

Die C-Isotopenzusammensetzung von CO₂-haltigen Flüssigkeitseinschlüssen in Kluffquarzen der Zentralalpen

Autor(en): **Hoefs, J. / Stalder, H.A.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **57 (1977)**

Heft 3

PDF erstellt am: **21.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-44439>

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.

Die C-Isotopenzusammensetzung von CO₂-haltigen Flüssigkeitseinschlüssen in Kluftquarzen der Zentralalpen

Von *J. Hoefs* (Göttingen)*) und *H. A. Stalder* (Bern)**)

Abstract

The carbon isotopic composition of CO₂ – liberated by thermal decrepitation – from Alpine fissure quartzes has been determined mass-spectrometrically. The $\delta^{13}\text{C}$ -values of the CO₂ vary between -2.0 and $-9.6^0/00$ (PDB). Besides CO₂ considerable quantities of hydrocarbons have been found in many cases. This finding, however, has not been confirmed by microthermometric analyses. The $\delta^{13}\text{C}$ -values of the total carbon in the fluid inclusions (CO₂ + hydrocarbons) vary between -10.1 and $-23.7^0/00$. It is concluded that the CO₂ is either of juvenile origin or represents a mixture of decarbonization-CO₂ and CO₂ derived from the carbonaceous matter of the surrounding rocks. The latter assumption seems to be justified especially in those cases where the total carbon in the fluid phase has relatively light δ -values.

During the crystallization of the fissure quartzes an enrichment in ¹²C is observed in the later (younger) fluids which correlates with decreasing CO₂-contents and increasing hydrocarbons contents. This phenomenon is especially pronounced in the "Fensterquarz" representing crystals from the latest fluids.

Zusammenfassung

Mit Hilfe der thermischen Dekrepiationsmethode wurde die Kohlenstoffisotopenzusammensetzung von CO₂ aus alpinen Kluftquarzen der Westalpen bestimmt, wobei die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des CO₂ zwischen $-2,0$ und $-9,6^0/00$ variieren. Neben dem CO₂ wurden massenspektrometrisch fast immer nicht unbedeutende Mengen an Kohlenwasserstoff gefunden, was jedoch mikrothermometrisch nicht bestätigt werden konnte. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Gesamtkohlenstoffs (CO₂ + KW) liegen zwischen $-10,1$ und $-23,7^0/00$. Aus den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten des CO₂ und des Gesamtkohlenstoffs kann geschlossen werden, dass das CO₂ entweder «juvenilen» Ursprungs ist oder eine Mischung aus Dekarbonisations-CO₂ und CO₂ aus dem Abbau der organischen Substanz des Nebengesteins darstellt. Letzteres gilt höchstwahrscheinlich insbesondere für die Proben, die sich durch besonders leichte $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für den Gesamtkohlenstoff auszeichnen.

*) Geochemisches Institut der Universität, Goldschmidtstrasse 1, D-34 Göttingen, BRD.

***) Naturhistorisches Museum, Bernastrasse 15, CH-3005 Bern.

Während der Auskristallisation der Kluftminerale scheint eine Verschiebung der Kohlenstoffisotopenzusammensetzung der fluiden Phase zu leichteren Werten hin einzutreten, was mit einer Abnahme des CO₂-Gehaltes und einer relativen Zunahme des Kohlenwasserstoffgehaltes in der fluiden Phase erklärt werden kann. Besonders deutlich wird dieser Befund bei den Fensterquarzen, den letzten Quarzausscheidungen.

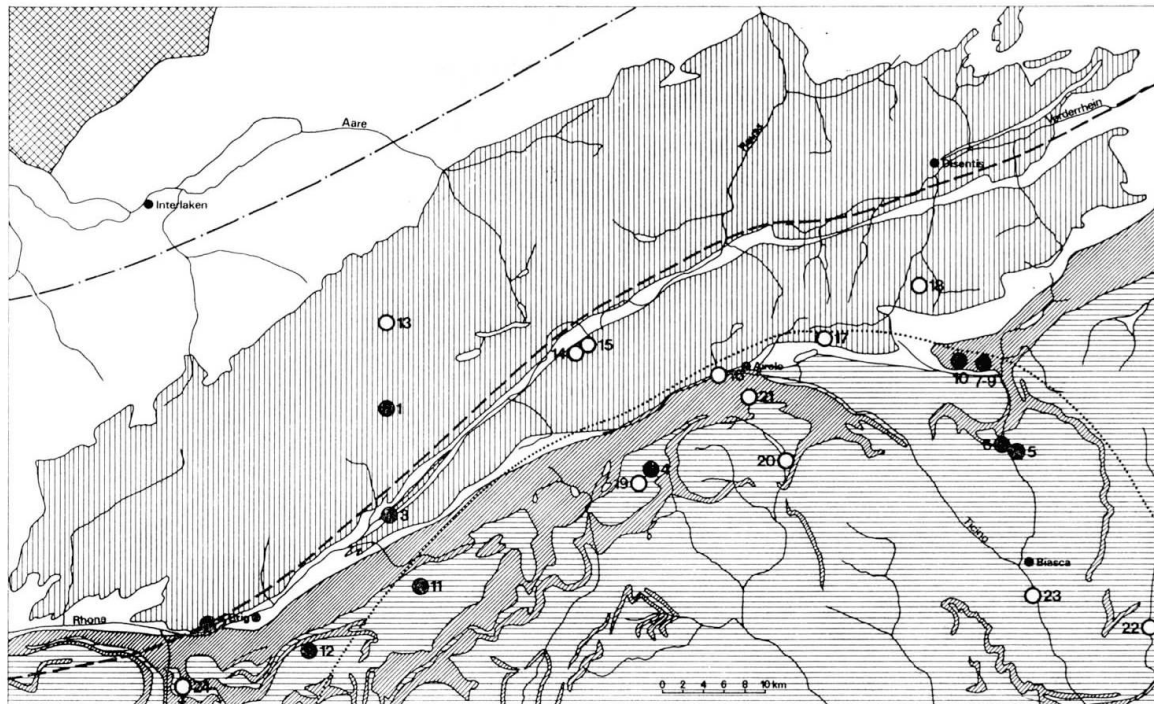
Einleitung

Die alpinen Zerrkluftminerale entstammen einem speziellen Typus von hydrothermalen Minerallagerstätten. Die meist kleinen mineralführenden Klüfte sind über die ganzen Alpen weit verbreitet. Allerdings kommen sie nur dort vor, wo gewisse tektonische Voraussetzungen bestanden haben. Es kann als gesichert gelten, dass die Entstehung der Mineralklüfte in die Zeit der alpinen Orogenese fällt. Radiometrische Altersbestimmungen im Gebiet der Schweizer Alpen und im angrenzenden Mt.-Blanc-Massiv ergeben Werte von 9 bis 18 Millionen Jahre, wobei systematische regionale Unterschiede beobachtet werden können (JÄGER et al., 1967, LEUTWEIN et al., 1970, ARNOLD, 1972, PURDY und STALDER, 1973, KÖPPEL und GRÜNENFELDER, 1975). In den meisten Fällen ergeben gesteinsbildende Mineralien, die während der alpinen Orogenese entstanden sind, und Kluftminerale konkordante Alter; einzig im Simplongebiet werden an gewissen Kluftmineralien (Muskovit) jüngere Alter gemessen (PURDY und STALDER, 1973).

In Ergänzung zu den radiometrischen Altersbestimmungen sind vor allem die Untersuchungen fluider Einschlüsse in Kluftquarzen, die zum Verständnis dieses Lagerstättentypus und seiner Beziehung zur alpinen Metamorphose führen. Mikrothermometrische Einschlussuntersuchungen (Heiztisch, Kühltisch) sind vor allem von DEICHA (1955), POTY (1969, 1974), MULLIS (1976b) und STALDER (1964, und in POTY et al., 1974) durchgeführt worden. TOURAY (1968) und MULLIS (1976a/b) publizierten Daten von Gasanalysen und POTY et al. (1974) solche von Ionenbestimmungen an eingeschlossenen, wässrigen Lösungen.

Die Resultate der Einschlussuntersuchungen können dahingehend interpretiert werden, dass die ältesten Zerrkluftminerale annähernd bei den maximalen Metamorphosetemperaturen entstanden sind.

