ACTA GEOLOGICA

(REM CRYSTALLOGRAPHICAM, MINERALOGICAM, PETROGRAPHICAM, GEOCHIMICAM, GEOPHYSICAM PALAEONTOLOGICAMQUE INCLUDENTIA)

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

REDIGIT

E. SZÁDECZKY-KARDOSS

TOMUS V FASCICULUS 1

AKADÉMIAI KIADÓ BUDAPEST

1958

ACTA GEOL. HUNG.

ACTA GEOLOGICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA FÖLDTANI KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTŐSÉG ÉS KIADÓHIVATAL: BUDAPEST, V., ALKOTMÁNY UTCA 21.

Az *Acta Geologica* német, angol, francia és orosz nyelven közöl értekezéseket a földtan és rokon tudományok köréből.

Az *Acta Geologica* változó terjedelmű füzetekben jelenik meg: több füzet alkot évenként egy kötetet.

A közlésre szánt kéziratok a következő címre küldendők:

Acta Geologica, Budapest 62, Postafiók 440.

Ugyanerre a címre küldendő minden szerkesztőségi és kiadóhivatali levelezés.

Az *Acta Geologica* előfizetési ára kötetenként belföldre 80 forint, külföldre 110 forint. Megrendelhető a belföld számára az Akadémiai Kiadónál (Budapest, V., Alkotmány utca 21. Bankszámla 05-915-111-44), a külföld számára pedig a „Kultúra" Könyv és Hírlap Külkereskedelmi Vállalatnál (Budapest, VI., Népköztársaság útja 21. Bankszámla 43-790-057-181 sz.) vagy annak külföldi képviseleteinél, bizományosainál.

Die *Acta Geologica* veröffentlichen Abhandlungen aus dem Bereiche der geologischen Wissenschaften in deutscher, englischer, französischer und russischer Sprache.

Die *Acta Geologica* erscheinen in Heften wechselnden Umfanges. Mehrere Hefte bilden jährlich einen Band.

Die zur Veröffentlichung bestimmten Manuskripte sind an folgende Adresse zu senden:

Acta Geologica, Budapest 62, Postafiók 440.

An die gleiche Anschrift ist auch jede für die Redaktion und den Verlag bestimmte Korrespondenz zu senden.

Abonnementspreis pro Band: 110 Forint. Bestellbar bei dem Buch- und Zeitungs-Aussenhandels-Unternehmen »Kultura« (Budapest, VI., Népköztársaság útja 21. Bankkonto Nr. 43-790-057-181) oder bei seinen Auslandsvertretungen und Kommissionären.

INDEX

Tomus V

BÁRDOSSY, GY.: The Geochemistry of Hungarian Bauxites, Part I. — Geochemie der ungarischen Bauxite I. — Геохимия бокситов Венгрии, I 103

BÁRDOSSY, GY.: The Geochemistry of Hungarian Bauxites, Part II. — Geochemie der ungarischen Bauxite II. — Геохимия бокситов Венгрии, II. 255

BISZTRICSÁNY, E.—CSOMOR, D.: Microseismical Evaluation of the Earthquake of January 12, 1956, and the Crustal Structure of the Hungarian Basin — Mikroseismische Bearbeitung des Erdbebens vom 12. Januar 1956 und die Struktur der Erdkruste im Gebiete des Ungarischen Beckens — Микросейсмическая обработка землетрясения 12 января 1956 г. и строение коры Венгерского бассейна 235

BOLDIZSÁR, T.: Geothermic Investigations in the Hungarian Plain — Geothermische Untersuchungen in der Grossen Ungarischen Tiefebene — Геотермические исследования на Большой Венгерской Низменности 245

CSAJÁGHY, G.—EMSZT, M.—SZEPESI, K.: The Chemical Composition of Montmorillonite — Chemische Zusammensetzung des Montmorillonits — Химический состав монтмориллонита 157

ERDÉLYI, J.—KOBLENCZ, V.—TOLNAY, V.: Über Hydroparagonit, ein neues Glimmermineral, sowie über seine Beziehungen zum Hydromuskovit, Natronillit und Brammallit — Hydroparagonite, a New Mica Mineral and its Relations to Hydromuscovite, Natronillite and Brammallite — О новом слюдяном минерале гидропарагоните, а также о его отношениях с гидромусковитом, натрониллитом и браммаллитом 169

FÖLDVÁRI, A.: "Hydroaerolitic" Rocks in the Quaternary Deposits of Hungary — Hydroaerolitische Gesteine im ungarischen Quartär — Гидроаэролитические горные породы в четвертичных отложениях Венгрии 287

FÖLDVÁRI-VOGL, M.: The Role of Differential Thermal Analysis in Mineralogy and Geological Prospecting — Rolle der Differential-Thermoanalyse in der Mineralogie und in der geologischen Schürfung nach mineralischen Rohstoffen — Роль дифференциально-термического анализа в минералогии и в геологической разведке на минеральные сырья 3

FÖLDVÁRI-VOGL, M.—KLIBURSZKY, B.: Essai sur la détermination des chaleurs de dissociation des minéraux — Versuch der Bestimmung der Zersetzungswärme von Mineralen — Попытка определения теплоты разложения минералов 187

GRASSELLY, GY.: Die Veränderlichkeit der Komplex-Anionenpotentiale in anisodesmischen und mesodesmischen Strukturen — Variability of the Complex Anionic Potential in Anisodesmic and Mesodesmic Structures — Изменчивость комплексного анионного потенциала в анизодесмических и мезодесмических структурах 293

KLIBURSZKY, B.: Die physikalischen Grundlagen der geochemischen Potentialberechnung — Physical Bases of the Geochemical Potential Computations — — Физические основы вычисления геохимического потенциала 313

KRIVÁN, P.: Tundrenerscheinungen mit Eislinsen und Eisblättrigkeit in Ungarn — Tundra Phenomena with Ice Lenses and Ice Foliation in Hungary — Тундровые явления с линзами и полосами льда в Венгрии 323

OVCHINNIKOV, L. N.: Experimental Study of the Processes of Ore Genesis — Experimentale Untersuchung der Erzbildungsprozesse — Экспериментальное изучение процессов рудообразования 337

SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: Bemerkungen zu einer Arbeit von F. Leutwein und K. Doerffel — Comments on a Paper by F. Leutwein and K. Doerffel — Примечания к одной из работ Ф. Лейтвейна и К. Дёрффеля 359

SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: Hydrated Ionic Radii and Hydrothermal Ore Genesis from the Point of View of the Geochemical Potentials 351

SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: On the Petrology of Volcanic Rocks and the Interaction of Magma and Water — Über die Petrologie der Vulkanite und die Wechselwirkung von Magma und Wasser — О петрологии вулканических пород и о взаимодействии магмы и воды 197

VENDEL, M.: Die Substituierbarkeit der Ionen und Atome von geochemischem Gesichtspunkte aus II. — The Replaceability of Ions and Atoms from the Geochemical Point of View, Part II. — Замещаемость ионов и атомов с точки зрения геохимии, II 381

ZYKA, V.: Die Rolle der Ölfeldwässer bei der Akkumulation und Verteilung der chemischen Elemente — Role of Oil Field Waters in the Accumulation and Distribution of Chemical Elements — Роль нефтяных вод в процессах аккумуляции и рассеяния химических элементов 435

ACTA GEOLOGICA

(REM CRYSTALLOGRAPHICAM, MINERALOGICAM, PETROGRAPHICAM, GEOCHIMICAM, GEOPHYSICAM PALAEONTOLOGICAMQUE INCLUDENTIA)

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

REDIGIT

E. SZÁDECZKY-KARDOSS

TOMUS V

AKADÉMIAI KIADÓ BUDAPEST

1958

THE ROLE OF DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS IN MINERALOGY AND GEOLOGICAL PROSPECTING

By

M. FÖLDVÁRI-VOGL*

HUNGARIAN STATE GEOLOGICAL INSTITUTE, BUDAPEST

In this work the author has the intention to giving an introduction for the application of d. t. a. in mineralogy and geology and, on the other hand, she sums up the results of Hungarian investigators.

