



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

Fluidisulkeumatutkimukset geotieteissä

Marko Lappalainen

GEOTIETEET

Kandidaatintyö

Toukokuu 2021

SISÄLLYSLUETTELO

1 Johdanto.....	1
2 Hydrotermiset fluidit.....	2
3 Fluidisulkeumat	5
3.1 Primäärit fluidisulkeumat.....	6
3.2 Sekundääriset fluidisulkeumat	6
3.3 Pseudosekundääriset fluidisulkeumat.....	8
4 Fluidisulkeumien tutkiminen	10
4.1 Ei-destruktiiviset tutkimusmenetelmät.....	10
4.2 Destruktiiviset tutkimusmenetelmät.....	19
5 Yhteenveto.....	23

1 JOHDANTO

Fluidisulkeumat ovat mineraalien sisällä esiintyviä tiloja, joissa voi olla nestettä, kaasua ja kiinteää ainetta. Ne syntyvät hydrotermisistä fluideista, jotka ovat kallioperässä virtaavia kuumia vesipitoisia liuoksia. Monet tärkeät malmiesiintymät syntyvät hydrotermisistä fluideista ja Pirajnon (2009) mukaan magmaattiset vedet ovat tehokkaimpia malmeja muodostavista aineista. Fluidisulkeumien koko vaihtelee atomiluokasta senttimetrien kokoihin ja niitä esiintyy lähes poikkeuksetta kaikissa mineraaleissa. Fluidisulkeumista saatavalla tiedolla voi olla tärkeä merkitys mineraalin syntyhistorian selvittämiseen, sillä niiden sisältämä aines on ainoa suora todiste mineraaleja synnyttävien fluidien olosuhteista. Niiden synty ei rajoitu vain alkuperäiseen mineraaleja muodostaneeseen ajanjaksoon, vaan fluidisulkeumia syntyy geologisten prosessien aikana lisää jo kiteytyneisiin mineraalien (esim. hauraat raot), joka tarkoittaa olosuhteiden evoluution tallentumista sulkeumiin.

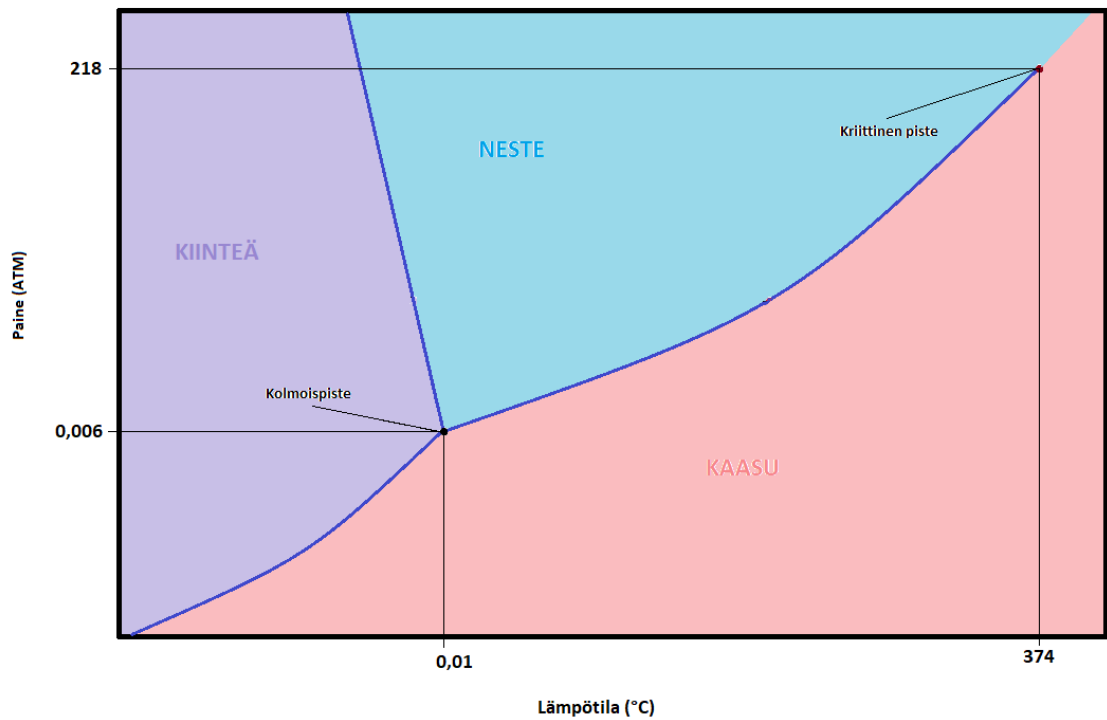
Tutkimukset fluidisulkeumista voidaan jakaa kahteen osaan – tutkimuksiin, jotka eivät tuhoa sulkeumaa (ei-destruktiivisiin) ja jotka tuhoavat (destruktiivisiin). Ei-destruktiiviset tutkimusmenetelmät ovat petrografisia määrittämiä, joissa sovelletaan petrografista mikroskooppia yhdistettynä muuhun laitteistoon kuten lämmittävään/kylmentävään alustaan. Tarkka kvantitatiivinen tutkimus tapahtuu suurimmaksi osaksi kemian analytiikan laitteistolla ja sillä saadaan selvitettyä fluidin kemiallinen koostumus. Jotta tämä olisi mahdollista näyte eli fluidi tulee vapauttaa, josta nimitys ”destruktiivinen” tulee.

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena on muodostaa kattava, kokoava ja monipuolinen aiheita käsittelevä teksti fluidisulkeumista ja niiden tutkimisesta malmien yhteydessä. Teksti käsittelee fluidisulkeumien tutkimista yleispätevästi ja malmityyppikohtaista tutkimista sivutaan lopuksi esimerkkien valossa.

2 HYDROTERMISET FLUIDIT

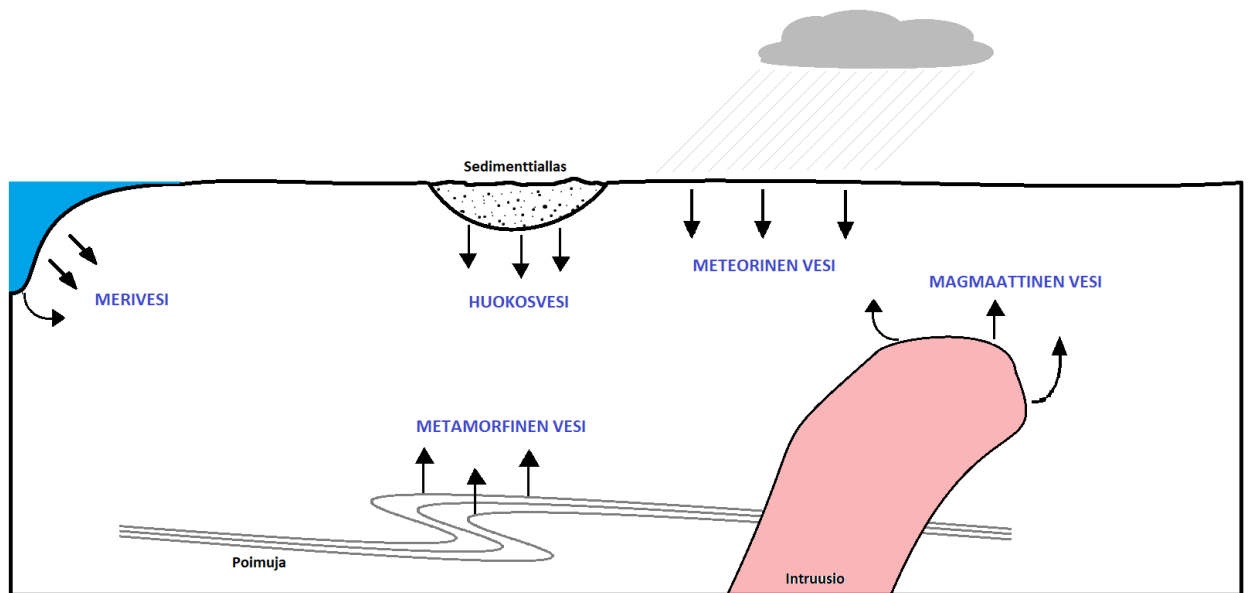
Hydrotermiset fluidit ovat Lehtisen (1998) mukaan kiven huokosissa ja rakoja myöten virtaavaa kuumaa vettä, johon on liennut erilaisia mineraaliaineita. Toisin sanoen hydrotermiset fluidit ovat maapallon kallioperässä olevia kuumia, noin 50–500 asteisia vesiä, jotka sisältävät veden lisäksi liuenneita aineita kuten kaasuja ja suoloja (Pirajno, 2009). Termissä ”hydroterminen fluidi” etuliite hydro- viittaa veteen, ja sana ”terminen” lämpöön. ”Hydroterminen” tarkoittaa siis kuumaa vesipitoista liuosta.

