

FESTKÖRPER-, FLOSSIGKEITS- UND GASEINSCHLOSSE IN QUARZKRISTALLEN
DER SCHWEIZER ALPEN ALS ZEUGEN DER ENTSTEHUNG ALPNER KLUFTMINERALPARAGENESEN

von

J. Mullis, Freiburg

Vortrag vor der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft am

2. Dezember 1983

1. Einleitung

Alpine Kluftquarze kristallisierten im Zuge der Kompressions- und Hebungsbewegungen der Alpen. Während seines Wachstums wurden Festkörper-, Flüssigkeits- und Gaseinschlüsse in den Quarz eingebaut. Es darf angenommen werden, daß die Zusammensetzung der Fluideinschlüsse ¹⁾ im Quarz weitgehend jener Fluidzusammensetzung entspricht, die während der Einschlußbildung in den Klüften und im Gestein vorlag. Anhand der ältesten Fluideinschlüsse läßt sich in Gesteinen mit zunehmendem Metamorphosegrad die prograde Fluidentwicklung studieren. Einschlüsse, die bei abnehmenden Druck- und Temperaturbedingungen in den Quarz eingebaut wurden, sind Zeugen der retrograden Fluidentwicklung.

Kennt man nun die retrograde Fluidentwicklung und die Sukzession der Festkörpereinschlüsse in den Quarzkristallen, so können die Bildungsbedingungen alpiner Kluftmineralparagenesen schrittweise in Erfahrung gebracht werden.

2. Entwicklung der Fluidzusammensetzung in Zerrklüften der Schweizer Alpen während der alpidischen Metamorphose

Die Ergebnisse einer systematischen Bearbeitung der Fluideinschlüsse in Kluftquarzen der Schweizer Alpen ²⁾ lassen sich mit dem Blick auf die alpidische Metamorphose thematisch nach verschiedenen Gesichtspunkten gliedern. Zwei davon sind:

- a) Die Darstellung der Fluidzusammensetzung in Kluftquarzen auf einer thematischen Karte der Schweiz.
- b) Die Darstellung der Fluidfelder im PT-Diagramm.

a) Verteilung der Fluidzusammensetzung in Kluftquarzen der Schweizer Alpen

Die Zusammensetzung der Fluids im Porenraum der Gesteine wird hauptsächlich vom Gesteinschemismus, der Fluidmigration und von den PT-Verhältnissen kontrolliert, denen das Gestein ausgesetzt ist. Dabei darf angenommen werden, daß die Fluideinschlüsse im Innern der Quarzkristalle einen Teil jener Fluids darstellen, die zur Zeit der Einschlußbildung im Gestein vorlagen. In einer der laufenden Forschungsarbeiten wird nun die früheste Zusammensetzung der Fluideinschlüsse in Kluftquarzen von > 300 Lokalitäten der Schweizer Alpen bestimmt.

Vorläufige Ergebnisse sind in einer Kartenskizze der Schweiz schematisch zusammengestellt (Fig. 1).

- 1) Def.: Flüssigkeits- und Gaseinschlüsse = Fluideinschlüsse.
- 2) Die Fluideinschlüsse in Quarzkristallen wurden mit den Methoden der Gaschromatographie, der Massenspektrometrie, der Ramanspektroskopie, überwiegend aber mit der Methode der Mikrothermometrie untersucht. Letztere ist in POTY et al. (1976) eingehend beschrieben. Die verwendete Meßapparatur besteht aus einem Durchlichtmikroskop, das mit einer Heiz- und Kühlanlage (Typ CHAIX MECA) ausgerüstet ist. Damit können die Phasenübergänge der Fluideinschlüsse zwischen - 180 und + 600⁰ C beobachtet und gemessen werden.

