

Das Wachstumsmilieu der Quarzkristalle im Val d'Illeiz (Wallis, Schweiz)

Autor(en): **Mullis, Josef**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen
= Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie**

Band (Jahr): **56 (1976)**

Heft 2

PDF erstellt am: **21.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-43686>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Das Wachstumsmilieu der Quarzkristalle im Val d'Iliez (Wallis, Schweiz)

Von *Josef Mullis* (Freiburg)*)

Mit 17 Figuren und 7 Tabellen

Abstract

Alpine cleft quartz crystals generally grew from aqueous (hydrothermal) solutions. Inclusion studies have shown that quartz with a white stripe, sceptres and skeletal quartz crystals from Val d'Iliez (Western Switzerland) have grown in a methane rich and a water rich phase.

Mother liquor composition changed several times, concomitantly with crystal lattice contamination and variation of both crystal growth rate and crystal morphology.

We deduce

- rapid growth of sceptres and skeletal quartz in a methane rich environment,
- less rapid growth of quartz with a white stripe in a methane and a water rich environment,
- slow growth of prismatic quartz in a water rich environment.

The more rapid growth of quartz with a white stripe, sceptres and skeletal quartz, marks the start of a generation, whereas the slower growth of prismatic quartz marks the end. In Val d'Iliez alpine clefts grew four generations of quartz.

The lack of continuity of quartz growth may be explained by the periodic opening of the clefts, which occurred towards the end of the alpine orogeny. Pressure drop in the clefts took place after a rapid increase of cleft volume. Methane diffused into the cavities more rapidly than water, and the equilibrium between the growing crystal and the solution was disturbed; sceptres and skeletal quartz then grew rapidly. Water compensated the pressure drop by filling the cavities and thus created new equilibrium conditions which allowed the growth of prismatic quartz.

Val d'Iliez quartz crystals are favourable for fluid inclusion studies. The methane and methane-water systems are shown to be applicable as a geological barometer.

Zusammenfassung

Die Kristallisation von Kluftquarzen erfolgt im allgemeinen aus wässriger Lösung. Bei den Faden-, Zepter- und Fensterquarzkristallen des Val d'Iliez konnte anhand der Ein-

*) Institut für Mineralogie und Petrographie, Universität, CH-1700 Freiburg.

schlusstudie jedoch festgestellt werden, dass ihr Wachstum aus einer wasserreichen und einer methanreichen Phase erfolgte.

Die Mutterlösung änderte sich dabei mehrere Male in den Klüften, und mit ihr veränderten sich der Einbau von Verunreinigungen im Gitter, die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle und die Morphologie der Quarze. So beobachten wir

- ein schnelles Wachstum der Zepter- und Fensterquarze in methanreichem Milieu,
- ein weniger schnelles Wachstum der Fadenquarze in wasser- und methanreichem Milieu, und
- ein langsames Wachstum der prismatischen Quarze in wasserreichem Milieu.

Das schnellere Wachstum der Faden-, Zepter- und Fensterquarze bildet den Beginn, das langsamere Wachstum der prismatischen Quarze den Abschluss einer Quarzgeneration. Bis zu 4 Quarzgenerationen wurden in den Zerrklüften des Val d'Iliez ausgebildet.

Ursache des diskontinuierlichen Quarzwachstums sind die Öffnungsbewegungen der am Ende der alpinen Gebirgsbildung aufgerissenen Klüfte. Druckgefälle entstanden in den Klüften infolge rascher Volumenvergrößerung. Methan strömte schneller herbei als Wasser und reicherte sich in den Klufträumen an. Das Gleichgewicht des wachsenden Kristalls mit seiner Lösung wurde gestört, er begann sehr schnell zu wachsen und bildete Zepter- und Fensterformen. Wurde der Unterdruck in den Klüften durch nachströmendes Wasser wieder ausgeglichen, so stellten sich neue Gleichgewichtsbedingungen ein und ermöglichten so das Wachstum der prismatischen Quarze.

Die Quarzkristalle des Val d'Iliez eignen sich vorzüglich zum Studium der Flüssigkeits- und Gaseinschlüsse. An ihnen gelang es, die Systeme Methan und Methan-Wasser als geologische Barometer zu erproben und mit Erfolg anzuwenden.

INHALTSVERZEICHNIS

Kapitel I: Einleitung	221
Kapitel II: Geologie	223
1. Geologie	224
2. Zerrklüfte und Quarzwachstum	224
Kapitel III: Kluftparagenese Quarz und Calcit	227
1. Quarz	227
2. Calcit	229
Kapitel IV: Festkörper-, Flüssigkeits- und Gaseinschlüsse	230
A. Beschreibung und Deutung der Einschlüsse	231
1. Festkörpereinschlüsse	232
2. Flüssigkeits- und Gaseinschlüsse	234
B. Mikrothermometrische Untersuchung an Flüssigkeits- und Gaseinschlüssen .	237
1. Untersuchungsmethode, Auswahl und Präparation der Proben	237
2. Messergebnisse	238
C. Gaschromatographische Untersuchungen	241
1. Untersuchungsmethode, Auswahl und Präparation der Proben	241
2. Messergebnisse	242

D. Chemische Analyse der Einschlüsse	244
E. Auswertung der analytischen Messergebnisse	245
1. Auflösung eines nicht bestimmten Festkörpers innerhalb der flüssigen Methanphase	245
2. Dichte und Konzentration des Methans in den fluiden Einschlüssen	245
3. Kochsalzgehalt in den Einschlüssen	248
4. Methanhydrat ($\text{CH}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) in den Einschlüssen	249
5. Minimale Bildungstemperaturen	251
6. Minimale Bildungsdrucke	252
Kapitel V: Schlussfolgerungen für Gesteins-, Kluft- und Mineralbildung	255
1. Auflast, geothermischer Gradient und alpine Metamorphose	255
2. Kluftbildung im Rahmen der spätalpinen Tektonik	256
3. Mutterlösung in den Zerrklüften	258
4. Quarzkristallisation	260
Verdankungen	262
Literaturverzeichnis	263

KAPITEL I: EINLEITUNG

Seit dem Jahre 1965 werden in alpinen Zerrklüften am *Torrent de la Tille* (Val d'Iliez, Koord.: 559.700/118.160, Landeskarte der Schweiz, Blatt 1304) Faden-, Zepter- und Fensterquarze gefunden. Bei der ungewohnten Vielfalt von Quarzformen stellte sich die Frage nach den besonderen Wachstumsbedingungen dieser Kristalle. Derartig aussergewöhnliche Quarzformen hat man verschiedenenorts bereits im letzten Jahrhundert gefunden und wiederholt beschrieben. So berichtete SCHARFF 1864 von Fadenquarzen aus dem Haslital, dem oberen Wallis und dem Maderanertal und nahm an, dass der weisse Streifen im Innern des Kristalls «... wohl die Stelle eines jetzt nicht mehr vorhandenen Minerals andeutet, auf welchem der Bergkrystall aufgewachsen gewesen...» Eine meisterhafte Beschreibung der Fensterquarze gelang erstmals GAMBARI (1868) an der Formenvielfalt der Quarzkristalle von Porretta¹⁾. Die damals schon weltweit beobachteten Fensterquarzvorkommen wurden seither nach der Typuslokalität «*Porretta-Quarze*» benannt. Ihre typischen Skelett- und Fensterquarzformen weisen ein vorherrschendes Wachstum der Kanten und Ecken gegenüber den Rhomboeder- und Prismenflächen auf. Die Kristalle sind durchsichtig, oft auch milchig getrübt und relativ arm an höher indizierten Flächen.

¹⁾ Zusammen mit R. MARTIN besuchte ich im Sommer 1972 die Typuslokalität Porretta. Wir stellten fest, dass die geologisch-tektonischen Verhältnisse, die Morphologie der Quarzkristalle und deren Einschlüsse grosse Ähnlichkeiten mit denjenigen des Val d'Iliez aufweisen.

Die Hohlformen im Innern der schalenförmig gebauten Kristalle sind mit Flüssigkeits- und Gaseinschlüssen oder Ton gefüllt. GAMBARI schloss aus der Vielfalt der vorgefundenen Quarzformen auf einen mehrmaligen Wechsel der Wachstumsbedingungen dieser Quarzkristalle.

«Über ein neues Vorkommen von Bergkrystall in der Schweiz» berichtete VON FELLEBERG 1885 und beschrieb die Faden-, Zepfer- und Fensterquarze von Tour de Duin, 9 km NE der Fundstelle Torrent de la Tille (Val d'Iliez).

Weitere Fensterquarzlokalitäten in Frankreich und Übersee wurden vor allem durch LACROIX (1901–1909), TOURAY (1969) und BARLIER (1974), in den Schweizer Alpen besonders durch STALDER und TOURAY (1970), POTY und STALDER (1970) und STALDER et al. (1973) bekannt. Die bis heute erfolgte Bearbeitung und Deutung des Faden-, Zepfer- und Fensterquarzwachstums kann mit folgenden Stichworten charakterisiert werden:

- Mechanische Beeinflussung des Wachstumsmilieus: LEMMLEIN (1946), GRIGORIEV (1965) u. a. (vgl. Kapitel II).
- Physikochemische Veränderung des Wachstumsmilieus: GAMBARI (1868), HOLZNER (1927), GRIGORIEV (1960, 1962, 1965), GRIGORIEV und LUSCHNIKOV (1962), ROEDDER (1963), YERMAKOV et al. (1965), TOURAY und JAUZEIN (1967), TOURAY und SAGON (1967), TOURAY (1969 und 1970), POTY (1969), WAGNER et al. (1972), MULLIS et al. (1973), POTY et al. (1974) u. a.
- Studien der Flüssigkeits- und Gaseinschlüsse im Rahmen der alpinen Metamorphose: STALDER (1964), POTY (1969), POTY und STALDER (1970), STALDER und TOURAY (1970), MULLIS et al. (1973), BARLIER (1974), POTY et al. (1974) u. a.

Da eine zusammenhängende Bearbeitung derartiger Quarzformen gleicher Herkunft bisher nicht erfolgte, soll im folgenden versucht werden, diejenigen Faktoren näher zu definieren, die deren Wachstum im wesentlichen beeinflussten.

Die Arbeit gliedert sich dabei in folgende 3 Hauptteile:

1. Beschreibung der geologisch-tektonischen Verhältnisse der näheren Umgebung der Klüfte sowie der Lage der Quarzkristalle in den Klüften.
2. Studium der Aussen- und Innenmorphologie der Quarzkristalle, im Rahmen der zur Verfügung stehenden Untersuchungsmethoden.
3. Untersuchung der Festkörper-, Flüssigkeits- und Gaseinschlüsse in den Quarzkristallen zur Rekonstruktion ihres ursprünglichen Wachstumsmilieus. Die verwendeten Methoden sind die Mikrothermometrie, die Gaschromatographie und die chemische Analyse der Flüssigkeits- und Gaseinschlüsse.

Die Beschreibung der geologisch-tektonischen Verhältnisse und das Studium der Quarzmorphologie bilden die Grundlage zur Bearbeitung der Einschlüsse.

Die Ergebnisse der ersten beiden Hauptteile seien hier nur in ihren wesentlichen Punkten mitgeteilt (Details s. MULLIS, 1976, 1977).

KAPITEL II: GEOLOGIE

Petrographische Untersuchungen an den Flyschgesteinen der Fundstelle konnten das aussergewöhnliche Quarzwachstum nicht hinreichend klären. Nähere Hinweise lieferte das Studium der Kluftanlage im Gesteinsverband und der Öffnungsmechanismen der Zerrklüfte.

In der neueren Literatur wird dem Einfluss tektonischer Bewegungen auf das Kristallwachstum und auf das Verhalten von Flüssigkeits- und Gasphasen im Gestein vermehrte Aufmerksamkeit geschenkt: MÜGGE (1928), LEMMLEIN (1946), DEICHA (1954, 1955, 1958), GRIGORIEV (1963, 1965), MARTIN (1970), DURNEY (1972), DURNEY und RAMSAY (1973), MULLIS (1974) und WEISBROD und POTY (1975).

In einer der Dissertation vorausgehenden Arbeit (MULLIS, 1976) wurden die geologisch-tektonischen Verhältnisse der Quarzfundstelle näher beschrieben, die

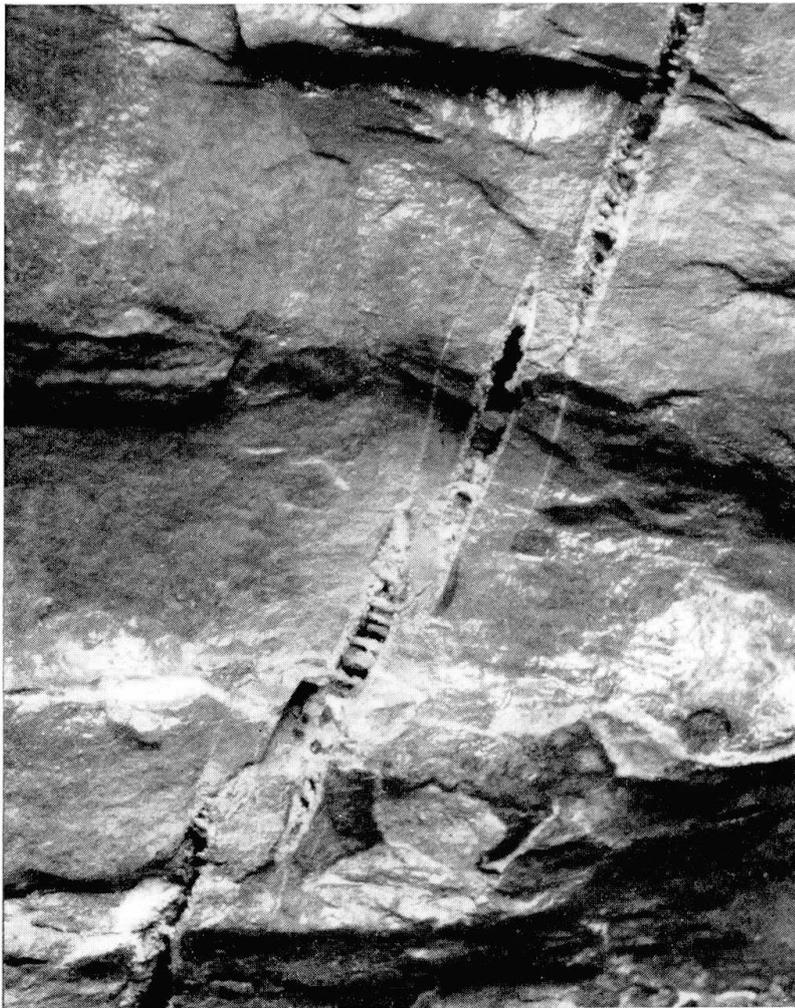


Fig. 1. Scherkluft mit Fadenquarz-, Zepherquarz- und kleinen Fensterquarzkristallen im Flysch-sandstein des Val d'Illicz. Bildbreite: 30 cm.

Zerrklüfte typisiert und ihr Öffnungsmechanismus besprochen. Die Ergebnisse seien hier auszugsweise wiederholt.

1. Geologie

Die klufführenden Gesteine setzen sich aus Sandstein und Tonschiefer zusammen, welche von SCHROEDER und DUCLOZ (1955) als parautochthoner Flysch ins Rupel gestellt wurden. Die Fundstelle der Quarzkristalle liegt unmittelbar über dem tektonischen Kontakt der autochthonen Molasse zum parautochthonen Flysch. In diesem störungssensiblen Kontaktbereich zweier tektonischer Einheiten wurden während spätalpiner Bewegungen die untersuchten Klüfte gebildet. Sie streichen mehrheitlich SE-NW und öffneten sich in S-, SW- und W-Richtung.

Die Quarzklüfte sind vorzugsweise in den härteren Partien der gefalteten, SE-einfallenden Gesteine anzutreffen (Fig. 1).

2. Zerrklüfte und Quarzwachstum

Der Einfluss der Klüftöffnungsbewegungen auf das Verhalten der Mutterlösung und das Wachstum der Quarzkristalle in den Klüften ist von grosser

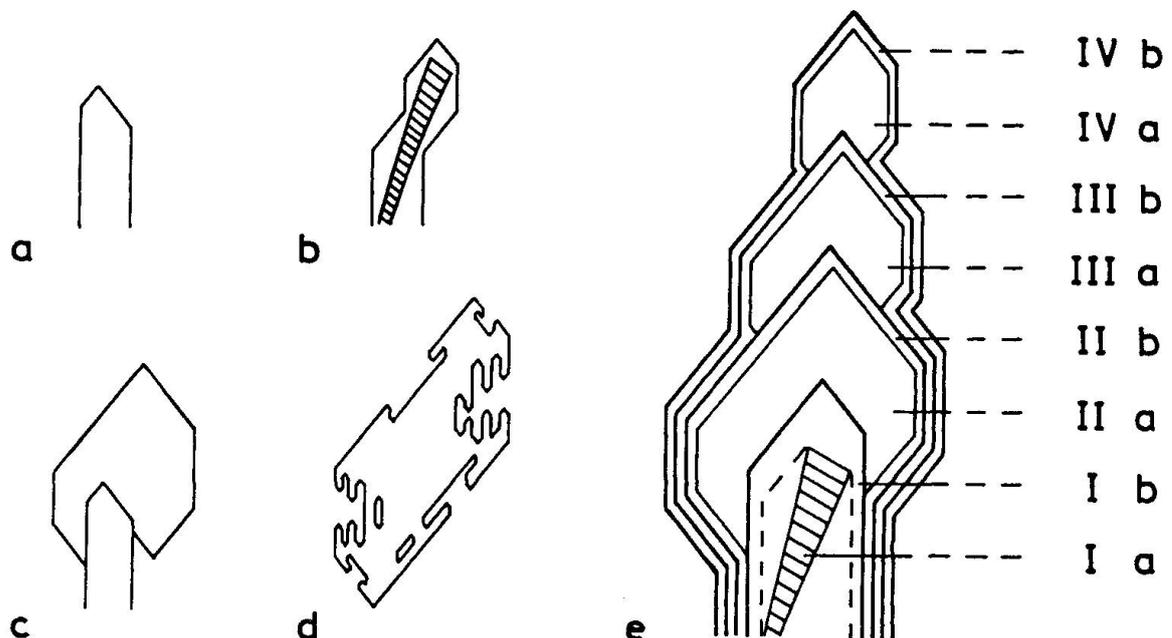


Fig. 2. Morphologie der Quarzkristalle im Val d'Illeiz.

- a Prismatischer Quarz
- b Fadenquarz
- c Zepterquarz
- d Fensterquarz (Skelettquarz)
- e Generationenmodell



Fig. 3. Fensterquarz. Vorherrschendes Wachstum der Kanten und Ecken gegenüber den Rhomboeder- und Prismenflächen. Grösse: 60 mm.

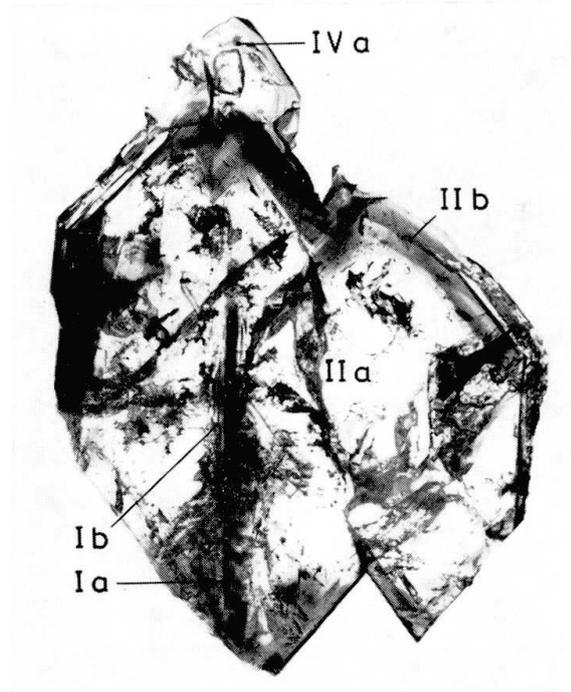


Fig. 4. Schliffpräparat eines γ -bestrahlten Quarzkristalls mit mehreren Quarzgenerationen. – Dunkle Partien: Gen. Ia, Ib und IIb (= Faden- und prismatischer Quarz). Helle Partien: Gen. IIa und IVa (= Fensterquarz). Gen. IIIa, IIIb und IVb sind nicht ausgebildet. Grösse: 40 mm.