In Part I the author deals with the theoretical bases of the method, then she follows up by the description of d. t. a. sets. She also describes the apparatuses constructed by herself and her collaborators.

The second part of the work, which is the most ample one, treats d. t. a. of several minerals. Minerals are treated in systematical order. In connection with various types of thermograms, the author calls attention to possible anomalies. Her own experiences are demonstrated by examples given of Hungarian occurrences.

The last part of the paper deals with other practical applications of d. t. a.

The author has inserted a great number of thermograms in order to facilitate the identification of minerals for geologists.

Contents

Preface 4
History of differential thermal analysis 5

I. General part 6
Fundamental principles of differential thermal analysis 6
Theory of the thermal processes of differential thermal analysis 8
Basic principles of quantitative d. t. a. determinations 16
D. t. a. apparatuses 21
Apparatuses constructed by the author and her collaborators 30

II. Special part 35
1. Native elements 36
2. Sulfides 36
3. Oxides and hydroxides 37
a) Silicon dioxide 37
b) Manganic oxides 39
c) Manganic oxy-hydroxide, manganite 40
d) Iron hydroxides 40
e) Magnesium hydroxide, brucite 41
f) Aluminium hydroxides and oxy-hydroxides 41
4. Silicates 43
a) Tourmalines 44
b) Amphiboles 44
c) Sepiolite 45

* Thesis presented in August, 1957, to obtain the degree of Sc. D.

d) Serpentine minerals 45
e) Micas and mica-like minerals 46
f) Chlorite group 47
g) Vermiculites 48
h) Feldspars 49

5. Clay minerals 49

a) Minerals of the kaolin group 50
b) Montmorillonoide minerals 52
c) Hydromicas 55
d) Mixtures of clay minerals 56
e) Special clay minerals 57

6. Phosphates 58
7. Sulfates 59
8. Carbonates 62
9. Nitrates 67
10. Halogenides 68
11. Differential thermal analysis of natural organic substances 68

III. Application of differential thermal analysis in practice and science 71
1. In geological research 71
2. In soil science 72
3. In silicate industry 72
4. In industrial hygiene 73
5. Application of d. t. a. to thermochemical problems 73

Plates 76
References 96
Rolle der Differential-Thermoanalyse in der Mineralogie und in der geologischen Schürfung nach mineralischen Rohstoffen 101
Роль дифференциально-термического анализа в минералогии и в геологической разведке на минеральные сырья 102

Preface

In the course of the last decades, differential thermal analysis became more and more general, and at present it may be considered as one of the usual methods for material testing. The general use of this method is due to the fact that, on one hand it furnishes information on the material in a relatively short time — moreover, this information being very valuable and hardly attainable by any other method — and, on the other hand simple investigetions can be carried out by simpler instruments, by inexpensive, possibly even home-made apparatuses, consequently d. t. a. examinations do not encounter financial difficulties.

The advantages of d. t. a. at first appeared in connection with the investigation of clay minerals which are hardly determinable otherwise. At present d. t. a. has become widely applied in many disciplines, e. g. to follow chemical processes, but it is used as microcalorimeter for the determination of reaction heats or combustion heats too. D. t. a. as a method for material testing, has also taken a very important part in mineralogy and geology. In complex geological

or mineralogical-petrological investigation of materials d. t. a. is usually employed among the used methods of examination, but some mineralogical-petrological problems may often be decided by applying differential thermal analysis in itself, and some minerals are determinable with absolute certainty in many cases.

As on the basis of certain new theoretical considerations we have introduced an apparatus furnishing more exact data than those so far used, a critical systematization and revision of the data given in various special papers seemed to be desirable by means of this apparatus.

Since d. t. a. of late years has begun to be more and more current in Hungary in the fields of mineralogy, petrology, and even, recently in petroleum geology and coal petrography, we thought of rendering a service by summarizing all that can facilitate the work of specialists, carrying out differential thermal analysis, and of those utilizing and evaluating the results of d. t. a. In order to facilitate the work of our colleagues, we have treated a number of thermograms compiled on one hand from the curves which we found in special literature referring hereto, and on the other hand obtained from the materials of this country. The examinations of Hungarian materials published in the present paper have been carried out partly at the Hungarian State Geological Institute, partly at the Petrographical and Geochemical Department of the Roland Eötvös University.

Miss V. KOBLENCZ assisted us in the systematization of the thermograms.

The specification of the d. t. a. apparatuses has been worked out by Mr. B. KLIBURSZKY.

We hope that by this paper we will further advance the spreading of our method and, perhaps, we may suggest new ideas concerning its application in new fields.

We owe many thanks to Professor E. SZÁDECZKY-KARDOSS, member of the Hungarian Academy of Sciences, who suggested the writing of this paper, supported us in our work, and made its publication possible.

History of differential thermal analysis

Differential thermal analysis was first applied at the end of the last century in the domain of metallurgy, but at about the same time, in 1887, LE CHATELIER had begun to apply this method for the determination of minerals, especially clay minerals. The iniciative of LE CHATELIER, however, could not become wide-spread for decades, for until 1942 but a few researchers applied it in our discipline. E. g. about the nineteen-twenties KURNAKOV and his school applied thermal analysis to solve a number of mineralogical-petrographical problems, and they computed lattice energies from the data of thermal

analyses too. ORCEL and his collaborators had also obtained important results in applying d. t. a. to mineralogy, in the thirties of this century. A wide application of d. t. a. may be reckoned with since the publication of several works by NORTON, in about 1940. The growing interest in this method, is to be attributed to the fact, that the internal structure of clay minerals became more and more accurately known at the same period, consequently all methods in connection with clay mineral examination began to develop. Similarly, the investigations of GRIM and HENDRICKS had been published about 1940, then in 1945, SPEIL treated the theory of the physical processes of our method, while KERR and KULP developed this theory by some modifications.

Because of the rapid spreading of this method, we should enumerate many more researchers who have obtained some important results by the application of d. t. a., but this enumeration would lead to unnecessary lengthiness here. Informations will be given in connection with several detailed investigations, or in the bibliography compiled at the end of this paper, for those who are interested in further data.

In Hungary, d. t. a. had first been applied in 1950, for the investigation of clay minerals and bauxites, at the Chemical Department of the Hungarian State Geological Institute. Shortly afterwards investigations by d. t. a. have been introduced at the Heavy Chemical Industry Research Institute of Veszprém and in the Mineralogical-Petrographical Department of the Roland Eötvös University. At present, d. t. a. equipments are already in operation in some 15 scientific, industrial, and university research institutes.

In particular, we have to mention the activity of the Department of General and Analytical Chemistry of the Polytechnical University of Budapest. D. t. a. was applied here first for the structural investigation of analytical precipitates, then it was completed by thermogravimetric measurements, finally a new branch of investigation has been established by introducing differential thermogravimetry [32, 33, 34].

