

# Inclusion à hydrocarbures liquéfiés dans les quartz de Zingel/Seewen (Suisse)

Autor(en): **Touray, J.C. / Vogler, M. / Stalder, H.A.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **50 (1970)**

Heft 1: **Gas- und Flüssigkeitseinschlüsse in Mineralien**

PDF erstellt am: **29.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-39246>

## **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.

# Inclusions à hydrocarbures liquéfiés dans les quartz de Zingel/Seewen (Suisse)

Par *J. C. Touray* (Paris)\*, *M. Vogler* (Orsay)\*\* et *H. A. Stalder* (Berne)\*\*\*)

Avec 4 figures et 1 tableau dans le texte

## Abstract

Diamond quartz from Zingel/Seewen (Switzerland) contain a great variety of fluid inclusions. The more interesting ones are two phases inclusions whose homogenisation occurs in the temperature range:  $+30^{\circ}$ – $+50^{\circ}$ C, by disappearance of the liquid phase or vanishing of the shrinkage bubble (in some cases, a direct transformation to the supercritical state has been observed).

Mass spectrometric analysis of the gases evolved on heating (100 to  $350^{\circ}$ C) or on crushing at room temperature give low proportions of  $\text{CO}_2$ , very high proportions of  $\text{CH}_4$  ( $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  molar ratio lesser than 1%) and significant proportions of  $\text{C}_2\text{H}_6$  and higher hydrocarbons.

Such inclusions are of intermediate type between the "normal"  $\text{CH}_4$  bearing inclusions (very poor in other hydrocarbons) and the specimens described by MURRAY (1957) which contain heavier hydrocarbons in greater proportions.

## Résumé

Les „quartz-diamants“ de Zingel/Seewen (Suisse) présentent une grande variété d'inclusions fluides. Les plus intéressantes sont des inclusions biphasées à température ambiante et dont l'homogénéisation s'effectue, soit en phase vapeur, soit par passage visible à l'état hypercritique, à des températures comprises entre  $+30^{\circ}$  et  $+50^{\circ}$ C. Ces valeurs, en général supérieures à  $+31^{\circ}$ C température critique du  $\text{CO}_2$ , montrent déjà que les remplissages ne sont pas constitués d'anhydride carbonique mais d'autres substances ayant à l'état liquéfié un coefficient de dilatation thermique du même ordre de grandeur. L'analyse par spectrométrie de masses des gaz extraits révèle qu'il s'agit d'un mélange d'hydrocarbures légers, principalement  $\text{CH}_4$ , associé à un certain pourcentage d'éthane et des traces non négligeables d'hydrocarbures à poids moléculaire élevé.

Ces inclusions fluides représentent un cas intermédiaire entre les inclusions monophasées gazeuses „normales“ très pauvres en hydrocarbures autre que  $\text{CH}_4$  (STALDER et

\*) E.R. C.N.R.S., n° 45, Laboratoire de Géologie E.N.S., 24, rue Lhomond, Paris 5e.

\*\*) Laboratoire de Chimie isotopique, Faculté des Sciences, Orsay, France.

\*\*\*) Naturhistorisches Museum, Bernastrasse 15, CH-3000 Bern.

TOURAY, 1970) et les inclusions biphasées décrites par MURRAY (1957). Pour les valeurs des rapports éthane/méthane on peut avancer les chiffres suivants: 5% environ (Zingel/Seewen) contre 1% d'une part et 15% d'autre part.

## INTRODUCTION

La recherche systématique des gisements de quartz méthanique de la Suisse nous a permis la découverte à Zingel/Seewen d'inclusions hydrocarburées de types variés méritant une description spéciale.

Les cristaux sont des „quartz-diamants“ associés à de la calcite, de la barytine, de la dolomite et de la strontianite (STALDER, 1967).

Dans le cadre de l'étude des gîtes de quartz des Alpes calcaires occidentales de la Suisse, on peut situer ces cristaux dans le premier groupe de gisements (1. Fundortgruppe) de la quatrième phase de formation (4. Bildungsphase), (STALDER et TOURAY, 1970).

