Zeitschrift: Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen =

Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie

Band: 57 (1977)

Heft: 3

Artikel: Die C-Isotopenzusammensetzung von CO2-haltigen

Flüssigkeitseinschlüssen in Kluftquarzen der Zentralalpen

Autor: Hoefs, J. / Stalder, H.A.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-44439

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 29.11.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

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 CO_2 – liberated by thermal decrepitation – from Alpine fissure quartzes has been determined mass-spectrometrically. The δ^{13} C-values of the CO_2 vary between -2.0 and $-9.6^{\circ}/_{00}$ (PDB). Besides CO_2 considerable quantities of hydrocarbons have been found in many cases. This finding, however, has not been confirmed by microthermometric analyses. The δ^{13} C-values of the total carbon in the fluid inclusions (CO_2 + hydrocarbons) vary between -10.1 and $-23.7^{\circ}/_{00}$. It is concluded that the CO_2 is either of juvenile origin or represents a mixture of decarbonization- CO_2 and CO_2 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 Dekrepitationsmethode wurde die Kohlenstoffisotopenzusammensetzung von CO_2 aus alpinen Kluftquarzen der Westalpen bestimmt, wobei die δ^{13} C-Werte des CO_2 zwischen -2.0 und $-9.6^{\circ}/_{00}$ variieren. Neben dem CO_2 wurden massenspektrometrisch fast immer nicht unbedeutende Mengen an Kohlenwasserstoff gefunden, was jedoch mikrothermometrisch nicht bestätigt werden konnte. Die δ^{13} C-Werte des Gesamtkohlenstoffs ($CO_2 + KW$) liegen zwischen -10.1 und $-23.7^{\circ}/_{00}$. Aus den δ^{13} C-Werten des CO_2 und des Gesamtkohlenstoffs kann geschlossen werden, dass das CO_2 entweder «juvenilen» Ursprungs ist oder eine Mischung aus Dekarbonatisations- CO_2 und CO_2 aus dem Abbau der organischen Substanz des Nebengesteins darstellt. Letzteres gilt höchstwahrscheinlich insbesondere für die Proben, die sich durch besonders leichte δ^{13} 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.

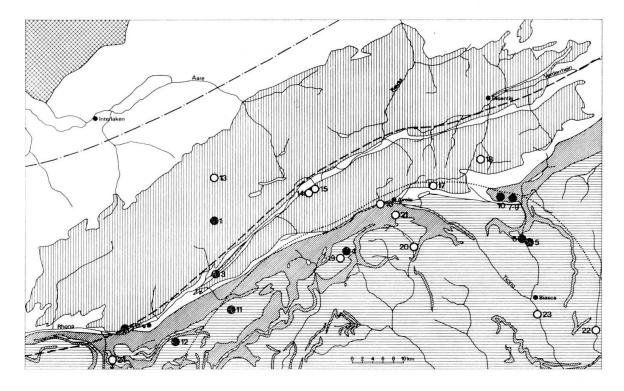
Einleitung

Die alpinen Zerrkluftmineralien 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 Kluftmineralien konkordante Alter; einzig im Simplongebiet werden an gewissen Kluftmineralien (Muskovit) jüngere Alter gemessen (Purdy und Stalder, 1973).

In Ergänzung zu den radiometrischen Altersbestimmungen sind es 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, wässerigen Lösungen.

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

In der chemischen Zusammensetzung der fluiden Einschlüsse existieren grossregional erhebliche Unterschiede. In den nördlichen Kalkalpen, im Bereich der Prehnit-Pumpellyit-Facies-Zone sind neben wässerigen 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 altteriäre Sedimente.
- Mesozoische Gesteine des Penninikums.
- Andere kristalline Gesteme des Penninikums.
- Aar- und Gotthardmassiv. Prätriasische kristalline Gesteine.
- -- N-Grenze der alpinen Stilpnomelanvorkommen.
- --- N-Grenze der alpinen Chloritoidvorkommen.
- N-Grenze der alpinen Staurolithvor-kommen.
- Fundorte der analysierten Kluftquarze mit Ordnungsnummer (Messdaten in Tab. 1).
- O 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 wässerige Einschlüsse sind hier aber vorherrschend.