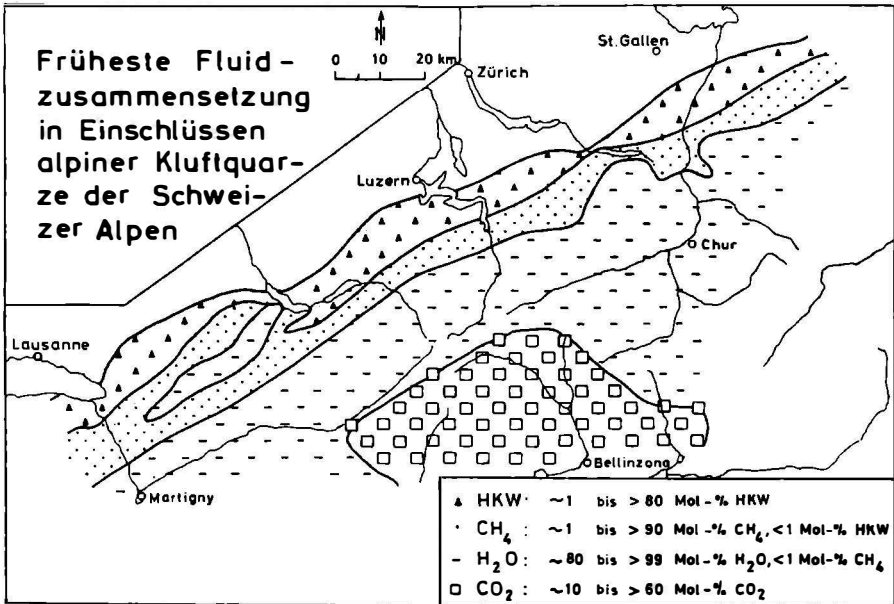


Fig. 1: Fluidkarte der Schweizer Alpen. Darstellung der vorläufigen Ergebnisse.

Von NW nach SE können in den Schweizer Alpen 4 Fluidfelder unterschieden werden:

- HKW-Feld: ~1 bis >80 Mol % höhere Kohlenwasserstoffe (HKW), (H₂O, NaCl, CO₂, CH₄,...)
- Methanfeld: ~1 bis >90 Mol % CH₄, <1 Mol % HKW, (H₂O, NaCl, H₂S, CO₂,...)
- Wasserfeld: ~80 bis >99 Mol % H₂O, <1 Mol % CH₄, (NaCl, H₂S, CO₂, N₂,...)
- Kohlendioxidfeld: ~10 bis >60 Mol % CO₂, (H₂O, NaCl, H₂S, CH₄, N₂,...)

Die Veränderung der Fluidzusammensetzung in den Einschlüssen und damit im Gestein geht mit dem Anstieg der alpidischen Regionalmetamorphose von NW nach SE einher (vgl. hierzu die Metamorphosekarte von NIGGLI et al., 1973, FREY et al., 1974, FREY et al., 1980). - Das Wasserfeld im Methanfeld der westlichen Schweizer Alpen läßt auf einen Deckentransport nach der Metamorphose der Gesteine schließen (MULLIS, 1979). - Erste Mitteilungen über das Auftreten regional verbreiteter Fluidvorkommen wurden von STALDER (1964), TOURAY et al. (1970), STALDER & TOURAY (1970) und POTY & STALDER (1970) gemacht.

Das Auftreten von höheren Kohlenwasserstoffen im nordwestlichen Teil der Schweizer Alpen kann als Maturationsprodukt organischer Substanzen gedeutet werden, welches während der Versenkung der Sedimentgesteine entstand. Mit zunehmender Temperatur und steigendem Druck wurden die HKW zu Methan gekrückt. Methan wurde auch als Volatilisationsprodukt von terrigenem Kerogen freigesetzt. Der Übergang vom Methanfeld ins Wasserfeld kann zur Zeit noch nicht endgültig inter-

pretiert werden. Das Vorkommen von >10 Mol % CO₂ südlich des Alpenkammes deutet auf Dekarbonatisationsprozesse hin, es kann aber auch organischer oder juveniler Herkunft sein (HOEFS & STALDER, 1977). $\delta^{13}\text{C}$ -Untersuchungen an Fluideinschlüssen sind zur Zeit im Gange.

b) Darstellung der Fluidfelder im PT-Diagramm

Unter besonderen Bedingungen können die Fluideinschlüsse als Geothermometer und -barometer verwendet werden. Dies ist der Fall, wenn wasser- und methanreiche Einschlüsse gleichen Alters im Kristall vorliegen. Dabei müssen die wasserreichen Einschlüsse zur Zeit ihrer Bildung an Methan gesättigt gewesen sein, damit ihre Homogenisationstemperatur als minimale Bildungstemperatur verwendet werden darf.