I. GENERAL PART

Fundamental principles of differential thermal analysis

In principle, d. t. a. is based upon observing or rather measuring the heat which is produced or absorbed, respectively, when, during heating or cooling, the substance examined is subjected to physical or chemical alterations consequent upon changes in the heat content. In all types of d. t. a. equipments which are at present in use, the observation of the heat produced or absorbed is practically in accordance with the solution initiated by ROBERT AUSTEN and developed by HOULDSWORTH and COBB. Essentially, it consists in heating

or cooling an inert substance under the same thermal conditions and simultaneously with the substance examined. Aluminium oxide is mostly used as an inert substance, but in many cases after previous annealing the sample itself may be employed. The advantage of the latter is, that the thermal conductivity of the substances placed in both holes is more similar than in case of a substance of a totally different kind in the other hole, but the annealed substance itself cannot be used as an inert, if a reversible thermal process also takes place in the sample.

The difference in temperature between the sample and the inert substance is measured by means of differential thermocouples. The differential thermocouple indicates temperature differences when heat-producing or heat-absorbing processes are taking place in the sample. The rate of temperature difference

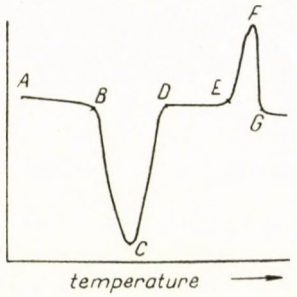


Fig. 1

is a function of the heat produced or absorbed. We obtain the d. t. a. curve by recording the current generated by the differential thermocouple or, when such recording is not possible, by noting the deflections of the galvanometer switched on the circuit of the differential thermocouple, and plotting them as a function of actual temperature. Consequently, the shape of the thermogram is horizontal where there is no alteration in the substance, and deflections, the so-called thermal peaks are to be seen in the curve where alterations consequent to changes in heat content are taking place. Conventionally, d. t. a. curves are drawn in such a way, that the peaks marking heat absorbing, endothermal processes should appear below, while the peaks representing exothermal processes above the base line.

As the thermogram of a mineral, chemical compound, inorganic or organic substance is characteristic to the substance in question, it enables us in recognizing the presence of that substance. The details of the determination will be exposed in connection with the description of d. t. a. curves of several minerals.

In fig. 1 a typical thermogram is presented, with one endothermal and one exothermal peak. On section AB no alteration takes place in the substance, B signifies the starting point of the endothermal process, D the end of the endo-

thermal process. On section DE there again is no process accompanied with change in the heat content, until the beginning of the exothermal process.

As the magnitude of the peaks of the thermograms is a function of the heat produced or absorbed in the course of the process, further conclusions may be drawn from the curve, in addition to the identification of the substance, generally based on the temperature of the peaks. On one hand, we can conclude the magnitude of heat of dissociation, heat of dehydration, heat of alteration of a substance, and, on the other hand, to the quantity of a substance present in unknown concentration.

Theory of the thermal processes of differential thermal analysis

The effort of applying d. t. a. for quantitative determinations too and, in addition, the increasing demand on accuracy of these determinations necessitated a more thorough study of the heat process taking place during the investigations. The first theory was established by SPEIL in 1945 [158]; some years later it was developed and partly modified by KERR and KULP [81]. The aim of the SPEIL—KERR—KULP-theory is to establish a relation, expressible by reduced equations in order to give the changes in heat content of the substance exposed to thermal alteration and of the inert substance, at every point of the thermogram. During the development of a thermal peak, the value of the complete reaction heat may be expressed by the following integral

$$M(\Delta H) = g \cdot k \int_a^c \Delta T \, dt$$

where M signifies the mass of the reaction substance, k its specific heat conductivity, g a geometrical constant, ΔH the specific change in heat content, and $\Delta T \, dt$ the change of temperature in function of time (t), during the process, measured in the middle of the sample. The limits of integration mark the starting point and the end of the peak.

Naturally, this relation is but approximative, and many accessory factors, as e. g. the temperature gradient taking place in the sample, are not taken into consideration. It is, however, very useful as a first approximation, and for that very reason, the most widely accepted relation.

In the theoretical considerations of MARJORIE J. VOLD [168], the thermal process taking place in the substance is calculated with a regard for many more accessory factors; this consideration comes closer to reality, but because of the less simpler form of its mathematical formulae it is not generally accepted. VOLD has computed the velocity of heat capacity in the sample and the inert substance, besides taking into consideration the loss caused by the heat eradiated in the environment. In case of thermally active samples, the author has taken

into account, as a separate additive member, the heat produced or absorbed by the alteration taking place in the sample. Her final result has been a differential equation which, by taking into consideration all accessory factors, gives us the possibility of numerically calculating the change of heat content taking place in the sample.

A series of papers have been published last year on the kinetics of thermal dehydration of clays by MURRAY and WHITE [119]. A chapter of these publications describes the kinetics of the d. t. a. process.

The kinetical formulation of the processes has led the authors to the conclusion that d. t. a. and d. t. g. (differential thermal gravimetry) curves may theoretically be approximated by graphical integration of the relations referring to isothermal partial processes. The curves calculated in this way and the real curves were concordant. Further, the effect of changes of the parameters on the shape of d. t. a. and d. t. g. curves has also been interpreted.

All these theories give mathematical formulations of the thermal processes, but they do not present any adequate basis for the construction of d. t. a. apparatuses. Such a basis is, however, necessary because contradictions among thermograms produced by different d. t. a. apparatuses are very often to be observed ; that can be attributed not only to certain differences of the samples (e. g. differences in degree of crystallization and purity, genetical differences etc.) but to discrepancies of principle among the apparatuses.

It is obvious that concordant results are not to be expected, except from such apparatuses constructed on the basis of uniform principles. The author of the present paper and her collaborators have tried to determine the guiding principles of construction of a d. t. a. apparatus. First of all, they tried to follow the processes which took place in the sample and in the inert substance during heating. In order to give a clear idea of their considerations, they chose the graphical method of representation [44].

The train of thought used is briefly the following. Let us imagine two holes of identical dimensions, symmetrically placed in the nickel sample holder block, the sample is placed in one of them, the inert substance in the other, the density of both being as uniform as possible. After having placed the sample holder block in the furnace, and heating the furnace at uniform speed, let us consider what heat processes are taking place in the holes.

If the rise of temperature in the sample holder block itself is represented in a coordinate system, as a function of time, we obtain a steep straight line, marked by X in fig. 2.

The rise in temperature of the inert substance placed in the hole is represented by a straight line parallel to the straight X, in its stead let us consider the straight X itself. Naturally, heating does not take place in reality along straight lines but along sections of exponential curves following each other, and it is only in first approximation that they can be drawn as straight.