Hydrotermisen fluidin koostumus voi vaihdella suuresti. Se voi olla pelkkää vettä, tai koostua suurimmaksi osaksi esim. hiilidioksidista. Fluidin koostumus kertoo usein sen lähteestä tai siitä, minkä läpi se on kulkenut. Fluidi voi liuottaa itseensä esimerkiksiioneja ympäröivästä kiviaineksesta. Nämä fluidiin lienneet suolat voivat olla esim. natriumkloridia eli haliittia, joka tunnetaan myös ruokasuolana. Haliitti voi muodostaa fluidisulkeuman ulkoreunalla havaittavia pieniä kiteitä. Natriumkloridi liuetessaan veteen (fluidiin) muodostaa natrium ja kloridi ioneja. Lisäksi on yleistä, että hydrotermiset fluidit koostuvat siihen liuenneista volatiileista kuten metaanista (CH_4) tai hiilidioksidista (CO_2). Riippuen paine- ja lämpötilaolosuhteista ja fluidin koostumuksesta, niiden olomuoto vaihtelee. Paine- ja lämpötilaolosuhteiden ollessa riittävän korkea, fluidit ovat ns. ylikriittisessä olomuodossa, jolloin kaasun ja nesteen välillä ei ole eroja. Vesi muuttuu ylikriittiseksi fluidiksi, kun ylitetään sen kriittinen piste, joka on 218 ATM tai 22,089 MPa: paineessa ja 347 °C lämpötilassa (kuva 1.)



Kuva 1. Veden faasidiagrammi. Diagrammiin merkitty kriittinen piste ja kolmoispiste. (1 ATM = 0,101325 MPa)

Hydrotermisten fluidien lähteitä on useita. Fluidit voivat olla peräisin magmaattisista, metamorfisista, meteorisista lähteistä tai ne voivat olla peräisin sedimenttien huokosvesistä tai merivedestä (Kuva 2.). Hydrotermiset fluidit voivat myös olla sekoitus useammasta lähteestä (Pirajno, 2009). Magmaattinen vesi on peräisin magman jäähtymisestä, ja näin syntyneitä systeemejä kutsutaan magmaattis-hydrotermisiksi systeemeiksi. Metamorfinen vesi on peräisin metamorfisista kivistä. Paineen ja lämpötilan noustessa mineraalien metamorfoituessa, vettä vapautuu niiden hilasta.. Meteoriset vedet kattavat kaikki maan pinnalliset vedenlähteet; järvet, sadevedet, jokivesi, pohjavesi jne. Meriveden, joka on yksi hydrotermisten fluidien lähde, on mahdollista imeytyä useamman kilometrin syvyyteen merelliseen kuoreen (Pirajno, 2009). Merivesi virtaa konvektion aikaansaamana ja saostaa malmeja. Sedimenttien mukana hautautuu vettä, joka on hydrotermisten fluidien lähde. Maan kuoren metamorfoitumattomien sedimenttien on arvioitu sisältävän jopa 20 til.-% huokosvettä (Pirajno, 2009). Malmien synnyn ymmärtämiseksi on tärkeää ymmärtää malmia muodostaneiden fluidien koostumus ja lähde.



Kuva 2. Skemaattinen kuva hydrotermisten fluidien lähteistä.

Fluidisulkeumia voi syntyä hetero- ja homogeenisistä liuoksista. Heterogeenisissä hydrotermisissä systeemeissä on kaksi erillistä faasia (esim. kaasu ja neste). Homogeenisistä fluideista syntyneitä fluidisulkeumia kutsutaan ”normaaleiksi” sulkeumiksi (Roedder, 1984). Roedderin (1984) mukaan luultavasti yli 99 % fluidisulkeumista ovat syntyneet homogeenisistä fluideista.

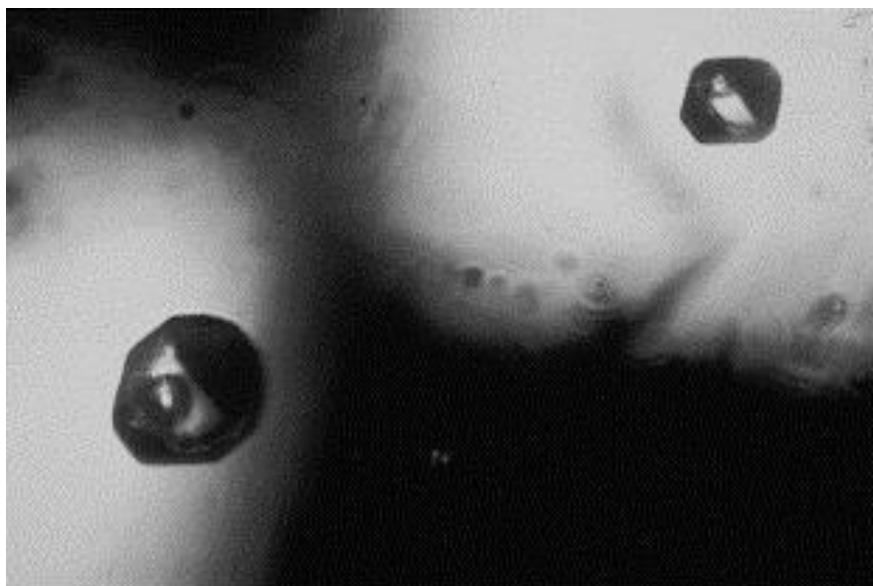
3 FLUIDISULKEUMAT

Fluidisulkeumat ovat lähes poikkeuksetta mikroskooppisen pieniä nestettä, kaasua tai kiinteää ainetta sisältäviä tiloja kiteiden sisällä (Kuva 3). Usein tutkittavat fluidisulkeumat ovat kooltaan 10–100 µm (Roedder, 1984) ja teknologian kehittyessä myös pienempiä voidaan tutkia (esim. Tuba ym., 2019). Ne voivat pitää sisällään joko vain yhtä, kahta tai kaikkia näistä faaseista. Huoneenlämmössä kaasua ja nestettä sisältävät fluidisulkeumat ovat hyvin yleisiä. Huoneenlämmössä vain kiinteää ainetta sisältäviä sulkeumia kirjallisuudessa on kutsuttu termillä ”melt inclusion” (esim. Sonzogni ym., 2015; Abersteiner ym., 2020), joka kääntyy suomeksi sulasulkeumaksi. Tässä työssä käytetään Roedderin (1984) luokittelua, jossa fluidisulkeumalla viitataan kaikkiin sulkeumatyyppeihin.

Fluidisulkeumia syntyy, kun mineraali kiteytyy väliaineen eli fluidin ollessa läsnä. Fluidin läsnäolo luonnon olosuhteissa on yleisempää mitä kuivassa ympäristössä kiteen kasvaminen (Roedder, 1984). Tämän takia fluidisulkeumia löytyy lähes kaikista mineraaleista. Mineraalit, joissa on fluidisulkeumia ovat paljon yleisempiä kuin ne missä niitä ei ole (Bodnar, 2003). Esimerkiksi kvartsissa tai kalsiitissa voi olla miljardi eli 10^9 fluidisulkeumaa kuutiosenttimetriä kohden (Roedder, 1984). Fluidisulkeumien koolla ei ole ylä- eikä alarajaa, vaan se on jatkumo yksittäisistä vesimolekyyleistä aina yli sentin läpimitaltaan oleviin ja isompiin. Fluidisulkeuman koon pienentyessä niiden yleisyys kasvaa mutta alle 1 mikrometrin kokoisia fluidisulkeumia on hyvin vaikea tutkia nykyisillä menetelmillä (1984). Yleisin tapa luokitella fluidisulkeumia on Roedderin (1984) ehdottama luokittelu perustuen fluidisulkeuman syntyyn suhteessa sitä ympäröivään kiteeseen. **Primäärit fluidisulkeumat** ovat syntyneet kiteen alkuperäisen kasvun aikana. **Sekundäärisiä** ovat kaikki fluidisulkeumat, jotka ovat syntyneet alkuperäisen kiteen kasvutapahtuman jälkeen. **Pseudosekundääriset** ovat ulkonäöltään sekundäärisiä fluidisulkeumia muistuttavia primäärejä fluidisulkeumia.

3.1 Primäärit fluidisulkeumat

Primäärit fluidisulkeumat (Kuva 3) syntyvät kiteen alkuperäisen kasvun aikana. Fluidi jää kiteen sisälle, kun kide kasvaa epätäydellisesti. Yleensä ajatellaan kiteen pinnan kasvavan täydellisesti, mutta atomitasolle mentäessä pinnalla voidaan havaita merkittävää topografiaa (Zhang & Nancollas, 1990). Mikä tahansa prosessi, joka häiritsee kiteen pinnan kasvua voi synnyttää fluidisulkeumia (Roedder, 1984). Yksi fluidisulkeumia synnyttävistä mekanismeista on kasvava kidepinta, joka ei saa tasaisesti kiteen rakenneosia. Se synnyttää rosoisen ja epätasaisen pinnan, jota seuraa hitaampi kiteen kasvu sulkien epätasaisuudet uuden kidepinnan sisälle. Kiteen kulmien kasvaessa sen keskiosaa nopeammin, alkaa kidepinta kovertua ja kasvaa umpeen jättäen sisälle sulkeuman, joka jää täyteen ympäröivää fluidia (Roedder, 1984). Vieraan aineen kuten liukenemattoman fluidin nukleoituminen tai mineraalin kiteytyminen kasvavalle kidepinnalle häiritsee kasvua ja synnyttää fluidisulkeuman (Bodnar, 2003).