## I. DONNÉES DE L'ÉTUDE OPTIQUE ET DE L'ANALYSE THERMO-OPTIQUE

### A. Inclusions solides

Les plus fréquentes sont de petits cristaux de carbonate (certainement de la calcite), à faciès souvent rhomboédrique. Certains de ces cristaux ont d'ailleurs laissé de belles „figures d'induction mutuelle“ à la surface des quartz (GRIGORIEV, 1965).

Signalons tout de suite qu'on en observe également, sous forme de cristaux captifs, dans des cavités à remplissage aqueux ou méthanique. Leur présence démontre évidemment que de telles cavités sont primaires.

On observe également, en inclusions solides, de petits cristaux de quartz dont la taille est en général inférieure à 500 microns.

Enfin il semble que la coloration brune de certains spécimens soit due à la présence d'un pigment, vraisemblablement organique, très finement divisé et que l'on observe aussi dans certaines cavités intracristallines dont il teinte le remplissage liquide.

### B. Inclusions fluides

La grande variété des observations oblige à des subdivisions:

a) Inclusions essentiellement liquides (phase liquide occupant à 20° C plus des deux tiers des volumes des cavités).

*Inclusions aqueuses*<sup>1)</sup>. Généralement d'assez petite taille (souvent moins de

<sup>1)</sup> Au cours d'une expérience de réfrigération, on a pu observer deux inclusions biphasées (semblables aux inclusions aqueuses quant à leur degré de remplissage), dans lesquelles la bulle gazeuse a disparu peu au-dessous de -30°C, puis a réapparu au chauffage.

100 microns), elles sont identifiables par la faiblesse du coefficient de dilatation thermique du liquide qu'elles renferment: à température ambiante, la phase gazeuse occupe environ  $1/20$ ème des cavités; elle disparaît au chauffage vers  $150^{\circ}\text{C}$ . Deux mesures précises de température d'homogénéisation seulement ont pu être effectuées (respectivement  $149^{\circ}$  et  $155^{\circ}\text{C}$  pour des inclusions probablement secondaires).

Ces inclusions, par ailleurs, sont assez peu fréquentes comme le confirme l'analyse des gaz extraits où l'eau est peu abondante.

*Inclusions à hydrocarbures liquides.* Certaines inclusions biphasées à liquide brun-jaune ont à  $20^{\circ}\text{C}$  une bulle gazeuse occupant à peu près un cinquième des cavités. Une mesure a donné  $108^{\circ}\text{C}$  comme température d'homogénéisation. La phase liquide a donc un coefficient de dilatation thermique quatre à cinq fois supérieur à celui de l'eau pure. Il s'agit probablement d'un mélange d'hydrocarbures liquides („pétroles“). Dans ces cavités on observe de nombreux petits cristaux anisotropes et peu colorés (bien qu'il soit difficile d'en juger) de nature certainement organique. Enfin il semble que la coloration brune soit due en partie à de minuscules granules pigmentés.

D'autres inclusions à hydrocarbures liquides paraissent différentes des précédentes: la bulle gazeuse y disparaît peu au-dessus de la température ambiante (fig. 3): pour deux des inclusions étudiées, la température est seulement de  $31^{\circ}\text{C}$ .

Au refroidissement on assiste généralement à la nucléation simultanée de plusieurs bulles gazeuses (phénomène de rétroébullition, DEICHA, 1955) qui tendent à se réunir plus ou moins rapidement. Il est certain qu'une étude statistique de la vitesse de regroupement de ces bulles pourrait permettre une estimation de la viscosité du liquide, par exemple par comparaison avec des inclusions aqueuses. En l'occurrence, il semble que la viscosité soit plus forte que celle de l'eau, mais il faut probablement mettre l'impression au compte de la présence des cristallites de „paraffine“ entravant la liberté de mouvement des bulles gazeuses.

Le fait que les bulles gazeuses occupent environ un dixième du volume des cavités à  $20^{\circ}\text{C}$  renforce l'idée que la phase liquide doit être d'une composition différente de celle des inclusions décrites plus haut (coefficient de dilatation thermique plus élevé). Selon toute vraisemblance, il s'agit de corps à poids moléculaires plus faibles.

b) Inclusions mixtes et inclusions essentiellement gazeuses (phase liquide occupant moins des deux tiers des volumes des cavités).