In der chemischen Zusammensetzung der fluider Einschlüsse existieren grossregional erhebliche Unterschiede. In den nördlichen Kalkalpen, im Bereich der Prehnit-Pumpellyit-Facies-Zone sind neben wässrigen Lösungen immer wieder Methaneinschlüsse vorhanden. Im Penninikum, südlich des Gotthardmassivs, im Bereich der Amphibolit-Facies-Zone sind CO₂-reiche Einschlüsse verbreitet, wobei die Einschlüsse aus den Metasedimenten CO₂-reicher sind als aus den verschiedenen Gneisen. Auch in den autochthonen Zentralmassiven (Aar, Gotthard, Mt. Blanc), die vorwiegend in der Zone der Grün-



- ▨ Molasse, jüngere tertiäre Sedimente.
- Helvetikum und Ultrahelvetikum: Permische bis altertäre Sedimente.
- ▨ Mesozoische Gesteine des Penninikums.
- ▨ Andere kristalline Gesteine des Penninikums.
- ▨ Aar- und Gotthardmassiv. Prätriasische kristalline Gesteine.
- N-Grenze der alpinen Stülpnomelanvorkommen.
- N-Grenze der alpinen Chloritoidvorkommen.
- N-Grenze der alpinen Staurolithvorkommen.
- Fundorte der analysierten Kluftquarze mit Ordnungsnummer (Messdaten in Tab. 1).
- Fundorte der analysierten Kluftquarze mit Ordnungsnummer (Messdaten in Tab. 2).

Fig. 1. C-Isotopenzusammensetzung von CO₂-haltigen Flüssigkeitseinschlüssen in Kluftquarzen. Tektonische Kartenskizze mit eingetragenen Fundpunkten der analysierten Quarze.

schiefer-Facies liegen, kommt zuweilen CO₂ vor; rein wässrige Einschlüsse sind hier aber vorherrschend.

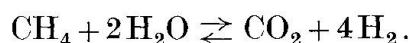
Das CO₂ stellt normalerweise eine frühe fluide Phase dar. Der CO₂-Gehalt der Kluftlösung sank dann im Laufe der Zeit ab, vermutlich vor allem im Rhythmus der sich ausscheidenden Eisenkarbonate. In den Zentralmassiven (ausnahmsweise auch im Penninikum) kamen CO₂-reiche Phasen aber auch relativ spät vor (POTY, 1968). Die Herkunft des CO₂ stellt besondere Probleme; um darüber mehr Klarheit zu erhalten, sind $\delta^{13}\text{C}$ -Bestimmungen an CO₂-Einschlussfüllungen in Kluftquarzen durchgeführt worden.

Die ausgewählten Proben stammen zum grössten Teil aus dem Penninikum, einige aus dem Gotthardmassiv und drei aus dem Aarmassiv (Fig. 1). Die ge-

neuen Fundstellen mit Nebengestein und Mineralparagenese sind für jede einzelne Probe im Anhang dieser Arbeit angegeben.

Analysentechnik

Die Befreiung der Gase erfolgte durch thermische Dekrepitation. Die damit verbundenen analytischen Schwierigkeiten wurden von PIPEROV und PENCHEV (1973) und von CUNEY et al. (1976) diskutiert. Das Hauptproblem liegt darin, dass ab einer bestimmten Temperatur – vielleicht 400° – die in dem Einschluss enthaltenen Gase miteinander reagieren können. Auf der anderen Seite sind aber bei 400°C viele Einschlüsse noch nicht dekrepitiert. Vor allem bei Anwesenheit grösserer Mengen von Kohlenwasserstoffen können die KW zu CO₂ oxidiert werden, etwa nach folgendem Reaktionsschema:



Da – wie noch gezeigt wird – das Methan und die höheren KW isotopisch leichter sind als das CO₂, tritt durch eine teilweise Oxidation des Methans in der CO₂-Fraktion eine Verschiebung zu leichteren δ¹³C-Werten auf.

Die zu analysierenden Quarz-Proben wurden zu einer mittleren Korngrösse von ungefähr 3 mm zerbrochen und sodann in einer Vakuumapparatur bis 150°C erhitzt, um die Probe von absorbiertem Luft zu befreien. Nach mehrstündigem Pumpen wurde die Probe sodann auf 600°C erhitzt und die freigesetzten Gase wurden in einer Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Danach wurden die Gase in ein Quarzröhrchen umgefroren, wobei das vorhandene Wasser durch P₂O₅ gebunden wurde. Das abgeschmolzene und vom Wasser befreite Probenröhrchen wurde dann an das Einlassteil eines Atlas-CH₄-Massenspektrometers gehängt, die Gase nach Zerschneiden des Röhrchens in das Massenspektrometer eingeleitet und die CO₂-Peakhöhe gemessen. Von der Probe wurde ein Massenspektrum aufgenommen, um einen Überblick über die Reinheit der zu analysierenden Probe zu bekommen. Dabei zeigte sich, dass in einigen Fällen nicht unbedeutende Mengen an Kohlenwasserstoffen frei wurden, die im Massenbereich zwischen 43 und 47 Interferenzen mit dem CO₂ ergaben. In wenigen Fällen war die Überlagerung der CO₂-Peaks mit Kohlenwasserstoffpeaks so ausgeprägt, dass eine Bestimmung der Isotopenzusammensetzung des CO₂ sinnlos wurde.

Die auf 600°C erhitzte Probe wurde sodann noch auf 1000°C weiter erhitzt. Im allgemeinen war die freigesetzte CO₂-Menge sehr gering; in den Fällen, wo eine für eine massenspektrometrische Messung ausreichende CO₂-Menge vorhanden war, wurde die C-Isotopenzusammensetzung bestimmt, die sich jedoch nicht wesentlich von der ersten bis 600°C freigesetzten Fraktion unterschied.

Bei Anwesenheit registrierbarer Mengen an Kohlenwasserstoffen wurde in einem zweiten Versuch eine Quarzprobe zusammen mit einem Oxidationsmittel, Kupferoxid, versetzt und bis 900°C erhitzt. Bei Temperaturen > 900°C ist der Sauerstoff-Partialdruck des Kupferoxids so gross, dass der Ausfrierprozess des CO₂ sehr erschwert wird. In diesen Fällen wies das Massenspektrum praktisch keine KW mehr auf. Der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert dieser Fraktion gibt die Isotopenzusammensetzung des Gesamtkohlenstoffs wieder.

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte sind wie üblich definiert und auf den PDB-Standard bezogen. Die Reproduzierbarkeit ist – bedingt durch die analytischen Schwierigkeiten der thermischen Dekrepitation nicht besser als $\pm 0,5\text{‰}$. Die hier publizierten Werte wurden im Laufe von ca. anderthalb Jahren gemessen. Die ersten Resultate waren zunächst enttäuschend, da sie Werte lieferten, die in einem recht grossen Intervall scheinbar zufällig streuten. In der Folge wurden dann Untersuchungsproben ausgewählt, die es erlaubten, den Trend der Veränderung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zur Zeit der Auskristallisation zu erarbeiten.

Ergebnisse

Die Analysenergebnisse sind in Tab. 1 und 2 wiedergegeben. 5 Proben, die mit einem * Stern gekennzeichnet, sind freundlicherweise von R. Kreulen (Utrecht, Holland) durch Zerschneiden und Mahlen im Vakuum bestimmt worden. Wie man sehen kann, ist die Übereinstimmung zwischen den durch thermisches Dekrepitieren und durch Zerschneiden gewonnenen Daten relativ gut, wobei im allgemeinen die durch thermisches Dekrepitieren gewonnenen Daten etwas leichter sind (mit Ausnahme von Probe Q 174), was dafür spricht, dass ein geringer Teil des CO₂ aus der Oxidation von Kohlenwasserstoffen stammt oder aber, dass zwischen CO₂ und Kohlenwasserstoffen ein teilweiser Isotopenaustausch stattgefunden hat. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für CO₂ in Tab. 2 sind mit Klammern versehen worden, weil bei diesen Proben vielfach der Einfluss von leichten Kohlenwasserstoffen besonders deutlich wird oder eine Überlagerung mit Kohlenwasserstoffpeaks zu beobachten war. Für geologische Interpretationen haben diese Werte nur eine beschränkte Aussagekraft. In diesen Fällen sollte nur der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des Gesamtkohlenstoffs zur genetischen Interpretation herangezogen werden.