Now, let us consider the change in temperature of the thermally active substance. Until point A, i. e. until no change takes place in the substance, the temperature of the sample will rise parallel with the straight X. When point A is reached, supposing that a heat-absorbing process is starting in the substance, the rise in temperature does not continue, because the process consumes the heat reaching the substance. Consequently, if we measured the temperature in the substance itself, the rise of temperature would stop from point A on. In fig. 2 this state is represented by the horizontal straight AB. Naturally, it is again an approximation, for, in reality, the alteration of the

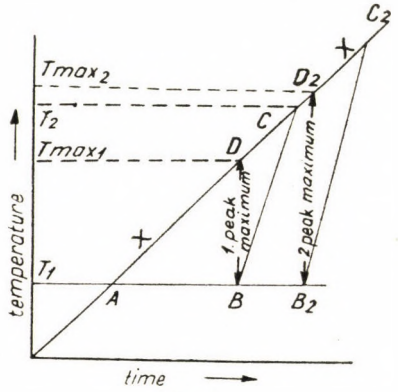


Fig. 2

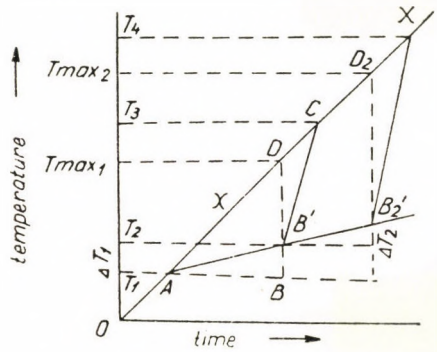


Fig. 3

substance is completed in the smaller particles sooner than in the larger ones accordingly in the case of heterogeneous particle sizes the process becomes longer. If we represent that graphically, in most cases we really obtain the oblique straight AB, to be seen in fig. 3, instead of the horizontal line AB. After having reached the point B or B' respectively, i. e. when the heat-absorbing process does not any longer consume the heat reaching it, the heat energy is used to heat the substance which remained below the rise of temperature, to the highest temperature meanwhile attained in the block. Point C represents the temperature at which the sample attains the temperature of the block; if no further change takes place, the rise in temperature of the sample will again be parallel to the straight X.

On the basis of the graphical representation of thermal processes, the author and her collaborators have come to the conclusion that, contrary to general use, it was more serviceable to measure the actual temperature during a thermal process in the sample itself, than in the inert substance. This solution was applied to the construction of their apparatus; it will at length be treated in connection with the specification of the apparatuses. The measurement of temperature in the sample itself is justified in many respects. Namely, taking

into consideration the solutions so far applied, when the temperature is measured in the inert substance, the temperature of the peak of the thermogram (point B, in fig. 2) will not be measured as T_1 — which is the real temperature — but as $T_{\max 1}$, to be seen in the figure. E. g. BARSHAD [6] has acknowledged the importance of controlling the temperature of the process in the decomposing substance itself, therefore he put in the hole, below and above the sample investigated, two substances of different and known temperature of alteration, thus restricting the real temperature of alteration of the sample investigated between two definite limits. According to literature, only the thermograms

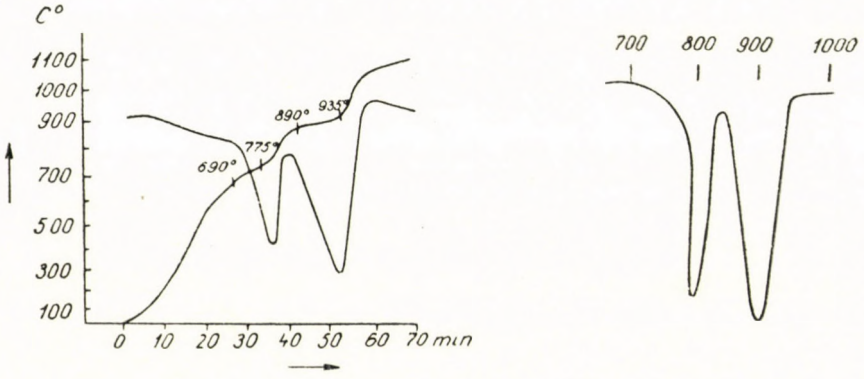


Fig. 4

of Soviet authors refer to having measured the temperature in the sample itself but, as far as we know, they have not motivated their working method. It is instructive to compare two d. t. a. records taken from the same mineral, but according to the two ways in measurement (fig. 4).

Both thermograms of this figure have been recorded from dolomite, the left-hand curve has been published in the paper by L. G. BERG, the right-hand one in the paper by R. A. ROWLAND and C. W. BECK [12, 141]. The first endothermal peak of these d. t. a. curves is derived from the decomposition of magnesium carbonate, the second from that of calcium carbonate. Naturally, the magnitudes of the peaks of the curves are not to be compared, because the investigations have been carried out by means of two apparatuses of unknown sensitivity. In the figure of BERG, the second curve running steeply above the d. t. a. curve, derives from a current recording of the rise in temperature, photographed simultaneously with the d. t. a. curve. It appears that the rise in temperature has really been measured in the sample itself, for smaller failures are to be seen in the continuous rise of temperature at the very places of the great endothermal peaks. An enlargement of the latter curve would at fact represent the same as the curve $OAB'CX$ of fig. 3 in our theoretical consideration. The dolomite curve of BECK has been drawn by the usual method.

The maximal temperature of the peaks, if it is measured in the sample itself, gives a little lower value than the temperature measured in the inert substance. The direct explanation of this fact may be read in fig. 3, for it is obvious that $T_1' < T'_{max}$. According to our experience, the deviation is about 20°C, and we have to mention in advance, that in our thermograms of Hungarian materials, the maximal peak temperatures are, at about the same rate, lower than those published in the literature, but in our opinion this lower value comes closer to the real temperature of alteration. All these argumentations refer to endothermal peaks, while exothermal peaks are a little shifted to higher temperatures, on the basis of similar considerations.

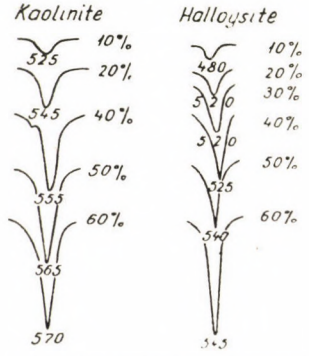


Fig. 5. Endothermal peaks of kaolinite and halloysite diluted by aluminium oxide

There are some further advantages of measuring the temperature in the sample itself. Everybody dealing with d. t. a. may observe that, in the thermogram, the maximum temperatures of the peaks appear as a function of the amount of active substance present. The lower the concentration of the active substance present, the lower will the peak maximum be. L. A. DEAN [27] studied e. g. the change of the endothermal peak of kaolinite and halloysite, between 550—600°C, in function of the concentration. As it is to be seen in fig. 5, the d. t. a. curves of the samples containing 10% and 60% of kaolinite, show 45°C departure between the maxima of endothermal peaks.

The interpretation of this phenomenon may be illustrated by figs. 2 and 3. In fig. 3, the length of the straight AB' depends on the amount of active substance. Let the point B_2' signify the peak maximum of a thermal process belonging to a larger amount of substance. If we measure the temperature in the inert substance, it is obvious, that in the first case $T\,\max_1$ will be observed as the temperature of peak maximum, $T\,\max_2$ being observed in the second case. Conversely, if temperature is measured in the sample itself (fig. 2), we should ideally obtain T_1 as peak temperature in both cases, irrespective of the amount of substance, in reality (fig. 3) there is but little departure between the two peak temperatures, this difference being represented by the distance ΔT_2.

Our theoretical considerations have been justified by experimental data. Since we have been measuring temperature in the sample itself, we observed that instead of peak-temperature differences of 40—50°C deriving from discrepancies in concentration, the peaks were only shifted from 10 to 15°C.