Inclusions à hydrocarbures liquéfiés (figs. 1 et 2). Il s'agit d'inclusions biphasées à  $20^{\circ}\text{C}$  dont l'homogénéisation se fait à faible température (fig. 3) soit par vaporisation, soit par effacement progressif du ménisque séparant gaz et liquide puis passage à l'état hypercritique. Les températures critiques observées ( $34^{\circ}\text{C}$  à  $40^{\circ}\text{C}$ ) sont peu supérieures à celle de l'éthane ( $32^{\circ}\text{C}$ ) mais ne per-

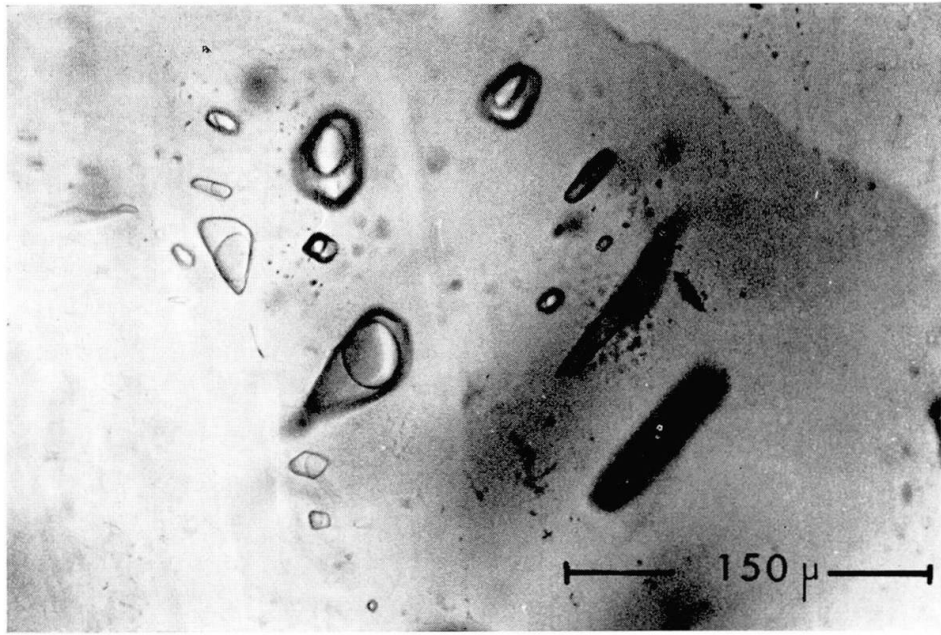


Fig. 1.

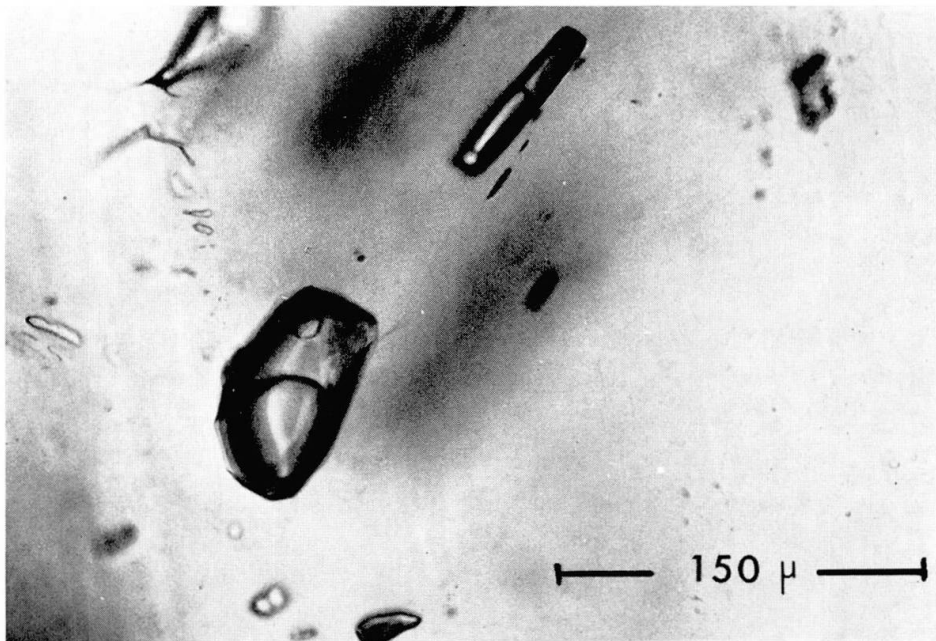


Fig. 2.