Bedeutung. Der Verlauf der Öffnungsbewegungen der Klüfte ist in der Morphologie der Quarzkristalle gleichsam als «*Paläo-Seismogramm*» aufgezeichnet. So bildet der Fadenquarz das Aufreissen der Klüfte und den weiteren Verlauf der relativen Bewegungen der Klüftwände zueinander wie folgt ab:

- a) Die Quarzkörner an der Grenze vom Gestein zur beginnenden Kluft werden durch scherende Spannungseinwirkung ein erstes Mal gebrochen und in der Folge verheilt.
- b) Der Gesteinsquarz wächst nun als Kluftquarz weiter. Während rhythmisch wiederkehrende Spannungseinwirkung den Kluftraum um geringste Beträge vergrössert, wird der von Kluftwand zu Kluftwand gespannte Quarzkristall (vgl. Fig. 1) bei jedem Klüfterweiterungsimpuls erneut gebrochen und wiederum – meist unvollständig – verheilt (vgl. LEMMLEIN, 1946).
- c) Diese Abfolge verheilte Bruchstellen wird mantelartig von prismatischem Quarz umwachsen und erscheint als weisser Streifen im Quarzkristall (= Fadenquarz, Fig. 2b).

In Analogie zum Fadenquarz dürfen die braun gefärbten Wachstumszonen γ -bestrahlter Zepter- und Fensterquarze ebenfalls als eine der Folgen diskontinuierlicher Veränderung des Klufthohlraums (und der Mutterlösung) ange-

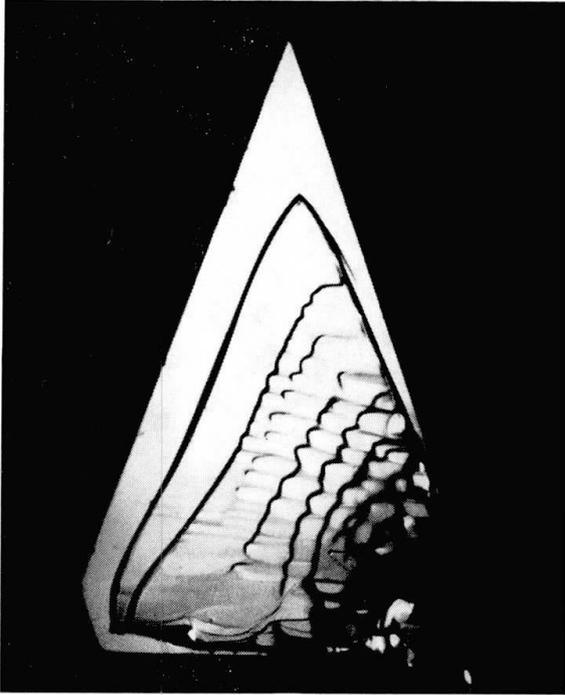


Fig. 5. Rhomboederfläche mit dachziegelartig angelagerten Fließformen und beginnender Fensterbildung. Die Richtung der Stoffzufuhr ist deutlich erkennbar. Grösse: 16 mm.



Fig. 6. Prismenfläche mit gitterförmiger Streifung (links), Parkettierung (Mitte) und beginnender Fensterbildung (rechts). Grösse: 14 mm.

sehen werden. Mechanisch aufgestreute Kristall- und Gesteinspartikelchen auf den Oberflächen wachsender Faden-, Zeppter- und Fensterquarze (Festkörpereinschlüsse) sowie zerbrochene und wiederum verheilte Fensterquarze verlangen die Annahme bedeutender Erschütterungen der Klüfte während des Wachstums dieser Kristalle (DEICHA, 1954; GRIGORIEV, 1965; POTY, 1966).

Im Gegensatz dazu deutet das Wachstum der prismatischen Quarzkristalle auf ein tektonisch ruhigeres Wachstumsmilieu hin. Tektonisch verursachte Mikrorisse sind dort weniger zahlreich, die Strahlungsverfärbung ist homogener und das Vorkommen von aufgestreuten Kristall- und Gesteinspartikelchen (während des Wachstums) weniger häufig.

Fasst man die erwähnten Beobachtungen zusammen, so kann man aus ihnen auf *pulsierende Öffnungsbewegungen der Klüfte (Kleintrhythmen)* schliessen. Diese können beim Fadenquarzwachstum relativ langsam und regelmässig, beim Zeppter- und Fensterquarzwachstum relativ schnell und unregelmässig aufeinanderfolgen und so den Kluftraum erheblich erweitern. Im Gegensatz dazu sind beim prismatischen Quarzwachstum die Kluftöffnungsbewegungen weniger zahlreich oder fehlen gänzlich, was das Kluftvolumen annähernd bzw. vollends stabil hält. Die Aufeinanderfolge von relativ schnell nacheinanderfolgenden Kluftöffnungsbewegungen auf ein längeres Ausbleiben von Kluftöffnungsbewegungen bildet einen *Grossrhythmus*. Solche Grossrhythmen können sich mehrmals wie-

derholen, wobei die relativ schnell nacheinanderfolgenden Kluftöffnungsbewegungen jedesmal das Wachstum einer neuen Quarzgeneration einleiten.

KAPITEL III: KLUFTPARAGENESE QUARZ UND CALCIT

Der Inhalt von 75 Klüften wurde systematisch aufgesammelt und die Lage jeder entnommenen Probe im Kluftraum auf einer Zeichnung sorgfältig vermerkt. Quarz und Calcit bilden die Paragenese der Fundstelle; daneben konnte nur ein einziges Pyritwürfelchen von 0,5 mm Kantenlänge unter rund 20000 Quarzkristallen gefunden werden.

Die morphologischen Untersuchungsergebnisse werden hier nur soweit mitgeteilt, wie sie für die Themenstellung von Bedeutung sind. Eine eingehendere Darstellung soll später erfolgen (MULLIS, 1977).

1. Quarz

Der Tief- oder β -Quarz gehört der trigonal-trapezoedrischen Klasse 32 an und wird in die Raumgruppen $P 3_1 2$ (Rechtsquarz) und $P 3_2 2$ (Linksquarz) unterteilt.

Die Quarzkristalle wurden von BAMBAUER (1961) und BAMBAUER et al. (1961, 1962, 1963) aufgrund ihrer Domänenstruktur und der Konzentration an Spurenelementen in 2 Gruppen unterteilt: 1. «Gewöhnliche Bergkristalle» mit Makromosaikbau und geringem Spurenelementgehalt; 2. Bergkristalle mit einem mimetischen Fachwerk von optisch zweiachsigen Lamellen und einem durchschnittlich 20mal höheren Spurenelementgehalt.

Durch den Wegfall der Digyren erfahren die Lamellenquarze eine Symmetrierniedrigung von Klasse 32 auf Klasse 3. Dieser Lamellenbau wurde zum erstenmal von WEIL (1930) beobachtet. Vergleicht man die bekannten Fundpunkte von Lamellenquarzen miteinander, so zeigt es sich, dass sie gewöhnlicherweise im Einflussbereich tektonisch bewegter Zonen auftreten, z. B. am Rande der Kristallinmassive (z. B.: Vättis, Windgällenhütte [WEIBEL, 1966; RYKART, 1971], La Gardette [POTY, 1969]) oder auf Brüchen in kompakten Gesteinskomplexen. Nach der vorliegenden Studie gehören auch die Quarzkristalle des Val d'Iliez der Gruppe der Lamellenquarze an.

In den Zerrklüften des Val d'Iliez können 4 *Quarzhabitus* voneinander unterschieden werden:

1. Normalprismatischer Habitus (Fig. 2a).
2. Prismatischer Quarz mit weissem Faden von Flüssigkeits- und Gaseinschlüssen (= Fadenquarz, Fig. 2b). Seine Form ist flachprismatisch und langgestreckt in einem Breiten/Längen-Verhältnis von 1 : 5.

3. Zepterhabitus von vornehmlich gedrungener bipyramidaler Form (Fig. 2c).
4. Skeletthabitus (= Fensterquarz). Die Fensterquarze sind charakterisiert durch vorherrschendes Wachstum der Kanten und Ecken gegenüber den Flächen. Sie weisen in der Richtung extremer Fensterbildung starke Verzerrungen auf (Fig. 2d und Fig. 3).

Tabelle I. *Morphologische Unterscheidung der Früh- und Spätphasen am Quarz*

	<i>Frühphasen</i>	<i>Spätphasen</i>
1. Hexagonales Prisma m (1010)	- stark verzerrt	- weniger stark verzerrt
2. Rhomboeder r (1011), z (0111)	- $r \approx z$ - sehr stark verzerrt	- $r > z$ - weniger stark verzerrt
3. Bipyramide s (1121)	- sehr selten	- häufig
4. Vizinalfiguren auf r, z, m_r und m_z (KALBS Modell [1927, 1933] zur Identifizierung von r, z, m_r und m_z ist an den Quarzkristallen des Val d'Iliez unbrauchbar)	- sehr stark verzerrt - Bildung von Kegel- und Fliessformen (Fig. 5 und 6)	- weniger stark verzerrt
5. Parkettierung (= Auflösung der Prismenflächen in kleine Subindividuen mit idiomorpher Oberflächenbegrenzung) (Fig. 6)	- häufig	- weniger häufig
6. Horizontale und vertikale Streifung (vertikale Streifung nicht identisch mit den Suturen von FRIEDLAENDER [1951])	- auf m: weniger zahlreich - auf z: vertreten durch stark verzerrte Vizinalfiguren	- auf m: zahlreich; kann in Parkettierung übergehen - auf z: vertreten durch Vizinalfiguren
7. Gitterförmige Streifung nach dem Grundrhomboeder auf m_r und m_z . Hinweis für Brasilianerverzwilligung nach KENNGOTT (1866), GAUDEFROY (1933), KALB (1933), FRIEDLAENDER (1948) und POTY (1969) (Fig. 6)	- häufig	- weniger häufig
8. Zwillingsbildung nach dem Brasilianergesetz (Fig. 6)	- sehr häufig	- weniger häufig
9. Strahlungsverfärbbarkeit der Quarzkristalle bei γ -Bestrahlung	- gering - diskontinuierlich	- stark - \pm homogen
10. Ätzgruben auf Quarzplatten // und \perp c geschnitten, nach 2stündiger Ätzung der Präparate mit 10 Teilen 40% HF und 1 Teil gesättigter Borsäure	- zahlreich - relativ tief	- weniger zahlreich - weniger tief
11. Geschätzter relativer Totalgehalt an Spurenelementen Al, K, Na, OH usw. im Gitter, in Analogie zu BAMBAUER (1961), BAMBAUER et al. (1962) und POTY (1969)	- sehr gross	- relativ kleiner
12. Geschätzte relative Gitteraufweitung der Quarzkristalle, in Analogie zu COHEN und SUMNER (1958), BROWN und THOMAS (1960), BAMBAUER (1961), TSINOBER und KAMENTSEV (1964) und POTY (1969)	- gross	- relativ kleiner

Diese Quarzhabitus können als *Grundtypen* verstanden werden. Da das Wachstumsmilieu der Kristalle sich mehrmals änderte und jeder dieser vier Grundtypen einer bestimmten Art von Kristallwachstum entspricht, werden an jedem einzelnen Kristall einer bis mehrere dieser Grundtypen verwirklicht sein. Der gleiche Grundtyp kann auch – mit Ausnahme des Fadenquarzhabitus – mehrmals am gleichen Kristall realisiert sein, je nach der Anzahl Generationen, die am Aufbau des Kristalls beteiligt sind (Fig. 2e und Fig. 4). Jede Generation weist zwei Wachstumsphasen auf, eine Frühphase mit Faden-, Zepter- und Fensterquarzwachstum und eine Spätphase mit prismatischem Quarzwachstum. Die Frühphasen (Fig. 2e: Gen. Ia²), IIa, IIIa, IVa) werden in der Regel von der prismatischen Abschlussphase (Fig. 2e: Gen. Ib, IIb, IIIb, IVb) mantelartig umwachsen. So wurden in den Zerrklüften des Val d'Iliez bis zu vier Quarzgenerationen ausgebildet.

Die morphologischen Eigenschaften der Früh- und Spätphasen sind in Tabelle I schematisch zusammengefasst, wobei jedoch nicht auf die zeitweilige Sonderstellung der Fadenquarze eingegangen wird (vgl. MULLIS, 1977).

Die äussere und innere Quarzmorphologie der Früh- und Spätphasen veranschaulicht deutlich, dass das Wachstum der Quarzkristalle in den Klüften ein *diskontinuierlicher* Vorgang war: Rhythmisch langsames Wachstum von Fadenquarz und schnelleres Wachstum von Zepter- und Fensterquarz, beide bei tektonisch bewegtem Wachstumsmilieu, und langsames Wachstum von prismatischem Quarz in tektonisch weniger beeinflusstem Wachstumsmilieu.

Aufgrund der in Kapitel II besprochenen Öffnungsrhythmen der Klüfte ist zu erwarten, dass mit der Veränderung des Klufthohlraums auch die Mutterlösung in den Klüften eine Veränderung erfuhr, welche ihrerseits das Kristallwachstum beeinflusste. Die kausale Verknüpfung von Kluftöffnungsbewegungen, Verhalten der Mutterlösung in den Klüften und Kristallwachstum wird in Kapitel V eingehend behandelt.

2. Calcit

Calcit kristallisiert in der ditrigonal-skalenoedrischen Klasse $\bar{3}m$ und gehört der Raumgruppe $R\bar{3}c$ an. Die beobachteten Calcit-Trachten lassen jene geschlossene Abfolge wiedererkennen, die von WAGNER (1974) für alpine Zerrklüfte aufgestellt wurde (Fig. 7): Blätterspat {0001} bildet die früheste Calcit-Kristallisation in den Klüften. Seine Basistafeln können bis $\frac{1}{2}$ dm² gross werden. Während des Wachstums der prismatischen Abschlussphasen der 2. Quarz-

²⁾ Die im Verlaufe dieser Arbeit häufig verwendete Unterteilung der Fadenquarze in Gen. Ia₁ und Gen. Ia₂ ist durch die Füllung der Flüssigkeits- und Gaseinschlüsse gegeben: Gen. Ia₁ zu Beginn des Fadenquarzwachstums ist reich an Wasser, und Gen. Ia₂ gegen Ende des Fadenquarzwachstums ist reich an Methan.

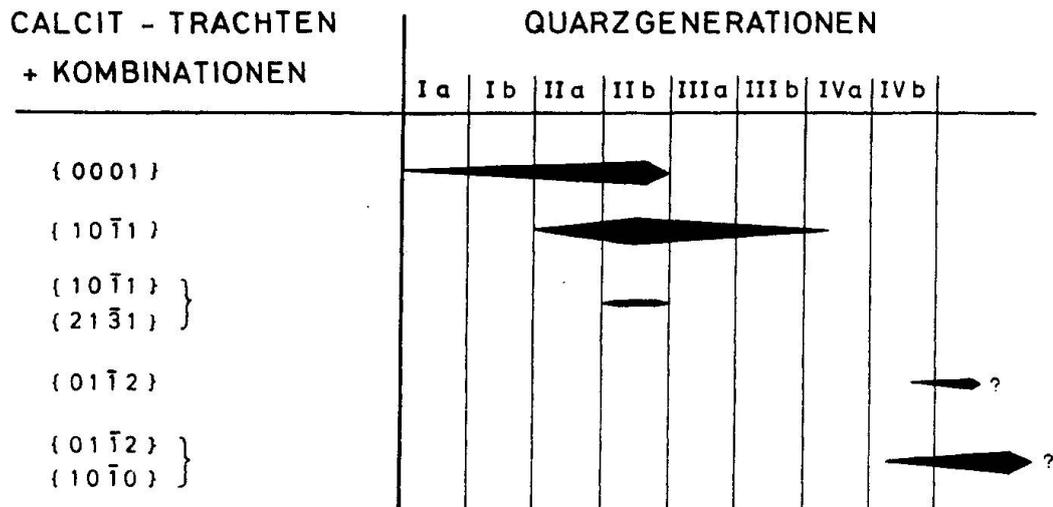


Fig. 7. Sukzessionsdiagramm von Calcit in Bezug auf das Generationenwachstum der Quarzkristalle.

generation wird der Blätterspat von Kristallen mit rhomboedrischer Tracht {10 $\bar{1}$ 1} abgelöst. Vereinzelt läuft die Kombination von Rhomboeder {10 $\bar{1}$ 1} und Skalenoeder {21 $\bar{3}$ 1} mit. Rhomboeder- und Skalenoederwachstum haben eine relativ kurze Kristallisationsdauer. Ihnen folgt am Ende der Quarzkristallisation die flachrhomboedrische Calcitvarietät {01 $\bar{1}$ 2}, allein oder kombiniert mit dem hexagonalen Prisma {10 $\bar{1}$ 0}. Die Kombination von Flachrhomboeder und Prisma bildet den Abschluss der Calcit-Kristallisation.

Diese Calcit-Abfolge scheint nicht mit dem Generationenwachstum von Quarz in Beziehung zu stehen (vgl. Fig. 7), sondern von anderen Kristallisationsfaktoren abzuhängen (vgl. SHARP, 1965).

KAPITEL IV: FESTKÖRPER-, FLÜSSIGKEITS- UND GASEINSCHLÜSSE

Die Quarzkristalle des Val d'Iliez enthalten Festkörper-, Flüssigkeits- und Gaseinschlüsse, die sich von Generation zu Generation qualitativ und quantitativ ändern. Ihre genaue Untersuchung ermöglicht die Rekonstruktion des Wachstumsmilieus der Quarzkristalle. Dabei wird von der Annahme ausgegangen, dass der «Verschliessungs- und Umwachsungsprozess» der Einschlüsse durch den Wirtkristall relativ schnell vonstatten ging und dass danach kein bedeutender Stoffaustausch der eingeschlossenen Phasen mit dem Wirtkristall sowie nach aussen stattfand. Diese Voraussetzung erfüllt der Quarzkristall nach der herrschenden Meinung (DEICHA, 1955; YERMAKOV, 1965; ROEDDER und SKINNER, 1968, u. a.) besonders gut.

Die Flüssigkeits- und Gaseinschlüsse wurden mit den Methoden der Mikro-

thermometrie, der Gaschromatographie und der chemischen Analyse untersucht, die Festkörpereinschlüsse mikroskopisch in Dünnschliffpräparaten. Das Schwergewicht der Arbeit lag bei der Mikrothermometrie. Hier werden die Umwandlungstemperaturen der im Quarzkristall eingeschlossenen Phasen gemessen und so ihr Inhalt qualitativ, halbquantitativ und quantitativ bestimmt. Diese Informationen erlauben es, die Bildungstemperaturen und Bildungsdrucke der Einschlüsse und der Wirtkristalle mit guter Annäherung zu ermitteln.

Die Bedeutung dieser Methode wurde in den Grundzügen schon von SORBY (1858) erkannt. Er nahm an, dass die Einschlussfüllung bei der Umschliessung eine homogene Phase darstellt und dass sich erst bei der Abkühlung eine zweite Phase bildet (= Gasblase, Libelle). Davon leitete er ab, dass bei konstantem Volumenverhältnis von Flüssigkeit und Libelle, bei genauer Kenntnis von deren Chemismus und bei der Abschätzung der Bildungsdrucke die wahre Bildungstemperatur errechnet werden könne. SORBYS Einschlussmodell blieb über ein halbes Jahrhundert der Kritik ausgesetzt, bis NACKEN (1921) die homogenen und heterogenen Gleichgewichte der in Frage kommenden Systeme neu überprüfte und deren Anwendbarkeit abgrenzte.

Durch die Arbeiten von INGERSON (1947), KENNEDY (1950 a), LEMMLEIN (1956), KALYUZHNYI (1960), LEMMLEIN und KLEVTSOV (1961) u. a. gewannen die Einschlüsse neue Bedeutung als geologisches Thermometer und Barometer. In der Folge zeigten YERMAKOV et al. (1950, 1957, 1958; 1965), DEICHA (1955), ROEDDER (1962, 1963), ROEDDER et al. (1963), SMITH (1963), YPMA (1963) u. a. die Vielfalt der Anwendungsbereiche der Einschlussbearbeitung auf und legten damit das Fundament zur modernen Einschlussforschung.

A. Beschreibung und Deutung der Einschlüsse

Die Einschlüsse der Quarzkristalle des Val d'Illicz lassen sich in zwei Gruppen unterteilen, in Festkörpereinschlüsse sowie Flüssigkeits- und Gaseinschlüsse³⁾, deren Inhalt sich nach Form, Natur und Menge der eingeschlossenen Phasen unterscheidet (Tabelle II).

Beide Einschlussgruppen haben spezifische Aussagekraft für die Beurteilung des Wachstumsmilieus der Quarzkristalle: Die Festkörpereinschlüsse vornehmlich als Zeugen tektonischer Aktivität während des Quarzwachstums – die fluiden Einschlüsse als Relikte der ursprünglichen Mutterlösung, aus der die Quarzkristalle gewachsen sind.

³⁾ Die Flüssigkeits- und Gaseinschlüsse werden im Rahmen dieser Arbeit fluide Einschlüsse genannt. Fluid bezeichnet dabei die Zustandsform von Einschlüssen, die flüssig und gasförmig sein kann.

