wird Si absolut dominierend sein. Um diese Situation zu vermeiden, sollte man nur Elemente etwa gleicher Konzentration zu Farbbildern kombinieren, in einem Arrangement von vier Einzelbildern nebeneinander (vgl. Beispiele) spielen Konzentrationsunterschiede keine Rolle. Kombiniert man jedoch in Plagioklasen Calcium mit Kalium so lassen sich interne Verwachsungen besser erkennen als in einem excellent präparierten Gesteinsdünnschliff.

Wir dürfen an dieser Stelle jedoch nicht in Euphorie verfallen, denn es lauern Fallen der Fehlinterpretation: die begrenzte Energieauflösung qualitativer EDX-Analysen bedingt gewisse Element-Peak-Überlappungen (GOLDSTEIN et al., 1992).. In einer quantitativen EDX-Analyse gibt eine lifetime von > 150 sec genügend statistische Daten zu einer guten Peak-Korrektur Beim CHEMICAL MAPPING sind aber nur Zählzeiten im Bereich von 100 - (max.) 300 msec realistisch. Damit lassen sich jedoch keinerlei statistische Korrekturen durchführen. Besonders vorsichtig muß man daher bei benachbarten Elementen ähnlicher oder annähernd ähnlicher Auslösungsenergie sein (etwa Ti - V -Cr -Mn- Fe - Co,[GOLDSTEIN et al., 1992]). Zur Veranschaulichung diene nebenstehendes Bild (Fig. 1), es ist ein Ausschnitt aus dem Beispiel der Fig. 3(s.u.): es zeigt eine Magnetit- Ilmenit Verwachsung.

Das obere Bild:

zeigt eine realistische Titan-Verteilung: viel Ti im Ilmenit (= helle Punktareale), Spuren in den Biotit-Arealen (= dunkelgraue Punkte, s. Fig. 3).

Das mittlere Bild:

zeigt die Eisen-Verteilung, wobei dunkleres Grau für Biotit steht,

Für die Ausdeutung eines CHEMICAL MAPPINGS ist daher der Vergleich zugehöriger, quantitativer Spotanalysen unerlässlich. Wegen der Knappheit dieses Berichtes wollen wir auf eine derartige Diskussion verzichten und stattdessen an Beispielen dreier Gesteine die Vielseitigkeit der Methode vorstellen.

Beispiel 1: (s. Fig.: 2): Ausschnitt eines magmatischen Gesteins (Troctolite) aus Angola.

Der Ausschnitt zeigt die Verwachsung der das Gestein aufbauenden Minerale Plagioklas (Ca-Na-Feldspat), Olivin (ein Fe-Mg-Silikat) und Magnetit (Eisenoxid), der charakteristische Ilmenit (Titan-Eisen-Oxid)-Lamellen enthält. Zur Darstellung wurden die 4 Einzel"karten" für Magnesium (Mg), Titan (Ti), Fe (Eisen) und Calcium (Ca) nebeneinander gestellt. Man erkennt, daß der Olivin durchsetzt ist mit isolierten Magnetitarenen, was als poikilitisches Gefüge bezeichnet wird. Die beiden Hauptelemente des Olivin, Magnesium und Eisen, sind in ihrer Verteilung bis in kleinste Zwickel des Minerals Olivin erkennbar. Die „Karte“ der Titanverteilung korrespondiert mit den dunklen Bereichen in den ansonst hellen Flächen der Eisenkarte. Schließlich läßt die Calcium"karte" erkennen, daß der Rand der Plagioklase heller als der innere Bereich der Mineralkörner ist. Mit Plagioklas wird eine Mischkristallreihe bezeichnet, die vom Calcium-reichen Endglied Anorthit bis zum Natrium-reichen Endglied Albit reicht. Im vorliegenden Beispiel werden große Labradorit-Bereiche von einem äußeren Saum aus Bytownit umgeben. Mit quantitativen Spot-Analysen läßt sich belegen, daß die hellen Flecken in der unteren rechten Ecke der Mg und Ca- Karte einem Mg-Ca-Silikat (Pyroxen) zuzuordnen sind, der zwei kleine Einschlüsse von Magnetit enthält. Mit dem Beispiel wird gezeigt, daß erst auf der Basis eines CHEMICAL MAPPING eine sinnvolle Lokalisierung quantitativer Spotanalysen und damit eine rein chemische Identifikation von kleinsten Mineraleinschlüssen möglich wird. In einem normalen petrographischen Gesteins-Dünnschliff sind die Magnetitarenen lichtundurchlässig und damit unidentifizierbar. Da in den Plagioklasen der Übergang von Labradorit zu Bytownit unscharf ist, wäre eine rein petrographische Identifizierung der beiden Mineralphasen erst nach aufwendigen optischen Untersuchungen möglich - auf keinen Fall jedoch quantifizierbar.