Fig. 1 et 2. Inclusions à hydrocarbures liquéfiés (température de la préparation:  $+20^{\circ}$  environ). Au chauffage, à des températures comprises entre  $+34^{\circ}$  et  $+37^{\circ}$ , on observe la disparition progressive du ménisque séparant gaz et liquide et le passage à l'état hypercritique.

mettent pas de déterminer de façon certaine la nature du remplissage. Tout au plus peut-on dire qu'il s'agit d'un mélange d'hydrocarbures légers, probablement riches en méthane, et contenant des quantités notables d'autres alcanes.

*Inclusions gazeuses monophasées.* Ces inclusions hydrocarbonurées, les plus habituelles des „quartz-diamants“ (TOURAY, 1969), sont constituées de gaz sous forte pression comme le montrent les essais par écrasement. L'étude des

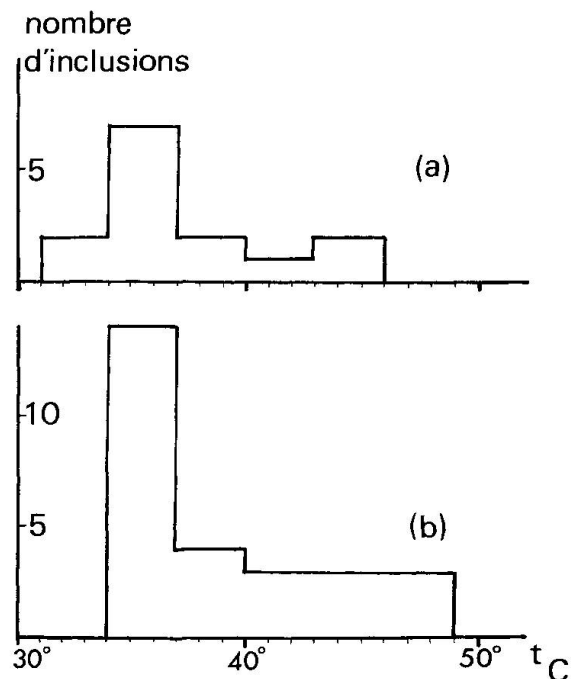


Fig. 3. Histogrammes de distribution des températures d'homogénéisation des inclusions à hydrocarbures liquides (a) et à hydrocarbures liquéfiés (b). On n'a pas fait figurer en (a) la seule valeur (108°) obtenue pour les inclusions à „pétrole“.

spécimens de la Drôme, où ces inclusions sont parfois très grandes et peuvent être isolées, a permis de démontrer (TOURAY, JAUZEIN, 1967) qu'il s'agissait pour l'essentiel de méthane, les hydrocarbures à poids moléculaire plus élevé étant présents en faible quantité (moins de 1% par rapport à  $\text{CH}_4$ ). Les teneurs en  $\text{N}_2$  et  $\text{CO}_2$  dans de telles inclusions varient d'un gisement à l'autre (TOURAY, SAGON, 1967) sans excéder 10% par rapport à  $\text{CH}_4$ .

Au refroidissement la démixtion de ces inclusions s'effectue à très basses températures, parfois vers  $-10^\circ\text{C}$ , parfois au-dessous de  $-30^\circ\text{C}$ . Le plus souvent la demixtion s'effectue par apparition d'une bulle gazeuse. La condensation d'une frange liquide est un cas moins souvent observé. Ce fait souligne *la grande densité des remplissages gazeux*. Par extrapolation à partir des valeurs de la densité du méthane liquide à  $-164^\circ\text{C}$  (0,415) et celle de l'éthane liquide à  $-88^\circ\text{C}$  (0,546) on peut estimer à 0,4 environ leur valeur. Une observation faite sur un spécimen provenant des „Trois Torrents“ (Suisse) le confirme encore : ce quartz renferme quelques très grandes inclusions monophasées où sont présente de petites particules bitumineuses. En changeant l'orientation du cristal sous la loupe binoculaire, on peut voir ces solides tomber très lentement.