1. Festkörpereinschlüsse

Der Quarz baut während seines Wachstums vermehrt Festkörper in sein Kristallgebäude ein. Diese können aus dem oberen Teil der Kluft auf den Flächen weiter unten gewachsener Kristalle als «Depot» abgesetzt worden sein (GRIGORIEV, 1963, 1965; ПОТЫ, 1966) oder als neu gebildete Keime an den Kristallflächen anhaften. Aufgestreute kristalline Bruchstücke sowie neu gebildete Kristalle können gleichzeitig mit dem Wirtkristall weiterwachsen. Ihre Wachstumsgeschwindigkeit ist in der Regel kleiner als die der betreffenden Fläche des Wirtkristalls, so dass sie vom Wirtkristall umwachsen und als Festkörper eingeschlossen werden.

Bei den Festkörpereinschlüssen lassen sich mindestens 3 Gruppen auseinanderhalten, die einzeln oder nebeneinander in der gleichen Quarzgeneration vorkommen können:

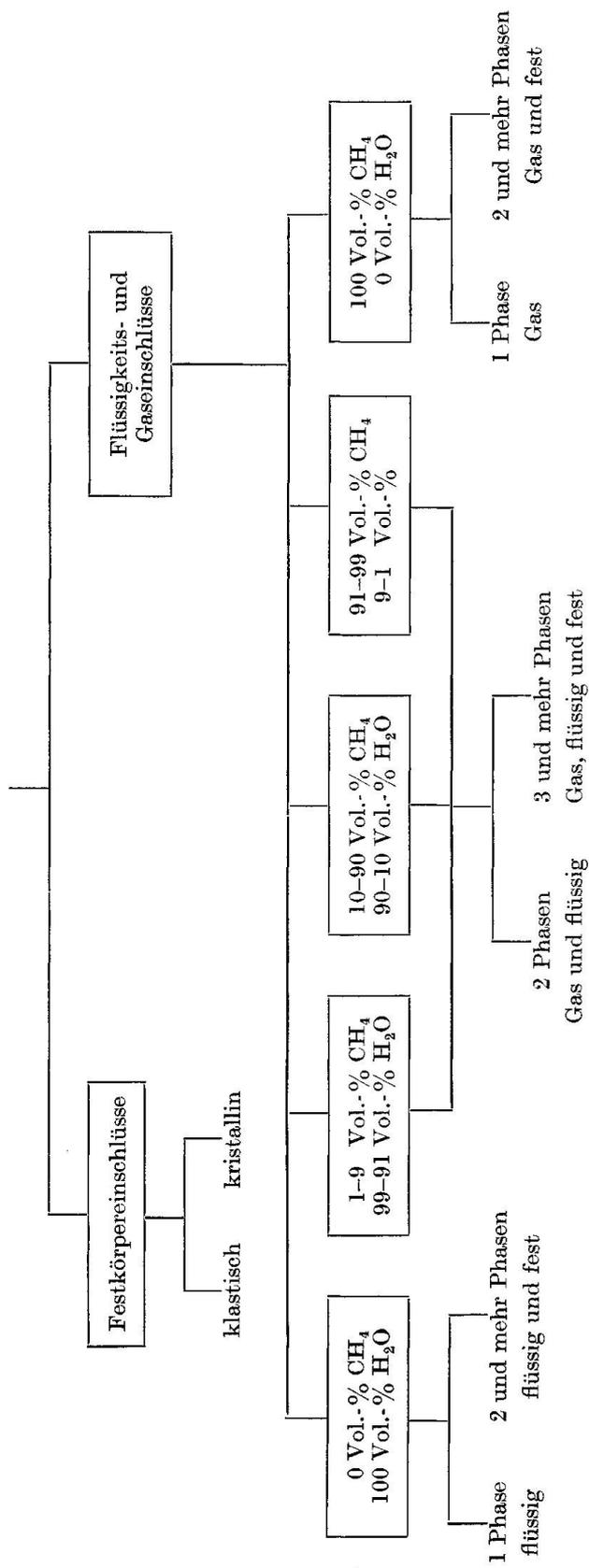
1. Neu gekeimte Quarz- und Calcitkristalle.
2. Aufgestreute Quarz- und Calcitbruchstücke.
3. Aufgestreute Gesteins- und Bitumenrelikte.

Gruppe 1 ist selten und fast ausschliesslich an die schnell gewachsenen Kristallpartien (Frühphasen) gebunden. Diese Einschlüsse sind sehr klein und aussergewöhnlich verzerrt, zum Teil in einem Breiten/Längen-Verhältnis von 1 : 20 bis 1 : 50. Ihr Vorkommen weist auf eine Veränderung des Wachstumsmilieus bei der Kristallisation der Zepher- und Fensterquarze hin. *Gruppe 2 und 3* kommen sehr häufig vor; ihre Verteilung ist zu 80% an die strahlungsunverfärbten, schnell gewachsenen Kristallpartien und nur zu 20% an die langsamer gewachsenen strahlungsverfärbten Kristallpartien gebunden. Die räumliche Lage der phantomartigen Anlagerungen kann im gleichen Kristall oft wechseln, namentlich beim Übergang von einer Generation zur andern, was auf eine Lageänderung des Kristalls in der Kluft während seines Wachstums schliessen lässt. Dies trifft vermehrt für zerbrochene und wiederum verheilte Kristalle zu.

Die Verteilung der im «geologischen Senkblei» (ПОТЫ, 1966) auf den Oberflächen der wachsenden Kristalle abgelagerten Festkörper lässt Rückschlüsse auf die relativen Bewegungen der Kluftwände zu, welche zur Zeit des Kristallwachstums herrschten:

- a) Erhöhte Aktivität der Kluftwandbewegungen bei der Einlagerung von relativ viel Festkörpern in den strahlungsunverfärbten, schnell gewachsenen Kristallpartien (Frühphasen) und
- b) reduzierte Aktivität der Kluftwandbewegungen bei der Einlagerung von relativ wenig Festkörpern in den strahlungsverfärbten, langsamer gewachsenen Kristallpartien (Spätphasen).

Tabelle II. Klassifikation der Einschlüsse in den Quarzkristallen des Val d'Illeiz



2. Flüssigkeits- und Gaseinschlüsse

Die fluiden Einschlüsse können primär und sekundär entstehen. Sie bilden sich *primär*:

1. Während des Wachstums eines Kristalls auf der Wachstumsspur der Flächen, Kanten und Ecken (insbesondere bei Skelettwachstum) und
2. während des Wachstums mehrerer Kristalle dort, wo die Kristalle aneinanderstossen.

Sie bilden sich *sekundär* infolge Rissbildung im Kristall, wobei die Risse während oder nach dem Wachstum der Kristalle entstehen können. – Die während des Kristallwachstums gebildeten sekundären fluiden Einschlüsse werden von mehreren Autoren (ROEDDER, 1963; YERMAKOV, 1965, u. a.) pseudosekundäre Einschlüsse genannt, weil ihre Füllung vor Abschluss des Kristallwachstums erfolgte. Von dieser Unterscheidung wird in der vorliegenden Arbeit abgesehen, da es sich bei allen gemessenen sekundären Einschlüssen ohnehin um «pseudosekundäre» Einschlüsse im Sinne YERMAKOV'S handelt (vgl. Fig. 8).

Im Val d'Iliez sind die *primären Einschlüsse* fast ausschliesslich an Bereiche schnellen Wachstums der Zepter- und Fensterquarze gebunden. Ihre Hohl-

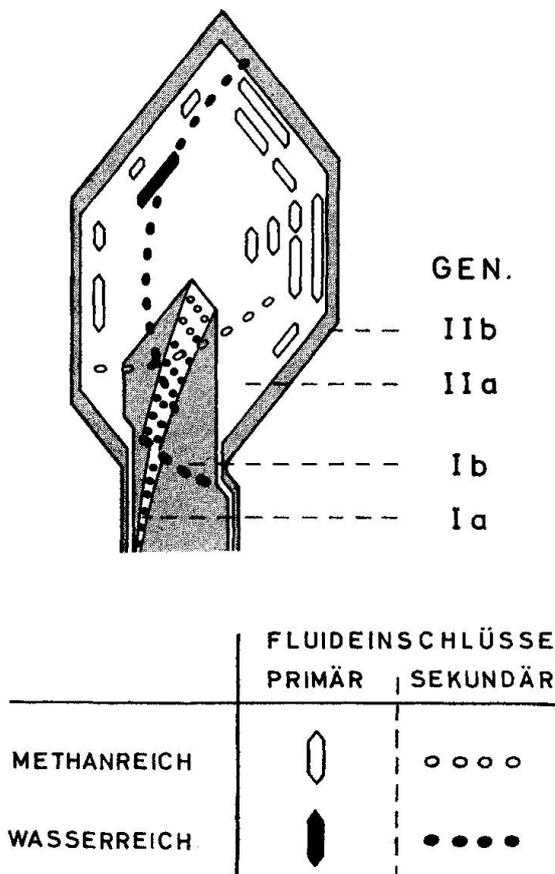


Fig. 8. Darstellung der fluiden Einschlüsse in den Quarzkristallen des Val d'Iliez (Gen. I und II).

formen treten häufig als negative Quarzformen, als Fenster- und Schlauchformen unter den Rhomboeder- und Prismenflächen, untergeordnet als Phantasieformen und selten nur als negative Rhomboeder auf. Die Hohlformen der primären Einschlüsse sind in der Regel zu > 95 Vol.-% mit Methan gefüllt. Meistens kann bei Zimmertemperatur unter dem Mikroskop keine weitere Phase unterschieden werden. Oft können Primäreinschlüsse mit «fremder» Einschlussfüllung beobachtet werden; solche Einschlüsse wurden regelmässig von späteren sekundären Einschlussbahnen durchschlagen und hernach mit deren Fluidphasen neu gefüllt (vgl. Fig. 8).

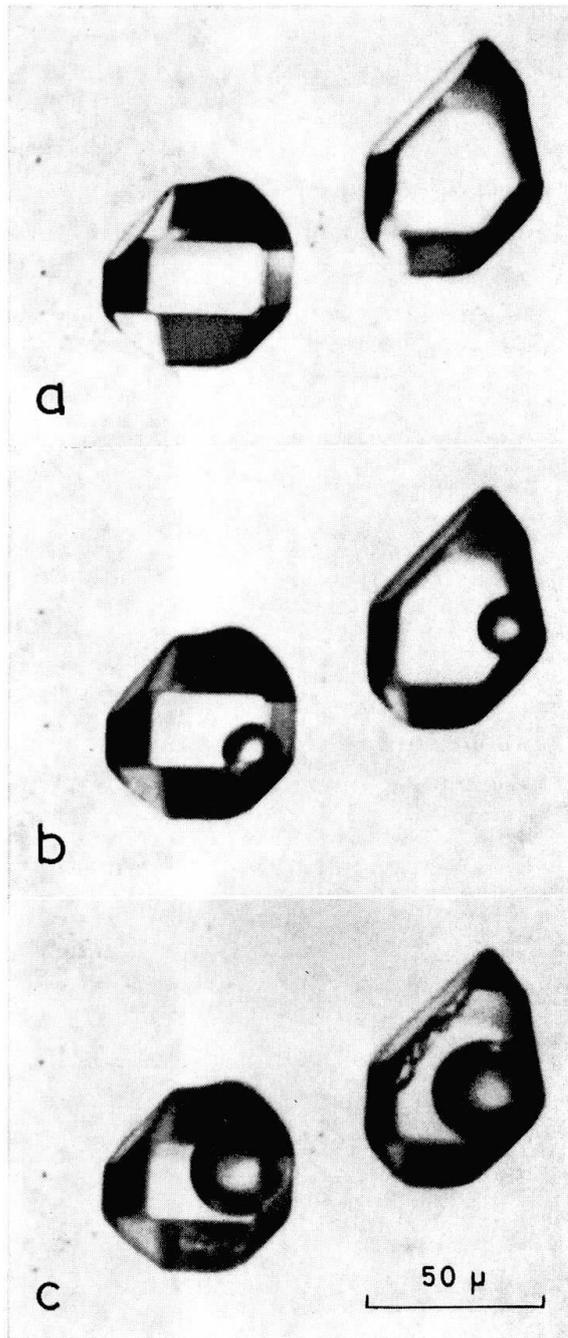
Die *sekundären Einschlüsse* kommen in allen Quarzhabitus vor. Sie entstanden zu einer Zeit, bei der die mechanisch erzeugten Risse verheilt und die Fluidphasen eingeschlossen werden konnten. Die Rissbildung wurde dabei durch mechanische Druck- und Zugeinwirkung, aber auch durch Dekrepitation von früher gebildeten Einschlüssen usw. hervorgerufen. Sie sind mit wässriger Lösung und/oder Methan gefüllt, wobei die Volumenverhältnisse von wässriger Lösung zu Methan variieren können (Tabelle II). Doch zeichnen sich deutlich 2 Gruppen von Einschlussfüllungen ab:

1. Einschlüsse mit 3–8 Vol.-% Methan als Libelle in wässriger Lösung; sie sind vorwiegend in Kristallpartien von prismatischem Quarzwachstum vorzufinden, und
2. Einschlüsse mit > 95 Vol.-% Methan neben möglichen Spuren von wässriger Lösung. Letztere sind vornehmlich an Zepter- und Skeletthabitus gebunden und stehen zeitlich im Zusammenhang mit der Entstehung der primären Einschlüsse.

Die Quasi-Totalfüllung primärer und sekundärer Einschlüsse mit Methan wirft besondere Probleme der Einschlussverheilung auf. Nach Ansicht zahlreicher Forscher wird das Methan als adsorbiertes Tröpfchen auf der Quarzoberfläche vom Quarz umwachsen und eingeschlossen. Diese Annahme muss neu überprüft werden, weil dabei – entgegen den vorliegenden Beobachtungen – überwiegend heterogene Füllungsverhältnisse zu erwarten wären. LEMMLEIN (1956) deutet den Verheilungsprozess von Rissen in Kristallen bei umgebender Gasphase als Effekt von Kapillarkondensation, welche eine Akkumulation von flüssiger Phase erzeugt und so die Verheilung der Risse ermöglicht.

Berechnungen aufgrund der extrapolierten Werte des Systems Methan–Wasser nach OLDS et al. (1942) und CULBERSON und MCKETTA (1951 a, 1951 b) widersprechen dem Deutungsversuch LEMMLEINS nicht, wonach die Löslichkeit von Wasser in Methan bei Drucken von 1500 bar und Temperaturen von 250° C bis 9 Mol.-% betragen kann.

Die Verschiedenheit der Meinungen bezüglich der Einschlussbildung und Rissverheilung in Quarzkristallen aus quasi-reiner Gasphase verlangt nach neuen experimentellen Untersuchungen, wobei die besonderen Verhältnisse der



a) $+25^{\circ}\text{C}$: Methan überkritisch.

b) -100°C : Methanlibelle (Gas) in flüssigem Methan. Homogenisierungstemperatur des Methans = -92°C . Dichte des homogenen Methans = $0,267\text{ g/cm}^3$.

c) -150°C : Nicht bestimmter Festkörper in flüssigem Methan neben der Methanlibelle. Auflösungstemperatur des nicht bestimmten Festkörpers = -108°C .

Fig. 9. Primäre Fluideinschlüsse mit >95 Vol.-% (= quasi-totaler) Methanfüllung.

Kapillarität, Viskosität, Oberflächenspannung, Oberflächendiffusion, Oberflächenenergie usw. berücksichtigt werden müssen.

Primäre und sekundäre Einschlüsse können vereinzelt neben ihrer Füllung von wässriger Lösung und Methan noch *Festkörper* enthalten. Es handelt sich dabei um Quarz- und Calcitbruchstücke, Bitumen und Gesteinsrelikte und sehr vereinzelt um kleine rötliche Stengelchen, deren Natur nicht näher bestimmt wurde (MARTIN und MULLIS, 1971). Die Verteilung der Festkörper in den fluiden Einschlüssen ist zufällig und beeinflusst die mikrothermometrischen Messresul-

tate nicht. Eine Ausnahme bildet das vereinzelte Auftreten von kleinen, schwarzen, sphärischen Kugeln (vermutlich Bitumen), welche vornehmlich in Einschlüssen mit den höchsten Methandichten und dem grössten Gehalt an höheren Kohlenwasserstoffen vorkommen (Fensterquarze der 2. Generation, vgl. Kapitel IV, C. 2).

Für den weiteren Verlauf der Arbeit beziehen wir uns auf folgende Annahmen und Voraussetzungen: Die Flüssigkeits- und Gaseinschlüsse in den Hohlformen der Quarzkristalle des Val d'Iliez sind Relikte der Mutterlösung, aus der die Kristalle wuchsen. Unter der Voraussetzung, dass die Einschluss-hohlformen seit ihrer Bildung dicht geblieben sind und dass keine chemischen Reaktionen der eingeschlossenen fluiden Phasen mit irgendwelchen Reaktionspartnern stattgefunden haben, können wir annehmen, dass folgende Eigenschaften der ursprünglichen Mutterlösung in den Einschlüssen erhalten geblieben sind:

1. Die chemische Zusammensetzung der fluiden Phasen – und
2. die Dichte der fluiden Phasen, welche es ermöglicht, den Druck (bei bekannter Temperatur) im Innern der Einschlüsse zu bestimmen.

B. Mikrothermometrische Untersuchungen an Flüssigkeits- und Gaseinschlüssen

1. Untersuchungsmethode, Auswahl und Präparation der Proben

Ein Heiz- und Kühlaufsatz am Mikroskop (umgebauter Heiztisch – altes Modell Leitz 350) erlaubt es, die Umwandlungstemperaturen der im Quarz eingeschlossenen Phasen zu beobachten und zu messen. Die verwendete Mess-elektronik wurde in Nancy (CRPG) entwickelt und für den Messbereich von -160° bis $+380^{\circ}$ C gebaut. Die Abkühlung erfolgt durch einen Gasstrom von gereinigter Luft, die ihrerseits zuvor in flüssigem Stickstoff abgekühlt wurde; hohe Temperaturen werden durch einen Heizwiderstand erzeugt. Die Temperatur wird mit einem Platin-Widerstands-Thermometer gemessen, das in den Probenhalter eingebaut ist.

Die Eichung der Apparatur erfolgt durch Schmelzpunktmessungen von n-Hexan ($-94,3^{\circ}$ C; KOCH-LIGHT, Hexan puriss. 3071, Reinheit $\geq 99\%$), von CO_2 in den Einschlüssen von Calanda ($-56,6^{\circ}$ C; überprüft auf seine Reinheit durch TOURAY, 1968), von n-Dodekan ($-9,6^{\circ}$ C; MERCK), von destilliertem Wasser (0° C) und für hohe Temperaturen von Standardschmelzkörpern von MERCK. Die Messgenauigkeit beträgt $\pm 0,2^{\circ}$ C für den Temperaturbereich von $-40^{\circ}/+40^{\circ}$ C und $\pm 0,5^{\circ}$ C für den Temperaturbereich von $-120^{\circ}/+300^{\circ}$ C. Das befolgte Untersuchungsverfahren wurde eingehend von ROEDDER (1962, 1963) und POTY et al. (1974) beschrieben.

Die Quarzproben stammen aus dem obersten Teil von 8 Klüften, die ungefähr auf gleicher Höhe im Gelände, jedoch bis zu 500 m auseinanderliegen.

Die Kristalle wurden parallel und senkrecht zur c-Achse gesägt, mit Karborundum auf eine Präparatdicke von 0,8–1 mm geschliffen und mit Ce(IV)-Oxid poliert. Hernach wurden die Präparate zur Unterscheidung der Quarzgenerationen am Reaktor Saphir in Würenlingen (mit ausgebrannten Brennelementen und einer Strahlendosis von 5×10^4 krad) γ -bestrahlt und photographiert.

2. Messergebnisse

Das Studium der fluiden Einschlüsse beschränkte sich auf die *methan*gefüllten primären Einschlüsse der Frühphasen (Zepter- und Fensterquarzformen), auf die *wasser*reichen sekundären Einschlüsse der Spätphasen (prismatische Quarzformen) und die sekundären Einschlüsse der Fadenquarze, die sowohl reich an Wasser wie auch reich an Methan sein können.

Zur Unterscheidung der sekundären Einschlüsse verschiedenen Alters (Generationen) innerhalb eines Quarzpräparates wurden folgende Kriterien beachtet:

1. Lage der Einschlüsse im Schliffpräparat. Dabei können die Einschlüsse früher Quarzgenerationen nicht in späteren Generationen vorkommen; der umgekehrte Fall ist jedoch möglich. So werden beispielsweise sekundäre Einschlüsse der 2. Quarzgeneration in der 2. und 1. Generation, nicht aber in der 3. und 4. Generation vorgefunden.
2. Form und Grösse der Einschlüsse, Füllungsgrad von Methan, Dichte des Methans, Salzgehalt in der wässrigen Lösung usw., welche sich von Generation zu Generation deutlich ändern.