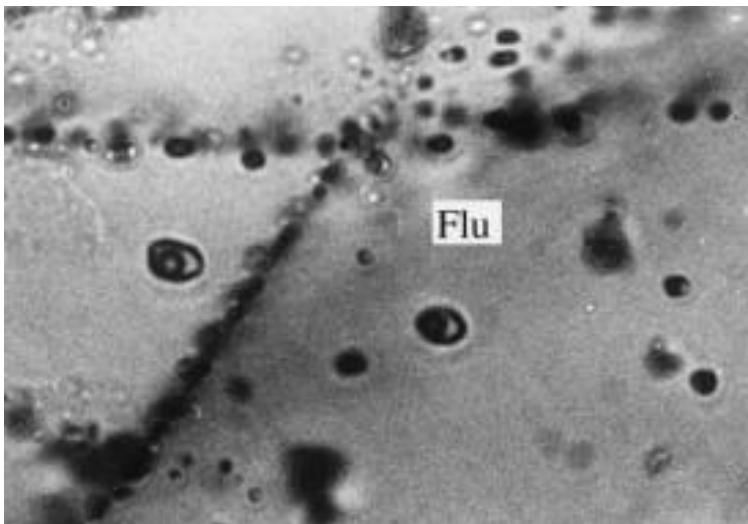


Kuva 3. Sinkkivälkkeessä olevia teräväkulmaisia primäärejä fluidisulkeumia, joissa on kaasufaasi (pallo) nesteessä. Kuvan leveys 130 μm . (Wilkinson, 2001)

3.2 Sekundääriset fluidisulkeumat

Sekundääriset fluidisulkeumat ovat fluidisulkeumia, jotka ovat syntyneet mineraaliin sen kiteytymisen jälkeen. Ne syntyvät sekundäärisissä prosesseissa kiteeseen syntyvään

halkeamaan tai rakoon fluidin läsnä ollessa (Roedder, 1984). Sekundääriset fluidisulkeumat muodostavat usein tasoja (Kuva 4). Fluidilla tulee olla rajallinen liukoisuus mineraalin suhteen, jotta uudelleenkiteytyminen on mahdollista (Roedder, 1984). Kiteen liukeneminen ja uudelleenkiteytyminen korvaa korkean pintaenergian omaavat pinnat joita ovat muun muassa kaarevat pinnat. Tätä mekanismia, jolla raot ja halkeamat kasvavat umpeen, kutsutaan termillä rakojen ”parantuminen” (engl. ”healing” ja ”necking down”). Rakojen parantuminen synnyttää fluidisulkeumia, kun uudelleenkiteytyminen sulkee nesteen uuden, parantuneen kiteen sisälle. Kaarevien pintojen korvautuminen pienemmän pintaenergian pinnoilla luo usein teräväkulmaisia fluidisulkeumia (engl. ”negative crystal shape”). Teräväkulmaisuus on kiteen pyrkimys päästä kiteen omamuotoisuuteen, joka on pintaenergialtaan kaikkein pienenergisin kiteen muoto (Roedder, 1984). Fluidisulkeumien teräväkulmaisuus ei rajoitu vain sekundäärisiin fluidisulkeumiin (Kuva 3).



Kuva 4. Sekundääristen fluidisulkeumien muodostamia tasoja fluoriitissa (Flu). Kuvan leveys 130 μm . (Yao ym., 1999)

Sekundääriset fluidisulkeumat ovat primäärisiä fluidisulkeumia yleisempiä. Poikkeuksena kuitenkin kuusta peräisin olevat basaltit ja kideonkaloihin kiteytyvät mineraalit (Roedder, 1984). Roedderin mukaan (1984) ensimmäisenä oletuksena on aina, että fluidisulkeuma on luonteeltaan sekundäärinen, kunnes toisin todistetaan. Sekundääristen fluidisulkeumien merkitys etenkin epigeneettisten malmien tutkimuksessa voi olla merkittävä, sillä malmit ovat syntyneet kiven muodostumisen

jälkeen, jolloin primäärifluidisulkemien tutkiminen aiemmin syntyneistä mineraaleista ei anna tietoa malmia muodostavien fluidien koostumuksesta.

Sekundääriset fluidisulkeumat voidaan jakaa kahteen ryhmään niiden synnyn aikaisen deformaatiotavan mukaan (Wilkins ja Barkas, 1978). Duktiililla deformaatiolla tarkoitetaan muodonmuutosta plastisella deformaatioalueella. Plastisella deformaatioalueella muodonmuutos on pysyvää ilman kiven rikkoutumista kuten halkeamista (Fossen, 2016). Duktiilin deformaation seurauksena monet alkuperäiset mineraalin fluidisulkeumat tuhoutuvat. Pienet, alle 10 mikrometrin kokoiset tasoissa esiintyvät fluidisulkeumat ovat yleisiä plastisesti deformoituneissa mineraaleissa ja helposti erotettavissa duktiilin deformaation aikaansaannokseksi (Roedder, 1984). Hauraassa deformaatiossa kivessä tapahtuva muodonmuutos aiheuttaa kiven rikkoutumista (Fossen, 2016). Suurin osa sekundäärisistä fluidisulkeumista ovat todennäköisesti hauraan deformaation seurausta (Roedder, 1984). Sekundääristen sulkeumien alkuperän erottaminen ei kuitenkaan ole täysin binäärinen sillä myös hauraasti deformoituneissa fluidisulkeumissa voidaan havaita pientä vääntymistä eli plastisuutta.

3.3 Pseudosekundääriset fluidisulkeumat

Pseudosekundääriset fluidisulkeumat muistuttavat sekundäärisiä fluidisulkeumia, mutta eivät kuitenkaan ole sitä. Ne esiintyvät fluidisulkeumien muodostamina tasoina, aivan kuten sekundäärisetkin (Roedder, 1984). Syynä tähän on niiden samanlainen syntymekanismi. Pseudosekundääriset fluidisulkeumat ovat syntyneet, kun kiteeseen syntyy halkeama tai rako kiteen kasvun aikana, jonka jälkeen tämä rako täyttyy kidettä kasvattamasta fluidista (Roedder, 1984). Tästä eteenpäin prosessi on samanlainen kuin sekundääriseen fluidisulkeuman syntyminen, eli kiteen halkeaman tai raon parantuminen sen pyrkiessä pienintä pintaenergiaa kohden.

Pseudosekundääristen fluidisulkeumien tunnistaminen on haastavaa ja ne yleensä luokitellaan sekundäärisiksi (Roedder, 1984). Kiteen kasvamisen aikana mineraalia kiteyttävän fluidin koostumus voi muuttua. Tästä uuden koostumuksen omaavasta fluidista syntyvät sulkeumat eivät täten enää vastaa aiempia primäärisiä fluidisulkeumia,

ja pseudosekundääristen sulkeumien syntyvän takia ne voivat sijaita kiteen ytimessä. Eli kiteen ytimessä voi olla kaksi fluidisulkeumaa vierekkäin joista toinen on primääri ja toinen eri koostumuksen omaava pseudosekundäärinen. Pseudosekundääriset fluidisulkeumat ovat tunnistettavissa sekundäärisistä fluidisulkeumista, mikäli hiettä tutkiessa kiteen ytimestä sen reunaan kohti fluidisulkeumien jono äkkinäisesti ja selvästi päättyy johonkin tiettyyn pisteeseen, joka siis oli halkeaman muodostumishetkellä kiteen ulkoreuna.

4 FLUIDISULKEUMIEN TUTKIMINEN

Fluidisulkeumia voidaan tutkia menetelmillä, jotka tuhoavat tai säilyttävät sulkeuman. Luokittelu myös jakaa tutkimukset karkeasti kvalitatiivisiin, ei-destruktiivisiin (fluidisulkeuma ei tuhoudu) ja kvantitatiivisiin, destruktiivisiin tutkimusmenetelmiin (fluidisulkeuma tuhoutuu). Poikkeuksia kuitenkin esimerkiksi raman- ja neutronaktiivointianalyysit, jotka eivät vaadi näytteen tuhoamista ja antavat kuitenkin kvantitatiivisia tuloksia. Fluidisulkeumatutkimuksista saatava tieto

Fluidisulkeumat antavat kattavasti tietoa geologisten prosessin luonteesta (esim. lämpötila- ja paineolosuhteet) ja fluidien koostumuksesta. Ne edustavat ainoita suoria todisteita kivien läpivirranneista fluideista (Bodnar, 2014). Fluidisulkeumat toimivat yhtenä parhaista geotermometreistä, sillä niitä on runsaasti ja kaikissa kivissä (Roedder, 1984). Niitä muodostuu myös alkuperäisen syntymisen jälkeen, joka mahdollistaa monivaiheisten geologisten prosessien tutkimisen. Paineolosuhteille voidaan fluidisulkeumista määrittää ylä- ja alarajat nojaten aiemmin kokeellisesti selvitettyyn termodynaamiseen tietoon samanlaisista fluideista. Fluidien tiheydellä on myös merkitys sillä fluidit kiertävät maankuoressa tiheyserojen seurauksena. Tiheyttä voidaan arvioida suoraan fluidisulkeumista, joka on myös ainoa suora tieto nesteiden tiheydestä.