*Inclusions gazeuses à frange liquide.* Associées aux inclusions monophasées dans les spécimens provenant de Zingel comme dans certains autres, elles s'en distinguent par la présence d'une bordure à relief négatif plus faible occupant moins de  $1/10$ ème du volume des cavités. L'identification de cette frange est encore problématique : les essais à la platine chauffante n'ont pu être poussés au-delà de  $80^\circ\text{C}$ – $90^\circ\text{C}$  à cause des risques de décrépitation (le phénomène est parfois assez brutal : le craquement accompagnant l'explosion est perceptible à l'oreille

et il arrive que la préparation se déplace ou même se brise). A  $80^{\circ}\text{C}$ , la diminution de volume de la frange était toujours faible, voire imperceptible. Les essais de réfrigération n'ont jamais permis d'observer la formation de glace, même dans des cavités de très grande taille (600 à 700 microns). Il est donc raisonnable d'admettre que la bordure est constituée d'un hydrocarbure liquide encore qu'il puisse parfois s'agir d'eau. Quant à la phase gazeuse, elle suit dans les essais cryoscopiques le même comportement que celle des inclusions monophasées.

Au total la variété des observations traduit la variété des mélanges possibles dans la nature entre hydrocarbures à propriétés physiques très diverses (gaz naturels, pétroles, voire paraffines et bitumes). Il se peut de plus que notre description relative au gîte de Zingel soit incomplète. En effet, on a signalé d'autres catégories d'inclusions hydrocarbonées dans les „quartz diamants“ : des inclusions gazeuses dont la démixtion s'opère vers  $-10^{\circ}\text{C}$  *par passage visible à l'état sous-critique* (ROEDDER, 1963) et des inclusions biphasées dont l'homogénéisation s'effectue vers  $+100^{\circ}\text{C}$  *par vaporisation* (MURRAY, 1957).

## II. DONNÉES DE L'ANALYSE DES GAZ INCLUS

L'étude des gaz inclus, lorsque l'on dispose de la spectrométrie de masses en source à gaz comme outil d'analyse, peut être entreprise à l'aide de deux modes d'extraction : le chauffage par paliers thermiques successifs (TOURAY, LANTELME, 1966) ou l'écrasement sous vide.

La construction de „décrépigrammes“ permet, d'une façon générale, de démontrer l'existence dans les quartz méthaniques de sites lacunaires renfermant  $\text{CH}_4$  comme l'existence d'autres sites contenant  $\text{H}_2\text{O}$ , du fait des grandes différences entre les températures de décrépitation commençante des inclusions aqueuses et des inclusions méthaniques (STALDER, TOURAY, 1970).

Parallèlement, la construction de courbes de corrélation entre les gaz différents, qui permet parfois la mise en évidence de sites lacunaires (TOURAY, 1968, thèse) ne donne pas toujours en l'occurrence tous les résultats désirés : on peut parfois trouver une corrélation entre  $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$  (TOURAY, SAGON, 1967); dans le cas des échantillons de Zingel/Seewen, il existe une certaine corrélation entre Ethane et Méthane (fig. 4) pour trois paliers thermiques successifs compris entre  $100^{\circ}\text{C}$  et  $200^{\circ}\text{C}$  (deux prises d'essai).

L'extraction par écrasement, de son côté, offre l'avantage d'éviter tout risque de décomposition, donc de donner qualitativement un reflet fidèle de la composition des fluides inclus.

Une fois les spectres de masses enregistrés, leur dépouillement se ramène à la résolution d'un système d'équations linéaires. Mais on ignore a priori le nombre des inconnues : en toute rigueur, on est en droit de s'attendre à trouver, en