Folgende Phänomene können während der *progressiven Abkühlung* der Präparate in den Einschlüssen beobachtet werden: Bildung von Hydrat (-35°C), Bildung von Eis (-40°C), Entmischung der überkritischen Methanphase in eine flüssige und eine gasförmige Phase ($-81,5^\circ$ bis -110°C) und die Bildung eines nicht bestimmten Festkörpers innerhalb der flüssigen Methanphase (-150°C). Bei *langsamer Erwärmung* werden folgende Phasenumwandlungen gemessen: Auflösen des nicht bestimmten Festkörpers innerhalb der flüssigen Methanphase (-120° bis -100°C), Homogenisation der flüssigen mit der gasförmigen Methanphase (-110° bis $-81,5^\circ\text{C}$; vgl. Fig. 9), Schmelzen des Eises ($-3,5^\circ$ bis $-0,5^\circ\text{C}$), Dissoziation des Hydrats ($+11^\circ$ bis $+27^\circ\text{C}$) und Homogenisation der wässrigen Lösung mit der methanreichen Phase (Libelle) ($+162^\circ$ bis $+252^\circ\text{C}$).

Da sich beim Abkühlen metastabile Zustände einstellen, müssen die Phasenumwandlungen bei aufsteigender Temperatur gemessen werden. Dies wurde unter reversiblen Bedingungen durchgeführt (vgl. ROEDDER, 1962). So liegen die Auflösungs- (nicht bestimmter Festkörper), Schmelz- (Eis) und Dissoziationstemperaturen (Hydrat) zwischen dem Auflösen und Wachsen des letzten

Kristalls, also unmittelbar unter der Auflösungs-, Schmelz- bzw. Dissoziations-temperatur des letzten Kristalls. Ebenso wurden die Homogenisierungstemperaturen der flüssigen mit der gasförmigen Methanphase sowie diejenigen der wässrigen Lösung mit der methanreichen Phase unter reversiblen Gleichgewichtsbedingungen gemessen, indem wiederum die Temperaturen zwischen dem Verschwinden und Wachsen der Gasblase bzw. unmittelbar unter ihrem Verschwinden festgehalten wurden.

Die entsprechenden Ergebnisse sind nach Quarzgenerationen getrennt in Figur 10 und Tabelle III aufgetragen. Figur 10 stellt dabei die Mittelwerte jeder einzelnen Kluft und aller Klüfte dar, während Tabelle III die Mittelwerte aller Klüfte mit den beiden (Klüfte)-Extremwerten wiedergibt. Einzelheiten seien bei der Auswertung der analytischen Messergebnisse (Kap. IV, E) näher besprochen.

C. Gaschromatographische Untersuchungen

Die Gaschromatographie ermöglicht die Trennung verschiedener gasförmiger Bestandteile aufgrund unterschiedlicher Absorption der Gase durch eine flüssige oder feste Phase.

Die Anwendung der Gaschromatographie zum Studium der Einschlüsse wurde durch mehrere Autoren mit Erfolg erprobt und bekannt gemacht: KRANTZ (1969), PETERSIL'É und SØRENSEN (1970), KVENVOLDEN und ROEDDER (1971), MASSON et al. (1973), BARLIER (1974), DE GROOT (1975), und CUNEY et al. (1976).

Die gaschromatographische Analyse der fluiden Einschlüsse wurde in den Laboratorien von J. TOURET und R. MARTIN (Universität Nancy I) durchgeführt.

1. Untersuchungsmethode, Auswahl und Präparation der Proben

Der verwendete Gaschromatograph (Carlo Erba Fractovap 2400 T) enthält 3 Trennungskolonnen:

- 1 Kolonne Porapak Q, kombiniert mit einem Flammenionisationsdetektor (CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4),
- 1 Kolonne Porapak Q, kombiniert mit einem Hitzedrahtdetektor (CO_2 , NH_3 , H_2S , H_2O , CS_2),
- 1 Kolonne Sphérosil XOB-075, imprägniert mit 10% Squalan, und kombiniert mit einem Flammenionisationsdetektor (CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_8 , C_3H_6 , Butane und Butene, usw.).

Die untersuchten Gase wurden durch Dekrepiration der Einschlüsse unter Vakuum (10^{-6} torr) aufgefangen und über das Trägergas (Helium) zu den Trennungskolonnen geführt.

Die Auswahl von 24 untersuchten Kristallproben hatte zum Ziel, die fluiden Einschlüsse aller Quarzgenerationen innerhalb einer gleichen Kluft und gesondert in ver-

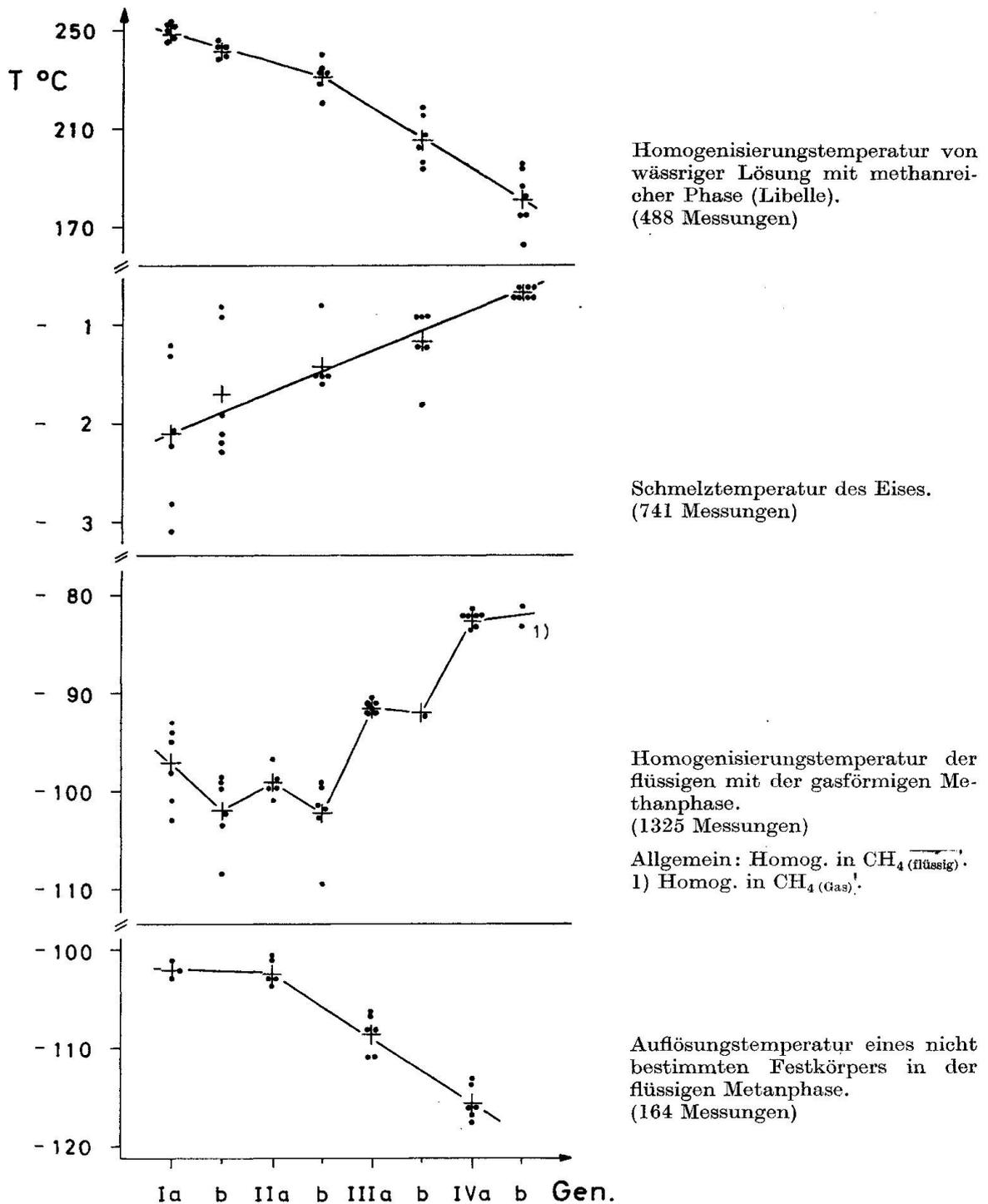


Fig. 10. Graphische Darstellung der mikrothermometrischen Messwerte ($^{\circ}\text{C}$) aller Generationen der Quarzkristalle des Val d'Illiez.

• \bar{x} jeder Kluft; + \bar{x} aller Klüfte. 3145 Messungen, 101 Quarzkristalle, 8 Klüfte. (Methanhydrat ist nicht aufgetragen.)

Tabelle III. *Microthermometrische Messwerte (°C) der Einschlüsse aller Quarzgenerationen des Val d'Iliez*

a) Mittelwerte (\bar{x}) aller Klüfte. b) Mittelwerte (\bar{x}) der Klüfte mit den Minimaltemperaturen.
c) Mittelwerte (\bar{x}) der Klüfte mit den Maximaltemperaturen.

	Quarzgenerationen											
	Ia ₁	Ia ₂	Ib	IIa	IIb	IIIa	IIIb	IVa	IVb			
Homogenisierungs-Temperatur von wässriger Lösung mit methanreicher Phase	a	249		242		232	206		182			
	b	245		239		221	195		163			
	c	253		245		241	219		196			
Dissoziations-Temperatur des Hydrats	a	16	25	16	23	16	18	17	16			
	b	15	24	15	22	15	15	16	15			
	c	17	26	18	24	17	22	18	17			
Schmelz-Temperatur des Eises	a	—		—		—	—	—	—			
	b	—		—		—	—	—	—			
	c	—		—		—	—	—	—			
Homogenisierungs-Temperatur der flüssigen und der gasförmigen Methanphase	a	—	97,0 ¹⁾	—	99,2 ¹⁾	—	91,4 ¹⁾	—	82,5 ¹⁾			
	b	—	102,0	—	101,0	—	92,1	—	83,6			
	c	—	93,1	—	96,8	—	90,9	—	81,7			
Auflösungs-Temperatur eines nicht bestimmten Festkörpers in der flüssigen Methanphase	a	—	102,1	—	102,2	—	108,4	—	115,7			
	b	—	103,0	—	103,8	—	110,9	—	117,7			
	c	—	102,2	—	100,5	—	106,2	—	113,0			

1) Homogenisation in CH₄ (flüssig) · 2) Homogenisation in CH₄ (Gas) ·

schiedenen Klüften zu studieren (vgl. Tabelle IV). Hierzu wurden die Quarzkristalle auf eine Korngrösse von 2 mm \varnothing zerkleinert, $\frac{1}{2}$ Stunde in siedendem Königswasser gereinigt, mehrmals in destilliertem Wasser gespült und während 2 Tagen bei 80° C getrocknet.

Die Analyse der Proben (0,1–0,5 g) erfolgte nach folgenden 3 Schritten:

1. Heizung auf 110° C zur Trocknung der Kristalle.
2. Heizung auf 300° C ($\frac{1}{2}$ h) und Messung der aufgefangenen Gase.
3. Heizung auf 450° C ($\frac{1}{2}$ h) und Messung der aufgefangenen Gase.

2. Messergebnisse

Nach Erhitzung auf 300° C wurde der grösste Teil der Einschlüsse gesprengt. Die Kohlenwasserstoffe sind überwiegend Alkane. In der Fraktion 300–450° C hingegen ist der Anteil der Alkane bedeutend höher, was auf sekundäre chemische Reaktionen zwischen dem Wasser und den Kohlenwasserstoffen zurückzuführen ist. Aus diesem Grunde werden in Fig. 11 und Tabelle IV nur jene

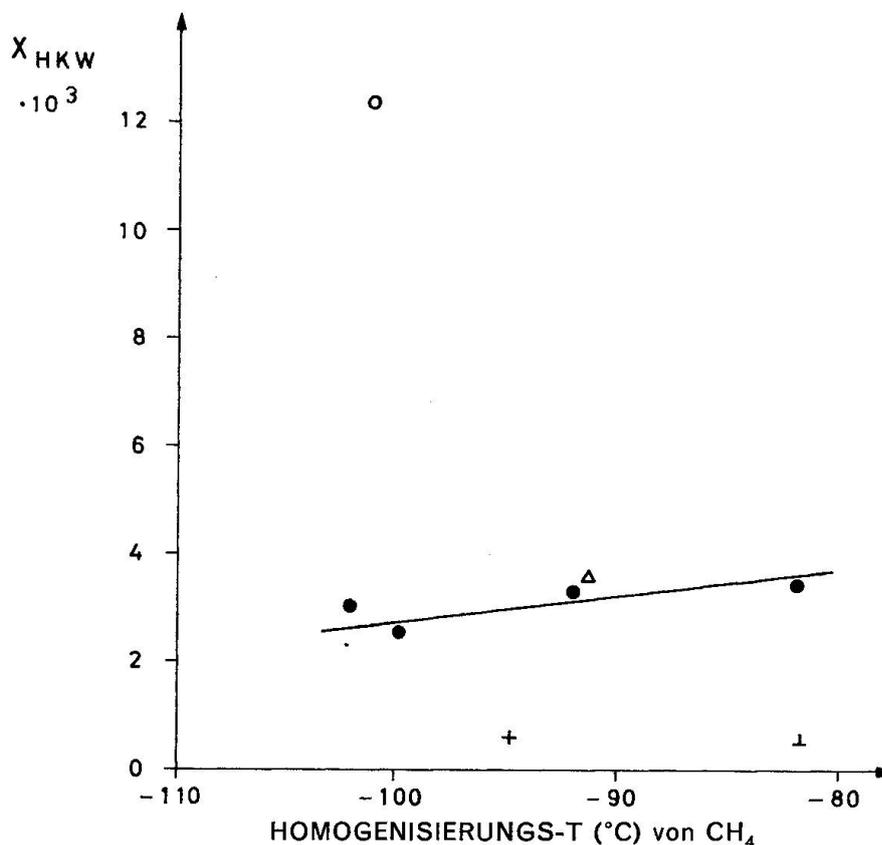


Fig. 11. Molenbruch der höheren Kohlenwasserstoffe (X_{HKW}) in Funktion der Homogenisierungstemperaturen des Methans.

Messwerte von 24 Kristallen, bei 300° C, aus den Klüften:

Δ 11 \circ 20 \bullet 23 + 59 \perp 71

$$X_{\text{HKW}} = \frac{\sum[\text{HKW}_{\text{C}_{2-4}}]}{[\text{CH}_4] + \sum[\text{HKW}_{\text{C}_{2-4}}]} \approx \frac{\sum[\text{HKW}_{\text{C}_{2-4}}]}{[\text{CH}_4]}$$

Werte wiedergegeben, die bei 300° C gemessen wurden und die nur wenig von der realen Zusammensetzung der fluiden Phasen abweichen dürften.

Die Studie zeigt, dass sich die eingeschlossenen Kohlenwasserstoffe zu > 99,6 Mol-% aus Methan und nur zu einem sehr geringen Teil aus höheren Kohlenwasserstoffen zusammensetzen. Nur in der 2. Generation der Kluft 23 können ~ 1,2 Mol-% höhere Kohlenwasserstoffe beobachtet werden, was im Zusammenhang mit den bitumenartigen Körperchen in den methanreichen Einschlüssen stehen mag und dort als Crack-Produkt (infolge Heizung auf 300° C) zu deuten ist.

In der Figur 11 ist der Molenbruch der höheren Kohlenwasserstoffe (X_{HKW}) gegen die Homogenisierungstemperaturen des Methans aufgetragen. Die Konzentration der höheren Kohlenwasserstoffe ändert sich in Kluft 20 mit zunehmender Homogenisierungstemperatur des Methans kaum merklich um 1 Mol-%, während sie in den anderen Klüften beliebig streut. Unterhalb der kritischen Temperatur des Methans (-82,5° C) besteht demnach kein kausaler Zusammenhang zwischen dem Gehalt an höheren Kohlenwasserstoffen in den Einschlüssen und der Homogenisierungstemperatur des Methans, wie dies BARLIER (1974) annahm.

In allen Klüften konnten auch Spuren von *Kohlendioxid* beobachtet werden. Allgemein ist eine Abnahme der CO₂-Gehalte von der ersten bis zur letzten Quarzgeneration wahrzunehmen, doch sind diese CO₂-Werte nicht mit denen der Kohlenwasserstoffe vergleichbar, da die Messgenauigkeit infolge zu kleiner CO₂-Mengen zu gering ist.

Die *Wassergehalte* in den Einschlüssen entsprechen den mikroskopisch ermittelten Werten. So weisen Zepterquarze, deren Einschlüsse unter dem Mikroskop kein Wasser zeigten, gaschromatographisch sehr wenig oder gar kein Wasser auf. Ebenso wurde in Fadenquarzen mit Einschlüssen von hohem Wassergehalt gaschromatographisch viel Wasser gefunden.

D. Chemische Analyse der Einschlüsse

Die chemische Zusammensetzung der Einschlüsse von 3 Quarzproben, bestehend aus je 5 Fadenquarzen (Kluft 59, Gen. Ia) ist in Tabelle V dargestellt. Für alle 3 Proben zeigen sich annähernd gleichmässige Werte. Eine Ausnahme bilden die Ca-Werte, deren Inhomogenität wahrscheinlich auf kleinste Calcitverunreinigungen zurückzuführen sind und die der vorausgehenden optischen Prüfung der Kristalle entgingen. Das Atomverhältnis K/Na ist konstant und liegt bei Werten von 0,10–0,12. Daraus folgt, dass der Hauptanteil der im Einschluss gelösten Salze NaCl sein muss, was andererseits durch die annähernd äquivalenten Cl-Mengen bestätigt wird. (Das nicht in NaCl gebundene Cl dürfte

Tabelle V. *Chemische Analyse der fluiden Einschlüsse (in ppm)*

Probe Nr.	K	Na	Ca	Mg	Cl	SO ₄
TT 59.1.1.24	0,025	0,125	0,375	0,01	0,20	0,02
TT 59.1.1.25	0,015	0,075	0,035	0,00	0,16	< 0,01
TT 59.1.1.26	0,015	0,085	0,685	0,00	0,15	< 0,01

Die chemische Analyse der fluiden Einschlüsse wurde in den Laboratorien des Centre de Recherches Pétrographiques et Géochemiques in Nancy von B. POTY und B. CHAROY durchgeführt. K, Na, Ca und Mg wurden durch Atomabsorption, Cl und SO₄ kolorimetrisch nach der in POTY et al. (1974) beschriebenen Methode bestimmt.

im KCl gebunden sein.) Die sehr geringen Mg- und SO₄-Werte lassen auf ein beinahe gänzlich fehlendes MgSO₄ schliessen.

E. Auswertung der analytischen Messergebnisse

1. Auflösung eines nicht bestimmten Festkörpers innerhalb der flüssigen Methanphase

Wir sahen, dass sich in den Einschlüssen mit fast gänzlicher Methanfällung bei -150°C ein durchscheinender, farbloser Kristall bildet, dessen Auflösungstemperatur zwischen -120° und -100°C liegt. Der Verlauf zunehmender Auflösungstemperaturen (vgl. Tabelle III) bildet eine Regressionsgerade mit den abnehmenden Homogenisierungstemperaturen des Methans. Dieses Phänomen kann zur Zeit nicht interpretiert werden. Ebenso wenig ist es gelungen, die chemische Beschaffenheit der Kristalle mit Sicherheit zu bestimmen. Es ist jedoch anzunehmen, dass es sich bei den neu gebildeten Kristallen um n-Butan, n-Pentan oder n-Hexan handeln dürfte, welche nach der gaschromatographischen Untersuchung messbar oder in Spuren in den Einschlüssen vorhanden sind und deren Tripelpunkte bei $-138,35^{\circ}\text{C}$ (n-Butan), $-129,72^{\circ}\text{C}$ (n-Pentan) und $-95,35^{\circ}\text{C}$ (n-Hexan) liegen.

2. Dichte und Konzentration des Methans in den fluiden Einschlüssen

Die Homogenisation der flüssigen und gasförmigen Methanphase findet zwischen -110° und $-81,5^{\circ}\text{C}$ statt. Dies gilt für wasserreiche und methanreiche Einschlüsse, wie dies durch MULLIS et al. (1973) mitgeteilt wurde. Die Messwerte von 1325 Einschlussmessungen lassen signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen Quarzgenerationen erkennen. Die Einschlüsse in Kristallen aus verschiedenen Klüften zeigen eine grosse Temperaturstreuung beim Wachstum der Faden- und prismatischen Quarze, eine geringe jedoch beim Zepter- und Fensterquarzwachstum.