Die in Tab. 1 und in Fig. 2 wiedergegebenen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für das CO₂ variieren von $-2,0$ bis $-9,6\text{‰}$, während die Werte für den Gesamtkohlenstoff zwischen $-10,1$ und $-23,7\text{‰}$ liegen. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für das CO₂ stimmen sehr gut mit früheren Bestimmungen von BAERTSCHI (1957) an Klufthkarbonaten aus dem Simplontunnel überein (16 Messungen). BAERTSCHIS Werte liegen zwischen $-1,8$ und $-9,8\text{‰}$ (mit einem Extremwert bei $-15,2\text{‰}$). Sie können gut mit den Werten von Klufthkarbonaten der Region Camperio ver-

Tabelle 1. $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von CO_2 und Gesamtkohlenstoff in fluiden Einschlüssen aus alpinen Kluftquarzen

(Die mit * gekennzeichneten Werte sind von R. Kreulen durch Zerbrechen im Vakuum gewonnen worden)

Nr. ¹⁾	Fundort	Proben- Nummer ⁴⁾	$\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$	$\delta^{13}\text{C}^*(\text{CO}_2)$	$\delta^{13}\text{C}(\text{Gesamt})$
1	Fieschergletscher	Q 174	-6,8	-10,5	-18,2
2	Brig	Q 101	-6,5		
3	Mühlebach	Q 172	-4,0		-19,4
	Mühlebach	Q 172-1	-5,7		-12,4
	Mühlebach	Q 172-2	-7,0	- 5,4	-14,5
	Mühlebach	Q 172-3	-6,9		-20,6
4	Cavagnöö III	Q 6	-6,0		
5	Acquarossa	Q 33	-5,0		-17,3
6	Prugiasco ²⁾	T 157-1	-7,0		
	Prugiasco ²⁾	T 157-2	-4,4		-15,3
7	Camperio	Q 81	-9,2		-13,5
	Camperio	Q 11-1	-4,0		
	Camperio	Q 11-2	-5,7		-10,1
	Camperio	Q 11-3	-6,1		
8	Camperio	Q 63	-8,5		-12,3
9	Camperio	Q 105-1		- 3,4	-14,7
	Camperio	Q 105-2	-6,1		-14,1
	Camperio	Q 105-3 F			-21,8
10	Acquacalda ³⁾	Q 211-1	-2,8		-10,8
	Acquacalda ³⁾	Q 211-2	-2,0		
11	Gibelmatten	Q 106	-6,5	- 4,6	
12	Simplon	Q 222-1	-9,6	- 8,8	
	Simplon	Q 222-2 a F	-9,4		-20,3
	Simplon	Q 222-2 c F			-19,5

Tabelle 2. $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von CO_2 und Gesamtkohlenstoff in alpinen Kluftquarzen

(Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von CO_2 sind in Klammern angegeben, weil sie entweder durch Oxidation von KW oder durch Interferenzen mit KW beeinflusst sind)

Nr. ¹⁾	Fundort	Proben- Nummer ⁴⁾	$\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$	$\delta^{13}\text{C}(\text{Gesamt})$
13	Lauteraarhorn	Q 175	(-16,5)	-19,9
14	Gerental	A 4513-1	(- 1,5)	-12,5
	Gerental	A 4513-2	(- 5,0)	-19,7
15	Faulhorn	Q 98	(-12,6)	-23,7
16	Ri d'Albinasca	A 7183	(-11,5)	-18,0
17	Cadagno	A 7186-1		-15,3
	Cadagno	A 7186-2	(- 7,0)	
	Cadagno	A 7186-3 F		-23,2
18	Piz Garviel	7808	(-17,0)	
19	Pizzo dell'Arzo	Q 71	(-16,1)	-19,9
20	Fusio	Q 75	(- 6,0)	-17,2
21	Naret	Q 90	(-12,7)	
22	Arvigo ²⁾	A 4498-1		-19,2
	Arvigo ²⁾	A 4498-2		-16,5
23	Iragna	Q 171	(- 5,0)	-21,7
24	Fluh	6713	(+ 4,7)	-10,9

F = Jüngste Generation des Fensterquarzes.

¹⁾ Ordnungsnummer stimmt mit den Zahlen auf Fig. 1 überein.

²⁾ Zwei Kristallhälften.

³⁾ Derber Quarz aus Quarzband (211-1) und einzelner Kristall (211-2).

⁴⁾ Unternummerierung entspricht, wo nicht anderes angegeben, der Kristallisationsfolge.

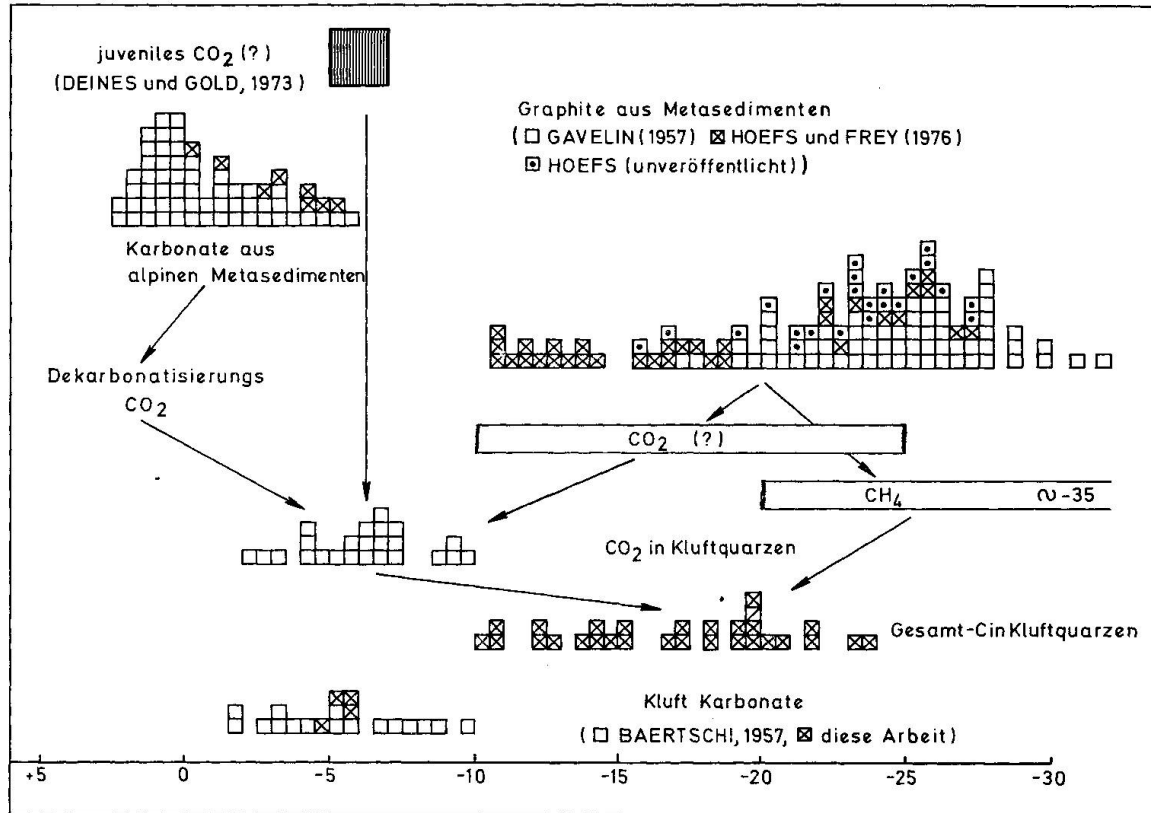


Fig. 2. C-Isotopenzusammensetzung von Einschlussfüllungen (CO₂ und Gesamtkohlenstoff) in alpinen Kluftquarzen im Vergleich zu Messungen an Karbonaten und Graphiten aus alpinen Metasedimenten.

Tabelle 3. $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Kluft-Mineralien aus dem Penninikum

(Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte sind relativ zum SMOW-Standard wiedergegeben)

Fundort	Mineralart	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	relative Ausscheidungsfolge
Camperio (Kl. 40)	Calcit*)	-7,2	12,0	spät
Camperio (Kl. 70)	Ankerit	-5,7	16,9	mittel
		-5,3	15,1	spät
Camperio	Ankerit	-5,9	16,6	mittel
		-4,6	15,9	spät
Lago Tremorgio	Skapolith	-8,9	-	früh

*) Verwachsen mit früh ausgeschiedenem Skapolith.

glichen werden, die zum Vergleich von uns bestimmt worden sind und die in Tab. 3 wiedergegeben sind. Der nahezu identische $\delta^{13}\text{C}$ -Variationsbereich von Kluftkarbonaten und CO₂-Einschlüssen in Kluftquarzen macht wahrscheinlich, dass der Kohlenstoff in den Kluftkarbonaten und in den Kluftquarzen aus derselben Quelle stammt.