Das CO_2 stellt normalerweise eine frühe fluide Phase dar. Der CO_2 -Gehalt der Kluftlösung annk dann im Laufe der Zeit ab, vermutlich vor allem im Rhythmus der sich ausscheidenden Eisenkarbonate. In den Zentralmassiven (ausnahmsweise auch im Penninikum) kamen CO_2 -reiche Phasen aber auch relativ spät vor (Poty, 1968). Die Herkunft des CO_2 stellt besondere Probleme; um darüber mehr Klarheit zu erhalten, sind $\delta^{13}\mathrm{C}$ -Bestimmungen an CO_2 -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-

nauen 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 CO_2 oxidiert werden, etwa nach folgendem Reaktionsschema:

$$CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2$$
.

Da – wie noch gezeigt wird – das Methan und die höheren KW isotopisch leichter sind als das CO_2 , tritt durch eine teilweise Oxidation des Methans in der CO_2 -Fraktion eine Verschiebung zu leichteren δ ¹³C-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 absorbierter Luft zu befreien. Nach mehrstündigem Pumpen wurde die Probe sodann auf 600°C erhitzt und die freigewordenen 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 Zerbrechen 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 unbeträchtliche 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 freigewordene 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 Oxidations-Mittel, Kupferoxid, versetzt und bis 900°C erhitzt. Bei Temperaturen > 900°C ist der Sauerstoff-Partialdruck des Kupferoxids so gross, dass der Ausfrierprozess des $\rm CO_2$ sehr erschwert wird. In diesen Fällen wies das Massenspektrum praktisch keine KW mehr auf. Der δ ¹³C-Wert dieser Fraktion gibt die Isotopenzusammensetzung des Gesamtkohlenstoffs wieder.

Die δ ¹³C-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% 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 δ ¹³C-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 Zerbrechen und Mahlen im Vakuum bestimmt worden. Wie man sehen kann, ist die Übereinstimmung zwischen den durch thermisches Dekrepitieren und durch Zerbrechen 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 CO_2 und Kohlenwasserstoffen ein teilweiser Isotopenaustausch stattgefunden hat. Die δ $^{13}\text{C-Werte}$ für CO_2 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 δ ¹³C-Wert des Gesamtkohlenstoffs zur genetischen Interpretation herangezogen werden.

Die in Tab. 1 und in Fig. 2 wiedergegebenen δ^{13} C-Werte für das CO_2 variieren von -2.0 bis $-9.6^{0}/_{00}$, während die Werte für den Gesamtkohlenstoff zwischen -10.1 und $-23.7^{0}/_{00}$ liegen. Die δ^{13} C-Werte für das CO_2 stimmen sehr gut mit früheren Bestimmungen von BAERTSCHI (1957) an Kluftkarbonaten aus dem Simplontunnel überein (16 Messungen). BAERTSCHIS Werte liegen zwischen -1.8 und $-9.8^{0}/_{00}$ (mit einem Extremwert bei $-15.2^{0}/_{00}$). Sie können gut mit den Werten von Kluftkarbonaten der Region Camperio ver-

Tabelle 1. δ¹³C-Werte von CO₂ und Gesamtkohlenstoff in fluiden Einschlüssen aus alpinen Kluftquarzen