Bei hinreichender Reinheit der methanreichen Einschlüsse kann mit der Methode der Mikrothermometrie die Dichte des eingeschlossenen Gases und damit dessen Isochore bestimmt werden. Durch Projektion der gemessenen minimalen Bildungstemperatur auf die ermittelte Methanisochoire läßt sich der minimale Bildungsdruck der Einschlüsse und der Quarzkristalle ermitteln.

Nach diesem Vorgehen wurden die minimalen Bildungstemperaturen und -drücke der frühesten Einschlüsse und deren Quarzgenerationen bestimmt. Durch Übertragung der erhaltenen Werte in ein PT-Diagramm läßt sich das "Stabilitätsfeld" des Methans in den Externbereichen der Schweizer Alpen definieren (Fig. 2).

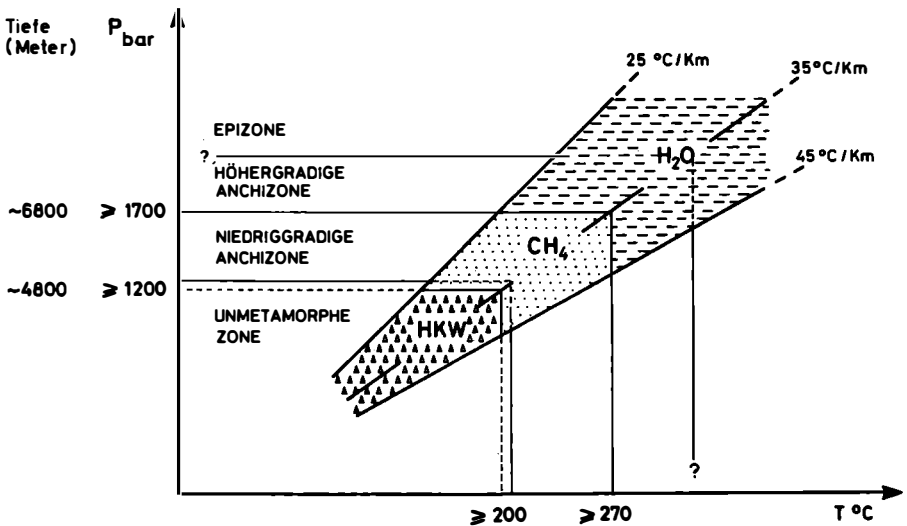


Fig. 2: PT-Diagramm der Fluidfelder in den Externbereichen der Schweizer Alpen.

Dieses wird bei $\geq 200^\circ\text{C}$ und ≥ 1200 bar gegen das HKW-Feld und bei $\geq 270^\circ\text{C}$ und ≥ 1700 bar gegen das Wasserfeld hin abgegrenzt (MULLIS, 1979). - Die gewonnenen Erkenntnisse erhalten bei der Prospektion von Erdöl und Erdgas eine zunehmende Bedeutung.

3. Fluidentwicklung und PT-Verlauf der Einschlußbildung während der retrograden alpidischen Metamorphose

Aufgrund einer differenzierten Studie der Fluideinschlüsse lassen sich in den untersuchten Lokalitäten mehrere Fluidgenerationen unterscheiden, welche bei retrograden Metamorphosebedingungen in den Quarzkristall eingebaut wurden (Arbeiten in Vorbereitung).