Wichtig für die folgende Diskussion ist auch die Kohlenstoffisotopenzusammensetzung der Karbonate in den Nebengesteinen, die für das Simplon-

gebiet ebenfalls von BAERTSCHI (1957) bestimmt worden ist. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Mittelwerte des CO_2 der verschiedenen Metasedimentkomplexe im Bereich des mehrheitlich gneisigen Deckenbaus liegen zwischen $-0,3$ und $-1,8\text{‰}$ (total 32 Messungen). Der Kohlenstoff der Metasedimente ist damit deutlich schwerer als derjenige im CO_2 der fluiden Einschlüsse von Kluftquarzen. Weiterhin fällt auf, dass nahe dem Kontakt der Metasedimente zu den Gneisen die Karbonate isotopisch etwas leichter sind (Mittelwert: $-1,5\text{‰}$) als im Inneren der Sedimentpakete (Mittelwert: $0,5\text{‰}$). Dieser Befund spricht für Dekarbonationsreaktionen in den Randzonen der Sedimentpakete; dadurch werden die übrigbleibenden Karbonate isotopisch leichter (TAYLOR und O'NEIL, 1977). Das freigewordene, isotopisch schwerere CO_2 wird wahrscheinlich, wie noch gezeigt wird, zumindest teilweise in den Einschlüssen der Kluftquarze wiedergefunden.

Diskussion

Wenn wir zuerst einmal fragen, woher das CO_2 in den Kluftquarzen theoretisch kommen könnte, so sind vor allem folgende Quellen zu nennen:

1. Aus der Dekarbonisation von metasedimentären Karbonaten des Nebengesteins;
2. aus der Zersetzung von organischer Substanz und aus dem Abbau von Graphit ebenfalls aus dem Nebengestein (Lias);
3. «juveniles» CO_2 , wobei hier juvenil nur in dem Sinne gebraucht wird, dass das CO_2 aus grosser Tiefe kommt, vielleicht aus dem Erdmantel.

Diese 3 CO_2 -Quellen sollten sich in ihrer $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Zusammensetzung eindeutig unterscheiden, was in Fig. 2 graphisch dargestellt ist.

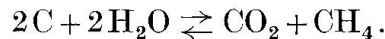
1. Wie wir aus berechneten Fraktionierungsfaktoren (BOTTINGA, 1968) wissen, reichert das aus Karbonaten freiwerdende CO_2 ^{13}C an, wobei der Unterschied bis zu 5‰ ausmachen kann, sich jedoch bei Temperaturen von annähernd 600°C auf ungefähr $2,5\text{‰}$ erniedrigt (TAYLOR und O'NEIL, 1977). Sollten bei der Dekarbonisation nicht Gleichgewichtseffekte, sondern kinetische Effekte eine dominierende Rolle spielen, so scheinen die auftretenden Fraktionierungseffekte in derselben Grössenordnung zu liegen (SHARMA und CLAYTON, 1965).

FREY (1974) hat bei seiner eingehenden Untersuchung der progressiven Metamorphose zeigen können, dass bereits in der Grünschieferfacies nördlich des Gotthard- und südlich des Aarmassivs CO_2 aus Karbonaten freigesetzt werden kann. Die (vereinfachte) Reaktion



stellt nach FREY (1976, persönl. Mitt.) vermutlich den bei tiefsten PT-Bedingungen verlaufenden Prozess mit CO₂-Freisetzung dar. Margarit ist allerdings ein eher selten auftretendes Mineral der alpinen Metamorphose. Weiter im Süden im Bereich der Amphibolitfazies wurden nachweisbar grosse Mengen CO₂ durch die Bildung von Amphibol aus Dolomit frei. Dieser Befund ist besonders deutlich am mergeligen Keuper (Quartenschiefer) und am Lias (Bündnerschiefer) in der Umgebung von Camperio zu beobachten.

2. Das CO₂ könnte auch aus dem organischen Anteil der Metasedimente stammen; vor allem muss aber für die Kohlenwasserstoffe diese Quelle angenommen werden. In den Bündnerschiefern von Camperio ist es zum Beispiel offensichtlich, dass während den Mineralausscheidungen in den Klüften der Graphit in deren unmittelbarer Umgebung (5 bis 15 cm) vollständig abgebaut worden ist. Dieser Abbau erfolgte wahrscheinlich nach folgendem Schema:



Ob auch grossregional ein allgemeiner Abbau von organischer Substanz anzunehmen ist, bleibt vorläufig offen. Durchschnittsanalysen von FREY (1976, persönl. Mitt.) zeigen mit zunehmender Metamorphose keine wesentliche oder systematische Abnahme der kohligen Substanz, wie der Tab. 4 zu entnehmen ist. Auszuschliessen ist allerdings die Möglichkeit eines geringen Abbaus an Hand dieser Analysen auch nicht.

Tabelle 4. Kohlige Substanz im Lias der Schweiz

(FREY, 1976, unpubliziert)

Region	Metamorphosegrad	Anzahl Proben	Gew.-% C
Bohrungen			
Mittelland	Diagenese	24	0,61
Glarner Alpen	Zeolith-Fazies	74	0,47
Urserenzone	Grünschiefer-Fazies	58	0,53
Lukmanier	Amphibolit-Fazies	18	0,40

3. Das CO₂ ist juvenilen Ursprungs, was bereits von BAERTSCHI (1957) postuliert wurde. Aus dem Vergleich mit der ¹³C/¹²C-Zusammensetzung von Kimberliten, Karbonatiten und Diamanten wird von den meisten Bearbeitern (zum Beispiel DEINES und GOLD, 1973) angenommen, dass juveniler Kohlenstoff eine Isotopenzusammensetzung zwischen -5 und -9‰ aufweist. Auf einige ungelöste Widersprüche haben in diesem Zusammenhang HOEFS (1973) und HOEFS und TOURET (1975) hingewiesen.

Ein besonderes Problem besteht im Nachweis der Kohlenwasserstoffe in den

fluiden Einschlüssen. Mikrothermometrisch kann nur in den sogenannten Fensterquarzen (siehe unten) Methan in geringen Mengen indirekt festgestellt werden. Die Massenspektren der aus den Quarzen befreiten Gase aber zeigen, dass organische Kohlenstoffverbindungen vorhanden sind. Diese scheinen zudem im Laufe der Mineralausscheidungen deutlich zugenommen zu haben. Vorläufig besteht aber eine grosse Unsicherheit über den tatsächlichen quantitativen Anteil von CH_4 in den Einschlüssen. Frühere massenspektrometrische Bestimmungen von TOURAY (1968) haben ein CH_4/CO_2 -Verhältnis von 0,01 bis 0,03 ergeben. Unsere Bestimmungen lassen auf einen Gehalt schliessen, der bis zu einem Faktor 10 höher liegen kann, was aber, wie schon oben erwähnt, mikrothermometrisch nicht bestätigt werden kann.

Tatsache bleibt der Graphitabbau im Lias in der unmittelbaren Umgebung der Klüfte in einer Tiefe von 5 bis 15 cm (Camperio). – In vielen Quarzkristallen, recht deutlich zum Beispiel in denjenigen aus dem Simplontunnel (ausserhalb der Zone der Oberflächenverwitterung!) treten sekundäre, einphasige Einschlüsse auf, die einer mikrothermometrischen Untersuchung nicht zugänglich sind, da weder beim Abkühlen noch beim Erhitzen irgend welche Phasenänderungen beobachtet werden können. Es wäre nicht ausgeschlossen, dass diese Einschlüsse organische Substanz (unbekannter Herkunft) enthalten, die beim Erhitzen zu Kohlenwasserstoff reagieren würde. – Weiterhin erscheint es nicht völlig undenkbar, dass der von BAMBAUER et al. (1962) in den Quarzen nachgewiesene Wasserstoff sich mit dem in den Einschlüssen vorkommenden Kohlenstoff zu Kohlenwasserstoffen verbindet.