Beispiel 2: (s. Fig.: 3): angewitterter Biotit-Hornblende-Schiefer aus SW Nigeria.

In diesem Beispiel (vgl. auch Bemerkungen zum Titan - Vanadium - Problem) wird wieder ein Beispiel für das Nebeneinander von undurchsichtigen und durchsichtigen Mineralen gegeben: Die durchsichtigen Minerale werden in den Silizium (Si) und Aluminium (Al) Karten dargestellt:

Si-Karte	Al-Karte	Mineral
sehr hell grau	dkl-grau	Quarz (Al nur in Spuren : nach Spotanalysen: 0,44 Gew. % Al_2O_3)
mittel-grau	sehr hell grau	Plagioklas (Andesin)
dkl-grau	mittel-grau	Biotit (= eisenreicher Glimmer)

Die undurchsichtigen Minerale (= opake Minerale) sind Magnetit und Ilmenit, beide werden in den Titan und Eisen Karten dargestellt. Die Grauwerte wurden bereits in der Legende zu Fig 1 bezeichnet. In der Fe-Karte fallen helle Streifen in den Biotitbereichen auf. Hierbei handelt es sich um erste Verwitterungshinweise: das 2-wertige Eisen des Biotit wurde unter Grundwasserbedeckung teilweise mobilisiert und bei Absenken des Grundwasserspiegels zur 3-wertigen Form oxidiert und gleichzeitig gefällt (Mineralform: Goethit). Dies ist ein Beispiel für die Erkennbarkeit selbst geringer Verwitterungseinflüsse in Gesteinen. Die dkl-grauen Areale der Ti-Karte korrespondieren mit den Biotitbereichen der Si- und Al-Karten. In Biotiten ist Ti stets ein Nebenelement; im vorliegenden Beispiel ergaben Spotanalysen Konzentrationen von 1,34 - 1,78 Gew% TiO_2 .

Beispiel 3: (s. Fig.: 4): Verwitterungsrinde eines Basaltes vom Jos-Plateau, Central-Nigeria.

Verwittert ein Basalt unter tropischen Klimabedingungen oberhalb des Grundwasserspiegels, so werden zunächst die charakteristischen Plagioklasleisten aufgelöst. Erst danach werden Pyroxene und andere eisenreiche Mineralien zerstört. Bislang mußte immer angenommen werden, daß das Calcium der Plagioklase aus dem verwitternden Gestein ausgewaschen wurde, da in petrographischen Dünnschliffen keine sekundär entstandenen Ca-Mineralen gefunden werden konnten. Geochemische Untersuchungen scheiterten bei der Breite der unmittelbaren Verwitterungsrinde von ca. 1 mm an präparatorischen Unzulänglichkeiten. Erst im CHEMICAL MAPPING wurde sichtbar, daß in den offenen Hohlräumen ehemaliger Plagioklasleisten Mg-haltiger (bis 6,00 Gew % MgO) Kalzit gefällt wurde. Gleichzeitig gebildeter, feinkristalliner Goethit (Eisenhydroxid) hat dieses, ebenfalls feinkristalline Karbonat braun „eingefärbt“. Damit wurde diese Kombination sekundärer Verwitterungsminerale im petrographischen Dünnschliff mehr oder weniger undurchschaubar. Auf den Al- und Si Karten werden die Hohlräume ehemaliger Plagioklasleisten als dunkle Bereiche innerhalb einer dichten Kaolinit-Matrix (Kaolin ist ein Si-Al-Schichtsilikat) erkennbar. Die Ca-Karte zeigt die hohe Konzentration von Calcium in diesen Bereichen. Da kein entsprechendes Kation nachgewiesen werden konnte, muß es sich um Ca-Karbonat handeln, da Kohlenstoff und Sauerstoff für den Röntgendetektor des EDITOR unsichtbar bleiben. Die zugehörige Eisen-Karte zeigt eine mäßig hohe Konzentration innerhalb der beschriebenen Ca-Bereiche. Die zum Rande der ehemaligen Hohlräume zunehmende Eisenkonzentration ist auf nachfolgende Goethit-Fällungsphasen zurückzuführen. An diesem Beispiel wird deutlich, welche Erkennungs- und Deutungsmöglichkeiten die vorgestellte Methode bieten kann. Damit ist die Methode des CHEMICAL MAPPING ein wichtiges Werkzeug zur umfassenden Untersuchung mikroskopischer und submikroskopischer Feinstrukturen.