4.1 Ei-destruktiiviset tutkimusmenetelmät

Ei-destruktiiviset tutkimusmenetelmät pitävät sisällään eri faasien tunnistamisen ja karakterisoinnin. Etuna menetelmillä on niiden edullisuus ja se, että fluidisulkeumat säilyvät myöhempiä tutkimuksia varten. Yleisin ei-destruktiivinen tutkimusmenetelmä on petrografinen mikroskoopi. Petrografisella mikroskoopilla voidaan fluidisulkeumista määrittää esimerkiksi faasit (kaasu, neste, kiinteä); viskositeetin arviointi; värin perusteella tehtävät havainnot; taitekertoimien ja monien muiden optisten ominaisuuksien tunnistaminen. Menetelmän heikkoutena on sen kvalitatiivisuus, esimerkiksi faasien tarkka tunnistaminen ei ole mahdollista.

Fluidisulkeumien lämmittäminen antaa tärkeää tietoa sen koostumuksesta. Tutkimista fluidisulkeuman lämpötilaa muuttelemalla kutsutaan mikrotermometriaksi.

Fluidisulkeumaa lämmittämällä voidaan selvittää sen sisältämän nesteen ja kaasun homogenoitumislämpötila, jossa fluidisulkeuman sisältämät faasit (tai ainakin kaksi faasia) yhdistyvät yhdeksi. Käytännössä tämä näyttäytyy faasien välisen rajapinnan häviämisenä. Homogenoituminen voi tapahtua sulkeumassa kolmella tapaa – homogenoitumisella kaasuksi, nesteeksi tai kriittiseksi fluidiksi. Homogenoituminen on seurausta sulkeuman sisältämän faasin laajenemisesta suhteessa ympäröivään mineraaliin. Ympäröivä kide ja sulkeuman sisältämät faasit laajenevat ja pienenevät lämpötilaa muutettaessa, mutta esimerkiksi nesteen laajenemiskerroin on huomattavasti isompi kiinteään aineeseen verrattuna. Kupla syntyy nesteen kutistuessa pienemmäksi kuin fluidisulkeuman tila. Aivan kuten taitekertoimen tapauksessa, myös homogenoitumislämpötilaan vaikuttaa tutkittavan fluidin koostumus. Suolaisuus yleensä laskee laajenemiskerrointa eli nostaa homogenoitumislämpötilaa, kun taas volatiilien kuten hiilidioksidin kohonnut konsentraatio laskee homogenoitumislämpötilaa. Tätä ilmiötä tutkittaessa yleensä valitaan fluidisulkeumia, missä on neste ja kaasufaasit. Sen tyyppisissä fluidisulkeumissa kaasufaasin liukeneminen nesteeseen on yleinen ilmiö lämpötilan kohotessa. On kuitenkin mahdollista, kuumennettaessa nestefaasi katoaa sen sijaan että kaasufaasi katoaisi. Tällainen homogenoituminen tapahtuu vesisulkeumissa, kun sulkeuman täyttöaste (engl. ”degree of fill”) huoneenlämmössä on alle 30 % (Roedder, 1984). Täyttöasteella tarkoitetaan fluidisulkeumien yhteydessä nesteen ja kaasun välistä suhdetta, joten vain 30 % sulkeuman tilavuudesta on nestettä. Fluidisulkeuman koostumuksen mukaan homogenoitumislämpötila voi olla nestemäisille fluidisulkeumille miinusasteista aina moniin satoihin asteisiin. Puhdasta vettä sisältävien fluidisulkeumien homogenoitumislämpötila on maksimissaan sen kriittisen lämpötilan piste eli 374 celsius astetta, ja suolavesiliuosten lämpötila voi olla paljon korkeampikin.

Fluidisulkeuman on myös mahdollista homogenisoitua vasta sen sisältämän faasin kriittisessä pisteessä. Tämä vaatii tietyn tiheyden omaavan fluidisulkeuman, toisin sanoen sen täyttöaste tulee olla esimerkiksi puhtaalle vedelle n. 30 %, joka vastaa tiheydeltään n. $0,3 \text{ g/cm}^3$ huoneenlämmössä (Roedder, 1984). Fluidisulkeuman tiheys muuttuu hyvin nopeasti, kun ollaan lähellä kriittistä tiheyttä. Tämän takia monet fluidisulkeumat näyttävät homogenoituvan kriittiseksi fluidiksi nesteen tai kaasun sijasta. Virheellisten havaintojen määrää voidaan kuitenkin Roedderin (1984) mukaan vähentää hidastamalla lämmitysnopeutta, kun lähestytään kriittistä pistettä. Kriittinen lämpötila on aineen

määrittävä ominaisuus, joten jos tutkittavan fluidin kriittinen lämpötila voidaan määrittää tarkasti olevan esim. $31,1^{\circ}\text{C}$, tiedetään varmasti sen olevan puhdasta hiilidioksidia. Suurin osa fluidisulkeumista ovat kuitenkin monikomponenttisiä systeemejä, eikä vain yhden puhtaan faasin omaavia. Monikomponenttisissa systeemeissä kriittinen lämpötila on fluidin ainesosien kriittisten lämpötilojen sekoitus. Vaikka homogenoitumislämpötila ei olisikaan tarkalleen kriittinen lämpötila, voidaan katoavan faasin tilavuuden pienenemistä hyödyntäen saada karkea arvio kriittisestä lämpötilasta. Tämä arvio voidaan tehdä tarkemmin, jos homogenoitumislämpötila on lähellä kriittistä lämpötilaa. Kriittistä lämpötilaa voidaan myös käyttää vaihtoehtojen poissulkemiseen. Näyte voidaan lämmittää jonkin aineen kriittisen lämpötilan yläpuolelle. Tätä ainetta ei ole fluidisulkeumassa, mikäli sulkeumassa lämmittämisen jälkeen esiintyy kaasu ja nestefaasit (Roedder, 1984).

Aivan kuten lämmittämistäkin, fluidisulkeuman lämpötilan laskua voidaan hyödyntää koostumuksen määrittämiseen. Jäähdyttämisessä yleensä tutkitaan nestemäisten vesien jäätymispisteen laskua. Veden jäätymispisteen lasku indikoi suolapitoisuuden noususta. Jäähdyttämisestä seuraa usein myös joitain metastabiileja ilmiöitä, jolla voidaan tarkoittaa esimerkiksi fluidin alijäähtymistä. Fluidin alijäähtyminen on usein tutkimuksia häiritsevä ilmiö, mutta se myös kertoo fluidin puhtaudesta ja kiteytymisydinten eli kiinteiden epäpuhtauksien puutteesta.

Useimmat fluidisulkeumat esiintyvät huoneenlämmössä kaksifaasisena, eli fluidisulkeuman sisällä neste ja kaasu ovat erillään. Tarkastelemalla miten fluidisulkeuman sisällä oleva kaasukupla liikkuu, voidaan selvittää nesteen viskositeetin karkea arvio (Roedder, 1984). Tämän avulla voidaan visuaalisesti tehdä arvio, onko nestefaasi sulkeumassa viskoosia ainetta vai suurelta osin vettä. On kuitenkin tilanteita, joissa tämä karkea arvio ei onnistu. Esimerkkinä $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ liuokset, jotka voivat olla viskooseja (Roedder, 1984).

Fluidisulkeuman väri voi indikoida fluidin koostumusta (Roedder, 1984). Yleisesti voidaan sanoa, että sulkeumat ovat värittömiä (Kerkhof ym., 2001). Suurentavaa optiikkaa käytettäessä pienien fluidisulkeumien tutkimuksissa on huomioitava, että optiset suurennokset voivat synnyttää harhaanjohtavia värejä. Useat hiilivetyä sisältävät

fluidisulkeumat ovat väriltään keltaisesta ruskeaan, mutta myös värittömiä orgaanisia fluidisulkeumia on raportoitu.