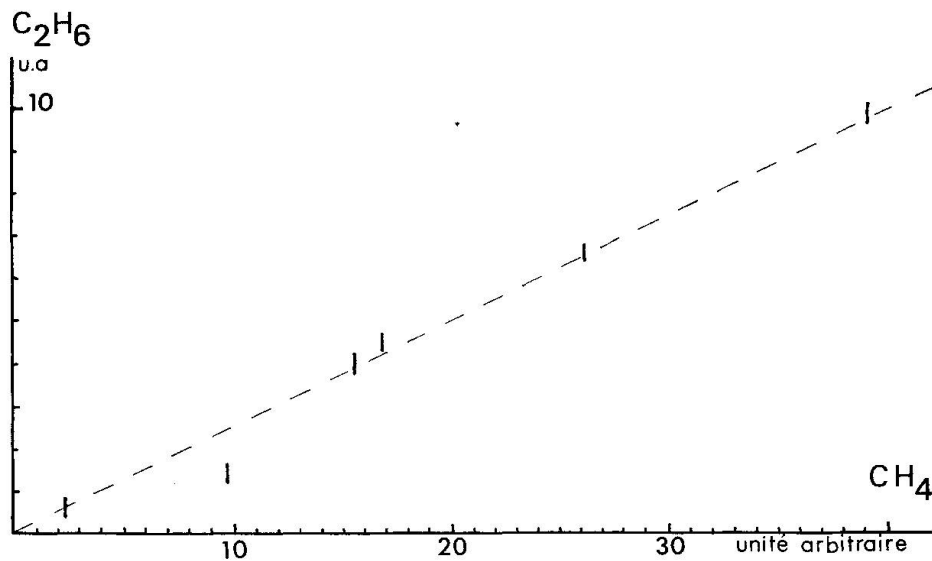


Fig. 4. Courbe de corrélation Ethane-Méthane. Les six points figurés correspondent à l'analyse de deux prises d'essai lors de trois paliers thermiques successifs: 90°–120° (début de la décrépitation), 120°–150°, 150°–190°. La droite dessinée en tireté correspond à un rapport molaire Ethane/Méthane de 5,5%. Le fait qu'on puisse la tracer laisse présumer l'existence d'un site lacunaire où ces deux hydrocarbures sont associés (cf. texte). Les points obtenus pour des températures supérieures à 200° C ne se distribueraient pas sur cette droite. Il est cependant difficile d'en tirer argument, du fait de la variété des remplissages possibles et des risques de décomposition. On remarquera que le chiffre de 5,5% est nettement supérieur à celui qui figure Tableau 1 (résultat relatif à la fraction extraite par écrasement).

proportions éventuellement très faibles, tous les corps assez volatils pour être „vus“ par le spectromètre. Il est évident que posé sous cette forme, le dépouillement entrerait dans la catégorie des „problèmes mal posés“. Pour aboutir à un dépouillement raisonnable, il importe de fixer un certain nombre de contraintes préalables sur la base de la vraisemblance.

Quitte à signaler l'existence de résidus non interprétés, nous avons supposé la présence des seuls gaz suivants: H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, Méthane, Propane, Butanes, Pentanes et n-Hexanes. De ce fait les résultats que nous proposons sont, pour certains, semi-quantitatifs ou partiels (voir tableau).

Enfin comme dans toute recherche sur les inclusions à gaz sous pression, le problème le plus délicat consiste à coordonner les données optiques et les données chimiques. Pour les inclusions à CO<sub>2</sub> liquide, une telle coordination est parfois possible malgré l'imprécision existant sur la détermination des teneurs en eau (TOURAY, 1968). Rappelons qu'elle justifie dans leur principe les mesures optiques du rapport CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O.

Dans le cas des quartz de Zingel/Seewen, il est évident qu'on ne peut, par l'analyse des gaz inclus, rendre compte de la variété des observations. Si la corrélation mise en évidence (fig. 4) reflète vraiment l'existence d'un site lacunaire, il ne peut s'agir de celui qui correspond aux inclusions monophasées „classiques“. En effet, l'étude d'autres gisements (tableau 1) montre que les



teneurs en éthane y sont plus faibles. Il pourrait s'agir soit des inclusions monophasées dont la démixtion s'effectue vers  $-10^{\circ}\text{C}$ , soit des inclusions à hydrocarbures liquéfiés. On pourrait alors admettre pour ces dernières un rapport Ethane/Méthane de l'ordre de 5%, ce qui serait en accord avec le chiffre de 15% donné par MURRAY (1957) pour des inclusions manifestement plus riches en éthane, d'après les données de l'analyse thermo-optique.

Quoi qu'il en soit, l'étude comparée de quartz méthaniques sans inclusions à hydrocarbures liquéfiés (Ärmighorn, Obersuld) et des quartz de Zingel/Seewen montre dans ces derniers un enrichissement notable en éthane et propane comme la présence d'hydrocarbures plus lourds (Tableau 1).