Fig.: 2 Chemical Mapping in fresh Troctolite (4 Mg) from Quihita / Angola

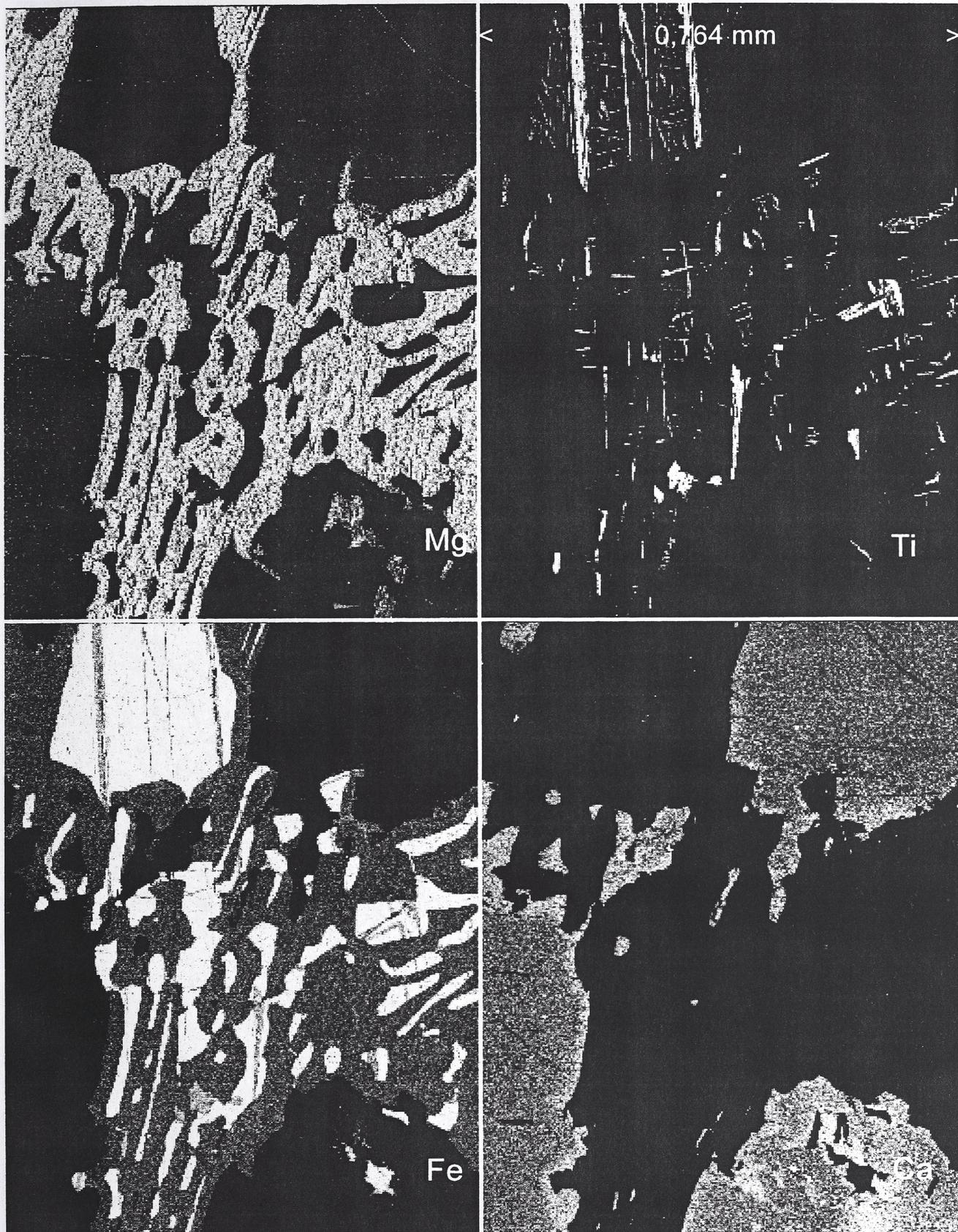


Fig.: 3 Slightly weathered
Biotite-Hornblende-Schist (KP8-11) from Ilesha / SW-NIGERIA