Eri aineilla on niille oma luonteenomainen tapa ”kostuttaa” (engl. ”wetting characteristics”) fluidisulkeuma, jolla tarkoitetaan miten fluidisulkeuman sisällä olevat eri faasit ovat suhteessa sulkeuman seinämiin. Tämä on seurausta aineiden tavasta mennä muotoon, missä niillä on pienin pintaenergia (Roedder, 1984). Nesteessä oleva kaasukupla on pallona ja neste täyttää kaikki muut alueet. Neste-kaasu sulkeumassa kaasukupla voi tutkimushetkellä olla kiinnittyneenä sulkeuman seinämään kiinteän aineen tavoin. Tämä on seurausta kaasukuplan nukleoitumisesta ympäröivään mineraaliin, josta se ajan kanssa irtoaisi omaksi kuplaksi. Fluidisulkeumassa hiilidioksidi sulkeutuu aina vesifaasin sisälle hiilidioksidin olomuodosta riippumatta. Nestemäisessä H₂O-CO₂ sulkeumassa oleva kaasukupla sulkeutuu hiilidioksidin sisälle. Kun hiilidioksidin määrä on pieni tämän tyyppisessä kolmekomponenttisessä systeemissä, on sen havaitseminen monesti todella vaikeaa. Kun hiilidioksidin levittyä tasaisesti kaasukuplan ja vesifaasin väliin kerrokseksi kuplan pinnalle, se piiloutuu normaalisti esiintyvän heijastuksen synnyttämän mustan rajan alle. Hiilidioksidin lisäksi hiilivedyt käyttäytyvät samalla tavalla.

Ultravioletti- ja infrapunavaloa voidaan käyttää fluidisulkeuman fluidin koostumuksen selvittämiseksi. Yleisestä ottaen näiden menetelmien soveltuvuus on rajallinen, koska fluoresointia tapahtuu vain harvoin. Tästä esimerkkinä, orgaanisen aineksen läsnäolo fluidisulkeumassa (esim. hiilivedyt; Roedder, 1984), UV-valon ja etenkin infrapunavalon imeytymisen spektriä voidaan käyttää esimerkiksi hiilidioksidin eri esiintymismuotojen määrittämiseen. Hiilidioksidi voi esiintyä fluidisulkeumassa viidessä eri muodossa: nestemäisenä, kaasuna tai liuenneena fluidiin hiilihappona, vetykarbonaattina ja karbonaattina. Kuitenkin UV- ja infrapunavalon käyttäminen usein johtaa epätydyttäviin tuloksiin johtuen sulkeumien epätasaisesta jakautumisesta näytteessä.

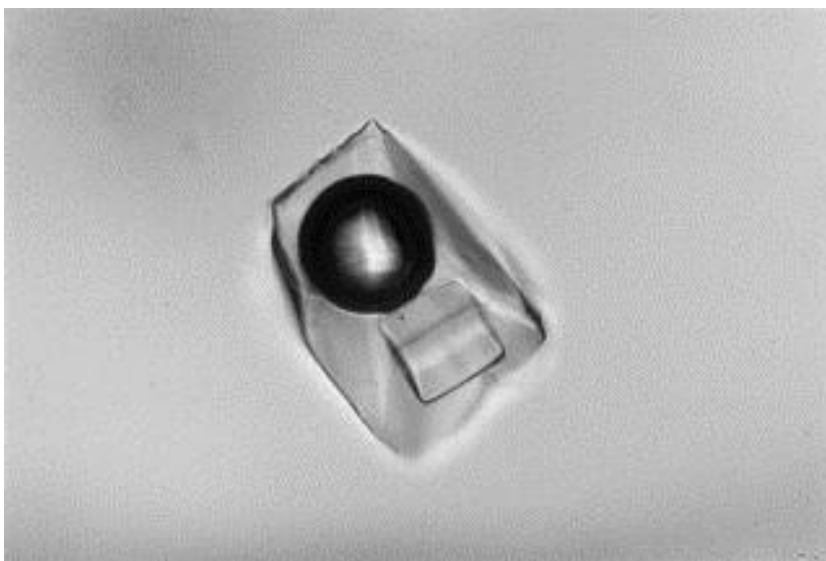
Malmimineraalit eivät päästä ohuthieessä valoa lävitse. Tämän vuoksi fluidisulkeumien tutkiminen opaakeista petrografisella mikroskoopilla ole mahdollista normaalilla valolla, ja malmiesiintymiin liittyvät fluidisulkeumatutkimukset keskittyvät yleensä malmien ohessa syntyneisiin silikaatteihin (esim. kvartsi). Yksityiskohtainen kivien petrografinen

tutkimus on ensisijaista malmitutkimuksessa, jotta voidaan tunnistaa ne fluidisulkeumatutkimuksen kohteeksi joutuvat mineraalit, jotka liittyvät malmien syntyyn, eivätkä edusta myöhäisempää tai aiempaa tapahtumaa (esim. Korges ym. 2020). Malmimineraalien fluidisulkeumia voidaan jossain tapauksessa tutkia käyttämällä esimerkiksi infrapuna-alueen valoa, joka yhdistetään mikrotermometrialaitteistoon (esim. Korges ym. 2020).

Raman spektroskopia on valoon perustuva analyysimenetelmä, mikä ei vaadi näytteen tuhoamista. Siinä tutkitaan Raman sirontaa, joka syntyy säteilyttämällä tietyn aallonpituuden omaavia fotoneja (laser) näytteeseen. Näytteestä siroaa kolmea eri säteilyä – Raleygh sirontaa, fluoresenssia ja tutkittavaa Raman sirontaa. Raman sironta on jokaiselle aineelle ominainen, jonka avulla näyte voidaan karakterisoida. Fluidisulkeumatutkimuksissa hyödynnetään mikro-Raman tekniikkaa, jolla voidaan analysoida näytteitä kooltaan pikogramman (10^{-12} g) luokkaa ja laser voidaan keskittää alle 1 μm alalla, joka on riittävä fluidisulkeumatutkimuksiin (Roedder, 1984). Koska laser voidaan kohdistaa laiteella haluttuun pisteeseen, näytteen valmistelua ei vaadita ja Raman analyysi voidaan suoraan ohuthieestä.

Aivan kuten mineraaleja, fluidisulkeumia voidaan tutkia niiden taitekertoimien avulla. Koska taitekerroin on kaikille aineille ominainen, sen avulla voidaan saada viitteitä fluidisulkeuman sisällöstä. Vertailemalla sulkeuman sisältämän faasin taitekerrointa sitä ympäröivään kiteeseen voidaan saada karkea arvio sisällön taitekertoimesta. Jos tiedetään fluidisulkeumaa ympäröivän rakeen taitekerroin, voidaan selvittää mikroskoopin näytetasoa laskemalla Becken viivan liikkumissuunta. Becken viiva menee korkeampaa taitekerrointa kohti pöytää laskiessa, joten jos Becken viiva liikkuu kvartsin ja fluidisulkeuman rajapinnasta kvartsia päin, on fluidisulkeuman taitekerroin kvartsin taitekerrointa pienempi eli alle 1,55. Toinen tapa määrittää taitekerroin perustuu valon kokonaisuheijastumiseen. Kokonaisuheijastuminen on kvantitatiivinen eli se antaa numeerisen arvon taitekertoimelle. Taitekerrointa tutkittaessa on hyvä muistaa, että lämpötilan muuttuessa taitekerroinkin saattaa muuttua. Lämpötilan noustessa tai laskiessa fluidiin liuenneiden suolojen määrä voi muuttua joko kiteytymällä sulkeuman sisäpinnalle tai liuottamalla näitä syntyneitä kiteitä itseensä. Kun fluidin koostumus muuttuu, vaikuttaa muutos myös fluidin taitekertoimeen.

Fluidista syntyviä kiteitä kutsutaan tytärmineraaleiksi (engl. "daughter crystal"; Roedder, 1984; Kuva 5). Koska fluidisulkeumat ovat yleistäen suljettuja systeemejä, eli sieltä ei siis ainetta poistu tai lisäännä, fluidista kiteytyvät tytärmineraalit ovat hyviä alkuperäisen fluidin koostumuksen selvittämiseen. Niihin voidaan myös soveltaa taitekertoimen hyödyntämistä, jos mineraali on läpinäkyvä. Fluidista kiteytyvän malmimineraalin perusteella voidaan arvioida kuinka paljon fluidista on saostunut malmia lämpötilan laskiessa. Tähän tarvitaan tytärmineraalin ulottuvuudet eli tilavuus. Usein vain kaksi ulottuvuutta on nähtävillä ja yksi eli syvyys on arvioitava. Koon arvio voidaan kuitenkin tehdä poistamalla tytärmineraali sulkeumasta, mutta tämä vaatisi sulkeuman rikkomisen.



Kuva 5. Kvartsissa oleva primääri nestepitoinen NaCl ylikylläinen fluidisulkeuma, johon on muodostunut haliittitytärmineraali ja kaasufaasi. Kuvan leveys 90 μm . (Wilkinson, 2001)

Fluidisulkeumien sisällä olevien kiinteiden faasien kuten tytärmineraalien koostumus voidaan selvittää normaaliin mikroskopiaan liittyvillä menetelmillä. Kahtaistaitto, mineraalikiteen kidejärjestelmä, interferenssivärit, väri, pleokroismi jne. ovat hyviä tunnistusmenetelmiä kiinteille faaseille. Kiinteitä faaseja kuitenkin tutkitaan fluidisulkeuman isäntämineraalin ja mahdollisen nesteen tai kaasun ja joskus molempien läpi, mikä tekee siitä normaalia haastavampaa. Esimerkiksi interferenssiväriä tutkittaessa on tiedettävä tutkittavan mineraalin paksuus, joka voi olla haastavaa.