Die Dichte des Methans lässt sich aufgrund der Homogenisierungstempera-

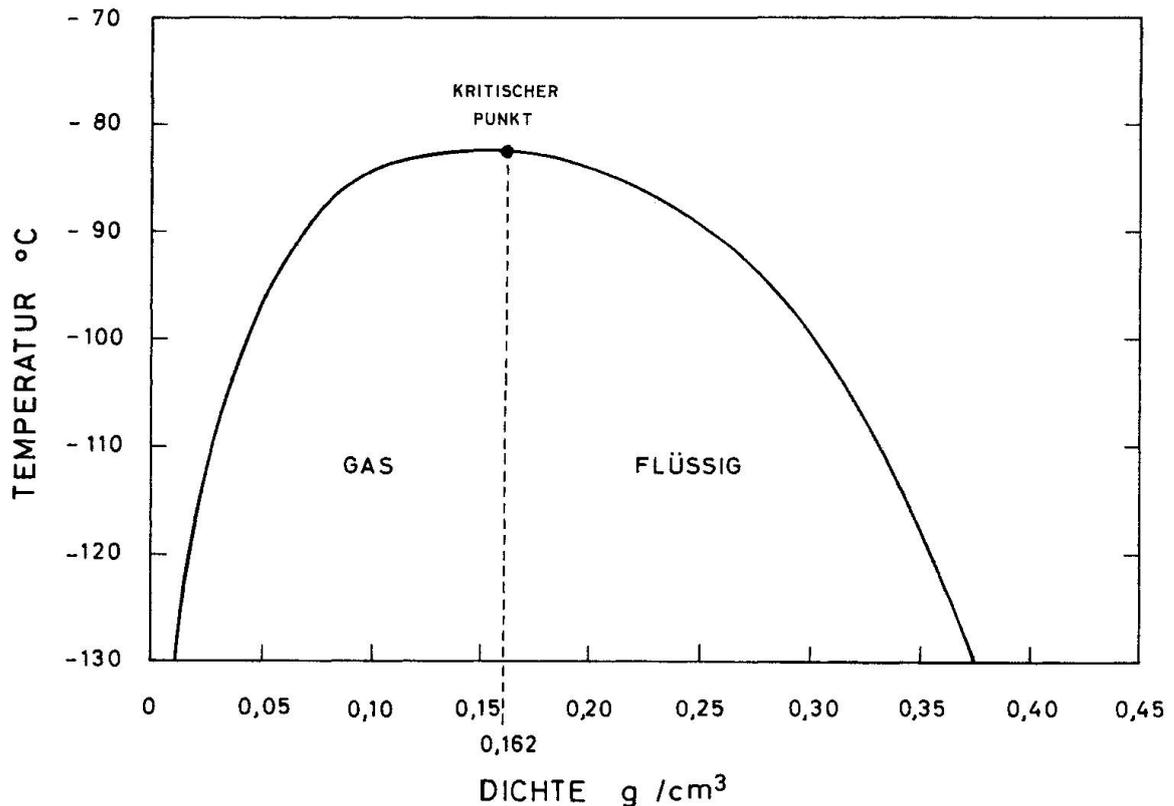


Fig. 12. Sättigungskurve des Methans nach ZAGORUCHENKO und ZHURAVLEV (1970).

turen des Methans unterhalb der kritischen Temperatur ($-82,5^{\circ}\text{C}$) mit der experimentell ermittelten Sättigungskurve des Methans (Fig. 12) nach ZAGORUCHENKO und ZHURAVLEV (1970) bestimmen. Die erhaltenen Werte können als exakt betrachtet werden, da die sehr geringen Verunreinigungen des Methans durch höhere Kohlenwasserstoffe oder Salzgehalte dessen Homogenisierungstemperaturen kaum beeinflusst haben. Aufgrund der Dichte lassen sich die Druckwerte in den Einschlüssen ermitteln, und zwar als Funktion der Temperatur anhand des PT-Diagramms von Methan nach ZAGORUCHENKO und ZHURAVLEV (1970; Fig. 13). Dies gilt für die Einschlüsse mit *quasi-totaler Methanfüllung*.

Die Messergebnisse an Einschlüssen mit nur 3–8 Vol.-% *Methanfüllung* bedürfen einer besonderen Erläuterung, um sie für die Druckbestimmung verwenden zu können. Dabei wird von der Annahme ausgegangen, dass das bei Normaltemperatur in der wässrigen Einschlussfüllung gelöste Methan bei der Abkühlung der Präparate mehrheitlich im Hydrat gebunden wird und es damit die Dichte des in der Libelle enthaltenen Methans bei tiefen Temperaturen ($-82,5^{\circ}$ bis -110°C) nicht beeinflusst. Nun erfahren aber die bei 25°C abgeschätzten Libellenvolumen nach erfolgter Eisbildung (also bei tiefen Temperaturen) eine Verkleinerung um 5–40%, was bei der Konzentrationsberechnung des Methans berücksichtigt werden muss. Dieser Kompressionseffekt der Libelle

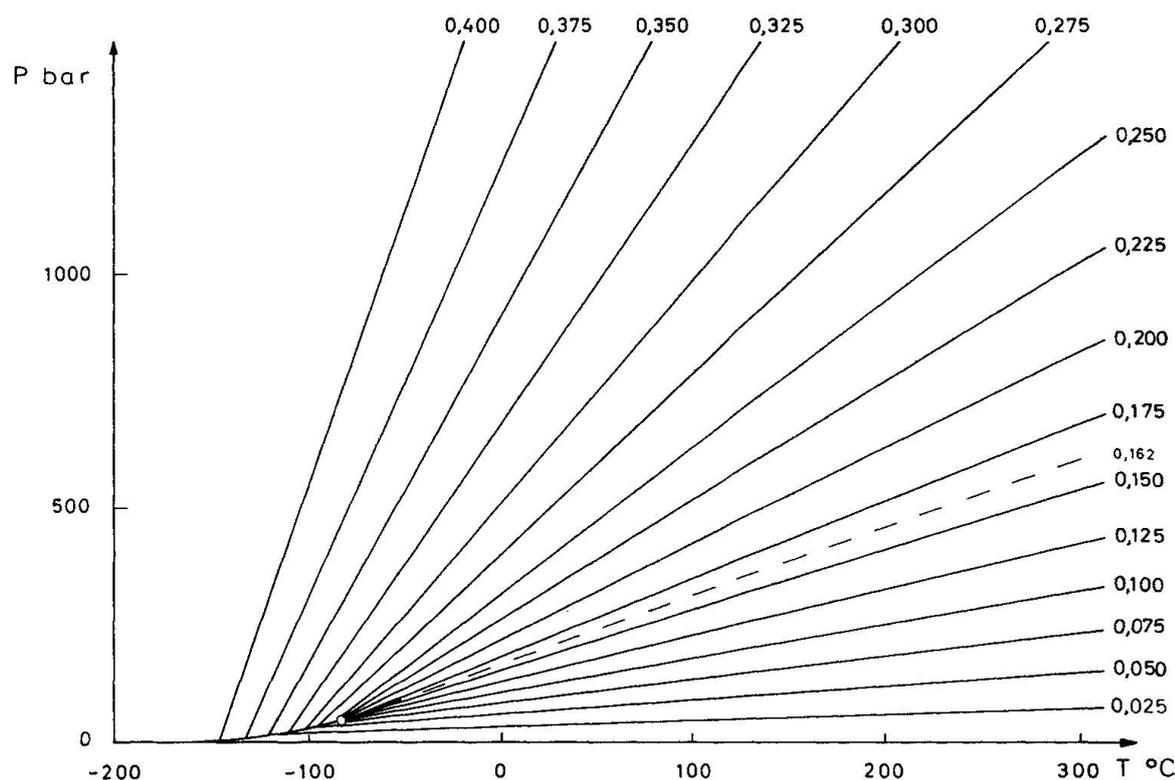


Fig. 13. Isopyknenverlauf des Methans im PT-Diagramm nach ZAGORUCHENKO und ZHURAVLEV (1970). – Dichte (ρ) in g/cm^3 .

scheint direkt im Zusammenhang mit den verschiedenen Kompressibilitäten von Eis und Methan bei den herrschenden Temperaturen und Drucken sowie den variierenden Methandichten im Einschluss zu stehen. Das Methanvolumen verändert sich dabei reziprok zur Dichte, so dass die gesuchte Dichte in den Libellen bei 25°C um den Faktor der Volumenverkleinerung der Libelle (bei Tieftemperatur) verkleinert werden muss (= Dichtekorrektur). Dieser Faktor kann vorläufig nur abgeschätzt werden und dürfte die Konzentration an Methan in den wasserreichen Einschlüssen bis zu 1 Mol-% verändern.

Zur Druckberechnung werden die Partialdrucke des Wassers und des Methans bei den minimalen Bildungstemperaturen addiert. Ein Fehler der Methankonzentration von 0,1–1 Mol-% entspricht bei dieser Methode der Druckberechnung einem Fehler von 2–20 bar, was bei den vorliegenden Drucken von 1500 bar vernachlässigt werden darf. Der gleiche Fehler von 0,1–1 Mol-% Methan hätte jedoch für die Druckermittlung nach den extrapolierten PTX-Diagrammen des Systems $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ von CULBERSON und MCKETTA (1951 a und 1951 b) eine Druckvariation von 100–800 bar zur Folge, was ausserhalb der zulässigen Fehlergrenze liegt.

In Tabelle VII sind die Methandichten für die einzelnen Quarzgenerationen aufgetragen. Allgemein ist ein Dichteanstieg von der ersten bis zum Ende der

zweiten Generation festzustellen, dann nehmen die Dichtewerte kontinuierlich ab. Die Dichten der Einschlüsse mit quasi-totaler Methanfüllung (Gen. Ia₂, IIa, IIIa, IVa) dürften den Methandichten entsprechen, die schon zur Zeit der Einschlussbildung vorlagen. Hingegen treffen die Methandichten der Einschlüsse mit geringer Methanfüllung (Gen. Ia₁, Ib, IIb, IIIb, IVb) nur für die Messbedingungen bei tiefen Temperaturen zu.

Eine Abschätzung der Methankonzentration in den wasserreichen Einschlüssen (Gen. Ia₁, Ib, IIb, IIIb, IVb) kann durch Addition des in der Libelle enthaltenen Methans und des in der wässrigen Lösung gelösten Methans (nach CULBERSON und MCKETTA, 1951a, 1951b) erhalten werden. Trotz der oben erwähnten Dichtekorrektur lässt sich ein Fehler von 0,1 bis 0,5 Mol-% Methan nicht vermeiden. Um so überraschender ist nun die gute Übereinstimmung der in den Einschlüssen der Fadenquarze (Gen. Ia₁) gefundenen Methankonzentration von $2,4 \pm 0,3$ Mol-% Methan mit den extrapolierten Löslichkeitswerten von CULBERSON und MCKETTA (1951a, 1951b) von 2,5 Mol-% Methan bei 250° C und 1500 bar.

Das bedeutet, dass die eingeschlossene Mutterlösung zur Zeit der Einschlussbildung annähernd methangesättigt war.

Allgemein kann eine Abnahme der Methangehalte in den wasserreichen Einschlüssen beobachtet werden, was durchaus einer Abnahme der Methanlöslichkeit infolge abnehmender Bildungstemperaturen der Einschlüsse (249° C bis 182° C) entspricht.

3. Kochsalzgehalt in den Einschlüssen

Die Kenntnis der gelösten Salzmenngen in der wässrigen Lösung der Einschlüsse ermöglicht eine recht genaue Bestimmung der Bildungsdrucke (LEMMLEIN und KLEVTSOV, 1961). Deshalb wurden auch die NaCl-Gehalte ermittelt.

Die Gegenwart von Kochsalz in wässriger Lösung erzeugt eine Gefrierpunktserniedrigung des Systems, was ROEDDER (1962) zur Bestimmung des Kochsalzgehalts in den Einschlüssen nutzte. Setzt man voraus, dass nur Kochsalz und keine bedeutenden Mengen von Hydrat im Einschluss vorkommen, so können die Gewichtsmengen des gelösten Kochsalzes nach den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN (1960) mit grosser Annäherung bestimmt werden. Diese Bedingungen sind in den wasserreichen Einschlüssen (Gen. Ia₁, Ib, IIb, IIIb, IVb) der Quarzkristalle des Val d'Iliez gegeben: Die chemische Analyse erwies, dass keine bedeutenden Mengen anderer Salze als Kochsalz die Gefrierpunktserniedrigung der wässrigen Lösung verursachen. Die Gegenwart von Methanhydrat kann gegebenenfalls grössere Mengen von Wasser binden, was zu einer über-tieften Gefrierpunktserniedrigung führt. Dieser Einfluss würde bei einer angenommenen Hydratbildung von 0,5 Mol-% CH₄ · 3,9 Mol-% H₂O einer Überkonzentration von $\sim 0,14$ Gew.-% NaCl auf 3,55 Gew.-% NaCl in Gen. Ia₁ entsprechen, ein Fehler, der vernachlässigt werden kann.

Aus Tabelle VII wird eine abnehmende Konzentration an gelösten Salzen in der wässrigen Lösung der Einschlüsse von Beginn (3,55 Gew.-%) bis zum Abschluss (1,10 Gew.-%) der Quarzkristallisation ersichtlich. Es handelt sich dabei um Mittelwerte aller Klüfte, welche höhere Kochsalzkonzentrationen in grossen Klüften und niedrigere in kleinen Klüften zulassen (vgl. Tabelle III – Extremwerte: 5,15 und 2,00 Gew.-% NaCl), ein Phänomen, das zur Zeit nicht erklärt werden kann.

4. Methanhydrat ($\text{CH}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) in den Einschlüssen

95% aller Hydratmessungen wurden an Einschlüssen mit 3–8 Vol.-% Methanfüllung (= Libelle) durchgeführt. Diese Hydrate dissoziieren bei $16 \pm 2^\circ \text{C}$. Hingegen konnten in den Einschlüssen mit mehr als 60 Vol.-% Methan Dissoziationstemperaturen von 11–27° C gemessen werden.

Die starke Streuung der relativ hohen Hydrat-Dissoziationstemperaturen methanreicher Einschlüsse konnte zunächst nicht erklärt werden. Bestimmt man aber die Methandichten und mit ihnen die Drucke bei den vorliegenden Hydrat-Dissoziationstemperaturen in denselben Einschlüssen (Tabelle VI), so stellt man fest, dass das Hydrat bis zu hohen Drucken stabil ist. Die in Tabelle VI aufgeführten Dissoziationstemperaturen und -drucke werden nun ins PT-Diagramm von Methan–Wasser (DEATON und FROST, 1946, Fig. 14) eingetragen, wonach die Punkte mit geringen Abweichungen dem Verlauf der Methan (Gas)–Wasser (flüssig)-Hydrat-Gleichgewichtskurve folgen. Die vorausgehend besprochene Dichtekorrektur des Methans kann bei den Einschlüssen mit überwiegender bis quasi-totaler Methanfüllung vernachlässigt werden, weil ihre Volumenkompression bei tiefen Temperaturen nur gering ist. Die wasserreichen Einschlüsse bilden aber eine Ausnahme: Ihre Hydrat-Dissoziationstemperatur liegt exzentrisch im Feld «Hydrat und Phase im Überfluss», was durch das Fehlen der Gleichgewichtsbedingungen infolge hoher Wassergehalte und durch zu hohe Dichtewerte infolge der erwähnten Volumenkompression der Methanlibelle bei tiefen Temperaturen erklärlich ist.

Aus diesen Darstellungen folgt:

1. Das Hydrat ist bei den vorliegenden Temperaturen unter hohen Drucken stabil.
2. Die Innendrucke der Einschlüsse werden durch die Gegenwart von Methan erzeugt.
3. Die angewandte Methode der Dichte- und Druckbestimmung in den Einschlüssen bringt auf der Basis des Methans reproduzierbare Werte hervor.

5. Minimale Bildungstemperaturen

Die Homogenisierungstemperaturen der wässrigen Lösung mit der methanreichen Phase (Libelle) sind in den Einschlüssen der Quarzgenerationen Ia_1 ,

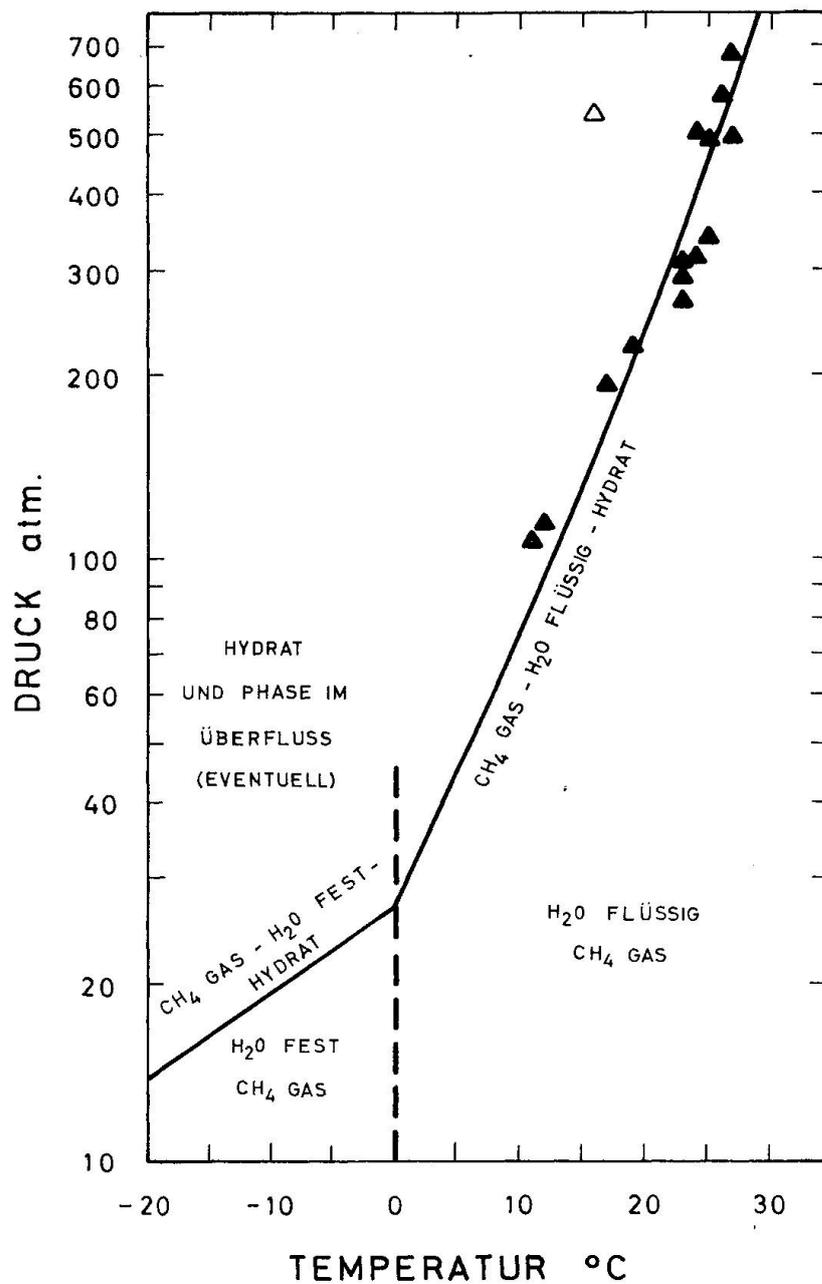


Fig. 14. PT-Diagramm des Systems Methan-Wasser mit der Gleichgewichtskurve Methan (Gas)-Wasser (fest, flüssig)-Hydrat nach DEATON und FROST (1946).

▲ △ Ermittelte Dissoziationsdrücke in den Einschlüssen.

Ib, IIb, IIIb und IVb recht einheitlich. Sie weisen geringe Schwankungen auf, besonders innerhalb der gleichen Kluft, wo sie zu Beginn des Quarzwachstums zum Beispiel $250 \pm 3^\circ \text{C}$, am Ende des Quarzwachstums $180 \pm 12^\circ \text{C}$ betragen. Ebenso bleiben die Volumenverhältnisse der wässrigen Lösung zur methanreichen Phase (Libelle) innerhalb der gleichen Generation konstant. Dies bedeutet, dass die eingeschlossene Mutterlösung zur Zeit der Kristall- und Ein-

Tabelle VI. Dissoziationstemperaturen des Methanhydrats ($\text{CH}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) in Abhängigkeit der Drucke im Innern der Einschlüsse

$T_{\text{Diss. Hydrat}}$ (°C)	$T_{\text{Hom. CH}_4}$ (°C)	ρ_{CH_4} (g/cm ³)	P_{CH_4} bei $T_{\text{Diss. Hydrat}}$ (bar)	$\frac{V_{\text{CH}_4}}{V_{\text{tot.}}}$
27	— 101 ¹⁾	0,306	690	0,8
26	— 97 ¹⁾	0,291	590	0,65
16	— 97 ¹⁾	0,291	546	0,075
24	— 94 ¹⁾	0,277	511	0,65
27	— 93 ¹⁾	0,272	498	0,8
25	— 93 ¹⁾	0,272	491	0,6
25	— 87 ¹⁾	0,232	347	0,7
24	— 86 ¹⁾	0,223	320	0,7
23	— 86 ¹⁾	0,223	318	0,7
23	— 85 ¹⁾	0,212	294	> 0,95
23	— 84 ¹⁾	0,200	267	0,8
19	— 83 ¹⁾	0,182	228	0,85
17	— 82,5 ²⁾	0,162	196	0,8
12	— 84 ²⁾	0,104	122	> 0,95
11	— 85 ²⁾	0,094	112	> 0,95

¹⁾ Homogenisation in CH_4 (flüssig). ²⁾ Homogenisation in CH_4 (Gas).

schlussbildung homogen war. Daraus folgt, dass die Kristalle der Generation Ia₁ bei 249° C oder bei einer höheren Temperatur kristallisierten und dass die Kristalle der Generation IVb bei 182° C oder bei einer höheren Temperatur kristallisierten. Diese Homogenisierungstemperaturen gelten daher als *minimale Bildungstemperaturen* der Einschlüsse und der Kristalle (vgl. Tabelle VII und Fig. 15).