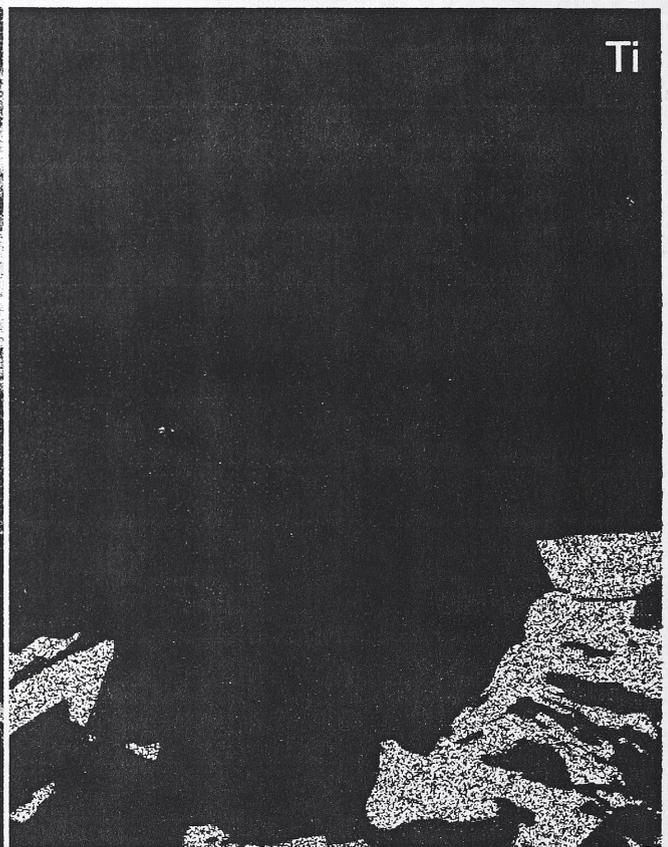
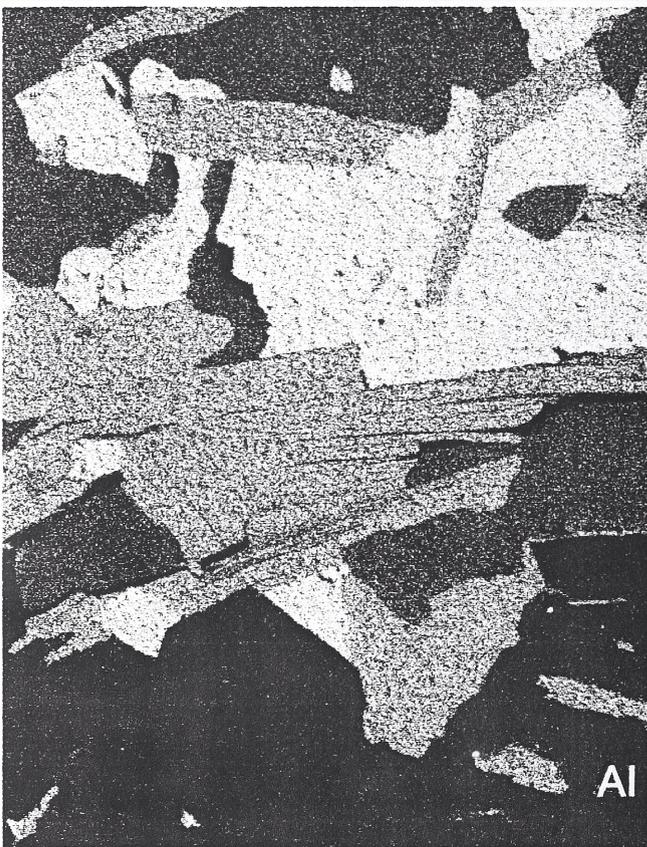
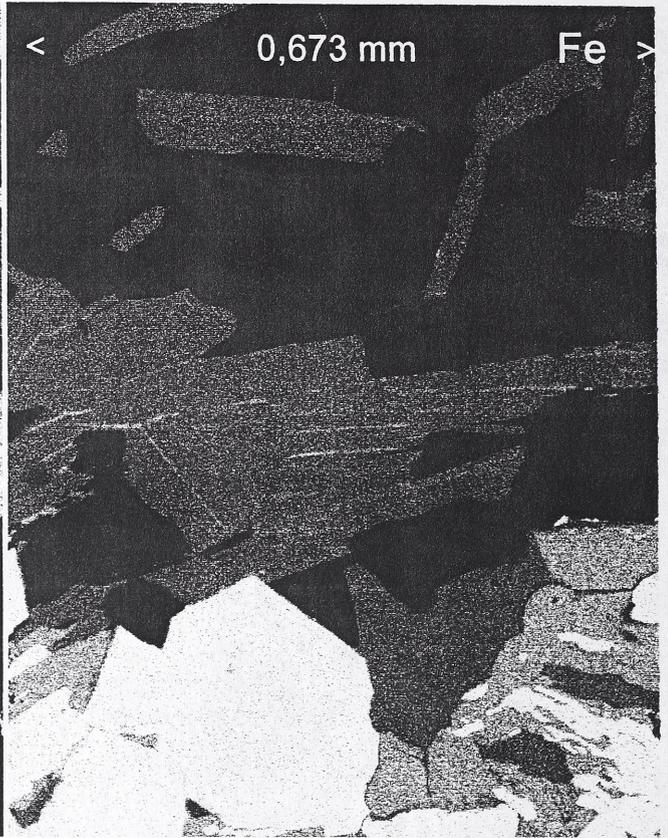