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

Proben-						
$Nr.^1$)	Fundort	N	$ummer^4$)	$\delta^{13}{ m C(co}_2)$	$\delta^{13}\mathrm{C*}(\mathrm{co}_2)$	$\delta^{13}{ m C(Gesamt)}$
1	Fieschergletscher	\mathbf{Q}	174	-6,8	-10,5	-18,2
2	Brig	\mathbf{Q}	101	-6,5		
3	Mühlebach	\mathbf{Q}	172	-4,0		-19,4
	Mühlebach	\mathbf{Q}	172-1	-5,7		-12,4
	Mühlebach	\mathbf{Q}	172-2	-7,0	-5,4	-14,5
	Mühlebach	\mathbf{Q}	172 - 3	-6,9		-20,6
4	Cavagnöö III	\mathbf{Q}	6	-6,0		
5	Acquarossa	\mathbf{Q}	33	-5,0		-17,3
6	Prugiasco ²)	${f T}$	157-1	-7,0		
	Prugiasco ²)	\mathbf{T}	157-2	-4,4		-15.3
7	Camperio	\mathbf{Q}	81	-9,2		-13,5
	Camperio	\mathbf{Q}	11-1	-4,0		
	Camperio	\mathbf{Q}	11-2	5,7		-10,1
	Camperio	\mathbf{Q}	11-3	-6,1		
8	Camperio	\mathbf{Q}	63	-8,5		-12,3
9	Camperio	\mathbf{Q}	105-1		-3,4	-14,7
	$\mathbf{Camperio}$	\mathbf{Q}	105-2	-6,1		-14,1
	Camperio	\mathbf{Q}	105–3 F			-21.8
10	$Acquacalda^3$)	\mathbf{Q}	211-1	-2,8		-10,8
	Acquacalda ³)	\mathbf{Q}	211-2	-2,0		
11	Gibelmatten	\mathbf{Q}	106	-6,5	-4,6	
12	$\mathbf{Simplon}$	\mathbf{Q}	222-1	-9,6	-8,8	
	Simplon	\mathbf{Q}	222-2a F	$-9,\!4$		-20,3
	$\mathbf{Simplon}$	\mathbf{Q}	$222-2\mathrm{c}\mathrm{F}$			-19,5

Tabelle 2. δ¹³C-Werte von CO₂ und Gesamtkohlenstoff in alpinen Kluftquarzen
(Die δ¹³C-Werte von CO₂ sind in Klammern angegeben, weil sie entweder durch Oxidation von KW oder durch Interferenzen mit KW beeinflusst sind)

		Proben-		
$Nr.^1$)	Fundort	$Nummer^4$)	$\delta^{13}{ m C}({ m co}_2)$	$\delta^{13}{ m C}_{ m (Gesamt)}$
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⁾ Unternumerierung entspricht, wo nicht anderes angegeben, der Kristallisationsfolge.

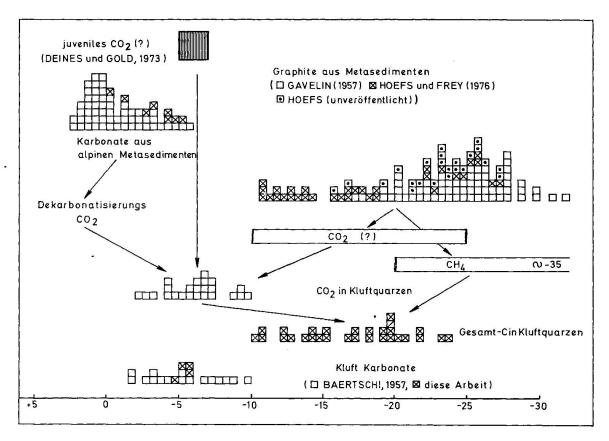


Fig. 2. C-Isotopenzusammensetzung von Einschlussfüllungen (CO₂ und Gesamtkohlenstoff) in alpinen Kluftquarzen im Vergleich zu Messungen an Karbonaten und Graphiten aus alpinen Metasedimenten.

Tabelle 3. δ¹³C- und δ¹⁸O-Werte von Kluft-Mineralien aus dem Penninikum (Die δ¹⁸O-Werte sind relativ zum SMOW-Standard wiedergegeben)

Fundort	Mineralart	$\delta^{13}{ m C}$	$\delta^{18}{ m O}$	relative Aus- scheidungsfolge
Camperio (Kl. 40)	Calcit*)	-7.2	12,0	spät
Camperio (Kl. 70)	Ankerit	$-5,7 \\ -5,3$	$\substack{16,9\\15,1}$	mittel spät
Camperio	Ankerit	-5,9 -4.6	16,6 $15,9$	mittel 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 δ^{13} 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 Simplongebiet ebenfalls von Baertschi (1957) bestimmt worden ist. Die δ^{13} C-Mittelwerte des CO_2 der verschiedenen Metasedimentkomplexe im Bereich des mehrheitlich gneisigen Deckenbaus liegen zwischen -0.3 und $-1.8^{0}/_{00}$ (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: $-1.5^{0}/_{00}$) als im Inneren der Sedimentpakete (Mittelwert: $0.5^{0}/_{00}$). Dieser Befund spricht für Dekarbonatisationsreaktionen 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 CO₂ in den Kluftquarzen theoretisch kommen könnte, so sind vor allem folgende Quellen zu nennen:

- 1. Aus der Dekarbonatisation 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 $\rm CO_2$ -Quellen sollten sich in ihrer $^{13}\rm C/^{12}\rm C$ -Zusammensetzung eindeutig unterscheiden, was in Fig. 2 graphisch dargestellt ist.
- 1. Wie wir aus berechneten Fraktionierungsfaktoren (Bottinga, 1968) wissen, reichert das aus Karbonaten freiwerdende CO₂ ¹³C an, wobei der Unterschied bis zu 50/00 ausmachen kann, sich jedoch bei Temperaturen von annähernd 600°C auf ungefähr 2,50/00 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 CO₂ aus Karbonaten freigesetzt werden kann. Die (vereinfachte) Reaktion

2 Pyrophyllit + Calcit
$$\geq$$
 1 Margarit + 6 Quarz + 1 CO_2 + 1 H_2O

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 Amphibolitfacies 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:

$$2C + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + CH_4$$
.

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 CO_2 ist juvenilen Ursprungs, was bereits von Baertschi (1957) postuliert wurde. Aus dem Vergleich mit der $^{13}\mathrm{C}/^{12}\mathrm{C}$ -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 $-9^0/_{00}$ 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 CH₄ in den Einschlüssen. Frühere massenspektrometrische Bestimmungen von Touray (1968) haben ein CH₄/CO₂-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 CO₂ in den Kluftquarzen nicht eindeutig geklärt werden kann. Ausschliessen lässt sich wohl eine alleinige Herkunft aus Dekarbonatisationsreaktionen von metasedimentären Karbonaten. Aufgrund der δ¹³C-Werte kann allerdings nicht unterschieden werden, ob das CO₂ juveniler Herkunft ist oder aber ob es sich um eine Mischung aus Dekarbonatisations-CO₂ und CO₂ aus dem Abbau graphitischer Substanz handelt. Ein juveniler Ursprung des CO₂ 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 CO₂ wohl auf eine Mischung von CO₂ 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 δ ¹³C-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 Kluftmineralien (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 δ ¹³C-Bestimmungen herangezogenen Quarzen auch mikrothermometrische Untersuchungen durchgeführt worden, deren Ergebnisse in Fig. 3 zusammengefasst dargestellt sind. Im wesentlichen bestätigen diese Ergebnisse frühere Untersuchungsresultate (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

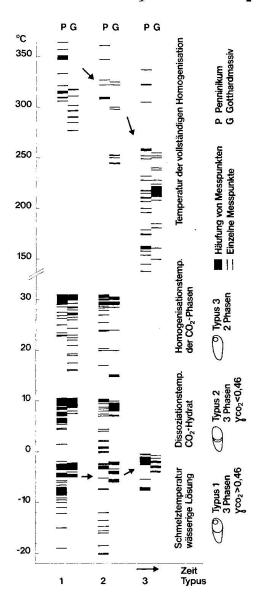


Fig. 3. Mikrothermometrische Messungen an Einschlussfüllungen in den Quarzkristallen, die für die δ¹³C-Bestimmungen herangezogen worden sind. Messungen in der letzten Quarzgeneration von Fensterquarzen sind nicht berücksichtigt. Die zeitliche Abfolge der Einschlusstypen I bis III (vergleiche dazu Fig. 5 und 6) ist in den meisten Fällen klar erwiesen. Dem Diagramm liegen ca. 600 Einzelbeobachtungen zugrunde.