It is quite natural that the author and her collaborators are aware of a great number of defects of the considerations above described, for they but follow the outlines of the heat processes taking place in the hole, and do not take into account, e. g., of the propagation of heat in the sample or in the inert substance. However, if we took the accessory factors into consideration, the graphical representation of the process would not be clear anymore.

The theoretical considerations treated hitherto referred to the interpretation of heat processes taking place in the substance. It is, however, absolutely necessary to know all further factors which play any part in the formation of the d. t. a. curve. One of the important factors which must be dealt with, is the particle size of the substance to be investigated.

All investigators dealing with differential thermal analysis can observe that the particle size of the sample has an effect on the shape of the thermal peaks, and, in some cases, it may even modify the temperature of peak maximum. E. g. J. L. KULP and A. F. TRITES observed the temperature of the endothermal peak maximum marking the alteration of goethite, while changing the particle sizes. Their results were summed up in following table [98] :

Particle size	Peak temperature
Coarser than 50 meshes	405 °C
50 to 80 meshes	405 °C
80 to 100 meshes	400 °C
100 to 120 meshes	400 °C
120 to 200 meshes	395 °C
Finest powder	390 °C

In some extreme cases, the increase of powdering can substantially change the thermogram, in such cases, however, the change is caused by the breakdown of the crystal lattice. We shall return to this phenomenon, in connection with the thermal analysis of dolomites.

In clearing up the mechanism of thermal processes this makes it also possible to theoretically explain the effect of particle sizes on the formation of the peaks. It is obvious that during the alteration of a substance, smaller particles are alterated sooner than the larger ones, for time is required for the propagation of alteration into the interior of the particle, especially when, similarly, time is required for the departure of the decomposition products

(vapour, carbon dioxide, etc.). Consequently, if very fine particles are present, the beginning of decomposition (point A, in fig. 3) takes place a little sooner. If the particle size of the sample were ideally homogeneous, all particles would, in principle, decompose simultaneously, naturally, leaving aside the fact that time is also required for the propagation of heat in the substance, from the walls of the hole into the middle of the hole. I. e., generalizing this statement, in case of homogeneous particle size, the decomposition would take place along the straight AB of fig. 2. This would appear in the d. t. a. curve itself in the form of narrow, pointed peaks. On the contrary, the more heterogeneous the particle size of the sample, the more are the peaks stretched. Graphically, the more heterogeneous the particle size of the sample, the more steep will the straight AB' be in fig. 3.

Summing up our considerations, we may point out that the initial temperature of decomposition is determined by the decomposition temperature of the finest particle present in the sample, and, on the other hand, the distribution of particle sizes has an effect on the form of the peaks in such a way, that the more heterogeneous the particle size of the sample, the broader (and at the same time, plainer) should the thermal peak be stretched. Naturally, the deformation of the peak has, in principle, no effect on the extent of the peak area.

A further factor affecting the shape of the thermogram, is the material of the sample holder block. E. g. in the case of a sample holder block made of a material of lower heat capacity, the block absorbes less of the heat produced during exothermal processes, consequently in such a case the exothermal peak will be higher. Inside the block, however, the formation of thermal stability can be more assured by a block made of a material of higher heat capacity. On this basis, after due examination of these different advantages, there exists a difference of opinion among the investigators, concerning this problem. E. g. according to GRUVER and his collaborators, sample holders of low heat capacity and high heat conductivity are more advantageous, they therefore used a platinum crucible as sample holder. On the contrary, some other researchers accentuate the advantages of the sample holders of high heat capacity and low heat conductivity, and employ ceramic sample holders.

The magnitude of the thermal peak is considerably affected, under identical sensitivity of the instruments, by the heat capacity of the applied thermocouple too. It is obvious, that the decrease of heat capacity of the thermocouple increases the magnitude of the peak and, at the same time, the sensitivity of determination. All these factors will be dealt with in detail, in connection with the description of the different types of apparatuses.

In case of thermal processes producing some kind of gaseous products, it is thermodynamically probable that the process and, at the same time, the shape of the thermal peak will be considerably affected by the rate of the partial

pressure of the gaseous products exerted on the decomposing substance. The effect of gas pressure on thermal decomposition has been studied by R. A. ROWLAND and D. R. LEWIS [143]. A part of their experiments concerns the decomposition of carbonates. They have observed the changes appearing in the temperature — and often in the shape — of thermal peaks, taking place either in the air or in an atmosphere of CO_2. Their results are graphically represented in fig. 6. The effect of CO_2 on the changes of peak temperature is directly readable. In the air, the decomposition of siderite is immediately followed by the exothermal peak marking the oxidation of bivalent iron, which naturally, does not occur in the atmosphere of CO_2. The particular behaviour

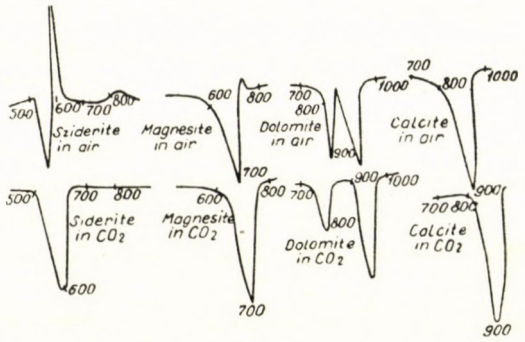


Fig. 6

of dolomite to be seen in fig. 6 (the temperature of the first peak decreases in the atmosphere of CO_2) will be treated apart, in the chapter dealing with the thermograms of several substances ; this phenomenon is a part of the observations concerning the peculiar decomposition of dolomite.

It has already been observed, in connection with the curves of ROWLAND and LEWIS, that the shape of some peaks may considerably change and even disappear, if the investigation is not performed in air, but in an inert atmosphere. This statement concerns every kind of combustion and, in general, oxidation processes. Naturally, when the investigations are being carried out in vacuum, the peaks change considerably. In this case, every process involving loss of steam or gas is considerably accelerated, in consequence of immediate going out of the product originated : this appears in the thermograms in the form of narrow, pointed peaks.

The effect of the density of the sample on the shape of thermal peaks is due to similar causes of principle. Namely, if the powder of the sample is loosely placed in the hole, the gaseous products originated during decomposition will more easily escape ; on the contrary, if the sample is very condensed in the hole, the remaining gaseous products will retard, by their pressure, further

decomposition. Consequently, in the case of loose density we obtain narrower forms of peak than those obtained from substances condensed in the hole. From this phenomenon, we may draw the conclusion, for the purpose of practice, that in order to assure reproductibility, the powder of the sample should be condensed in the hole as equally as possible.

The shape and position of the thermal peaks are affected by the velocity of heating too. Our experiments referring hereto will be treated in detail in connection with the data concerning one of our apparatuses.

We do not treat here the effects of the presence of another mineral, which may disturb the formation of the thermal peak. The other mineral may disturb the formation of a peak by altering, under the effect of heat, in the same domain of temperature and thus the peaks overlap partially or entirely, but it is also possible that the presence of some substance should affect the formation of the thermal peak for reasons known or unknown hitherto, without taking part in the alteration. We shall return from time to time to this phenomenon, when d. t. a. curves of several minerals will be treated.

After having drawn the conclusions concerning the thermal process and in full knowledge of the factors affecting the formation of peaks, it becomes obvious that the initial temperature of thermal peaks (point *B*, in fig. 1) will be more characteristic to the substance thermally altered than the temperature of the peak maximum. Since the latter datum is, however, more frequent in the literature, we more frequently mark peak temperatures in the description of thermal peaks of several minerals, but initial temperature can be read in the figure.