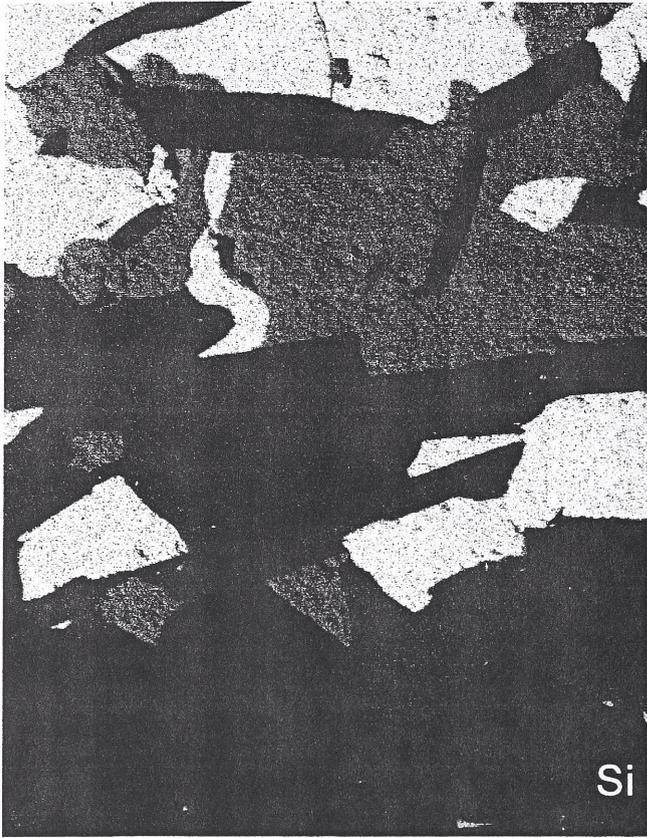


Fig.: 4 Weathered basalt (L4/2) from the JOS PLATEAU / NIGERIA