2 Arten von retrograder Fluidentwicklung lassen sich voneinander unterscheiden: eine allgemeine und eine komplexe Fluidentwicklung. Bei der allgemeinen Fluidentwicklung nimmt der Gehalt an CO_2 und an gelösten Salzen (als NaCl-Äquivalente betrachtet) mit abnehmender Metamorphose ab, während der Wassergehalt kontinuierlich zunimmt. Findet aber während der allgemeinen Fluidentwicklung eine episodische Anreicherung von Gas in den Zerrklüften statt, so liegt der Typ einer komplexen Fluidentwicklung vor.

In Anlehnung an POTY et al. (1974), MULLIS (1976) und WAGNER et al. (1977) sowie unter Anwendung der PVT-Daten des Systems $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ von BOWERS & HELGESON (1983) läßt sich der PT-Pfad der Quarzkristallisation und der Einschlußbildung während der retrograden Metamorphose approximativ ermitteln. So wurden die Fluids im Gotthardmassiv während der allgemeinen retrograden Entwicklung bei kontinuierlich abnehmenden Drucken und Temperaturen im PT-Bereiche von ~ 4 bis ~ 2 kb und ~ 400 bis $\sim 200^\circ\text{C}$ in den wachsenden Quarzkristall eingeschlossen. Anders verhält es sich bei der komplexen Fluidentwicklung, bei der infolge Druckgefälle gasreiche Fluids in den Klüften angereichert und in den gleichzeitig ausgefallten Zepterquarz eingebaut wurden.

Am Beispiel eines Quarzvorkommens vom Steinental kann dieser Sachverhalt eindrücklich gezeigt werden (Fig. 3): Gewöhnlicher Quarz vom Tessinerhabitus kristallisierte aus einer mit CO_2 angereicherten wässrigen Lösung, bei Temperaturen von $\geq 400^\circ\text{C}$ und Drucken von ≥ 4 kb. Tektonische Vorgänge im Gebirgskörper führten dann zur Erweiterung der Kluft. Die Folge davon war ein Druckgefälle von > 2 kb in der Kluft, was zur Entmischung der mit CO_2 angereicherten wässrigen Lösung in eine CO_2 -reiche und in eine wasserreiche Phase führte (Tab. 1: Gen. 1 und 2). Die Löslichkeit der Kieselsäure in der gasreichen "sauren" Phase wurde beim vorliegenden Druckgefälle stark erniedrigt. Dies führte zu einer schnellen Quarzausscheidung in der Form des Zepterwachstums. Im Zuge der retrograden Fluidentwicklung schließlich wurde die Zerrkluft wiederum mit wässriger Lösung gefüllt und der Fluiddruck dem lithostatischen Druck angenähert (Tab. 1: Gen. 3 und 4). Dieser Wachstumsmechanismus wurde bereits von MULLIS (1976) beschrieben und bildet den Gegenstand weiterer Forschungsarbeiten. Dabei kommt dem Studium der Zepterquarze eine zunehmende Bedeutung in Hinblick auf die generellen Fragen nach der Entmischung und Migration der Fluids im Gestein zu.

Generation	H_2O	CO_2	NaCl
1	78,7	20,1	1,2
2	68,6	31,4	?
3	98,5	0,0	1,5
4	99,6	0,0	0,4

Tab. 1: Approximative Fluidzusammensetzung der Quarzkristalle vom Steinental (in Mol %; Salzgehalt in NaCl-Äquivalenten).