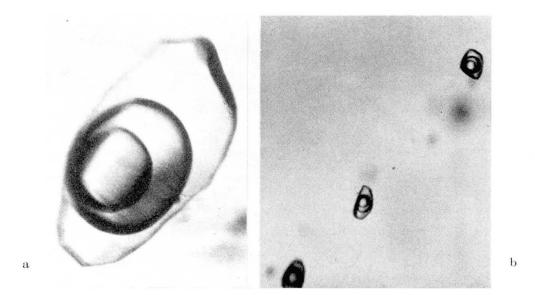


Fig. 4 a und b. Einschlüsse des Types I, das heisst Einschlüsse der ältesten Einschlussgeneration mit einer ${\rm CO_2\text{-}F\ddot{u}}$ llung, die nach der Homogenisation eine Dichte grösser 0,464 g/cm³ besitzt.

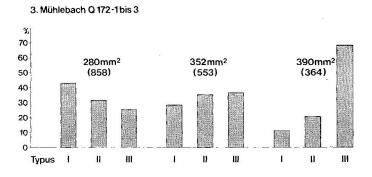
a: Einzelner grosser Einschluss von 290 μm Länge mit (von aussen nach innen) wässeriger Lösung, flüssigem und gasförmigem CO_2 . Der Einschluss stammt aus der Probe A7186–1 von Cadagno, könnte aber auch aus vielen andern Proben stammen.

b: Typisch angeordnete pseudosekundäre Einschlüsse des Typus I der ersten Einschlussgeneration. Die einzelnen Einschlüsse messen 40 bis 50 μ m in der Richtung der c-Achse des Wirtkristalls (ca. von unten nach oben). Probe Q222–2c aus dem Simplontunnel.

Tabelle 5. Veränderung der 8¹³C-Werte

		$\delta^{13}\mathrm{C}(\mathrm{co}_2)$		$\delta^{13} C_{(Gosamt)}$	
Fundort	Nr.	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	(-1)	(0,1)

(Poty et al., 1974). In den Metasedimenten der Amphibolitfazies war der CO₂-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 δ ¹³C-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 CO₂-Gehalt zu Beginn der



7. Camperio Q 11-1 bis 3 70 60 276 mm² (413) 345 mm² 360mm² 50 (711)(277)40 30 20 10 11) Typus ш

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 δ^{13} C-Werten darf deshalb nur ein qualitativer sein. Auf den Diagrammen sind die Grössen ausgezählten Präparatausschnitte von ea. 0,3 mm Dieke angegeben und die Anzahl der systematisch ausgewählten einzelnen Einschlüsse.

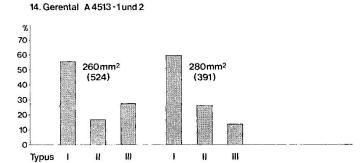


Tabelle 6. 818O-Werte von Kluftquarzen relativ SMOW

Fundort	Nr.	$\delta^{18} O_{(Qz)}$
Mühlebach	$\begin{array}{ccc} \mathrm{Q} & 1721 \\ \mathrm{Q} & 1722 \\ \mathrm{Q} & 1723 \end{array}$	$13,9 \\ 13,3 \\ 13,6$
Gerental	A 4513-1 A 4513-2	$\substack{12,8\\12,5}$
Camperio	$egin{array}{ccc} Q & 11-1 \\ Q & 11-2 \\ Q & 11-3 \\ \end{array}$	$16,5 \\ 16,2 \\ 16,6$

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

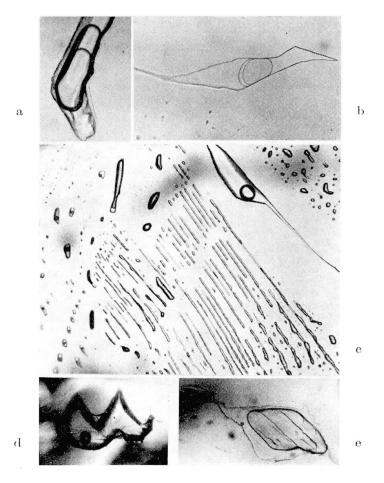


Fig. 6 a bis e.