Tableau 1. *Résultat du dépouillement des spectres enregistrés sur la fraction extraite par écrasement sous vide.* (Données partielles)

	Zingel/Seewen	Ärmighorn	Obersuld/Aeschi
$\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4$	0,040	0,007	0,009
$\text{C}_3\text{H}_8/\text{CH}_4$	<0,020	<0,003	<0,005
$\text{CO}_2/\text{CH}_4$	<0,010	<0,030	0,140*)
n-Hexane	+	-	-

\*) La valeur élevée de ce rapport est due à la présence de grandes quantités d'inclusions aqueuses dans l'échantillon; celles-ci en effet renferment des proportions non négligeables de  $\text{CO}_2$ .

## CONCLUSION

Les échantillons provenant de Zingel/Seewen, analogues quant à leurs faciès aux autres quartz méthaniques des Alpes calcaires suisses (STALDER et TOURAY, 1970) présentent cependant une plus grande variété d'inclusions fluides, tant primaires que secondaires. En effet, outre les inclusions aqueuses et les inclusions à méthane monophasées, on observe:

Des inclusions méthaniques à frange liquide (hydrocarbures probables).

Des inclusions à hydrocarbures liquéfiés et des inclusions à hydrocarbures liquides dont les températures d'homogénéisation sont comprises entre  $+30^{\circ}\text{C}$  et  $+50^{\circ}\text{C}$ .

Des inclusions à hydrocarbures liquides („pétroles“).

Les analyses par spectrométrie de masses des gaz extraits par broyage ou chauffage progressif ne peuvent évidemment rendre compte d'une telle variété. Elles montrent cependant une augmentation nette du rapport Ethane/Méthane par rapport aux quartz méthaniques des autres gisements (environ 5% contre 1% ou moins) ainsi que la présence de traces non négligeables d'hydrocarbures à poids moléculaire plus élevé.

Sans beaucoup extrapoler, on peut penser qu'il existe des inclusions hydrocarbonées dont le comportement mime étroitement celui des inclusions à  $\text{CO}_2$  liquide (par exemple, avec des températures d'homogénéisation de  $+25^{\circ}\text{C}$ )

quand la phase aqueuse est réduite ou absente. Ce fait montre bien que l'analyse chimique des gaz inclus est *utile* pour interpréter les données thermo-optiques à des fins densitométriques. Elle est *indispensable* quand on veut pousser l'interprétation jusqu'à des déterminations géobarométriques (CHEMLA, TOURAY, BROUSSE, CAUSSE, 1968).

## BIBLIOGRAPHIE

- CHEMLA, M., TOURAY, J. C., BROUSSE, R. et CAUSSE, C. (1968): Abondance relative des gaz inclus dans quelques minéraux magmatiques d'origine profonde. Origin and distribution of the elements. Pergamon Press, Oxford/New York, p. 972-979.
- DEICHA, G. (1955): Les lacunes des cristaux et leurs inclusions fluides. Masson, Paris.
- GRIGORIEV, D. P. (1965): Ontogeny of minerals. Israel programm for scientific translations, Jerusalem.
- MURRAY, R. (1957): Hydrocarbon fluid inclusions in quartz. Amer. Ass. Geol. Bull. 41, p. 950-952.
- ROEDDER, E. (1963): Studies of fluid inclusions II: Freezing data and their interpretation. Econ. Geol. 58/2, p. 167-211.
- STALDER, H. A. (1967): Über neue Mineralfunde aus den Schweizer Alpen. Schweiz. Strahler, Jg. 1, S. 12-14.
- STALDER, H. A. und TOURAY, J. C. (1970): Fensterquarz mit Methaneinschlüssen aus dem westlichen Teil der schweizerischen Kalkalpen. Schweiz. Min. Petr. Mitt. 50.
- TOURAY, J. C. (1968): Recherches sur quelques types d'inclusions fluides, principalement les inclusions à CO<sub>2</sub> liquides. Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr. 91, p. 367-382; et Thèse.
- (1970): Hydrocarbures liquides et gazeux en inclusion dans les minéraux. Bull. Centre Rech. Pau S.N.P.A. (sous presse).
- TOURAY, J. C. et SAGON, J. P. (1967): Inclusions à méthane dans les quartz des marnes de la région de Mauléon (Basses-Pyrénées). C.R. Acad. Sc. Paris, 265, Sér. D, p. 1269-1272.