From the foregoing argumentation it appears, that many accessory factors must be taken into consideration in the course of d. t. a. investigations and when evaluating the thermogram, if we want to obtain reliable results. This must be in an increased degree applied, if we have the intention of carrying out quantitative determinations on the basis of d. t. a. curves.

Basic principles of quantitative d. t. a. determinations

From the relations established by SPEIL-KERR and KULP (see p. 8) it results that, during a thermal process, the change in quantity of heat is proportional to the area included by the peak. Since in case of the same substance the change in temperature measured in the course of the thermal process is in direct proportion to the amount of the substance present, it follows that the peak area must be considered as the measure of the quantity of the mineral present. However, it must be again emphasized that not every thermal process will be serviceable for quantitative determinations, but only those processes which are unequivocally characteristic to the structure of the mineral in question.

Some investigators consider the length of the altitude of peak amplitude as being proportional to the quantity. In an ideal case, it would really give a correct result, but the perfect constancy of all experimental conditions would be required for that purpose, which is unattainable in every case, even with the utmost care. Thus a small departure in the velocity of heating or in particle size may cause some changes in the peak altitude, but the extent of the peak area is less affected by these factors.

It is obvious that thermal peaks obtained by means of different sets can not be compared for the purpose of quantitative determination, because the magnitude of the peak considerably depends on the data of the apparatus and on the sensitivity of the instruments. Consequently, the apparatus must be calibrated for every quantitative determination, i. e. the sizes of peak areas belonging to known amounts of substance must be determined. Moreover, in many cases, the calibration has to bear out the rate of heat corresponding to a peak area, measured by the equipment in question.

Before treating calibration, we have to particularly emphasize the scrupulous care which is necessary for quantitative determinations. All factors affecting the shape of the peak must be taken into consideration. We have to take care of the constancy of heating velocity. The powdered samples are to be weighed carefully, and when we are filling them in the hole, we must be careful that their density should remain uniform. It is required that the pulverization should always be carried out in the same fineness. We must pay attention to the thermal symmetry of the equipment. The junctions of the thermocouples are to be placed in the very middle of the holes, the sample holder block in the thermal symmetry axis of the furnace. In case of measurements of the same kind, identical conditions are required for the escape of vapours or gases produced during the process.

The possibilities of quantitative d. t. a. investigations have recently been discussed in detail by VAN DER MAREL [118].

The generally used calibration of the equipment for quantitative determination is carried out in such a way, that we prepare a series of artificial mixtures of varying percentage of the mineral to be determined and of some thermally inert substance, then after having determined the peak areas corresponding to different percentages of composition, the unknown percentage of the mineral in question becomes determinable by interpolation, by means of the obtained values. For the purpose of the preparation of the series of mixtures, we use a very pure or purified natural occurrence of the mineral, or we prepare it artificially.

There are considerable differences of opinion among the investigators concerning the accuracy of quantitative determinations. That is quite natural, for it depends on the substance itself and, on the other hand, on the sensitivity and reliability of the equipment, furthermore on the possible effect of other

minerals which are usually present. In the best of cases, the relative error of determination does not exceed 1 to 2% but, generally, it is 5% or even more. In case of the determination of a mineral of a very small amount, the inaccuracy of quantitative determination will be very high, even if the high sensitivity of the instruments permits the identification of the mineral.

Another method of calibration of the instruments consists of determining the relation of the heat produced or absorbed during the thermal process to the peak area. Such measurements were carried out by I. BARSHAD [6]. He departed from substances of known fusion heat. Instead of planimetering the peak areas, he cut out the paper along the outlines of the peak and then weighed the slip of paper of the peak area by an analytical balance. The result was a number giving the relation between the heat and the weight of the slip of paper encircled

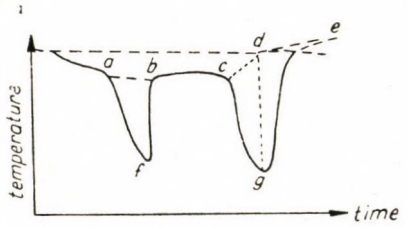


Fig. 7

by the peak. After having found out that, supposing the paper to be of uniform thickness, this weighing method gave accurate results, he tried out the practicability of the method on some processes producing known changes in heat, and he has obtained data in accordance. Further he proposed that — taking also into consideration the differences of heat processes — the calibration should be based on the dehydration of gypsum ($CaSO_4 2H_2O$) in the case of water absorbing processes, and on the heat absorbed during the decomposition of $AgNO_3$ and $CaCO_3$ in the case of decomposition processes. This method may be good to draw a comqarison between data of two different apparatuses.

Yet, quantitative d. t. a. investigations even performed with the utmost care, encounter some further difficulties. One source of error has its origin in the measuring of the peak area, for, many times, the base line of the peak area is not well definable, as in many cases the base line marking repose after a peak does not return to the original position, but it continues below or above the original base line (see fig. 7).

This phenomenon may be explained by the fact that, after the thermal process, e. g. in the case of dehydration, the substance loses its original crystal modification and, thereupon, changes are taking place in its heat conductivity. Now the question is raised of the starting base line to be taken into consideration in measuring the peak area. L. G. BERG [13] has dealt with this problem and

he proposed the following graphical solution: he drew a normal from the peak maximum in the horizontal direction (fig. 7), then connected the point of intersection *d* with *c* and *e*, i. e. with the starting point and end of the peak. According to his solution, we proceed rightly by considering as peak area the area limited by the curve *cge* and straights *cd* and *de*.

Another difficulty of quantitative determinations occurs when in a substance consisting of multiple constituents there are two components, the thermal processes of which take place at about the same temperature, i. e. their peaks are partly or entirely overlapping. L. G. BERG solved the measuring of the area of not perfectly distinct peaks by a graphical method, similar to the preceding one, as it is to be seen in fig. 8.

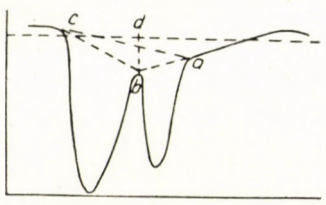


Fig. 8

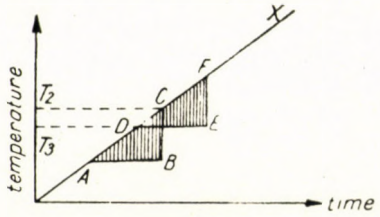


Fig. 9

The author and her collaborators tried to surmount the difficulties of quantitative determination. If we graphically represent the thermal processes, as it is exposed in the theoretical part of this paper in figs. 2 and 3, two subsequent and not perfectly distinct thermal processes may be represented in such a way, as to be seen in fig. 9.

The peaks of the two processes distinctly appear if the final temperature of one process (T_2) is lower than the initial temperature of the following process (T_3). Conversely, if T_2 is higher than T_3, a partial overlapping takes place, as is to be seen in the figure. Since it follows from the theoretical considerations that both the maximum and the end of the peak depend on the quantity of the substance in question, consequently — by reducing the amount of the substance investigated — we often succeed in reducing the temperature T_2 to such a degree, that it should become lower than T_3, and thus the two peaks appear distinctly. If the peaks are so close to each other that this procedure is no more serviceable, the author and her collaborators are employing the following method for the solution of the problem [44]: Let us place the substance of multiple components to be investigated, in one of the holes of the sample holder block, while we intermix in the other hole, not only the inert substance, but also the component disturbing the determination. After some experimental attempts, we may succeed in intermixing in the inert substance, about the same amount of disturbing components as that present in the sample; in such a case, in con-

sequence of the opposed heat processes, the peak of the disturbing component disappears from the thermogram. By means of this method, the peak of the other component becomes measurable, and, if necessary, the amount of the disturbing component can also be given in connection with this procedure.