Opaakkien tytärimineraalien tutkimuksiin on melko vähän tutkimusmenetelmiä. Normaalisti opaakkeja malmimineraaleja tutkitaan malmimikroskoopilla, mikä perustuu valon heijastukseen mineraalin pinnalta. Polarisatiomikroskooppia käytettäessä malmimineraalikiteet eivät päästä valoa läpi. Joskus tytärimineraalit ovat tarpeeksi kookkaita, jotta värin ja kiteen muodon tunnistus onnistuu. Hieen kääntelyllä voidaan mitata mineraalirakeen suhteellinen tiheys, kun se tippuu sulkeuman sisältämän nesteen läpi. Kun kyse on malmimineraaleista, magneetin käyttö voi olla tehokas mineraaleja tunnistettaessa. Kahteen edellä mainittuun menetelmään vaatimuksena on, että mineraalikiteet ovat irti sulkeuman seinästä ja voivat liikkua vapaasti sulkeuman sisällä. Mikäli tytärimineraali on magneettinen, on sen Curie lämpötilan selvittäminen mahdollista (Roedder, 1984). Curie lämpötila on ominainen eri mineraaleille.

Nestesulkeumien sisällä oleva kaasukupla voi reagoida lämpögradienttiin liikkumalla sulkeuman sisällä. Sang (1873) havaitsi liikettä lämpögradientin suunnassa, joka käytännössä tarkoittaa, että lämmitin, jolla näytettä lämmitettiin, joko hylki kuplaa tai veti sitä puoleensa. On myös mahdollista, että kaasukupla ei reagoi lämpögradienttiin. Kyseinen ilmiö näyttäisi johtuvan pintajännityksen muutoksista lämpötilan muuttuessa kuplan pinnassa, jonka seurauksena pinnan aine virtaa ja vetää kuplaa mukanaan (Roedder, 1984). Tästä ilmiöstä on hyötyä koostumuksen tutkimisessa, sillä pintajännitys on täysin riippuvainen koostumuksesta. Vaikka tällä menetelmällä saataisiinkin vain kvalitatiivista tietoa, voidaan näennäisesti identtisten vierekkäisten fluidisulkeumien koostumuksia verrata keskenään hyvin nopeasti. Tätä menetelmää voidaan myös hyödyntää fluidisulkeumien jäähdetyksokokeissa, sillä jää on monesti läpinäkyvää mikroskooppisesti tarkasteltaessa. Homogointilämpötilaa tutkittaessa pienet kuplat usein siirtyvät lämmityksestä johtuvien lämpögradienttien seurauksena tummien reunojen alle, jotka johtuvat kokonaisheijastumisesta. Jos ei kaasu- ja nestefaasin välistä rajapintaa voida nähdä, ei homogoinnin tarkkan lämpötilan määrittäminen onnistu. Nämä kuplat kuitenkin saadaan pois läpinäkymättömien reunojen alta luomalla uusia gradientteja. Lasisulkeumat ja nestesulkeumat on joskus mahdoton erottaa toisistaan ilman erillisiä testejä. Lämpögradientista johtuvaa kuplan liikettä ei kuitenkaan voi esiintyä amorfisissa aineissa tehden tästä hyvän testin näiden kahden faasin erottamiseksi.

Neutroniaktivointia voidaan käyttää lukuisten atomien määrän selvittämiseksi. Se perustuu neutronisäteilyllä fluidin säteilyttämiseen, jonka tarkoituksena on virittää fluidissa olevat atomit ylemmälle energiatasolle. Viritystilän purkautuessa atomit säteilevät niille ominaista säteilyä, joiden perusteella atomit voidaan tunnistaa. Menetelmä on suhteellisen hidas. Natriumin ja kloorin määrittämiseksi näytettä säteilytettiin Roedderin (1984) mukaan 0,2 tuntia. Kalium, mangaani, arseeni ja boori vaativat kahden tunnin säteilyajan. Tämän analyysimenetelmän rajoitukset tulevat esiin, kun fluidista analysoitavia alkuaineita löytyy myös sen ympäröimästä kiteen hilasta (Roedder, 1984).

Elektronimikroskooppitekniikkaa usein käytetään mineraalien ja kiinteiden aineiden pintaosien tutkimuksiin, sillä elektronisäteellä on huono läpäisevyys. Tämän takia esimerkiksi elektronimikroskooppia ei voida aina käyttää fluidisulkeumatutkimuksissa. Jos kyseessä on esimerkiksi lasisulkeuma, on mahdollista, että hieen hiontavaiheessa tehty pinta leikkaa lasisulkeuman. Tällöin voidaan lasisulkeumaa analysoida elektronimikroskoopilla (Roedder, 1984). Tytärmineraaleihin voidaan käyttää em. tekniikkaa, mikäli kide poistetaan sulkeumasta. Tämä kuitenkin tarkoittaa fluidisulkeuman rikkomista.

Fluidisulkeumia jäähdytettäessä fluidista voi erottua aiemmin mainittujen tytärmineraalien lisäksi muita kiinteitä faaseja, kuten jäätä. Jää on yksi yleisimmistä fluideista kiteytyvistä faaseista. Vesijää ei kuitenkaan ole ainoa mahdollinen syntyvä kiinteä faasi, jonka vuoksi niiden erottaminen toisistaan on tärkeää. Tämä voi tapahtua lukuisten eri menetelmillä. Jää on erotettavissa sen taitekertoimen perusteella, joka on aina paljon pienempi kuin neste, josta se syntyi. Jään voi myös tunnistaa pienestä kahtaistaitosta, sen luonteenomaisesta kasvutavasta tai vaikkapa tilavuuden kasvusta. Tilavuuden kasvu muuttuessa kiinteäksi on yksi jään ominaisista piirteistä, ja sen voi tunnistaa, mikäli nesteen seassa on myös kaasukupla, jonka koko pienenee jään kasvaessa. Monia suoloja ja hydraatteja kiteytyy jään lisäksi sulkeumaa jäähdytettäessä. Hydrohaliittia saattaa syntyä kyllästetystä vesisuolaliuoksesta jäätyksen seurauksena. Se on kidevedellistä natriumkloridia, jolla on vahva kahtaistaitto. Hydrohaliittia voidaan käyttää natriumkloridin ja kaliumkloridin erottamiseen toisistaan, sillä kaliumkloridi ei muodosta hydraatteja haliitin tapaan. Toinen mielenkiintoinen hydraatti on

hiilidioksidiklatraatti. Niitä jäädyttämällä synnyttämällä voidaan saada arvio hiilidioksidin paineesta sulkeumassa. Hiilidioksidiklatraattia tutkittaessa törmätään siihen ongelmaan, että ne ovat hyvin vaikeasti havaittavissa, sillä niiden taitekerroin on hyvin lähellä veden taitekerrointa ja ne ovat isotrooppisia. Yhdisteen voi erottaa, jos se on kaasukuplaa vasten, joka saa aikaan hieman rosoisen rajapinnan klatraatin ja kaasun välille. Erityisen monitulkintaisen klatraateista tekee niiden kyky sulkea kiderakenteensa erilaisia yhdisteitä kuten H_2S , CH_4 , C_2H_6 ja monia muita orgaanisia yhdisteitä (Roedder, 1984). Joskus fluidisulkeuman jäädytys purkaa siinä vallitsevan metastabiilin tilan. Toisin sanoen jäädytettäessä fluidisulkeumaan saattaa syntyä eri faaseja, joiden pitäisi olla läsnä esim. huoneenlämmössä. Tämä on mahdollista monien eri faasien kohdalla, myös tytärimineraalien. Touray ja Sabouraud (1970) kuvailivat suhteellisen isoja natriumkloridilla ylikyllästyneitä sulkeumia, joiden fluideista kiteytyi haliittia vasta kun ne oli jäädytetty ja sulatettu takaisin huoneenlämpöön. Metastabiiliteetti esim. natriumkloridin suhteen saavutetaan helpommin, jos muodostuvat tytäriteet ovat pieniä. Tämän takia kaksi erikokoista fluidisulkeumaa, jotka ovat syntyneet samaan aikaan voivat sisältää eri määrän kiinteitä faaseja – isommat kiteet ovat nukleoituneet kun taas pienemmissä fluidi on metastabiilissa tilassa ylikyllästynyt (Roedder, 1984).