Die Einschlüsse mit quasi-totaler Methanfüllung (Gen. Ia₂, II a, III a, IV a) können nicht für die Bestimmung der minimalen Bildungstemperaturen herangezogen werden, da sie keine beobachtbare wässrige Phase besitzen. Ihre minimalen Bildungstemperaturen müssen jedoch zwischen den Homogenisierungstemperaturen der nächstälteren und nächstjüngeren Einschlussgeneration liegen und können durch Interpolation gewonnen werden.

Die in der Literatur bekannten «Druck-Korrekturen» zur Bestimmung der Bildungstemperaturen (INGERSON, 1947; KENNEDY, 1950a; CORRENS, 1953; LEMMLEIN und KLEVTSOV, 1961; ROEDDER und KOPP, 1975) wurden nicht berücksichtigt, da die ermittelten Bildungsdrucke dem rekonstruierten Deckenstapel im benachbarten Gebiet der Dents de Morcles annähernd entsprechen (DURNEY, 1972).

6. Minimale Bildungsdrucke

Die Berechnung der Bildungsdrucke *wasserreicher Einschlüsse* kann mit Hilfe der Systeme $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O-NaCl}$, $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ oder durch Addition der Partialdrucke

der wässrigen Lösung und der methanreichen Phase (Libelle) durchgeführt werden.

Das System $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O-NaCl}$ ist nicht bekannt, und die in Frage kommenden Phasengleichgewichte des Systems Methan-Wasser wurden nur bis 689 bar und 171°C studiert (CULBERSON und MCKETTA, 1951a und 1951b). OLDS et al. (1942) ermittelten die Gas-Taupunktzusammensetzung des Systems Methan-Wasser bis 238°C und 689 bar, was im Rahmen dieser Arbeit nur für die Löslichkeit von Wasser in Methan von Bedeutung ist. Da einerseits die im Einschluss vorhandenen Methankonzentrationen klein sein können und deshalb nicht genau bestimmbar sind, andererseits aber die bekannten Systeme zweimal extrapoliert werden müssten, sahen wir uns genötigt, eine sicherere Methode der Druckbestimmung zu befolgen; sie besteht in der Addition der Partialdrucke von Wasser und Methan

$$(P_{\text{tot}} = P_{\text{CH}_4} + P_{\text{H}_2\text{O}}).$$

Dabei werden Wasser und Methan gesondert betrachtet, als füllten sie jeweils alleine den ganzen Einschlusshohlraum aus. Dies gilt für homogene Einschlussbedingungen bei hohen Drucken und Temperaturen.

Die Partialdrucke werden aufgrund der *Füllungskoeffizienten* der Einschlüsse und der *Dichten* der eingeschlossenen Phasen bei den *minimalen Bildungstemperaturen* ermittelt:

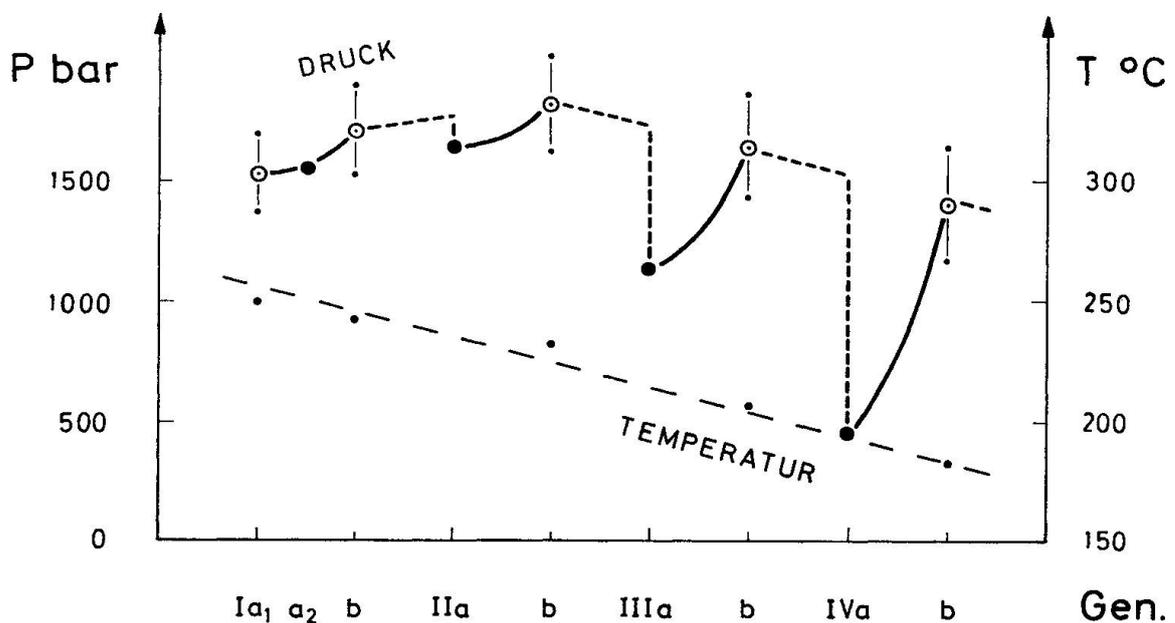


Fig. 15. P-, T-Generations-Diagramm vom Quarzwachstum in den Zerrklüften des Val d'Illicz.

- Druck im Faden- und prismatischen Quarz; >90 Vol.-% H_2O .
- Druck im Faden-, Zepter- und Fensterquarz; >95 Vol.-% CH_4 .
- Druckentwicklung, ermittelt auf der Basis der mikrothermometrischen Messdaten.
- Interpolierter Druckverlauf.

Tabelle VII. Auswertende Darstellung der Mittelwerte (\bar{x}) der Messresultate

	Quarzgenerationen									
	Ia ₁	Ia ₂	Ib	IIa	IIb	IIIa	IIIb	IVa	IVb	
CH ₄ (Vol.-%)	7,5 ±1	~100	6,5 ±1	~100	5,5 ±1	~100	4,5 ±1	~100	4 ±1	
ρ CH ₄ (g/cm ³)	0,292	0,290	0,308	0,299	0,309	0,263	0,265	0,162	0,121	
x CH ₄ (Mol.-%)	~2,4	~100	~2,2	~100	~1,9	~100	~1,3	~100	~0,8	
NaCl (Gew.-%)	3,55		2,85		2,35		1,90		1,10	
Minimale Bildungstemperatur	249	246 ¹⁾ ±2	242	237 ¹⁾ ±3	232	219 ¹⁾ ±5	206	194 ¹⁾ ±5	182	
Minimaler Bildungsdruck	1530 ±165	1555 ±10	1710 ±185	1645 ±15	1820 ±195	1135 ±15	1640 ±215	455 ±5	1400 ±235	

¹⁾ Interpolierte Werte.

- Der *Füllungskoeffizient* resultiert aus dem abgeschätzten Volumenverhältnis der methanreichen Phase (Libelle) zum Gesamtvolumen des Einschlusses bei 25° C. Dieser Füllungskoeffizient kann statistisch auf eine Genauigkeit von ± 1 Vol.-% bestimmt werden, was infolge der geringen Kompressibilität des Wassers bei höheren Dichten und hohen Temperaturen einen Fehler von ± 200 bar erzeugt (vgl. Tabelle VII und Fig. 15).
- Die *Methandichten* werden von den Homogenisierungstemperaturen des Methans hergeleitet, die *Dichte* der *wässrigen Lösung* wird als 1 angenommen. Durch die im Einschluss enthaltenen Salze wird eine geringe Dichtezunahme der wässrigen Lösung erzeugt, welche bei der Berechnung der Drucke nicht berücksichtigt wird.
- Die *minimalen Bildungstemperaturen* entsprechen den vorausgehend besprochenen Homogenisierungstemperaturen der wässrigen Lösung mit der methanreichen Phase (Libelle).

Der *Partialdruck des Methans* resultiert aus der Summe der Menge Methan, die sowohl in der wässrigen Phase gelöst als auch gasförmig in der Libelle enthalten ist. Das in der wässrigen Lösung gelöste Methan weist eine sehr geringe Dichte auf, so dass sie bei der Berechnung der Partialdrucke vernachlässigt werden kann. So hängt der Partialdruck des Methans fast ausschliesslich von der Methanmenge in der Libelle ab. Die Methandichte in der Libelle wird nun auf den ganzen Einschlussraum bezogen (Dichte mal Füllungskoeffizient), wonach bei bekannter Temperatur und unter Anwendung des PT-Diagramms von Methan (ZAGORUCHENKO und ZHURAVLEV, 1970) der gesuchte Druck gefunden wird. Dieser Druck kann jedoch um 2–20 bar vom effektiven Druck abweichen, weil die Dichtekorrektur (vgl. S. 247) nicht einbezogen ist. Dieser Fehler ist unbedeutend und liegt weit unterhalb des Fehlerbereichs, der durch die Abschätzung der Füllungskoeffizienten entsteht.

Ähnlich wie beim Methan erfolgt die *Partialdruckermittlung der wässrigen Lösung* in den Einschlüssen. Die Dichte der wässrigen Lösung wird wiederum auf den ganzen Einschlussraum bezogen und so mit Hilfe der PT-Diagramme bei bekannter Temperatur der Druck bestimmt. Da die wässrige Lösung 1–5 Gew.-% Kochsalz enthält, werden die Drucke nach dem System des reinen Wassers (BURNHAM et al., 1969) und dem der 5prozentigen Salzwasserlösung (LEMMLEIN und KLEVTSOV, 1961 – leicht extrapoliert) berechnet und interpoliert.

Die Berechnung der Bildungsdrucke *methanreicher Einschlüsse* mit quasi-totaler Methanfüllung kann bei bekannter Methandichte und bei bekannter Bildungstemperatur unmittelbar nach dem PT-Diagramm von Methan nach ZAGORUCHENKO und ZHURAVLEV (1970, Fig. 13) vorgenommen werden. Die Einschlussfüllung muss dabei aus möglichst reinem Methan bestehen (vgl.

OLDS, 1953), was für die Einschlüsse des Val d'Iliez mit quasi-totaler Methanfüllung zutrifft.

Wie gut die beschriebene Druckbestimmungsmethode für wasser- und methanreiche Einschlüsse anwendbar ist, kann am Beispiel der Fadenquarze deutlich gemacht werden. Dort kann oft ein direkter Übergang von den wasserreichen Einschlüssen zu Beginn des Fadenquarzwachstums (vgl. Fig. 15 und Tabelle VII: Gen. Ia₁) zu den methanreichen Einschlüssen am Ende des Fadenquarzwachstums (Gen. Ia₂) beobachtet werden. Dabei ist anzunehmen, dass sich anlässlich der rhythmisch langsamen Kluftöffnungsbewegungen des Fadenquarzwachstums der Druck nur wenig veränderte, was in der geringen Druckdifferenz von 20 bar zwischen Gen. Ia₁ und Gen. Ia₂ bei einem Gesamtdruck von 1500 bar sehr schön zum Ausdruck kommt. Die erhaltene Druckübereinstimmung zeigt, dass die angewandte Druckbestimmungsmethode im Rahmen der vorliegenden Druck- und Temperaturbereiche befriedigende Werte liefert.

Die Bildungsdrucke aller Generationen sind in Tabelle VII und Fig. 15 aufgetragen. Es kann dabei ein allgemeines und ein sprunghaftes Druckverhalten festgestellt werden. Beim allgemeinen Druckverhalten steigen die Drucke vom Beginn des Quarzwachstums bis zum Ende der 2. Generation, um hernach bis zum Abschluss des Quarzwachstums abzunehmen. Beim sprunghaften Druckverhalten hingegen sinken die Drucke vor Beginn einer jeden neuen Quarzgeneration (Zepter- und Fensterquarze). Die Deutung dieses ungewöhnlichen Druckverhaltens wird im folgenden Kapitel gegeben.

KAPITEL V: SCHLUSSFOLGERUNGEN FÜR GESTEINS-, KLUFT- UND MINERALBILDUNG

Die bisher erhaltenen Ergebnisse können zur Klärung verschiedener Fragestellungen beitragen, die sich im Zusammenhang mit alpiner Metamorphose und der Kluftbildung während spätalpiner Tektonik stellen. Das Verhalten der Mutterlösung in den Klüften sowie die Faktoren der Quarzkristallisation hängen eng mit diesen Vorgängen zusammen und seien deshalb im folgenden näher besprochen.

1. Auflast, geothermischer Gradient und alpine Metamorphose

Die gewonnenen Messdaten erlauben es, Rückschlüsse auf die *Mächtigkeit der Gesteinsüberlagerung* zu ziehen. Nimmt man an, dass der Druck der fluiden Phasen in den Klüften und im Gestein dem lithostatischen Druck entspricht und letzterer allein von der Gesteinsauflast abhängt, so erhält man für die erste Quarzgeneration eine minimale Mächtigkeit von 6100 ± 600 m des überlagerten Gesteins (mittlere Dichte von 2,5). – Dies steht in guter Übereinstimmung

zur Beziehung Methanentstehung/Auflast. Dank der guten Konservierung der Flüssigkeits- und Gaseinschlüsse in den Quarzkristallen konnte der Anteil an Kohlenwasserstoffen in den Einschlüssen gaschromatographisch ermittelt werden. Nun weiss man, dass bei der Bildung von Methan mit steigender Temperatur und zunehmender Sedimentüberlagerung der biochemische vom thermochemischen Bildungsprozess abgelöst wird (vgl. Skizze von SOKOLOV in HEDBERG, 1974) und dass dabei das Verhältnis Methan/höhere Kohlenwasserstoffe von 3500 m Sedimentüberdeckung an fortlaufend zunimmt. Die hohe Reinheit von Methan in den Einschlüssen des Val d'Iliez ($> 99,6\%$ CH_4 , Rest: gesättigte und ungesättigte Homologe bis C_6) deutet somit auf eine Methanbildung in den Sedimenten in einer Tiefe von mindestens 6 km hin! Weiter lässt sich unter der Voraussetzung, dass Druck und Temperatur in der Kluft denjenigen im umgebenden Gestein entsprechen, für den Beginn des Quarzwachstums (Gen. Ia₁) ein mittlerer *geothermischer Gradient* von $36,5^\circ \text{C/km}$ und für dessen Abschluss (Gen. IV b) ein solcher von 28°C/km errechnen. Diese Zahlen stimmen mit den durch Altersbestimmung, petrographische Untersuchungen und Einschlussmessung erhaltenen Daten an Gestein und Kluftmineralen gut überein: CLARK und JÄGER (1969), Lepontin: $20\text{--}40^\circ \text{C/km}$; NIGGLI (1970), Lepontin: $20\text{--}40^\circ \text{C/km}$; WENK (1970), Lepontin: 50°C/km ; KÜBLER et al. (1974), Westalpen: $< 30^\circ \text{C/km}$; POTY et al. (1974), Mont Blanc: 37°C/km , Aar – Kammegg: 37°C/km , Aar – Zentrale Zone: 42°C/km , Gotthard – Piz Garviel: $< 48^\circ \text{C/km}$, Pennin – Gischhorn: 55°C/km .

Die mikrothermometrisch ermittelten minimalen Bildungsdrucke und -temperaturen der Quarzkristalle im Val d'Iliez stehen zeitlich in direkter Beziehung zur Zerrkluftentstehung. Diese sind durch spätektonische Bewegungen entstanden (vgl. MULLIS, 1976). Wenn diesen Bewegungen eine Metamorphose vorausgegangen ist, hat diese sicher andere (höhere) PT-Bedingungen gehabt als jene, die wir für die Bildung der Quarze ermitteln konnten. Die minimalen Bildungsdrucke und -temperaturen der Quarze entsprechen nun denen einer *Anchimetamorphose*. Im gleichen Raum konnten MARTINI und VUAGNAT (1965) und MARTINI (1972) in ähnlichen, aber reaktionsfreudigeren Gesteinen (Taveyannaz-Sandsteine der Diablerets- und Gellihorndecke zwischen Rhone und Thunersee) Laumontit, Pumpellyit und Prehnit nachweisen. Somit sind die minimalen Bedingungen der höhergradigen Pumpellyit-Prehnit-Subfacies erreicht worden (vgl. LIOU, 1971).

2. Kluftbildung im Rahmen der spätalpinen Tektonik

Die Bildung der alpinen Zerrklüfte hängt im wesentlichen von der Beschaffenheit und Lage des Gesteins sowie den tektonischen Spannungen ab, die auf das Gestein einwirkten (vgl. KÖNIGSBERGER, 1972; MULLIS, 1974, u. a.). Die Bildung der Zerrklüfte im Val d'Iliez (vgl. MULLIS, 1976), vor allem ihre Öff-

nungsmechanismen, können gut an der Morphologie der Fadenquarze studiert werden (vgl. Kapitel III). Die dabei gewonnenen Informationen werden in den nachfolgenden Betrachtungen über das Verhalten des Druckes in den Klüften bestätigt und erweitert.

Wir sahen, dass die Druckvariation während der Klüftbildung zwei verschiedene Tendenzen aufweist: ein allgemeines und ein sprunghaftes Druckverhalten.

Beim allgemeinen Druckverhalten (von der ersten bis zur letzten Quarzgeneration) nimmt der Druck der homogenen Mutterlösung in den Klüften von der 1. Generation (1530 ± 165 bar) bis zur Generation II b (1820 ± 195 bar) fortlaufend zu, um dann bis zum Ende des Quarzwachstums wieder abzunehmen (1400 ± 235 bar) (Fig. 15). Nimmt man an, dass die homogene Mutterlösung in den Klüften dem Druck der fluiden Phasen im Gestein und diese ihrerseits dem Gesamtdruck des Gesteins entsprach, lassen sich folgende Überlegungen über Ursachen und Folgen dieses *Druckanstiegs* anstellen:

Ein Druckanstieg der fluiden Phasen infolge thermochemischer Prozesse bei der Bildung von Methan würde die naheliegendste Erklärung geben (HEDBERG, 1974). Da aber seit Beginn des Kristallwachstums nur abnehmende Bildungstemperaturen festzustellen sind, wird diese Erklärung hinfällig, so dass die Ursache des Druckanstiegs in dem durch das Gestein ausgeübten Druck gesucht werden muss. Dies wird untermauert durch folgende Beobachtung: Beim Übergang von der ersten zur zweiten Quarzgeneration nimmt die Methandichte zu. Da nun das Methan mit zunehmendem Druck wasserlöslicher und dichter wird, ist die beobachtete Dichtezunahme im Einschluss (bei erfüllten Sättigungsbedingungen) auf eine Druckzunahme im umgebenden Gestein zurückzuführen.

Läge ein *lithostatischer Druckanstieg* vor, so könnte man ihn mit Subduktionsbewegungen oder Deckenüberschiebung erklären. Solche Vorgänge sind jedoch wegen der zeitlichen Stellung der spätektonischen Anlage der Klüfte nicht anzunehmen. Zunehmende Masseüberlagerung würde zudem einen Anstieg der minimalen Bildungstemperaturen bewirken, was nicht der Fall ist. Hingegen weist die Öffnungsrichtung der Zerrklüfte auf NE-SW gerichteten Stress hin. Diese NE-SW verlaufenden klüftbildenden Tangentialspannungen können durch SE-NW gerichtete seitliche Druckeinwirkung oder durch *Hebung des Alpenkörpers* verursacht worden sein. Ähnliche Beobachtungen bei der Bildung alpiner Zerrklüfte wurden von GÜNTHERT (1971) im nordwestlichen Tessin und westlichen Gotthardmassiv, von STALDER (1964) im Grimselgebiet und von STECK (1966) im westlichen Aaremassiv mitgeteilt. Der beobachtete Druckanstieg in den Einschlüssen kann – nach dem aktuellen Stand des Wissens – mit der *Zunahme dieser Tangentialspannungen* in Zusammenhang gebracht werden.