Aus den bisherigen Ausführungen, die graphisch in Fig. 2 zusammengefasst worden sind, geht hervor, dass die Herkunft des CO_2 in den Kluftquarzen nicht eindeutig geklärt werden kann. Ausschliessen lässt sich wohl eine alleinige Herkunft aus Dekarbonatisationsreaktionen von metasedimentären Karbonaten. Aufgrund der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte kann allerdings nicht unterschieden werden, ob das CO_2 juveniler Herkunft ist oder aber ob es sich um eine Mischung aus Dekarbonatisations- CO_2 und CO_2 aus dem Abbau graphitischer Substanz handelt. Ein juveniler Ursprung des CO_2 ist in vielen Fällen wahrscheinlich, ganz besonders im Aarmassiv und im Simplongebiet, so wie es von BAERTSCHI (1957) bereits postuliert worden ist. Dagegen ist in anderen Fällen wie zum Beispiel im nördlichen Penninikum das CO_2 wohl auf eine Mischung von CO_2 aus Karbonaten und aus dem Abbau von Graphit zurückzuführen. Letzteres scheint besonders für solche Proben zu gelten, die sich durch einen relativ hohen Anteil an KW sowie durch leichte $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für den Gesamtkohlenstoff auszeichnen. – Ein sehr wichtiges Resultat der vorliegenden Arbeit besteht in der Feststellung, dass die chemische Veränderung der fluiden Phase während der Auskristallisation der Kluftminerale (STALDER, 1976) mit einer Veränderung der Kohlenstoffisotopenverhältnisse gekoppelt ist, was in den zwei folgenden Kapiteln diskutiert werden soll.

Änderung der Zusammensetzung der fluiden Phase während der Mineralausscheidungen

Im Rahmen dieser Arbeit sind an all den zur $\delta^{13}\text{C}$ -Bestimmungen herangezogenen Quarzen auch mikrothermometrische Untersuchungen durchgeführt worden, deren Ergebnisse in Fig. 3 zusammengefasst dargestellt sind. Im wesentlichen bestätigen diese Ergebnisse frühere Untersuchungsergebnisse (POTY et al., 1974; STALDER und WAGNER, 1974; STALDER, 1976). Zu Beginn der Quarzausscheidungen waren die CO₂-Gehalte am höchsten, um dann gegenüber den H₂O-Gehalten stetig oder sprunghaft abzunehmen. Die ursprüngliche Zusammensetzung der Kluftlösung, heute in den Einschlüssen des Typus 5 erhalten (Fig. 4a/b), war allerdings in den verschiedenen Klüften sehr unterschiedlich: Sie schwankte zwischen etwa 80 und 20 Gewichtsprozenten CO₂.

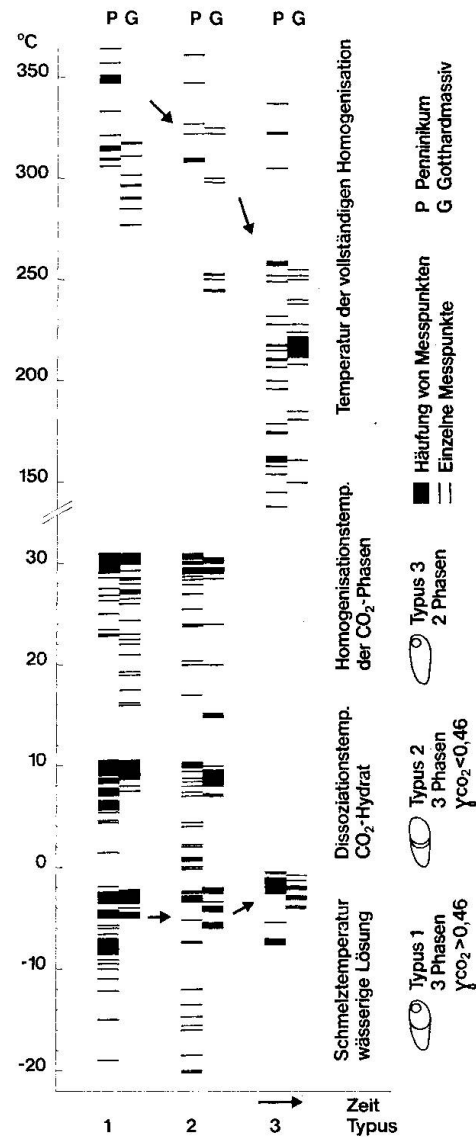


Fig. 3. Mikrothermometrische Messungen an Einschlussfüllungen in den Quarzkristallen, die für die $\delta^{13}\text{C}$ -Bestimmungen herangezogen worden sind. Messungen in der letzten Quarzgeneration von Fensterquarzen sind nicht berücksichtigt. Die zeitliche Abfolge der Einschlusstypen I bis III (vergleiche dazu Fig. 5 und 6) ist in den meisten Fällen klar erwiesen. Dem Diagramm liegen ca. 600 Einzelbeobachtungen zugrunde.

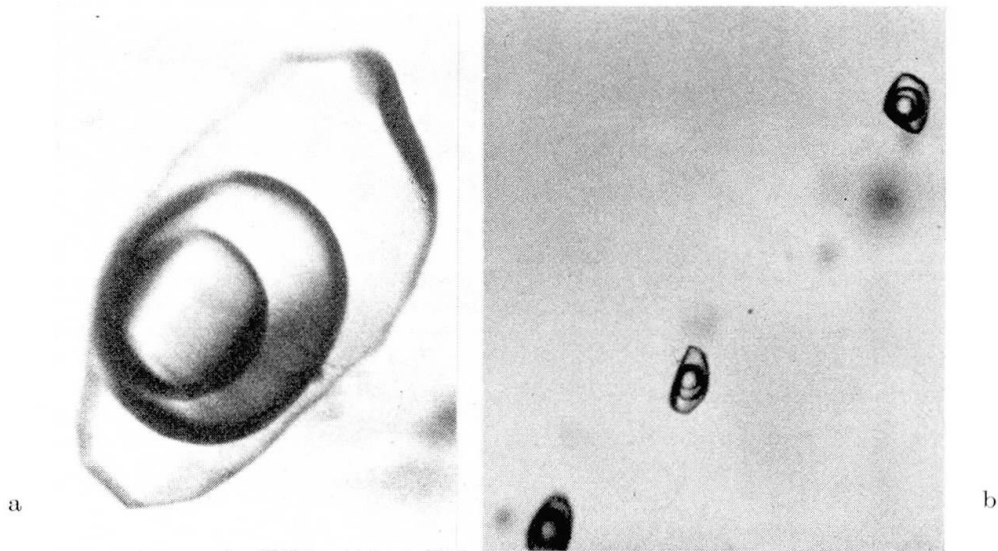


Fig. 4 a und b. Einschlüsse des Types I, das heisst Einschlüsse der ältesten Einschlussgeneration mit einer CO_2 -Füllung, die nach der Homogenisation eine Dichte grösser $0,464 \text{ g/cm}^3$ besitzt.

a: Einzelner grosser Einschluss von $290 \mu\text{m}$ Länge mit (von aussen nach innen) wässriger Lösung, flüssigem und gasförmigem CO_2 . Der Einschluss stammt aus der Probe A 7186-1 von Cadagno, könnte aber auch aus vielen andern Proben stammen.

b: Typisch angeordnete pseudosekundäre Einschlüsse des Typus I der ersten Einschlussgeneration. Die einzelnen Einschlüsse messen 40 bis $50 \mu\text{m}$ in der Richtung der c-Achse des Wirtskristalls (ca. von unten nach oben). Probe Q 222-2c aus dem Simplontunnel.

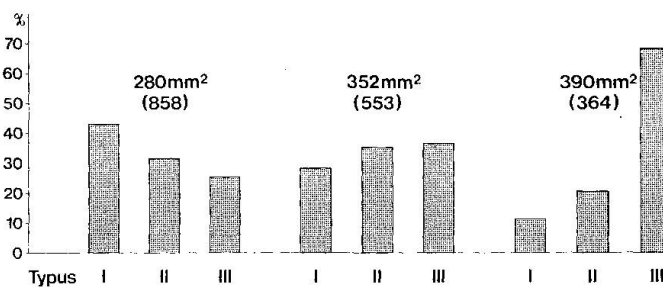
Tabelle 5. Veränderung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte

Fundort	Nr.	$\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$		$\delta^{13}\text{C}(\text{Gesamt})$	
		alt	jung	alt	jung
Mühlebach	Q 172-1/3	-5,7	-6,9	-12,4	-20,6
Gerental	A 4513-1/2	(-1,5)	(-5,0)	-12,5	-19,7
Camperio	Q 11-1/3 (2)	-4,0	-6,1	(-10,1)	