a und b
: Einschlüsse des Typus II, das heisst Einschlüsse einer mittleren Einschlussgeneration mit einer CO2-Füllung, die nach der Homogenisation eine Dichte kleiner 0,464 g/cm³ besitzt. Quarzprobe Q222–2c aus dem Simplontunnel. a. Bildausschnitt = 270 μ m hoch. b. Einschlusslänge = 450 μ m; die CO2-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 (wässerige 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 mm.

d: Einschluss vom Typus III: Wässerige Lösung und Gasblase, mikrothermometrisch kann kein ${\rm CO_2}$ nachgewiesen werden. Primärer Einschluss in der jüngsten Quarzgeneration eines Fensterquarzes vom Simplontunnel. (Probe Q 222–3 d.)

e: Einschluss von 350 μ m Länge des Typus II mit sehr grosser CO₂-Blase. Eine flüssige CO₂-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 Q222–2c.)

merklich geändert zu haben; dies zeigt Tab. 6. Alle Proben wurden mit ${\rm BrF_5}$ 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 ¹⁸O/¹⁶O-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 δ^{18} O-Wert des Wassers je nach Temperatur zwischen 12,0 und $14,5^0/_{00}$ liegen. Solche Werte sind typisch für Wässer metamorpher Entstehung.

Fensterquarze

Neben dem bis jetzt diskutierten CO_2 , das sich als frühe fluide Phase in den Quarzeinschlüssen feststellen lässt, gibt es an einigen Fundstellen noch ein anderes, sehr spätes CO_2 . Dieses CO_2 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 CO_2/H_2O nicht immer konstant; es kann vielmehr in weiten Grenzen variieren, wobei aber immer CO_2 -und H_2O -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 CO_2 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 CO_2 festgestellt werden. Diese liegt im Durchschnitt um $0.8^{\circ}\mathrm{C}$ tiefer ($-57.2^{\circ}\mathrm{C}$, 25 Messungen) als bei den «normalen» Quarzen ($-56.4^{\circ}\mathrm{C}$, 140 Messungen), wobei im Einzelfall die Schmelztemperatur bis gegen $2^{\circ}\mathrm{C}$ im gleichen Quarz von der ältesten zur jüngsten Generation absinken kann (Probe 105, Camperio: $-56.6^{\circ}\mathrm{C} \rightarrow -58.5^{\circ}\mathrm{C}$). Die Bestimmung der Dissoziationstemperatur des CO_2 -Hydrates ergibt keine signifikanten Unterschiede.

Leider war es, entsprechend den früher erwähnten Gründen, nicht möglich, δ ¹³C-Bestimmungen am CO₂ dieser späten fluiden Phase vorzunehmen (Probe Simplon Q 222–2a enthält neben jüngsten ziemlich viele ältere Einschlüsse).

Die Messwerte des Gesamtkohlenstoffs ergeben durchwegs sehr niedrige δ ¹³C-Werte: -19,5 bis $-23,2^{0}/_{00}$. 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 δ^{13} 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 einschlussreichen, analysierten Quarzkristalle herstammen, 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

$\mathbf{A}\mathbf{b}$	-	Albit	Ilm	_	Ilmenit
\mathbf{Ad}	\rightarrow	Adular	Mus		Muskovit
An		Anatas	Py		Pyrit
Ank	_	Ankerit	$\mathbf{Q}\mathbf{z}$	_	Quarz
$\mathbf{A}\mathbf{p}$	-	Apatit	\mathbf{Rut}	_	\mathbf{Rutil}
\mathbf{Cc}	_	Calcit	Sid	_	Siderit
Chl	_	$\operatorname{Chlorit}$	\mathbf{Tit}	_	Titanit
Ep	_	$\mathbf{E}_{\mathbf{p}idot}$	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, Tetraedrit, Kupferkies. FG 2b (Q 175, Tab. 2).
- 2 Brig, Kluft am Bahntrassee 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 (Q98, 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. FG7i (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, Ce, 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, Fenster-quarz/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 O¹⁸ und C¹³ 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. 27, 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'Illiez Zeugen spätalpiner Bewegungen. Eclogae geol. Helv. 69/2, 343–357.
- (1976b): Das Wachstumsmilieu der Quarzkristalle im Val d'Illiez (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.