Nach der Öffnung der Zerrklüfte nahmen die Bildungsdrucke in den wasserreichen Einschlüssen kontinuierlich ab. Gleichzeitig wurden die Klüfthohlräume in wechselschnellem Rhythmus erweitert. Es ist anzunehmen, dass dieser späte Mechanismus mit der *letzten Hebung der Alpen* und der *fortschreitenden Erosion*

zusammenfällt. Belastungsdrucke und Gesteinstemperaturen nahmen dabei im Sinne einer «*Entspannung*» allmählich ab.

Das sprunghafte Verhalten des Druckes hat beträchtliche Druckgefälle zur Folge. Es können folgende Druckgefälle zu Beginn jeder neuen Quarzgeneration beobachtet werden: 70 bar zu Beginn der 2. Generation, 700 bar zu Beginn der 3. und 1200 bar zu Beginn der 4. Generation. Ein solcher abrupter Druckabfall kann durch schnelles Öffnen oder Erweitern der Klüfte erklärt werden. Diese Unterdrucke wurden im Laufe der Zeit wiederum ausgeglichen, bis sie dem Druck der fluiden Phasen im umgebenden Gestein von neuem entsprachen. Beim *langsamen* Öffnen der Klüfte während des Fadenquarzwachstums konnte der Druckausgleich durch nachdiffundierendes Wasser und Methan sogleich erfolgen. Im Gegensatz dazu scheint der Druckausgleich bei *schneller* Vergrößerung der Klufthohlräume (in der Phase des gleichzeitigen oder unmittelbar nachfolgenden Zepter- und Fensterquarzwachstums) erst nach längerer Zeit erfolgt zu sein. Diese Annahme wird gestützt durch das gleichzeitige Auftreten einer methan- und wasserreichen Phase in den Klüften beim Wachstum der Frühstadien von Quarz (Gen. Ia₂, IIa, IIIa, IVa) – P der fluiden Phasen in der Kluft \leq P der fluiden Phasen im Gestein, während der Beginn des Fadenquarzwachstums (Gen. Ia₁) sowie alle Endstadien der Quarzgenerationen (Gen. Ib, IIb, IIIb, IVb) eine homogene wässrige Mutterlösung in den Klüften voraussetzen – P der fluiden Phasen in der Kluft \cong P der fluiden Phasen im Gestein. Das Quarzwachstum hinterlässt damit in seinen Flüssigkeits- und Gaseinschlüssen eine lückenlose Darstellung der Druckentwicklung in den Klüften und im Gestein während des Ablaufs tektonischer Vorgänge.

3. Mutterlösung in den Zerrklüften

Die fluiden Einschlüsse in den Quarzkristallen zeigen, wie die Mutterlösung in den Klüften zur Zeit des Quarzwachstums mehrmals verändert wurde. So war der Kluftraum bald nur mit einer wässrigen Lösung erfüllt, bald koexistierten eine wasserreiche und eine methanreiche Phase in den Klüften.

Wasser und Methan sind vorwiegend Diageneseprodukte des umgebenden Gesteins und organischer Substanzen (Bitumen, Kohle usw.). Sie bewegten sich in freier oder gelöster Form auf Spalten, Mikrorissen oder in feinen Porenräumen der diagenetisch verfestigten Sandsteine und Tonschiefer (VON ENGELHARDT, 1960; MIRCHINK et al., 1971). Wird nun ein Druckgradient im Gestein erzeugt, so strömt oder diffundiert jene Phase schneller dem Ort geringeren Druckes entgegen, deren Viskosität geringer und deren Wechselwirkungen mit der Porenwandung (Adsorption, Ionenaustauschphänomene usw.) kleiner sind. Bei den ermittelten minimalen Bildungstemperaturen und Bildungsdrucke der Quarzkristalle wandert das Methan bei einem vorliegenden Druckgradienten dann schneller als das Wasser, wenn die Öffnungsgeschwindigkeit der Klüfte

grösser ist als die Strömungs- bzw. Diffusionsgeschwindigkeit des Wassers. Dies erklärt, warum während der Kluftöffnungsbewegungen und der gleichzeitig entstehenden Unterdrucke eine methanreiche Phase in den Klüften auftritt.

Die Öffnungsgeschwindigkeiten der Klüfte können relativ langsam und regelmässig, aber auch schnell und unregelmässig sein. Das Wachstum der Fadenquarze spricht für regelmässige, relativ langsame Öffnungsbewegungen der Klüfte. Entlang der Wachstumsspur wechselt die Füllung der Einschlüsse in den Fadenquarzen einiger Klüfte von einer wasserreichen (Gen. Ia₁) zu einer methanreichen (Gen. Ia₂) Phase. Derselbe Phasenwechsel findet auch im Kluftraum statt. Das eingehende Studium von 57 Fadenquarzkristallen aus der Kluft 35 hat gezeigt, dass die Kluft zu Beginn des Fadenquarzwachstums voll wässriger Mutterlösung war. Nach Mitte des Fadenquarzwachstums bildete sich im oberen Teil des Klufttraums eine methanreiche Phase, deren Niveau langsam der Kluftbasis entgegenwanderte (Fig. 16 A). Gleichzeitig kristallisierten im oberen Teil des Klufttraums schönste Zepter- und Fensterquarze aus, deren Einschlüsse total mit Methan gefüllt sind.

Im Gegensatz zur relativ langsamen Öffnung der Klüfte beim Wachstum der Fadenquarze erweiterten schnell aufeinanderfolgende Öffnungsbewegungen die Klüfte um grössere Volumenbeträge: Grosse Druckgefälle konnten dabei entstehen, und Methan drang in die Klüfte ein (Fig. 16 B). Im oberen Teil der Klüfte kristallisierten wiederum Zepter- und Fensterquarze.

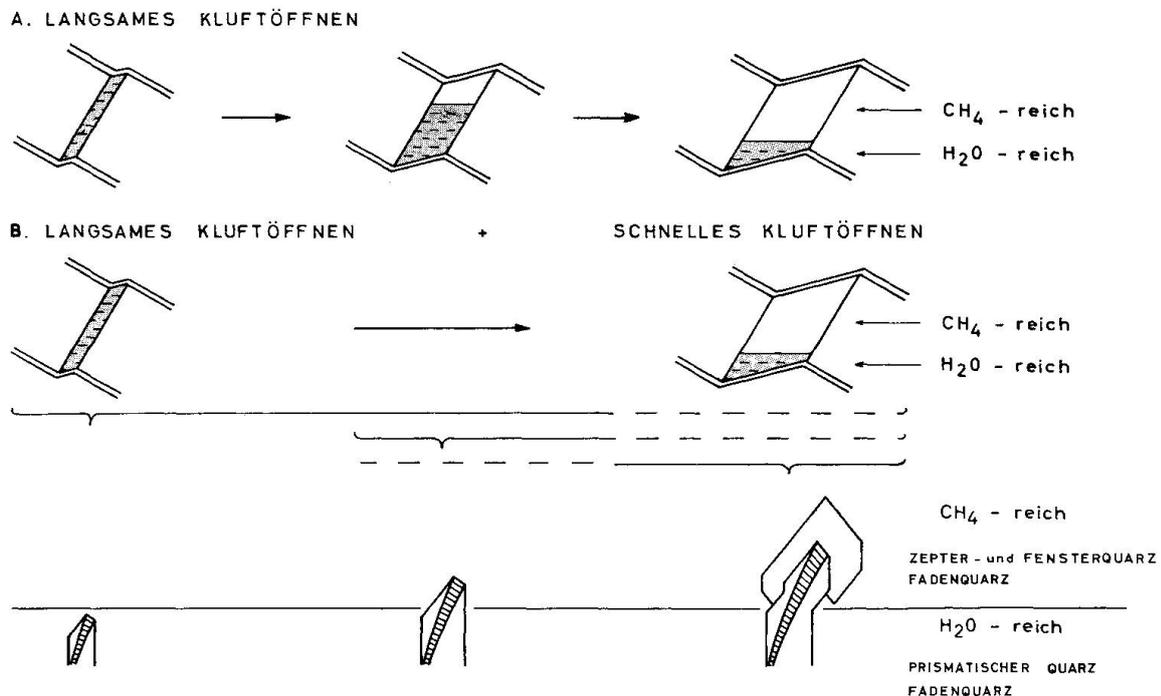


Fig. 16. Korrelation der Kluftöffnungsbewegungen mit der Veränderung der Mutterlösung in den Klüften und dem Quarzkristallwachstum.

Auf Zepter- und Fensterquarzwachstum folgte in der Regel prismatisches Quarzwachstum (wasserreiche Einschlüsse = wässriges Wachstumsmilieu). Gleichzeitig entsprachen die Drucke in den Klüften wieder den Drucken im umgebenden Gestein. Das bedeutet, dass das Druckgefälle bei tektonischer Ruhe durch langsamer herbei strömendes Wasser wiederum ausgeglichen und das Methan verdrängt wurde.

Wie aus Kapitel II und III hervorgeht, bilden die Abfolgen Fadenquarz/prismatischer Quarzmantel, Zepter-, Fensterquarz/prismatischer Quarzmantel die Geschichte einer Quarzgeneration, welche sich im Val d'Iliez mehrere Male wiederholte. Gleichzeitig änderte sich auch die Zusammensetzung der Mutterlösung in den Klüften beim Übergang von einem Quarzhabitus zum andern.

Ergänzend sei auf die in benachbarten Disziplinen beobachtete Möglichkeit hingewiesen, nach der sich der Methan-Wasser-Spiegel im regionalen Massstab heben und senken konnte. Darüber kann im Augenblick für die vorliegende Arbeit nichts ausgesagt werden, weil alle untersuchten Klüfte \pm auf gleicher Höhe liegen; hingegen weist das bevorzugte Wachstum der Zepter- und Fensterquarze im oberen Teil der Klüfte auf ein Nivellieren des Methan-Wasser-Spiegels im engeren bis engsten Bereich der Klüfte hin.

4. Quarzkristallisation

Das Wachstum der Quarzkristalle im Val d'Iliez fand in einem wasserreichen und in einem methanreichen Milieu statt. Neben Wasser, Methan und Quarz sind im System noch Calcit, Kochsalz, Kohlendioxid und höhere Kohlenwasserstoffe vorhanden gewesen. Ihr Einfluss kann unter den vorliegenden Bildungsbedingungen als gering angenommen und deshalb vernachlässigt werden.

Unabhängig vom Vorhandensein verschiedener Komponenten soll zunächst die Löslichkeit der Kieselsäure (als Orthokieselsäure: $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Si}(\text{OH})_4]$, MOSEBACH, 1955) in Wasser betrachtet werden: Die Löslichkeit nimmt bei konstantem Volumen und unterkritischen Bedingungen mit zunehmendem Druck, Temperatur und Dichte der wässrigen Lösung zu (KENNEDY, 1950b; NACKEN, 1950; MOSEBACH, 1955; KITAHARA, 1960, und MOREY et al., 1962). Bei überkritischen Bedingungen, d.h. oberhalb der Bildungsbedingungen der Quarzkristalle vom Val d'Iliez, wird die Löslichkeit auch durch die Gegenwart von Natronlauge (LAUDISE, 1959) und Kochsalz (KITAHARA, 1960) beträchtlich erhöht.

Die Variation des Druckes beeinflusst die Löslichkeit der Kieselsäure in wässriger Lösung bei unterkritischen Bedingungen nur sehr wenig (vgl. Fig. 17). Bedeutender wirkt sich die Veränderung der Dichte der wässrigen Lösung auf die Löslichkeit der Kieselsäure aus. NACKEN (1950) hat gezeigt, dass bei unterkritischen Bedingungen eine Wasser- und eine Dampfphase im Autoklav koexistieren können. Dabei beträgt die Löslichkeit der Kieselsäure in der flüssigen

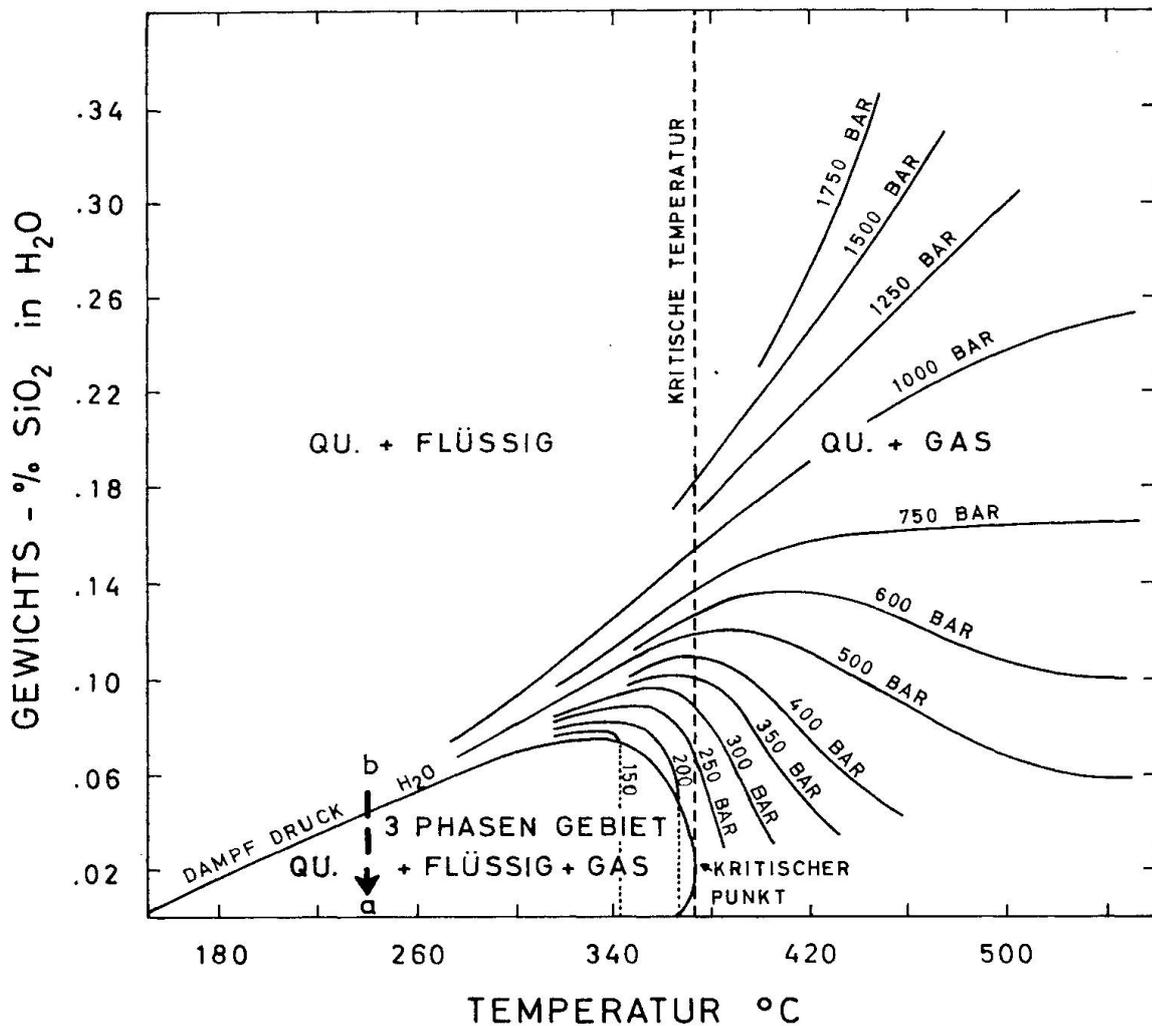


Fig. 17. Isobare Löslichkeitskurven des Systems $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ nach KENNEDY (1950 b). a) Schnelles Wachstum der Zepter- und Fensterquarze in einem methanreichen Wachstumsmilieu. b) Langsames Wachstum der prismatischen Quarze in einem wasserreichen Wachstumsmilieu. Druckgefälle entstanden beim Öffnen und Erweitern der Klüfte. Methan strömte bzw. diffundierte schneller herbei als Wasser und reicherte sich in den Klüften an (a). Beim Nachlassen der tektonischen Bewegungen wurden die Klüfte durch wässrige Lösung gefüllt und die Unterdrucke wieder ausgeglichen (b).

Phase bei 250°C und 40 bar 0,05 Gew.-% SiO_2 , während sie in der Wasserdampfphase auf unmessbare Grössen fällt (vgl. Fig. 17: a). In Analogie dazu kann die Löslichkeit der Kieselsäure in der Methanphase betrachtet werden; sie dürfte gleich gross oder eher kleiner sein als die Löslichkeit der Kieselsäure im Wasserdampf, zumal das Methan kein Dipolmoment besitzt.

Im Gegensatz zur industriellen Quarzzüchtung dürfen die Klüfte des Val d'Illiez nicht als geschlossene Systeme betrachtet werden. Je nach P, T, X der Lösungen und der Volumenvariation der Klüfte werden bei unterkritischen Bedingungen verschiedene Phasen zu erwarten sein.

Die Studie der Quarzkristalle im Val d'Iliez zeigt, dass das Auftreten einer methanreichen Phase in den Klüften anlässlich ihrer Volumenerweiterung bei \pm isothermen Bedingungen stattgefunden hat. Diese Volumenerweiterung der Klüfte erzeugte beim Wachstum der Fadenquarze keinen oder nur einen geringen, beim Wachstum der Zepter- und Fensterquarze einen bedeutenden Druckgradienten. Dieser genügte, um das schneller als das Wasser strömende bzw. diffundierende Methan in den Klüften anzureichern.

Beim Übergang der wässrigen Phase in den Klüften zu einer wasser- und methanreichen Phase wurde das Gleichgewicht des wachsenden Kristalls mit der Lösung gestört. Die gasreiche Phase nahm dabei den oberen Teil des Kluft-raums ein. In diesem methanreichen Milieu wuchsen die Zepter- und Fensterquarze. Beim Übergang der wässrigen zu einer wasser- und methanreichen Phase verschob sich nun die Löslichkeit der Kieselsäure in Analogie zu KENNEDYS SiO_2 -Löslichkeitsdiagramm (Fig. 17) von b nach a. Dies bedeutet, dass hier eine plötzliche SiO_2 -Übersättigung stattgefunden hat. Wie schon ausgeführt, kann dies nicht vom Druckabfall herrühren. Hingegen ist anzunehmen, dass im Gasraum ein emulsionsartiges Gemisch von Methan und Wasser entstanden ist. Eine Methan/Wasser-Emulsion konnte durch die andauernde Durchmischung der flüssigen (H_2O , CH_4) und gasförmigen (CH_4 , H_2O) Phasen infolge Klufterschütterung und herbeiströmendem Methan erzeugt werden. Nach dem PTX-Diagramm von CH_4 - H_2O ist unter den gegebenen PT-Bedingungen zusätzlich bis zu 9 Mol-% Wasser in Methan gelöst (CULBERSON und MCKETTA, 1951a, 1951b; OLDS et al., 1942). Die bei diesem Durchmischungs- und Lösungsvorgang (Wasser/Methan) frei werdende Kieselsäure führte nunmehr zu schnellem «dendritischem» Zepter- und Fensterquarzwachstum. Hand in Hand fand auch ein erhöhter Einbau an Verunreinigungen im Quarzgitter statt, was zusätzlich ein schnelles und «ungeordnetes» Kristallwachstum begünstigte.

Zepter- und Fensterquarze sind oft von einem prismatischen Quarzmantel umwachsen. Dieser Quarzmantel weist eine wasserreiche Einschlussfüllung auf; er ist in einem wässrigen Milieu gewachsen. Über grössere Zeiträume hinweg wurde der Unterdruck in den Klüften durch nachströmendes Wasser bei nachlassenden tektonischen Bewegungen wiederum ausgeglichen. Neue Gleichgewichtsbedingungen stellten sich ein und ermöglichten so das Wachstum der prismatischen Quarzkristalle.

Verdankungen

Mein erster Dank gilt meinen Eltern, meinen Onkeln FRANZ und MARTIN MULLIS sowie meinen Schwestern MARGRIT und LORETTE, die mir unter vielen Entbehnungen den Weg zum Hochschulstudium ermöglichten.

Weiter danke ich meinen Lehrern am Kollegium Nuolen, an den Universitäten Freiburg, Bern, Nancy und Mons.

Ein besonderer Dank gilt den Herren J. VON RAUMER und B. POTY für die Leitung

und E. NICKEL und M. MAGGETTI für die Korrektur meiner Dissertationsarbeit. Herr W. NUNGÄSSER stand mir jederzeit mit seinen technischen Ratschlägen und Hilfeleistungen zur Seite; ihm – mein aufrichtiger Dank.

Der Schweizerische Nationalfonds ermöglichte die Durchführung der Untersuchungen dank eines Dreijahresstipendiums (Nr. 2.645.-0.72) und einer Stipendienverlängerung für ein Jahr (Nr. 2.310-0.75), wofür ich meinen Dank ausspreche.