Let us show an example for the application of this method. In case of bauxite investigations, it frequently happens that, between 500 and 600° C, the endothermal peaks of boehmite and kaolinite do not appear distinctly, there are but 20 to 30° C of departure between the two. E. g. if we have in view the determination of the amount of boehmite, the disturbing peak of kaolinite must be eliminated from the thermogram. In this case, kaolinite must be intermixed in the inert substance, possibly as much as the kaolinite content of the sample to be investigated. The amount of kaolinite present is

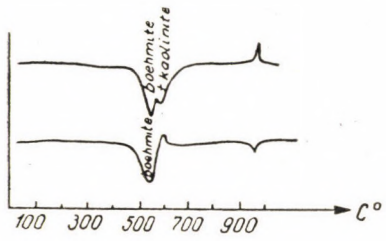


Fig. 10

determinable by a crude approximation in an informative record, if we know the percentage of area corresponding to the kaolinite peak, with reference to our apparatus. The determination is not disturbed by intermixing a little more kaolinite in the inert substance than that present in the sample, for in this case, a small "exothermal" peak appears at the same place, instead of the usual endothermal peak of kaolinite, by which the evaluation will not be disturbed. This procedure can be seen in the thermal curves of fig. 10 where the small exothermal peak in place of the kaolinite peak, marks that a little more kaolinite has been used for compensation than the amount present in the sample.

This compensating method is serviceable even in the case of perfectly overlapping peaks. In such a case it is possible to eliminate by compensation those components, the presence and amount of which have been determined apart, by means of other methods.

This method (briefly compensating method) has also been employed by the author and her collaborators in order to increase the accuracy of the quantitative method. The procedure is the following : The amount of the mineral component investigated is determined by planimetering the peak area, by means of a previous informative record in the usual way, and with the usual accuracy. Afterwards we prepare an artificial mixture containing the predetermined

amount of the component in question. This mixture is placed in place of the inert substance. Now we carry out the record anew, using the high sensitivity of the galvanometer. If a deflection appears in the place of the peak in question, that will be the measure of departure existing between the two percentages of composition and, at the same time, it in fact represents the error of the first determination. By measuring the area of this deflection we may rectify the first crude result. We have succeeded in considerably increasing the accuracy of the determination by that method.

In many cases, the compensating method has proved advantageous so far as identical substances were placed in both holes, their heat conductivity was changing in connection with the thermal process in the same, and, thus, after the peak, the base line came closer to its original position.

A special application of the compensating method becomes possible when a gradual change of the mineral composition should be followed in successions of geological strata. If samples of two successive strata are placed in the two holes, the thermogram gives directly the change of mineral components, in comformity with the succession of strata.

However, quantitative d. t. a. investigations are not always reliable, even if one takes all factors into consideration, for there are some internal factors which are not eliminable. These internal factors originate either from differences existing in the internal structure of the substance or, as it often occurs, the thermal process is affected by some accessory substance which in itself is not subject to any thermal alteration. Such cases will be pointed out later.

D. t. a. apparatuses

No uniform type of apparatus has yet been developed for the purpose of differential thermal analysis. Several investigators or groups construct their respective equipment according to their special aims, in accordance with their principles. Since there is no uniform type of apparatus, it often happens that one finds in the literature departures concerning the magnitude, and even the temperature of the peaks of thermograms of the same substance, if the investigation has been carried out by two different equipments.

The first investigations of LE CHATELIER were not yet performed by the differential method later developed. He heated in a furnace uniformly and rapidly the substance investigated and, meanwhile, measured the rise of temperature in the substance by platinum-platinum rhodium thermocouples. He photographed the light beam reflected from the mirror of a galvanometer connected with the thermocouple at intervals of 2 sec. Supposing that the heating of the furnace is in fact uniform, the light signals photographed at intervals of 2 sec will be equidistant. On the other hand, if the heating of the

substance is retarded by a heat-absorbing process, the intervals become shorter, while they become wider if the substance is rapidly heating in consequence of a heat-producing process.

The connection principle of differential thermocouples was first applied by ROBERT AUSTEN, for the investigation of metals and metal alloys.

In 1913, LE CHATELIER again presented at a session of the French Academy, in Paris, a paper by R. WALLACH, dealing with the thermal investigation of clays. Here we already see the thermograms which have since then become usual : that fact indicates that the principle of realization of the investigation has already been similar to the actual one, but the shape of the curves however shows that the method was still unaccomplished [169].

Up-to-date d. t. a. investigations are based on a solution employed in 1923 by HOULDSWORTH and COBB [75]. In this way, one has to heat a substance which does not alter on thermal effect, under the same conditions and simultaneously with the sample investigated ; the change of temperature of the sample investigated is to be measured in relation to this comparative sample, and not to the temperature of the furnace, as was the procedure of former investigators.

This principle determines the most important parts of the apparatus, required for carrying out our method, there are only a few changes in the execution of certain details.

First of all, a furnace is required for a d. t. a. apparatus, for the purpose of heating the sample. Further essential parts of the apparatus are the following : a sample holder in which we place the sample investigated and the standard substance, a thermocouple for measuring the temperature or the difference in temperatures, respectively, with the instruments belonging to them. In most cases, the instrument is completed by a recording equipment which is, however, to be considered as an accessory part.

Let us take the parts of the d. t. a. apparatus one by one and examine what kinds of solution were found serviceable by various authors and analyse the arguments supporting one or the other of the solutions.

Furnace. The furnaces which are of various types, serve for heating the sample investigated according to the conceptions of various authors. From the simplest type of crucible furnace to silite-rod high-power furnaces, all types were employed. As relatively concordant thermograms have been obtained by means of furnaces of different power and construction, it has been proved that the construction of the furnace was not a decisive factor, when some considerations of principle had been fulfilled. One of the most important requirements seems to be that the distribution of temperature should be uniform in the furnace, i. e. the temperature gradients taking place along the axis of the furnace should be identical. Several investigators tried to fulfil this requirement by increasing the heat capacity and, at the same time, the power of the

furnace. There is no doubt that the uniformity of temperature distribution was insured in this way, but it later appeared, that the furnace was heating slower and the time-pattern control of rise in temperature became difficult. As a result, in order to facilitate time-pattern control, direct radiation heating bodies were employed, consisting either of resistance heater (maximum heating capacity about 1100°C) or silite rods (maximum heating capacity about 1500° C).

As for the positioning of the furnace, vertical furnaces having many advantages of construction were the most frequently used by the investigators. In such a furnace, it is much simpler to affix the sample holder, since, because of the vertical arrangement, the parts serving for the fastening are not exposed to lateral load and, at the same time, the concentric or vertical mechanical load of the heater is more favourable. On the other hand, convection currents in a disadvantageous way affecting the thermal symmetries required in the interior of the furnace, take place more freely in a vertical furnace. That is perhaps less frequent in horizontal furnaces but, at high temperatures, lateral loads in an unfavourable way affect the reproducibility of identical arrangements.