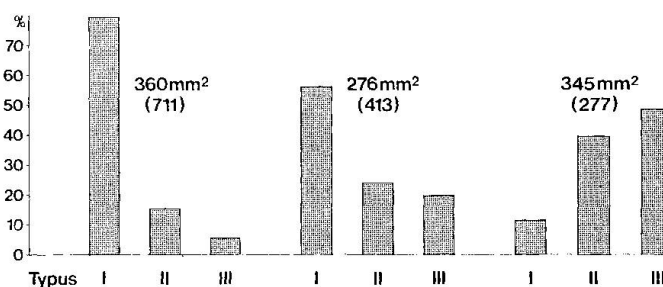
(Poty et al., 1974). In den Metasedimenten der Amphibolitfazies war der CO_2 -Gehalt am höchsten. Jeder Quarzkristall enthält Einschlüsse, die ganz verschiedenen Wachstumsphasen des Kristalls entsprechen. Im Massenspektrometer können natürlich die verschiedenen Einschlussfüllungen nicht gesondert gemessen werden. Durch die Zerlegung von drei grossen Kristallen war es aber möglich, Quarzpräparate herzustellen, die entweder an älteren oder an jüngeren Einschlüssen angereichert waren. Die ungefähre Verteilung der einzelnen Einschlussarten in den drei Fällen ist in Fig. 5 wiedergegeben. Die massenspektrometrischen Bestimmungen zeigen nun durchweg, dass sich im Laufe der Mineralausscheidungen das C-Isotopenverhältnis zu niedrigen $\delta^{13}\text{C}$ -Werten hin verschob. Die in Tab. 5 angegebenen Veränderungen müssen von der ältesten bis zur jüngsten Einschlussgeneration natürlich wesentlich grösser gewesen sein, da bei den gemessenen Werten ja immer noch Mischungen (entspr. Fig. 5) vorgelegen haben. In den drei Klüften betrug der CO_2 -Gehalt zu Beginn der

Fig. 5. Prozentuale Verteilung der Einschlusstypen I bis III in den verschiedenen Quarzpräparaten. Von den im Massenspektrometer analysierten Quarzproben ist je eine kleine Lamelle für die mikrothermometrischen Messungen abgetrennt worden: An diesen Lamellen sind auch die vorliegenden Auszählungen vorgenommen worden. Der Vergleich mit den entsprechenden $\delta^{13}\text{C}$ -Werten darf deshalb nur ein qualitativer sein. Auf den Diagrammen sind die Grössen der ausgezählten Präparatauschnitte von ca. 0,3 mm Dicke angegeben und die Anzahl der systematisch ausgewählten einzelnen Einschlüsse.

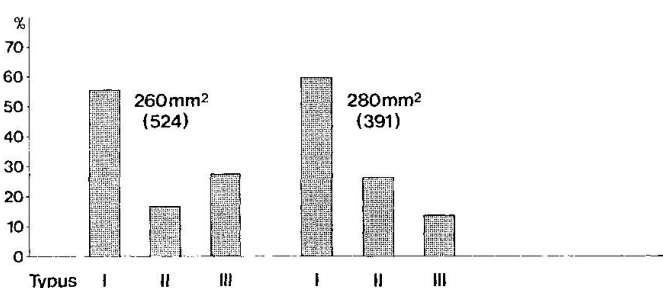
3. Mühlebach Q 172-1 bis 3



7. Camperio Q 11-1 bis 3



14. Gerental A 4513-1 und 2

Tabelle 6. $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Kluftquarzen relativ SMOW

Fundort	Nr.	$\delta^{18}\text{O}_{(\text{Qz})}$
Mühlebach	Q 172-1	13,9
	Q 172-2	13,3
	Q 172-3	13,6
Gerental	A 4513-1	12,8
	A 4513-2	12,5
Camperio	Q 11-1	16,5
	Q 11-2	16,2
	Q 11-3	16,6

Mineralausscheidungen zwischen 25 und 40 Gew.-% CO₂, um dann beständig abzunehmen. Diese Abnahme des CO₂ ging offensichtlich mit einer relativen Zunahme an Kohlenwasserstoffen einher (was mikrothermometrisch allerdings nicht nachgewiesen werden kann!).

Im Gegensatz zum Kohlenstoff scheint sich die Sauerstoffisotopenzusammensetzung des Wassers, aus dem sich der Quarz ausgeschieden hat, nicht

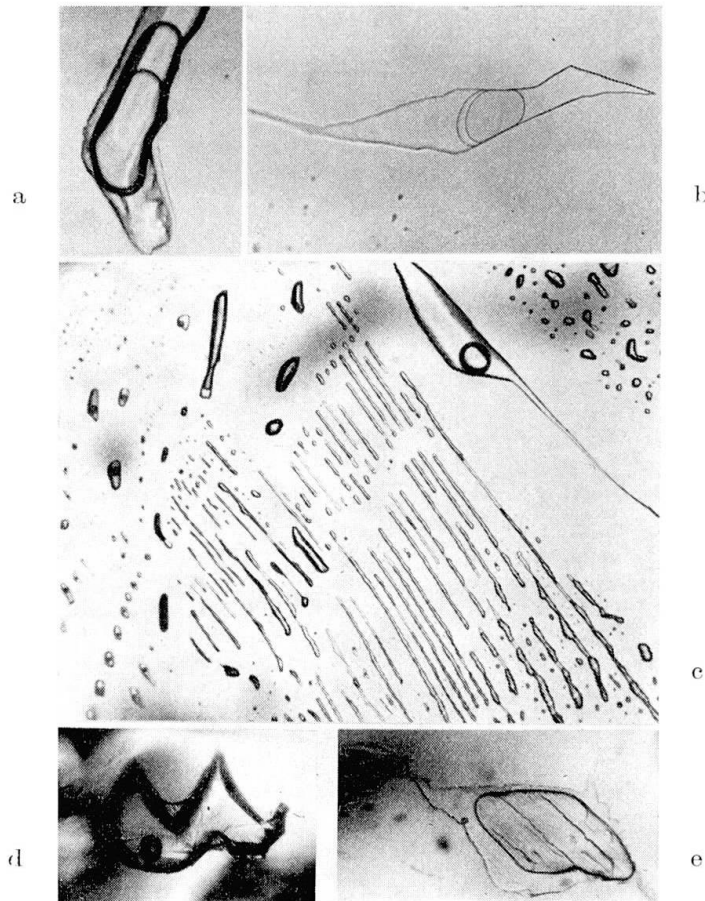


Fig. 6 a bis e.

a und b: Einschlüsse des Typus II, das heisst Einschlüsse einer mittleren Einschlussgeneration mit einer CO_2 -Füllung, die nach der Homogenisation eine Dichte kleiner $0,464 \text{ g/cm}^3$ besitzt. Quarzprobe Q 222-2c aus dem Simplontunnel. a. Bildausschnitt = $270 \mu\text{m}$ hoch. b. Einschlusslänge = $450 \mu\text{m}$; die CO_2 -Blase ist leicht dunkler gefärbt, was für jüngere Einschlüsse typisch ist.

c: Gesamtheit von Einschlüssen, die während des Einschliessungsvorganges keine homogene Phase gebildet hatten: Das Verhältnis von Blase (gasförmiges CO_2) zu Flüssigkeit (wässrige Lösung) wechselt von Einschluss zu Einschluss. Das CO_2 besitzt eine sehr kleine Dichte: bei Normaltemperatur ist keine flüssige CO_2 -Phase vorhanden! Fensterquarz von Cadagno, Probe A 7186-3a. Bildbreite = $1,2 \text{ mm}$.

d: Einschluss vom Typus III: Wässrige Lösung und Gasblase, mikrothermometrisch kann kein CO_2 nachgewiesen werden. Primärer Einschluss in der jüngsten Quarzgeneration eines Fensterquarzes vom Simplontunnel. (Probe Q 222-3d.)

e: Einschluss von $350 \mu\text{m}$ Länge des Typus II mit sehr grosser CO_2 -Blase. Eine flüssige CO_2 -Phase erscheint als kleiner Halbmond (wie bei Fig. 6b) beim Abkühlen erst zwischen $+10$ und -10°C (verschiedene Messungen an benachbarten Einschlüssen!), was einer Dichte von etwa $0,13$ bis $0,07$ entspricht. Auch hier ist die Blase leicht dunkel gefärbt. Die Einschlussfüllung entspricht einer jungen fluiden Phase. Fensterquarz aus dem Simplontunnel. (Probe Q 222-2c.)

merklich geändert zu haben; dies zeigt Tab. 6. Alle Proben wurden mit BrF_5 nach der von TAYLOR und EPSTEIN (1962) beschriebenen Methode aufgeschlossen.