Zahlreiche Strahler und Wissenschaftler haben mich bei der vorliegenden Arbeit begleitet, sei es auf gemeinsamen Strahlergängen, mit Diskussionen, durch Vermitteln von Arbeitstechniken und Ausführen von präparativen Arbeiten. Ihnen heute zu danken ist mir eine besondere Freude: M. A. AEBY, M. BÜHRER, P. BONETTI, J.-P. BOURQUI, CH. und M. CARON, B. CHAROY, J. CHARRIÈRE, M. CORREIA, TH. DUBLER, O. W. FLÖRKE, E. U. FRANK, A. FREY, G. GALETTI, M. GASSER, P. HOMEWOOD, J. JACHIMOWICZ, H. KÜNG, J. LEROY, C. MAISSEN, N. MASSON, R. MOREL, M. und K. MUTHER, P. MUTHER, P. M. ORVILLE, C. PETERPOSTEN, J. PFANNER, F. QUADRIO, J. G. RAMSAY, B. RITTER, F. ROUILLER, A. SCHLEGEL, J. SCHWARTZKOPF, H. A. STALDER, J. TOURET, A. WAGNER.

Herrn ROGER MARTIN gebührt mein freundschaftlicher Dank: Gemeinsam besuchten wir die Quarzfundstellen im Val d'Iliez und in Porretta (Bologna), und gemeinsam fuhren wir mit seinen vielbeachteten Einschlussfilmen zu Vorträgen nach Paris, Nancy und Mailand.

Literaturverzeichnis

- BAMBAUER, H. U. (1961): Spurenelementgehalte und γ -Farbzentren in Quarzen aus Zerrklüften der Schweizer Alpen. *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.* **41**, 335–369.
- BAMBAUER, H. U., G. O. BRUNNER und F. LAVES (1961): Beobachtungen über Lamellenbau an Bergkristallen. *Z. Kristallogr.* **116**, 173–181.
- (1962): Wasserstoff-Gehalte in Quarzen aus Zerrklüften der Schweizer Alpen und die Deutung ihrer regionalen Abhängigkeit. *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.* **42**, 221–236.
- (1963): Merkmale des OH-Spektrums alpiner Quarze (3 μ -Gebiet). *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.* **43**, 259–268.
- (1969): Light scattering of heat-treated quartz in relation to hydrogen-containing defects. *Amer. Mineralogist* **54**, 718–724.
- BARLIER, J. (1974): Recherches paléothermométriques dans le domaine des Terres noires subalpines méridionales. Thèse 3e Cycle, Univ. Paris-Sud.
- BROWN, C. S. and L. A. THOMAS (1960): The effect of impurities on the growth of synthetic quartz. *J. Phys. Chem. Solids* **13**, 337–343.
- BURNHAM, C. W., J. R. HOLLOWAY and N. F. DAVIS (1969): Thermodynamic Properties of Water to 1,000° C and 10,000 Bars. *Geol. Soc. Amer., Spec. Pap.* **132**.
- CLARK, S. P. JR. and E. JÄGER (1969): Denudation rate in the Alps from geochronologic and heat flow data. *Amer. J. Sci.* **267**, 1143–1160.
- COHEN, A. J. and G. G. SUMNER (1958): Relationships among impurity contents, color centers and lattice constants in quartz. *Amer. Mineralogist* **43**, 58–68.
- CORRENS, C. W. (1953): Flüssigkeitseinschlüsse mit Gasblasen als Geologische Thermometer. *Geol. Rdsch.* **42**, 19–34.
- CULBERSON, O. L. and J. J. MCKETTA, JR. (1951a): Phase Equilibria in Hydrocarbon-Water Systems. III – The Solubility of Methane in Water at Pressures to 10,000 PSIA. *Trans. AIME* **192**, 223–226 (*J. Petrol. Technol.*, New York).
- (1951b): Phase Equilibria in Hydrocarbon-Water Systems. IV – Vapor-Liquid Equilibrium Constants in the Methane-Water and Ethane-Water Systems. *Trans. AIME* **192**, 297–300 (*J. Petrol. Technol.*, New York).

- CUNNEY, M., M. PAGEL et J. TOURET (1976): L'analyse des gaz des inclusions fluides par chromatographie en phase gazeuse. *Bull. Soc. franç. Minéral. Cristallogr.* 99, 169–177.
- DEATON, W. M. and E. M. FROST, JR. (1946): Gas hydrates and their relation to the operation of natural gas pipe-lines. Monograph 8, U.S. Bureau of Mines.
- DEICHA, G. (1954): Lacunes de cristallisation et fantômes d'accroissement dans les minéraux. *Bull. Soc. franç. Minéral. Cristallogr.* 77, 441–446.
- (1955): Les lacunes des cristaux et leurs inclusions fluides. Masson & Cie., Paris.
- (1958): Contribution à l'étude des témoins d'actions pneumatolytiques d'âge alpin: résultats d'observations dans les Alpes lépontiniennes. *Bull. Soc. géol. France* (6), 8, 633–640.
- DURNEY, D. W. (1972): Deformation History of the Western Helvetic Nappes, Valais, Switzerland. Ph. D. Thesis, London Univ.
- DURNEY, D. W. and J. G. RAMSAY (1973): Incremental Strains Measured by Syntectonic Crystal Growths. In: K. A. DE JONG and R. SCHOLTEN (Ed.): Gravity and Tectonics (p. 67–96). John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto.
- ENGELHARDT, W. VON (1960): Der Porenraum der Sedimente. Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg.
- FELLENBERG, E. VON (1885): Über ein neues Vorkommen von Bergkrystall in der Schweiz. *Mitt. natf. Ges. Bern*, 99–110.
- FRIEDLAENDER, C. (1948): Morphologische Feststellung von R-L-Verzwilligung an alpinen Quarzkristallen. *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.* 28, 71–83.
- (1951): Untersuchung über die Eignung alpiner Quarze für piezoelektrische Zwecke. *Beitr. Geol. Schweiz, Reotechn. Ser.* 29.
- GAMBARI, L. (1868): Descrizione dei quarzi di Porretta. *Ann. Soc. nat. Modena*, 1–19.
- GAUDEFROY, M. C. (1933): Sur les groupements de cristaux de quartz à axes parallèles. *Bull. Soc. franç. Minéral.* 56/57, 5–63.
- GRIGORIEV, D. P. (1960): The Origin of Quartz as a Fissure mineral of the Alpine Type with Special Reference to Occurrences in the U.S.S.R. *Cursillos y Conferencias VII*, 63–76.
- (1962): Simultaneous and Successive Crystallization of Quartz in Quartz Veins. *Indian Mineral.* 2/1, 1–6.
- (1963): «Ombres» sur les cristaux de quartz. *Bull. Soc. franç. Minéral. Cristallogr.* 86, 376–379.
- (1965): Ontogeny of Minerals. *Israel Progr. Sci. Transl.*, Jerusalem. (Russische Originalausgabe: 1961.)
- GRIGORIEV, D. P. und V. G. LUSCHNIKOV (1962): Die Kristallisation von Quarz auf Pegmatit und Granit. *Ber. Geol. Ges. DDR*, Bd. 7/4, 519–532.
- GROOT, C. DE (1975): Etude des minéralisations ferrifères et associées dans les skarns de Seriphos. Thèse 3e Cycle, Univ. Nancy I.
- GÜNTHERT, A. (1971): Klufftypen im nordwestlichen Tessin und westlichen Gotthardmassiv, eine Übersicht. *Eclogae geol. Helv.* 64, 105–131.
- HEDBERG, H. D. (1974): Relation of Methane Generation to Undercompacted Shales, Shale Diapirs, and Mud Volcanoes. *Bull. amer. Assoc. Petroleum Geol.* 58/4, 661–673.
- HOLZNER, J. (1927): Über die Aufwachsung der Kristalle. *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* 65, 161–203.
- INGERSON, E. (1947): Liquid Inclusions in Geologic Thermometry. *Amer. Mineralogist* 32, 375–388.
- KALB, G. (1927): Die morphologische Bedeutung der Vizinalfiguren des Quarzes. *Cbl. Mineral. Geol. Paläont. Abt. A*, 279–283.

- (1933): Beiträge zur Kristallmorphologie des Quarzes. *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* 86/87, 439–465.
- KALYUZHNYI, V. A. (1960): Liquid Inclusions in Minerals as a Geologic Barometer. *Int. Geol. Rev.* 2, 181–195.
- KENNEDY, G. C. (1950a): "Pneumatolysis" and the Liquid Inclusion Method of Geologic Thermometry. *Econ. Geol.* 45, 533–547.
- (1950b): A Portion of the System Silica-water. *Econ. Geol.* 45, 629–653.
- KENNGOTT, A. (1866): Die Minerale der Schweiz nach ihren Eigenschaften und Fundorten. Leipzig.
- KITAHARA, S. (1960): The Solubility of Quartz in Water at High Temperatures and High Pressures. *Rev. Physic. Chem. Japan* 30, 109–114.
- KÖNIGSBERGER, J. G. (1972): Die zentralalpinen Minerallagerstätten. Wepf & Co., Basel.
- KRANTZ, R. L. (1969): Organic Compounds in the Gas-inclusions of Fluorspars and Feldspars. In: C. ELINTON and M. J. J. MURPHY (Ed.): *Organic Geochemistry* (p. 521–533). New York.
- KÜBLER, B., J. MARTINI and M. VUAGNAT (1974): Very Low Grade Metamorphism in the Western Alps. *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.* 54, 461–469.
- KVENVOLDEN, K. A. and E. ROEDDER (1971): Fluid Inclusions in Quartz Crystals from South-West Africa. *Geochim. cosmochim. Acta* 35, 1209–1229.
- LACROIX, A. (1901–1909): *Minéralogie de la France et de ses colonies*. Librairie polytechnique, Ch. Béranger, Paris.
- LANDOLT-BÖRNSTEIN (1960): Gleichgewichte Dampf-Kondensat und osmotische Phänomene. 6. Aufl., 2. Bd., 2. Teil, Bandteil a. Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg.
- LAUDISE, R. A. (1959): Kinetics of Hydrothermal Quartz Crystallization. *J. Amer. chem. Soc.* 81, 562–566.
- LEMMLEIN, G. G. (1946): O proiskhozhdenii kvartsev s «beloi polosoi». (Über die Entstehung flacher Kristalle mit «weissen Streifen».) In: *Sbornik «Voprosy mineralogii, geokhimii i petrografii»* (p. 98–110). Moskva, Izdatel'stvo AN SSSR.
- (1956): Formation of Fluid Inclusions in Minerals and their Use in Geological Thermometry. *Geochem.* 6, 630–642.
- LEMMLEIN, G. G. and P. V. KLEVTSOV (1961): Relations among the Principal Thermodynamic Parameters in a Part of the System H₂O-NaCl. *Geochem.* 2, 148–158.
- LIU, J. G. (1971): Stilbite-Laumontite Equilibrium. *Contr. Mineral. Petrol.* 31, 171–177.
- MARTIN, R. (1970): Parallele Aneinanderreihung und Gruppenwachstum von Schweizer Mineralien. *Schweizer Strahler* 2, 37–48.
- MARTIN, R. und J. MULLIS (1971): Einschlüsse in Quarzkristallen vom Val d'Iliez (Film und Kommentar). *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.* 51, 533–534.
- MARTINI, J. (1972): Le métamorphisme dans les chaînes alpines externes et ses implications dans l'orogénèse. *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.* 52, 257–275.
- MARTINI, J. et M. VUAGNAT (1965): Présence du faciès à zéolites dans la formation des «grès» de Tavéyanne (Alpes franco-suissees). *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.* 45, 281–293.
- MASSON, D., R. MARTIN, C. RICHARD et J. TOURET (1973): Etude par chromatographie gazeuse des fluides du faciès granulite. *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 276, 461–464.
- MIRCHINK, M. F. et al. (1971): Main Concepts of the Theory of Oil and Gas Origin and their Accumulation in the Light of the most Recent Investigations. 8th World Petroleum Cong., Moscow, Proc., 2, 27–33.

- MOREY, G. W., R. O. FOURNIER and J. J. ROWE (1962): The solubility of Quartz in Water in the Temperature Interval from 25° C to 300° C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 26, 1029–1043.
- MOSEBACH, R. (1955): Die hydrothermale Löslichkeit des Quarzes als heterogenes Gasgleichgewicht. *N. Jb. Mineral. Abh.* 87, 351–388.
- MÜGGE, O. (1928): Über die Entstehung faseriger Minerale und ihrer Aggregationsformen. *N. Jb. Mineral. Geol. Paläont. Beilbd.* 58A, 303–348.
- MULLIS, J. (1974): Zur Entstehungsgeschichte der alpinen Zerrklüfte. *Mineralienfreund* 6, 77–88.
- (1975): Growth Conditions of Quartz Crystals from Val d'Iliez (Valais, Switzerland). *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.* 55, 419–430.
- (1976): Die Quarzkristalle des Val d'Iliez – Zeugen spätalpiner Bewegungen. *Eclogae geol. Helv.* 69/2, 343–357.
- (1977): Morphologie der Quarzkristalle im Val d'Iliez. In Vorbereitung.
- MULLIS, J., B. POTY et J. LEROY (1973): Nouvelles observations sur les inclusions à méthane des quartz du Val d'Iliez, Valais (Suisse). *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 277, 813–816.
- NACKEN, R. (1921): Welche Folgerungen ergeben sich aus dem Auftreten von Flüssigkeitseinschlüssen in Mineralien? *Cbl. Mineral. Geol. Paläont.* 1921, 12–20 und 35–43.
- (1950): Die hydrothermale Mineralsynthese als Grundlage zur Züchtung von Quarzkristallen. *Chem. Ztg.* 50, 745–749.
- NIGGLI, E. (1970): Alpine Metamorphose und alpine Gebirgsbildung. *Fortschr. Mineral.* 47, 16–26.
- OLDS, R. H. (1953): Critical Behavior of Hydrocarbons. In: A. FARKAS (Ed.): *Physical Chemistry of the Hydrocarbons* (Vol. II, p. 131–152). Academic Press, New York.
- OLDS, R. H., B. H. SAGE and W. N. LACEY (1942): Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems, Composition of the Dew-Point Gas of the Methane-Water System. *Ind. Eng. Chem.* 34, 1223–1227.
- PETERSIL'É, I. A. and H. SØRENSEN (1970): Hydrocarbon Gases and Bituminous Substances in Rocks from the Ilimaussaq Alkaline Intrusion, South Greenland. *Lithos* 3, 59–76.
- POTY, B. (1966): Inclusions solides et «Fil à plomb minéralogique»: l'âge du filon de la Gardette (Isère). *Sci. de la Terre* 11, 41–53. Nancy.
- (1969): La croissance des cristaux de quartz dans les filons sur l'exemple du filon de La Gardette (Bourg d'Oisans) et des filons du massif du Mont Blanc. Thèse, Univ. Nancy (Sci. de la Terre, Mém. 17).
- POTY, B. und H. A. STALDER (1970): Kryometrische Bestimmungen der Salz- und Gasgehalte eingeschlossener Lösungen in Quarzkristallen aus Zerrklüften der Schweizer Alpen. *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.* 50, 141–154.
- POTY, B. P., H. A. STALDER and A. M. WEISBROD (1974): Fluid Inclusions Studies in Quartz from Fissures of Western and Central Alps. *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.* 54, 717–752.
- ROEDDER, E. (1962): Studies of Fluid Inclusions I: Low Temperature application of Dual-purpose Freezing and Heating Stage. *Econ. Geol.* 57, 1045–1061.
- (1963): Studies of Fluid Inclusions II: Freezing Data and their Interpretation. *Econ. Geol.* 58, 167–211.
- ROEDDER, E., B. INGRAM and W. E. HALL (1963): Studies of Fluid Inclusions III: Extraction and Quantitative Analysis of Inclusions in the Milligram Range. *Econ. Geol.* 58, 353–374.

- ROEDDER, E. and O. C. KOPP (1975): A Check on the Validity of the Pressure Correction in Inclusion Geothermometry, Using Hydrothermally Grown Quartz. *Fortschr. Mineral.* 52, Spec. Issue: IMA-Papers 9th Meeting Berlin-Regensburg 1974, 431–446.
- ROEDDER, E. and B. J. SKINNER (1968): Experimental Evidence that Fluid Inclusions do not Leak. *Econ. Geol.* 63, 715–730.
- RYKART, R. (1971): *Bergkristall, Form und Schönheit alpiner Quarze*. Ott-Verlag, Thun und München.
- SCHARFF, F. (1864): Über den Zwillingsbau des Quarzes. *N. Jb. Mineral. Geol. Paläont.* 1864, 530–564.
- SCHROEDER, J. W. et CH. DUCLOZ (1955): Géologie de la Molasse du Val d'Illicz (Bas-Valais). *Beitr. geol. Karte Schweiz (N. F.)* 100.
- SHARP, W. E. (1965): The Deposition of Hydrothermal Quartz and Calcite. *Econ. Geol.* 60, 1635–1644.
- SMITH, F. G. (1963): *Physical Geochemistry*. Addison Wesley Reding, Mass.
- SORBY, H. C. (1858): On the Microscopical Structure of Crystals, Indicating the Origin of Minerals and Rocks. *The Quarterly J. Geol. Soc. London* 14, 453–500.
- STALDER, H. A. (1964): Petrographische und mineralogische Untersuchungen im Grimselgebiet (Mittleres Aarmassiv). *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.* 44, 187–398.
- STALDER, H. A. und J. C. TOURAY (1970): Fensterquarze mit Methan-Einschlüssen aus dem westlichen Teil der schweizerischen Kalkalpen. *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.* 50, 109–130.
- STALDER, H. A., F. DE QUERVAIN, E. NIGGLI und S. GRAESER (1973): *Die Mineralfunde der Schweiz*. Wepf & Co., Basel.
- STECK, H. A. (1966): Petrographische und tektonische Untersuchungen am Zentralen Aaregranit und seinen altkristallinen Hüllgesteinen im westlichen Aarmassiv. *Beitr. geol. Karte Schweiz (N. F.)* 130.
- TOURAY, J. C. (1968): Recherches géochimiques sur les inclusions à CO₂ liquide. *Bull. Soc. franç. Minéral. Cristallogr.* 91, 367–382.
- (1969): Hydrocarbures liquides et gazeux en inclusions dans les minéraux. *Bull. Centre Rech. Pau-SNPA* 3, 429–441.
- (1970): Analyse microcryoscopique des inclusions gazeuses des «quartz à fenêtres». Exemples d'homogénéisation au voisinage de la température critique du méthane (–82,5° C). *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 270, 2613–2615.
- TOURAY, J. C. et A. JAUZEIN (1967): Inclusions à méthane dans les quartz des «terres noires» de la Drôme. *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 264, 1957–1960.
- TOURAY, J. C. et J. P. SAGON (1967): Inclusions à méthane dans les quartz des marnes de la région de Mauléon (Basses-Pyrénées). *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 265, 1269–1272.
- TSINOBER, L. I. and I. E. KAMENTSEV (1964): Effect of Growth Rate on the Concentration of Centers of Smoky Color and on the Unit Cell Parameters of Synthetic Quartz Crystals. *Soviet Physics-Crystallography* 9, 374–376.
- WAGNER, A. (1974): Calcit . . . ein vernachlässigtes Mineral. *Mineralienfreund* 2–3, 22–36.
- WAGNER, A., M. FREY, F. QUADRIO, J. SCHWARTZKOPFF und H. A. STALDER (1972): Die Mineralfundstellen von Camperio und Campo Blenio, Kanton Tessin. *Jahrb. des Naturhist. Museums der Stadt Bern* 1969–1971, 277–360.
- WEIBEL, M. (1966): *Die Mineralien der Schweiz. Ein mineralogischer Führer*. Birkhäuser-Verlag, Basel und Stuttgart.
- WEIL, R. (1930): Observations sur le quartz. *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 191, 270–272, 380–382, 935–937.
- WEISBROD, A. and B. POTY (1975): Thermodynamics and Geochemistry of the Hydrothermal Evolution of the Mayres Pegmatite. *Petrologie I*, 1–16, 89–102.

- WENK, E. (1970): Zur Regionalmetamorphose und Ultrametamorphose im Lepontin. *Fortschr. Mineral.* 47, 34–51.
- YERMAKOV, N. P. et al. (1965): Research on the Nature of Mineral-forming Solutions with Special Reference to Data from Fluid Inclusions. Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Paris, Frankfurt. (Russische Originalausgaben: 1950, Teil I; 1957, Teil II; 1958, Teil III).
- YPMA, P. (1963): Rejuvenation of Ore Deposits as Exemplified by the Belledonne Metaliferous Province. Ph. D. Thesis, Univ. Leyde.
- ZAGORUCHENKO, V. A. and A. M. ZHURAVLEV (1970): Thermophysical Properties of Gaseous and Liquid Methane. Israel Progr. Sci. Transl., Jerusalem. (Russische Originalausgabe: 1969.)

Manuskript eingegangen am 14. Juni 1976.