Tytäriteitä on mahdollista tunnistaa tarkkailemalla niiden käyttäytymistä lämpötilaa nostettaessa. Lämmittämällä aikaansaatu liukeneminen saattaa kertoa eron kalium- ja natriumkloridin välillä, sillä natriumkloridin liukenemiskerroin lämpötilan suhteen on paljon korkeampi kuin kaliumkloridin. Tämä on hyödyllinen havainto koska näitä kahta faasia on hyvin usein korkeassa lämpötilassa syntyneissä fluidisulkeumissa. Joskus fluidisulkeumien lämmittäminen ei liuota tytärimineraaleja, vaikka fluidisulkeumia lämmitettäisiinkin kaasu ja nestefaasien homogenoitumislämpötilaan. Tämä saattaa selittyä Roedderin (1984) mukaan usealla eri tavalla. Voi olla, että tasapainoa ei ehditty saavuttaa systeemissä, ja joskus täydelliseen liukenemiseen menee jopa 4–5 tuntia. Roedderin mukaan (1984) ei ole mitään syytä, miksi kiinteän faasin tulisi liueta ennen kaasu- ja nestefaasien homogenoitumislämpötilaa, joten on mahdollista, että lämpötila ei ole tarpeeksi korkea liukenemiseen. Kaikki kiteet, jotka ovat sulkeumien sisällä, eivät kuitenkaan aina ole tytärimineraaleja. Mineraalipartikkelien tai kiinteiden sulkeumien on mahdollista joutua fluidisulkeuman sisälle sen muodostuessa. Myös mahdollinen selitys on ns. ”necking down” prosessi, jossa fluidisulkeuma on jakautunut pienempiin

sulkeumiin. Joihinkin pienemmistä sulkeumista voi olla tytärmineraali on syntynyt ennen ”necking down” prosessia, jolloin kiinteä faasi ja nykyinen fluidi sulkeumassa eivät ole enää vastaa toisiaan. Tämä faasi ei siten voi liueta uuteen pienempään tilavuuteen fluidia sitä lämmittäessä.

Fluidisulkeumien kaasufaasien koostumuksen ja tilavuuden selvittäminen on tärkeä toimenpide malmeja muodostaneiden fluidien arvioimiseen. Malmeja muodostaneiden nesteiden tiheyden selvittämiseksi tarvitaan kaasufaasin koostumus ja tilavuus. Kaasun tilavuuden määrittäminen tapahtuu tilavuuden ja sulkeuman muodon arvioinnin perusteella. Koostumus voi olla vaikea arvioida ilman ramanspektrometriaa (Roedder, 1984), mutta esimerkiksi hiilidioksidin tapauksessa mikrotermometria on hyvä tutkimuskeino. Jos fluidia lämmittäessä kaasufaasi tulee raskaammaksi kuin neste upoten nesteeseen on kaasufaasi todennäköisemmin hiilidioksidia. Mikrotermometrialla saadaan selvitettyä CO₂ kaasun puhtaus. Lämpötilaa alennetaan hiilidioksidin jäätymispisteen alle ja asteittain nostetaan se sulamispisteeseen yläpuolelle. Hiilidioksidi on puhdasta, jos se sulaa -56,6°C ja alhaisempi sulamispiste indikoi esimerkiksi volatiileista kuten metaanista. Hiilidioksidikaasun paine voidaan myös tunnistaa aiemmin mainittujen hiilidioksidiklatraattien muodostumisella, kun lasketaan sulkeuman lämpötilaa (Roedder, 1984).

4.2 Destruktiiviset tutkimusmenetelmät

Paras mahdollinen informaatio fluidisulkeumista saadaan, kun käytetään kaikki menetelmät fluidisulkeuman analysoimiseksi. Tämän takia joskus fluidisulkeuman sisältöön on päästävä käsiksi, jotta saadaan suoritettua kemiallinen analyysi sen sisällölle. Nykyaikaiset analyttiset laitteet kuten massaspektrometrit ja röntgendiffraktometrit antavat tarkkoja lukuja todella pieniin pitoisuuksiin asti mikä on perusedellytys fluidisulkeumien pienen koon huomioon ottaen. Fluidisulkeumien pienen koon takia ko. fluidisulkeumatutkimukset ovat erittäin työläitä tehdä. Esimerkiksi aiemmin mainitussa fluidisulkeumien valkoiseksi värjäämässä maitokvartsissa, jossa kuutio senttimetriä kohden saattaa olla miljardi fluidisulkeumaa, on fluidisulkeumien painoprosentti kvartsiin suhteutettuna noin yhden promillen luokkaa, ja niinkin fluidisulkeumarikkaat näytteet ovat harvinaisia (Roedder, 1984). Toinen ongelma on pieni koko yhdistettynä

fluidien ainesosien pieneen konsentraatioon. Joskus liuennon aineen massa yhdessä normaalin kokoisessa fluidisulkeumassa on 10^{-10} ja 10^{-12} gramman välillä, joka on alle useimpien analyttisten laitteiden havaintorajan. Pienen näyttemäärän takia näyte on altis kontaminoitumiselle ja hävikille jopa niinkin paljon, että Roedderin (1984) mukaan tutkimustulokset, joissa ei anneta tarkkaa kuvausta näytteestä, työvaiheista, erotusprosesseista, analyttisistä metodeista jne., tulisi jättää huomiotta.

Fluidisulkeumista saadaan monenlaista kvalitatiivista ja semikvantitatiivista tietoa. Kiinteiden kappaleiden eli vaikkapa mineraalikeiden poistaminen fluidisulkeumien sisältä on yksi niiden tutkimista helpottava toimenpide. Näin niitä voidaan tutkia ilman isäntämineraalin vaikutusta esimerkiksi optisilla menetelmillä. Sulkeumien nesteiden sisältöä on tutkittu myös eri metodeilla. Yksi niistä on haihduttaa neste pois ja tarkkailla mitä kiinteää ainetta nesteestä saostuu. Nesteessä oleva natrium voidaan havaita tuhoamalla sulkeuman liekin päällä. Natriumin seurauksena liekki välähtää keltaisena jonka perusteella se voidaan tunnistaa (Roedder, 1984). Sulkeumissa olevia kaasujen tilavuuksia on tutkittu avaamalla sulkeuma, kun se on nesteimmersiossa ja tarkkailemalla siitä vapautuvaa kaasukuplan tilavuuden muutosta. Myös kaasujen hajuja voidaan hyödyntää. Mädältä kananmunalta haiseva rikkivety on jo pieninäkin pitoisuuksina havaittavissa hajun perusteella näytettä naarmutettaessa.

Ennen kuin päästään käsittelemään kvantitatiivisia menetelmiä, on huomauttamisen arvoista, että sulkeumien sisällön tutkimiseen ei ole vain yhtä parasta menetelmää. Tutkimuksiin on käytetty useita eri menetelmiä ja niiden yhdistelmiä tehden niiden vertailusta keskenään hyvin haastavaa. Toisaalta tutkimusmenetelmien valinta riippuu tutkittavista sulkeumista ja mitattavista suureista, eli ne mitkä ovat hyviä tietyn tyyppisiin sulkeumiin voivat olla toisiin sulkeumiin huonoja.

Kaasu- ja nestesulkeumien kvantitatiiviset tutkimusmenetelmät antavat melko tarkkoja lukuja pitoisuuksista, koostumuksesta tai vaikkapa isotooppisuhteista, kaasu- ja nestefaaseilla viitaten tässä kontekstissa olomuotoon huoneenlämmössä ja normaalissa ilmanpaineessa. Fluidisulkeumien kaasujen ja nesteiden tutkimusmenetelmät perustuvat kolmeen vaiheeseen – vapauttamiseen, niiden talteen ottamiseen ja analysointiin. Kaasujen vapauttamiseen on käytetty eri metodeja, mutta ne perustuvat joko

lämmittämiseen tai mekaaniseen hajottamiseen (Roedder, 1984). Näytteen lämmityksessä sulkeumien sisäinen paine kasvaa ja ilman kallion ulkoista painetta ei sulkeumaa ympäröivä kide kestä paineen kasvua rikkoutuen ja vapauttaen fluidit. Mekaanisessa hajottamisessa näyte murskataan puristamalla, jauhattamalla tai muulla vastaavalla tavalla ja samalla osa sulkeumista myös murskautuu. Jos halutaan avata joitain tiettyjä sulkeumia, täytyy se tehdä poraamalla tähän haluttuun sulkeumaan, joka on erittäin työlästä, mikäli halutaan iso näytemäärä. Fluidien talteen ottaminen tapahtuu usein uuttamalla.

Sulkeumien kaasujen erottamiseen ja talteenottoon tutkimuksia varten voidaan käyttää glyserolia (Roedder, 1984). Sulkeumien kaasu vapautetaan poraamalla sulkeumaan, kun se oli upotettuna kuivatettuun glyseroliin. Vapautuneet kaasut nousevat glyserolissa kaasukuplana, jossa ne olivat eristettynä muilta kaasuilta tutkimuksia varten. Kaasuja voidaan tutkia lukuisilla eri tavoilla, mutta tavanomaiset menetelmät vaativat tutkittavien kaasujen kondensoitumattomuuden (Roedder, 1984). Tutkimukset perustuvat joko painoon, tilavuuteen, paineeseen tai imeytyvyyteen. Kramer (1965) tutkimuksessa havainnoitiin suolakiteiden sisältämän veden määrää punnitsemalla kiteet ennen ja jälkeen kiteiden sisältämien sulkeumien hajottamista. Hajottamisen jälkeinen massan pieneneminen perustui veden haihtumiseen täysin kuivassa ympäristössä. Jotkut sulkeumien kaasut reagoivat nesteiden ja kiinteiden aineiden kanssa. Tätä on hyödynnetty hiilidioksidin havaitsemiseen sulkeumista. Hiilidioksidi reagoi bariumhydroksidin kanssa, joka muodostaa bariumkarbonaattia. Bariumkarbonaatti vaikuttaa hiilidioksidin sähkönjohtavuuteen, joten jos sulkeuman avaa bariumhydroksidihauteessa, ja hauteen sähkönjohtavuus muuttuu, voi kyseessä olla hiilidioksidipitoinen sulkeuma.