STEINENTAL

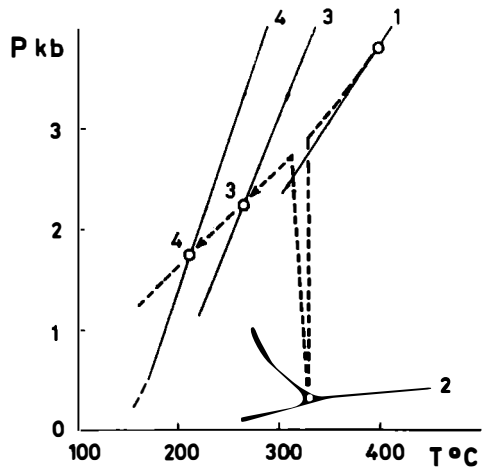
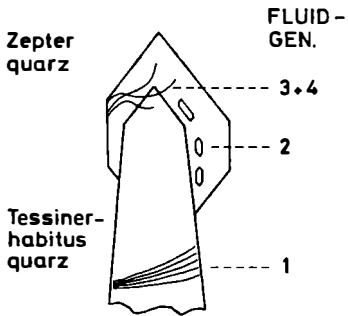


Fig. 3: Fluidmischung und Zepterquarzwachstum am Beispiel eines Quarzvorkommens vom Steinental (Simplongebiet). Infolge brücker Klufferweiterung, Druckgefälle und Fluidmischung wird die gasreiche, emulsionsartige Phase an Kieselsäure übersättigt: es kristallisiert der Zepterquarz.

4. Beschreibung und erste genetische Interpretation alpiner Kluffluidmineralparagenesen

Während des Wachstums der Quarzkristalle werden neben den Flüssigkeits- und Gaseinschlüssen auch Festkörper in den Quarzkristall eingebaut. Sie bestehen aus Gesteinsbruchstücken und bereits gebildeten anderen Mineralen. Durch Erschütterung des Gesteins werden diese häufig von den Kluffwänden abgeschert und auf darunterwachsende Quarzkristalle aufgestreut. Dort bilden sie dünne Mineral- und Gesteinsdepots und können gelegentlich vom Quarzkristall umwachsen und phantomartig eingeschlossen werden. Die außerhalb der Quarze im Kluffraum verbleibenden Minerale unterliegen den durch P und T gegebenen Gleichgewichtsbedingungen. Werden nun diese durch äußere Einflüsse plötzlich verändert, so kann ein Teil der vorhandenen Mineralparagenese aufgelöst und unter den neuen Gleichgewichtsbedingungen in Form anderer Minerale wiederum auskristallisiert werden. Die Festkörpereinschlüsse in Quarzkristallen sind dann die einzig überlebenden Zeugen der einstigen Frühparagenese. Zusammen mit den Fluideinschlüssen dienen sie zur Rekonstruktion des veränderten Wachstumsmilieus.

Das Zusammenspiel von Quarzwachstum, Fluidentwicklung und Kristallisation verschiedener Mineralparagenesen wurde an über 50 Klüften untersucht (Arbeiten in Vorbereitung). Das Ineinandergreifen von Fluidentwicklung und Mineralsukzession vor, während und nach dem Wachstum der Quarzkristalle soll am Beispiel einer Rauchquarkluft vom Zinggenstock (Aar-Massiv) in Fig. 4 vorgestellt werden: Biotit, Epidot, Albit, Apatit, Chlorit, Ilmenit, Brannerit, Titanit, Monazit, Xenotim und Anatas kristallisierten bis zum Ende der 2. Quarzgeneration aus einer wasserreichen Phase. Gegen Ende des Quarzwachstums diffundierte infolge tektonischer Gebirgsbewegungen CO_2 ins Kluffsystem. Die Minerale Epidot, Ilmenit, Titanit und Chlorit waren mit der neuen Mutterlösung nicht mehr im Gleichgewicht und wurden aufgelöst. Im CO_2 -angereicherten Milieu gelangte eine

neue Mineralparagenese zur Auskristallisation: Rutil, Phengit und Ankerit.
 Folgende Brutto-Mineralreaktionen lassen sich herleiten:

1. Titanit + CO₂ = Calcit + Rutil + Quarz
2. Ilmenit + CO₂ = Siderit + Rutil
3. Epidot + K⁺ + 1/4 Fe⁺⁺ + H₂O + 2 CO₂ = Phengit + 2 Calcit + 1/4 Fe⁺⁺⁺ + H⁺
4. Chlorit + K⁺ + 3 CO₂ = Phengit + 3 Siderit + Mg⁺⁺ + 3 H₂O