Mit Hilfe von experimentell bestimmten Fraktionierungsfaktoren zwischen Quarz und Wasser (CLAYTON et al., 1972) kann die $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Zusammensetzung

des Wassers, aus dem sich die Quarze ausgeschieden haben, berechnet werden. Wenn wir zum Beispiel für Camperio Bildungstemperaturen zwischen 400 und 600°C annehmen, so sollte der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Wassers je nach Temperatur zwischen 12,0 und 14,5‰ liegen. Solche Werte sind typisch für Wässer metamorpher Entstehung.

Fensterquarze

Neben dem bis jetzt diskutierten CO₂, das sich als frühe fluide Phase in den Quarzeinschlüssen feststellen lässt, gibt es an einigen Fundstellen noch ein anderes, sehr spätes CO₂. Dieses CO₂ findet man in den primären Einschlüssen der letzten Quarzausscheidungen der sogenannten Fensterquarze. Als pseudosekundäre Einschlüsse kann man es auch in den älteren Quarzgenerationen finden. Im Gegensatz zu den bis anhin besprochenen Einschlüssen ist hier pro Einschlussgeneration das Verhältnis CO₂/H₂O nicht immer konstant; es kann vielmehr in weiten Grenzen variieren, wobei aber immer CO₂- und H₂O-reiche Einschlüsse nebeneinander vorkommen. Es scheint also, dass während des Einschliessungsprozesses zwei verschiedene nicht mischbare Phasen vorlagen.

Mikrothermometrisch kann nachgewiesen werden, dass es sich beim eben besprochenen CO₂ nicht um eine chemisch reine Phase handeln kann. Dafür spricht zunächst die dunkle Farbe der Einschlüsse; daran sind diese gegenüber den älteren Einschlüssen im Mikroskop recht gut erkennbar. Sichere messbare Unterschiede können anhand der Schmelztemperatur des CO₂ festgestellt werden. Diese liegt im Durchschnitt um 0,8°C tiefer (−57,2°C, 25 Messungen) als bei den «normalen» Quarzen (−56,4°C, 140 Messungen), wobei im Einzelfall die Schmelztemperatur bis gegen 2°C im gleichen Quarz von der ältesten zur jüngsten Generation absinken kann (Probe 105, Camperio: −56,6°C → −58,5°C). Die Bestimmung der Dissoziationstemperatur des CO₂-Hydrates ergibt keine signifikanten Unterschiede.

Leider war es, entsprechend den früher erwähnten Gründen, nicht möglich, $\delta^{13}\text{C}$ -Bestimmungen am CO₂ dieser späten fluiden Phase vorzunehmen (Probe Simphon Q 222–2a enthält neben jüngsten ziemlich viele ältere Einschlüsse).

Die Messwerte des Gesamtkohlenstoffs ergeben durchwegs sehr niedrige $\delta^{13}\text{C}$ -Werte: −19,5 bis −23,2‰. Diese Werte lassen auf die Anwesenheit von relativ viel Kohlenwasserstoffen schliessen, was vermutlich auch auf den Graphitabbau im Nebengestein rund um die Klüfte zurückzuführen ist.

Die besondern Bedingungen, die zur Bildung von Zepterquarz führen, und die vor allem mit dem Öffnungsvorgang der Kluft verknüpft sind (MULLIS, 1976a/b), sollen hier nicht weiter diskutiert werden. Sie werden Gegenstand weiterer Untersuchungen sein. Immerhin sei festgehalten, dass für

die Herkunft der zwei nicht mischbaren fluiden Phasen zur Zeit der Zepterquarzbildung wohl vor allem an eine Phasentrennung beim Absinken der Temperatur gedacht werden muss.

Anerkennungen

Herrn R. KREULEN (Utrecht) verdanken wir die $\delta^{13}\text{C}$ -Vergleichsbestimmungen, die für den Fortgang der Arbeit von grosser Bedeutung waren.

Für die Erlaubnis zur Benützung der mikrothermometrischen Apparatur an der Universität Freiburg danken wir Herrn Prof. E. Nickel; Herrn P. Vollenweider verdanken wir die Herstellung der Quarzpräparate.

ANHANG

Fundortliste

Die Fundstellen, von denen die einschliessreichen, analysierten Quarzkristalle herkommen, sind grossenteils im Werk über die topographische Mineralogie der Schweiz von STALDER et al., 1973, beschrieben. Neben dem Fundort (inkl. Koordinaten der Landeskarte der Schweiz) wird im folgenden auch das Nebengestein und die Mineralparagenese mit der Klassifikationsnummer von Parker (siehe STALDER et al., 1973) angegeben. In Klammer stehen zudem die Sammlungsnummern der analysierten Proben und die Tabellen-Nummer, in der die Analysen-Ergebnisse in dieser Arbeit verzeichnet sind.

Abkürzungen von Mineralnamen

Ab	- Albit	Ilm	- Ilmenit
Ad	- Adular	Mus	- Muskovit
An	- Anatas	Py	- Pyrit
Ank	- Ankerit	Qz	- Quarz
Ap	- Apatit	Rut	- Rutil
Cc	- Calcit	Sid	- Siderit
Chl	- Chlorit	Tit	- Titanit
Ep	- Epidot	Tur	- Turmalin
Häm	- Hämatit		

Aarmassiv

- 1 Fieschergletscher, Hinterwasen, VS, 654.8/149.7. Zentraler Aaregranit. Qz, *Amethyst*, Chl, Ilm, Rut. FG 4b (Q 174, (Tab. 1).
- 13 Kleines Lauteraarhorn, Grimsel, BE. Ca. 654.0/158.4. Gneis aus den nördlichen kristallinen Schiefern des Aarmassivs. Qz, Ank, Tetracdril, Kupferkies. FG 2b (Q 175, Tab. 2).
- 2 Brig, Kluft am Bahntrasse der BLS, VS. 640.30/129.23. Augengneis, Altkristallin. Qz, Chl, Ank, Häm. FG 5c (Q 101, Tab. 1).

Gotthardmassiv

- 3 Mühlebach, Mooshubel, VS. 654.65/139.7. Phyllit, Altkristallin. Qz, Mus, Ank, Sid, Rut. FG 5b (erster Qz-Kristall = Q 172, zweiter Qz-Kristall = Q 172-1 bis 3, Tab. 1).

- 14 Gerental, VS. Ca. 154.0/672.0. Glimmer-Plagioklasgneis, Altkristallin. Qz, Ank, u.a.m. FG 5b (A 4513-1 und 2 Tab. 2).
- 15 Faulhorn, Oberwald, VS. 672.05/155.50. Sericitschiefer, Altkristallin. Qz, Rut, Cc, Baryt, Pyrit. FG 5b (Q 98, Tab. 2).
- 16 Ri d'Albinasca, Airolo, TI. 687.1/153.4. Amphibolit aus der Tremolaserie s.l. Qz, Chl, Mus, Ad, Aktinolith u.a.m. FG 7i (A 7183, Tab. 2).
- 17 Cadagno di Dentro, Val Piora, TI. 697.3/156.8. Krist. Schiefer aus der Tremolaserie s.l. Qz, Fensterquarz, Chl, Mus, Ab, Rut, Cc. FG 7i (A 7186-1 bis 3, Tab. 2).
- 18 Piz Garviel, Val Medel, GR. 706.9/161.0. Cristallina-Granodiorit. Qz, Chl. FG 7e (7808, Tab. 2).