Sulkeumien nesteiden tutkimisessa puhdistus on välivaihe, joka parantaa sulkeumista saatavien nesteiden saantia. Se on usein sivutettu, vaikka jo valmiiksi vähäinen määrä sulkeuman sisältämää nestettä kontaminoituu todella herkästi. On olemassa kahdenlaisia puhdistuksia - muiden kuin tutkittavien mineraalien poisto ja pinnan epäpuhtauksien poisto.

Edellä mainittujen keinojen lisäksi on analyttisiä laitteita, joita käytetään monien aineiden kemiallisten ominaisuuksien määrittämiseen. Joitain näitä laitteita voidaan myös

hyödyntää fluidisulkeumien tutkimisessa. Spektrometrit, kromatografiat, mikrosäteet ovat esimerkkejä niistä. Kaikkia laitteita ei kuitenkaan voida käyttää kaikkien ominaisuuksien määrittämiseen. Esimerkiksi kaasukromatografiaa voidaan käyttää vain kaasujen tutkimiseen ja atomiabsorptio spektrometriaa voidaan hyödyntää ainoastaan metallien analysointiin.

Kromatografia on kemiallinen analyysimenetelmä, missä erotellaan kemiallisia yhdisteitä toisistaan. Se perustuu aineen erotteluun liikkuvan ja liikkumattoman faasin avulla. Liikkuva faasi siirtää analysoitavia aineita liikkumattomassa faasissa, missä erottuminen tapahtuu analysoitavien aineiden erilaisten ominaisuuksien perusteella. Fluidisulkeumatutkimuksissa kaasufaaseja voidaan analysoida kaasukromatografialla. Siinä liikkuva faasi on kemiallisesti inertti heliumkaasu ja erottuminen tapahtuu kromatografisessa kolonnissa olevassa nesteessä. Kromatografiset menetelmät ovat etenkin monimutkaisille hiilivety-yhdisteille hyviä (Roedder, 1984), mutta toimivat myös epäorgaanisten aineiden analysoinnissa.

Massaspektrometrialla voidaan tutkia fluidisulkeumissa olevia faaseja (esim. Korges ym. 2020). Massaspektrometrin toiminta perustuu ionien massan ja varauksen suhteeseen. Laite ionisoi näytteen, joka johdetaan sähkö- ja magneettikenttien läpi detektoriin. Sähkö- ja magneettikentät muuttavat ionien lentorataa niiden massan ja varauksen välisen suhteen perusteella, jolloin ne osuvat eri kohtiin detektorilla, jonka perusteella laite arvioi muun muassa sen, mikä alkuaine on kyseessä. Massaspektrometrillä on alkuaineanalyysin lisäksi mahdollista mitata isotooppisuhteita, jotka ovat tärkeitä etenkin malmiesiintymien tutkimisessa (Roedder, 1984).

5 YHTEENVETO

Fluidisulkeumat ovat erinomaisia tutkimuksen kohteita, kun halutaan selvittää mineraaleja muodostaneiden fluidien paine-, lämpötila olosuhteita ja koostumus. Fluidisulkeumatutkimuksissa korostuu tietämys hydrotermisistä fluideista. Fluidisulkeumat luokitellaan niiden syntyyn suhteessa ympäröivään kiteeseen, eli primääreihin, sekundäärisiin ja pseudosekundäärisiin fluidisulkeumiin. Fluidisulkeumatutkimuksien jako tehdään kahteen – ei destruktiivisiin, missä sulkeumaa ei tuhota; ja destruktiivisiin, missä sulkeuma tuhoutuu. Kokonaisvaltaisen tutkimustuloksen saamiseksi molemmat tutkimukset ovat usein tarpeen. Ei destruktiivisten tutkimusten tärkein tutkimusväline on petrografinen mikroskooppi. Destruktiiviset tutkimusmenetelmät usein antavat tarkkoja kvantitatiivisia tuloksia esimerkiksi fluidien koostumuksesta. Niissä käytetään analyyttisiä laitteita kuten massaspektrometriä. Fluidisulkeumista saatavaa tietoa on hyödynnetty monien malmiesiintymätyyppien, etenkin hydrotermisten malmien tutkimisessa.

6 LÄHDELUETTELO

Abersteiner, A. Kamenetsky, V. Goemann, K. Kjarsgaard, B. Rodemann, T. Kamenetsky, M. Ehrig, K. 2020. A genetic story of olivine crystallisation in the Mark kimberlite (Canada) revealed by zoning and melt inclusions, *Lithos*, Vol. 358, s. 105405. ISSN 0024-4937.

Bodnar, R., 2003. Introduction to fluid inclusions. Teoksessa: Anderson, S (Toim.). Marshall, D (Toim.). *Fluid Inclusions: Analysis and Interpretation*, Volume 32. Mineral. Assoc. Canada, Short Course 32, s. 1-8. ISBN 0-921294-32-8

Bodnar, R. Lecumberri-Sanchez, P. Moncada, D. Steele-MacInnis, M., 2014. *Fluid Inclusions in Hydrothermal Ore Deposits*. Teoksessa: Turekian, K (Toim.). Holland, H. (Toim.). *Treatise on Geochemistry*. Toinen painos. 9144 s. ISBN 9780080983004

Fossen, H., 2016. *Structural geology*. Toinen painos. Universitetet i Bergen, Norja: Cambridge University Press, 524 s. ISBN 9781107057647

Kerkhof, Alfons & Hein, Ulrich., (2001). Fluid inclusion petrography. *Lithos*, Vol. 55, s. 27–47.

Korges, M. Weis, P. Lüders, V. Laurent, O., 2020. Sequential evolution of Sn–Zn–In mineralization at the skarn-hosted Hämmerlein deposit, Erzgebirge, Germany, from fluid inclusions in ore and gangue minerals. *Miner Deposita*, Vol. 55, s. 937–952.

Kramer, JR., 1965. History of sea water; constant temperature-pressure equilibrium models compared to liquid inclusion analyses. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 29 (8). s. 921–945.

Lehtinen, M., Nurmi, P. ja Rämö, T., 1998. *Suomen kallioperä: 3000 vuosimiljoonaa*. Helsinki, Suomen Geologinen Seura ry., 375 s. ISBN 952-90-9260-1

Pirajno, F., 2009. *Hydrothermal Processes and Mineral Systems*. Dordrecht, Springer. 1250 s. ISBN 978-1-4020-8613-7

Roedder, E., 1984. Fluid Inclusions. Teoksessa: Ribbe P. H. (Toim.). Reviews in Mineralogy, Volume 12. Virginia: Mineralogical Society of America. 644 s. ISBN 0-939950-16-2

Sang, E., 1875. Notice of a Singular Property exhibited by the Fluid enclosed in Crystal Cavities. Royal Soc. Edinburgh Proc., 8, (86), s. 87-88.

Sonzogni, Y. Treiman, A., 2015., Small melt inclusions can record bulk magma compositions: A planetary example from the Martian basalt (shergottite) Tissint. Meteorit Planet Sci, vol. 50, s. 1880-1895.

Touray, JC. Sabouraud, C., 1970. Metastable inclusion brine in fluorite from Ouezzanne. Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists, 65(2), s. 216–218.

Tuba, G. Kontak, DJ. Zajacz, Z. Petrus, JA., 2019. Bulk microanalysis of assemblages of small fluid inclusions by LA-ICP-MS: Methodology and application to orogenic gold systems. Chemical Geology, Vol. 529, s. 119326., ISSN 0009-2541.

Wilkins, RWT. Barkas, JP., 1978. Fluid inclusions, deformation and recrystallization in granite tectonites. Contributions to Mineralogy and Petrology, 65(3), 293–299.

Wilkinson, J.J. 2001., Fluid inclusions in hydrothermal ore deposits. Lithos, 55, s. 229-272.

Yao, Y. Morteani, G. Trumbull, R.B., 1999. Fluid inclusion microthermometry and the P-T evolution of gold-bearing hydrothermal fluids in the Niuxinshan gold deposit, eastern Hebei province, NE China. Mineralium Deposita, 34, s. 348-365.

Zhang, J.-W. Nancollas, G.H., 1990. Mechanisms of growth and dissolution of sparingly soluble salts. Teoksessa: Hochella M.F (Toim.). White, A.F (Toim.). Mineral-Water Interface Geochemistry. Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy, Vol. 23, s. 365–396.