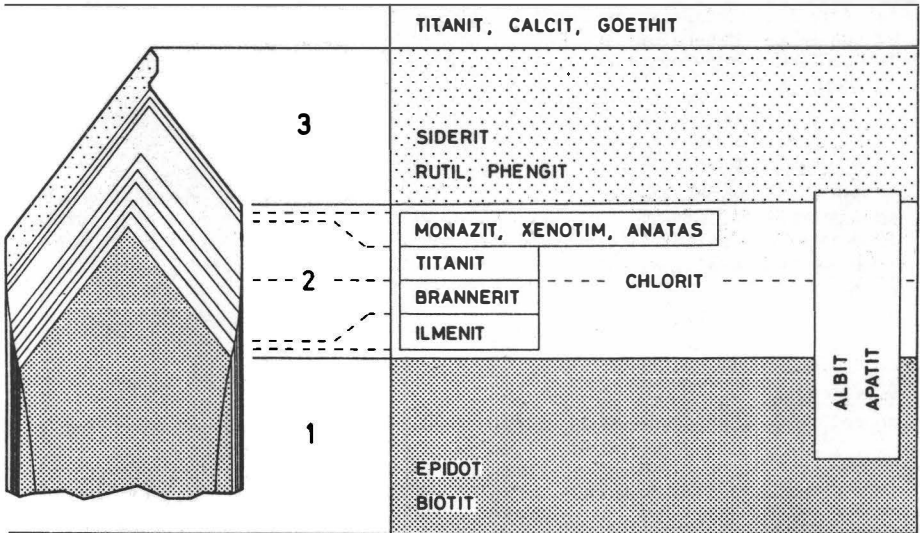


Fig. 4: Zusammenspiel von Quarzwachstum, Kristallwachstum, Kristallisation der Mineralparagenese und Fluidentwicklung, dargestellt an einer Rauchquarzkluft vom Zinggenstock.

Generation	H ₂ O	CO ₂	NaCl
1	97,1	0,7	2,2
2 früh	96,7	0,7	2,6
3 früh	93,8	3,3	2,9

Tab. 2: Approximative Fluidzusammensetzung der Quarzkristalle vom Zinggenstock (in Mol %; Salzgehalt in NaCl-Äquivalenten).

Aufgrund des mengenmäßigen Überwiegens der Ausgangsminerale Chlorit und Ilmenit ist als Teilprodukt nur wenig Calcit zu erwarten. Sein Kationenanteil wurde entweder in den Siderit eingebaut oder kam erst später als Calcit zur Auskristallisation. Ein geringer Teil des Magnesiums wurde ebenfalls dem Siderit "beigemischt", während der überwiegende Teil offensichtlich in Lösung verblieb.

Reaktion 1 wurde experimentell durch HUNT & KERRICK (1977) überprüft: sie war von WAGNER et al. (1972) zum ersten Mal in den Schweizer Alpen beobachtet worden. Die Reaktionen 2 bis 4 gehen nur aus Beobachtungen hervor und sind experimentell und thermodynamisch noch zu verifizieren. Reaktion 3 wurde zum ersten Mal von POTY (1969) im Mont-Blanc-Massiv beschrieben. In der Schweiz konnte sie erstmals an Hand der beschriebenen Kluft vom Zinggenstock nachgewiesen werden (Tonbildschau, Naturhistorisches Museum Freiburg, 1978). 1980 haben STALDER und STALDER & RYKART ähnliche Beobachtungen aus anderen Teilen der Schweizer Alpen mitgeteilt.

Das eben diskutierte relativ einfache Beispiel verweist auf eine bislang wenig genutzte Chance der Einschlußforschung: man kann mit ihrer Hilfe die Rahmenbedingungen der Mineralbildung, -auflösung und -neubildung in alpinen Zerrklüften während der retrograden alpidischen Metamorphose schrittweise in Erfahrung bringen.