Penninikum

- 4 Gh. del Cavagnöö III, Val Bavona, TI. 680.76/145.30. Psammit-Gneis der Lebendun-Decke. Qz, Ad, Ab, Cc, Mus, An, Py, Ank. FG 10e (Q 6, Tab. 1).
- 19 Pizzo dell'Arzo, Val Bavona, TI. 680.65/144.55. Gneis der Lebendun-Decke. Qz, Ad, Mus, Rut. FG 10e (Q 71, Tab. 2).
- 20 Fusio, Val Lavizzara, TI. 694.0/145.0. Gneis. Qz, Ad, Chl, An. FG 10e (Q 75, Tab. 2).
- 21 Naret, Val Sambuco, TI. Amphibolit. Qz, Ab, Chl, Tit, Ilm. FG 10h (Q 90, Tab. 2).
- 23 Iragna, Riviera, TI. 717.9/131.0. Leventina-Granitgneis. Qz, Ad, Chl, Ep, Tit, u.a.m. FG 10g (Q 171, Tab. 2).
- 5 Acquarossa, Val Blenio, TI. 715.5/145.4. Gneis. Qz, Ad, Ab, Mus, Cc, Tur, Rut, Sid, u.a.m. FG 10e (Q 33, Tab. 1).
- 6 Prugiasco, Val Blenio, TI. 714.72/146.17. Granitgneis. Qz, Chl, Mus, Ab, Rut, Ap, Ank, Tur. FG 10f (T 157-1 und 2, Tab. 1).
- 22 Arvigo, Val Calanca, GR. 729.0/128.9. Granitgneis. Qz, Ad, Chl, Mus, Cc, Ep, Tit, Zeolithe u.a.m. FG 10g (A 4498-1 und 2, Tab. 2).
- 7 Camperio bei Olivone, TI. 711.70/153.65 (Kluft Nr. 70 von A. Wagner). Granat-Glimmer-Schiefer der untern Stgir-Serie (Lias). Qz, Ank, Cc, Chl, Mus, Tur, Rut, Skapolith u.a.m. FG 10d (erster Q-Kristall Q 81, zweiter Qz-Kristall Q 11-1 bis 3, Tab. 1).
- 8 Camperio bei Olivone, TI. 712.125/153.575 (Kluft Nr. 40 von A. Wagner). Quartenschiefer (Trias). Qz, Cc, Mus, Rut, Skapolith u.a.m. FG 10d (Q 63, Tab. 1).
- 9 Camperio bei Olivone, TI (Fund von Küderli). Quartenschiefer (Lias). Qz, Fensterquarz, Mus, Rut, Ank, Skapolith. FG 10d (Q 105-1 bis 3, Tab. 1).
- 10 Acquacalda, Lucomagno, TI. 708.60/153.85 (Fund Nr. 120 von A. Wagner). Granat-Glimmerschiefer (Lias). Qz, Cc, Laumontit; Mus, Chl, Tit, Rut, Ilm. FG 10c (Q 211-1 = derber Milchquarz, Q 211-2 = Quarzkristall, Tab. 1).
- 11 Gibelmatten, Längtal, Binntal, VS. Gneis der Monte-Leone-Decke. Qz. GF 11d (Q 106, Tab. 1).
- 12 Simplontunnel, Meter 5972 bis 5980 vom Nordportal, Berisalschiefer. Qz, Fensterquarz/Amethyst, Mus, u.a.m. FG 11f (Q 222-1 und 2a/c, Tab. 1).
- 24 Fluh, St. Niklaus, Mattertal, VS. Ca. 628.2/112.8. Trias-Quarzit. Qz, Mus, Ab. FG 13a. (6713, Tab. 2).

Literaturverzeichnis

- ARNOLD, A. (1972): Rb-Sr-Untersuchungen an alpinen Zerrklüften des Cristallina-Granodiorites im östlichen Gotthardmassiv. Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 52/3, 537-551.

- BAERTSCHI, P. (1957): Messung und Deutung relativer Häufigkeitsvariationen von O^{18} und C^{13} in Karbonatgesteinen und Mineralien. *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.* 37/1, 73–152.
- BAMBAUER, H. U., G. O. BRUNNER und F. LAVES (1962): Wasserstoff-Gehalte in Quarzen aus Zerrklüften der Schweizer Alpen und die Deutung ihrer regionalen Abhängigkeit. *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.* 42/1, 221–235.
- BOTTINGA, Y. (1968): Calculated fractionation factors for carbon and oxygen isopic exchange in the system calcite-carbon dioxide-water. *J. Phys. Chem.* 72, 800–808.
- CLAYTON, R. N., J. R. O'NEIL, T. K. MAYEDA (1972): Oxygen isotope exchange between quartz and water. *J. Geophys. Res.* 77, 3057.
- CUNEY, M., M. PAGEL, J. TOURET (1976): L'analyse des gaz des inclusions fluides par chromatographie en phase gazeuse. *Bull. Soc. franç. Minéral. Cristallogr.* 99, 169–177.
- DEICHA, G. (1949): Thermométrie comparée dans quelques minéraux alpins du massif du Mont-Blanc. *Bull. Soc. franç. Minéral.* 72, 355–358.
- (1955): Les lacunes des cristaux et leurs inclusions fluides. Masson et Cie, Paris, 126 p.
- DEINES, P. and D. P. GOLD (1973): The isotopic composition of carbonates and their bearing on the isotopic composition of deep-seated carbon. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37, 1709–1734.
- FREY, M. (1974): Alpine Metamorphism of Pelitic and Marly Rocks of the Central Alps. *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.* 54, 2/3, 489/506.
- (1976): Persönliche Mitt.
- GAVELIN, S. (1957): Variations in isotopic composition of carbon from metamorphic rocks in Northern Sweden and their geological significance. *Geochim. Cosmochim. Acta* 12, 297–314.
- HOEFS, J. (1973): Ein Beitrag zur Isotopengeochemie des Kohlenstoffs in magmatischen Gesteinen. *Contr. Mineral. Petrol.* 41, 277–300.
- HOEFS, J., J. TOURET (1975): Fluid inclusion and carbon isotope study from Bamble granulites (South Norway). *Contr. Mineral. Petrol.* 52, 165–174.
- HOEFS, J., M. FREY (1976): The isotopic composition of carbonaceous matter in a metamorphic profile from the Swiss Alps. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 945–951.
- JÄGER, E., E. NIGGLI und E. WENK (1967): Rb-Sr-Altersbestimmungen an Glimmern der Zentralalpen. *Beitr. geol. Karte Schweiz, NF* 134.
- KÖPPEL, V. and M. GRÜNENFELDER (1975): Concordant U-Pb ages of monazite and xenotime from the Central Alps and the timing of the high temperature Alpine metamorphism, a preliminary report. *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.* 55/1, 129–132.
- KREULEN, R. (1976): Persönliche Mitteilungen.
- LEUTWEIN, F. B., POTY, J. SONET et J.-L. ZIMMERMANN (1970): Age des cavités à cristaux du granite du Mont Blanc. *C. R. Acad. Sc. Paris*, 277, 156–158.
- MULLIS, J. (1976a): Die Quarzkristalle des Val d'Illeiz – Zeugen spätalpiner Bewegungen. *Eclogae geol. Helv.* 69/2, 343–357.
- (1976b): Das Wachstumsmilieu der Quarzkristalle im Val d'Illeiz (Wallis, Schweiz). *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.* 56, 219–268.
- PIPEROV, N. B. and N. B. PENCHEV (1973): A study on gas inclusions in minerals. Analyses of the gases from micro-inclusions in allanite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37, 2075.
- POTY, B. (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, Université de Nancy, 161 p.
- 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, 2/3, 717–752.
- PURDY, J. W. and H. A. Stalder (1973): K-Ar Ages of Fissure Minerals from the Swiss Alps. Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 53/1, 79–98.
- SHARMA, T., R. N. CLAYTON (1965): Measurements of O¹⁸/O¹⁶ ratios of total oxygen of carbonates. Geochim. Cosmochim. Acta 29, 1347–1353.
- STALDER, H. A. (1964): Petrographische und mineralogische Untersuchungen im Grimselgebiet (Mittleres Aarmassiv). Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 47/2, 1124–1131.
- (1976): Inclusions fluides des cristaux de quartz des Alpes suisses: Bitsch (Valais), Camperio (Tessin) et Lengenbach (Valais). Bull. Soc. franç. Mineral. Cristallogr. 99, 80–84.
- STALDER H. A. und A. WAGNER (1974): Skapolith, ein Kluftmineral von Camperio. Mineralienfreund, 4, Jg. 12, 41–54.
- STALDER, H. A., F. DE QUERVAIN, E. NIGGLI und S. GRAESER (1973): Die Mineralfunde der Schweiz, 433 p., Wepf & Co., Basel.
- TAYLOR, B. E. and J. R. O'NEIL (1977): Stable isotope studies of metasomatic Ca-Fe-Si skarns and associated metamorphic and igneous rocks, Osgood Mountains. Contr. Mineral. Petrol. 63, 1–50.
- TAYLOR, H. P. and S. EPSTEIN (1962): Relation between O¹⁸/O¹⁶ ratios in coexisting minerals of igneous and metamorphic rocks. I. Principles and experimental results. Bull. Geol. Soc. Amer. 73, 461.
- TOURAY, J. C. (1968): Recherches géochimiques sur les inclusions à CO₂ liquide. Bull. Soc. franç. Mineral. Cristallogr. 91, 367–382.

Manuskript eingegangen am 24. Oktober 1977.