5. Verdankungen

In der vorliegenden Arbeit wird ein Teil der Ergebnisse einer mehrjährigen Forschungsarbeit zusammengefaßt, welche vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in verdankenswerter Weise durch mehrere Projekte unterstützt wurde: Projekt Nr. 2.645-0.72, Nr. 2.529-0.76, Nr. 2.240-0.79.

6. Literatur

- BOWERS, T.S. & HELGESON, H.C. (1983): Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the system H_2O-CO_2-NaCl on phase relations in geologic systems: Equation of state for H_2O-CO_2-NaCl fluids at high pressures and temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 1247-1275.
- FREY, M., BUCHER, K., FRANK, E. & MULLIS, J. (1980): Alpine metamorphism along the Geotraverse Basel-Chiasso - a review. *Eclogae geol. Helv.* 73, 527-546.
- , HUNZIKER, J.C., FRANK, W., BOCQUET, J., DAL PIAZ, G.V., JAEGER, E. & NIGGLI, E. (1974): Alpine metamorphism of the Alps. A Review. *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.* 54, 247-290.
- HOEFS, J. & STALDER, H.A. (1977): Die C-Isotopenzusammensetzung von CO_2 -haltigen Flüssigkeitseinschlüssen in Kluftquarzen der Zentralalpen. *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.* 57, 329-347.
- HUNT, J.A. & KERRICK, D.M. (1977): The stability of sphene; experimental re-determination and geologic implications. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 279-288.
- MULLIS, J. (1976): Das Wachstumsmilieu der Quarzkristalle im Val d'Illiez (Wallis, Schweiz). *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.* 56, 219-268.
- (1979): The system methane-water as a geologic thermometer and barometer from the external part of the Central Alps. *Bull. Minér.* 102, 526-536.
- NIGGLI, E. et al. (1973): Metamorphic map of the Alps. Sub-Commission for the Cartography of the Metamorphic Belts of the World: Leiden-Paris.

- 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 Univ. Nancy (Sci. de la Terre, Mém. 17).
- , LEROY, J., & JACHIMOWICZ, L. (1976): Un nouvel appareil pour la mesure des températures sous le microscope: l'installation de microthermométrie Chaixmeca. Bull. Minér. 99, 182-186.
- & STALDER, H.A. (1970): Kryometrische Bestimmungen der Salz- und Gasgehalte eingeschlossener Lösungen in Quarzkristallen aus Zerrklüften der Schweizer Alpen. Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 50, 141-154.
- , STALDER, H.A. & WEISBROD, A.M. (1974): Fluid inclusion studies in quartz from fissures of Western and Central Alps. Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 54, 717-752.
- STALDER, H.A. (1964): Petrographische und mineralogische Untersuchungen im Grimselgebiet (Mittleres Aarmassiv). Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 44, 187-398.
- (1980): Die Mineralien des Gotthardstraßentunnels. Mineralienfreund 18, 105-132.
- & RYKART, R. (1980): Epidot-Hohlformen in Quarzkristallen. Schweizer Strahler 5, 320-323.
- & TOURAY, J.C. (1970): Fensterquarze mit Methan-Einschlüssen aus dem westlichen Teil der schweizerischen Kalkalpen. Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 50, 109-130.
- TOURAY, J.C., VOGLER, M. & STALDER, H.A. (1970): Inclusions à hydrocarbures liquéfiés dans les quartz de Zingel/Seewen (Suisse). Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 50, 131-139.
- WAGNER, A., FREY, M., QUADRIO, F., SCHWARTZKOPF, J. & STALDER, H.A. (1972): Die Mineralfundstellen von Camperio und Campo Blenio, Kanton Tessin. Jb. Naturhist. Mus. Bern 1969-1971, 277-360.
- WAGNER, G.A., REIMER, G.M. & JAEGER, E. (1977): Cooling Ages derived by Apatite Fission-track, Mica Rb-Sr and K-Ar dating: the Uplift and Cooling History of the Central Alps. Padova, Soc. Coop. tipografica.