If d. t. a. investigations are performed in a vacuum, vertical furnaces are, naturally, rather more in use, for the furnace and the sample holder are placed under some kind of a bell-shaped cap.

The development of the apparatuses trends towards furnaces of a much lower power, because the authors make efforts to insure uniform temperature distribution by other solutions of construction. The 100 W furnace applied by the author and her collaborators at the Hungarian Geological Institute, in their "rapid" d. t. a. apparatus which will later be described, is smaller than any furnace referring hereto published in the literature.

As for the material of hot-wire, the "Kanthal A" has proved to be very suitable; practical experiences concerning its thickness are the following. As the life of hot-wire depends on the watt-loadability of its surface, which in turn decreases rapidly with the temperature of the hot-wire, it seems advisable to apply thick hot-wire. It follows that it is to the advantage of the longevity of the furnace, if the power required is obtained by low voltage and high amperage, i. e. if relatively thick hot-wire is chosen. The current required for heating up is obtained, in this case, by means of a transformer supplying 10 to 20 V, which in turn is controlled by a torroide (variac) transformer, if manual control is employed, but it is advisable to do so with time-pattern controllers too.

Temperature controllers. Every investigator emphasizes that uniform and reproducible heating is a very important factor of d. t. a., especially if quantitative determinations are also carried out. In order to attain uniform heating of the furnaces, various controllers have been applied.

The most simple kind of control is manual timing, by means of a variable resistor or torroide (variac) transformer inserted in the heating circuit. The right adjustment of the variable resistor or transformer can at any time be

controlled by an ampero-meter. The same variable resistance can be changed by means of a clockwork, driven by a uniform speed motor.

This control, however, does not eliminate inequalities originating from line voltage variation which, in the loaded mains of great institutes, may come to 10 or even 20%. As the change of power input is proportional to the square of voltage change, these oscillations may have a disadvantageous effect on the uniformity of heating.

Simple and relatively reliable control is furnished by the controllers equipped with a drop bracket and dials, which function quite well at low power. On the other hand, an unpleasant property of these controllers must be taken into consideration. Namely, it often happens that — in consequence of the wrong positioning of control thermocouples — the control equipment which is only able to switch the power in and out, is disposed to switch in and out at certain intervals, without in fact controlling the temperature.

Electronical time-pattern controllers functioning by back-control or delay, are more accurate and reliable than the above-mentioned solutions. Their operation, however, generally requires special spare parts and skilled, permanent handling personnel. These electronical time-pattern controllers do not only heat the sample, according to a pre-established programme, but they are also suitable for cooling in the same way, which in many cases is a considerable advantage in d. t. a. investigations.

Sample holders. In the course of d. t. a. investigations the sample is placed either in the holes of solid sample holder blocks, or in crucible-shaped holders, or in the metallic tubes encircling the junctions of the thermocouple. According to various authors, the sample holders do not vary only in shape, but in material too.

The choice of shape and material for the sample holder has a considerable effect on the shape of the thermogram, as has been pointed out in our theoretical considerations.

As for the material of sample holder blocks, they are made of metallic or insulating material. It is obvious that in metallic sample holders the distribution of temperature is more uniform, but endothermal peaks are more plain than in case of sample holders made of insulating material. Concerning the problem whether the metallic material of the sample holder should consist of the usual all-nickel or of heat-resistant chrome-nickel steel, our experiences have shown, that chrome-nickel steel of high heat-resistance proved to be more heat-resistant than that of the all-nickel one. In our practice, a sample holder block made of such a material endured more than 1000 heatings, without any change in dimension.

GRUVER [65] employed a platinum sample holder, the heat conductivity of which was even higher than that of the generally used nickel or chrome-nickel steel sample holders.

Ceramic sample holders have indubitable advantages, but one of their greatest disadvantages is that e. g. they are attacked by highly alkaline samples; another disadvantage is that they crack after a certain amount of repeated heating. Naturally, it is easy to replace them, but frequent exchange of the sample holder is disadvantageous, because the adjustment of every new one necessitates repeated calibration of the peak areas.

Some authors do not employ sample holder blocks, but place the sample in crucibles (e. g. VITAL, 167), some others form the sample holders from the junctions of the thermocouple (HEROLD and PLANJE, 73). A more frequent solution consists in encircling the junctions of the thermocouple by a metallic tube and there placing the sample to be investigated and the standard substance.

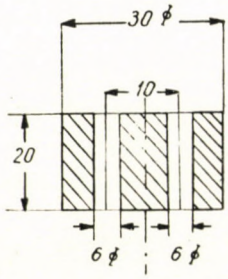


Fig. 11. Sample holder block made of heat-resistant chrome-nickel steel

If a sample holder block is used, two, three, four and in case of parallel determinations, even more holes are employed for the sample and the inert substance. As for the placing of the holes, it must again be taken into consideration, that one has to insure the thermal symmetry between the sample and the inert substance to be compared, i. e. during heating their temperature may not be different, only where alteration takes place in the sample. In accordance to the experiences of the author and her collaborators, thermal symmetry is most easily insured by applying two holes.

Fig. 11 shows the scale drawing of a chrome-nickel steel block, which by the experience of the author and her collaborators is well proved.

Thermocouples. Thermocouples are generally used for measuring the actual temperature of the furnace at all times and the departure of temperature between the sample investigated and the standard inert substance. As for the material of thermocouples, one can find in the literature dealing with d. t. a. examples for the application for various kinds of thermocouples. Application of thermocouples made of non-platinum metals is mainly advisable for relatively higher sensitivity. E. g. let us consider, taking the usual amounts of sample (0,2 to 0,5 g), at the endothermal peak of kaolinite not more than 10

to 15° C difference of temperature takes place between the sample and the inert substance. This difference of temperature produces in a platinum-platinum rhodium thermocouple a 100 μ V range tension. Highly sensitive measuring instruments are required for the observation of such a relatively low voltage. Consequently, many investigators prefer to employ thermocouples made of non-platinum metals as e. g. chromel (alumel or iron) constantan thermocouple, the voltage of which amounts to about the quintuple of that of platinum, and thus permits the use of simpler measuring instruments.

Thermocouples made of non-platinum metal, however, have a considerable defect, namely they are attacked by many samples, thereupon they become impure, and their voltage is very sensitive to impurities. The fault is increased even more by the fact, that only one junction of the differential thermocouple is placed in the sample, the other being in the inert substance, thus the impurities taking place at one of the junctions cause asymmetry, and pile up the defect. Another disadvantage of the thermocouples made of non-platinum metal consists of perceptible corrosion at about 1000°C. Taking all those facts into consideration, in spite of their lower sensitivity, application of platinum-platinum rhodium thermocouples seems to be more advantageous.

The most advantageous directives for the thickness of thermocouple wires are also given by experience. From the point of view of reproducibility it is important that the junctions of the thermocouples should always be placed in the same part of the hole of the sample holder. This requirement could be easier fulfilled by thick thermocouple wire which is more rigid and stable. Thick thermocouples, however, have on the one hand high thermal capacity, whereby sensitivity is decreased and, on the other hand, because of the higher thermal conductivity of large diameter thermocouple wires the thermal peaks become plain. The 0,3 mm diameter thermocouple wire has proved to be the most suitable, it fills both requirements better than any other.

As for the preparation of the junctions, one must be careful that they should not be soldered in a flame of too high temperature, for the loss which easily arises in consequence of evaporation of rhodium, can change voltage values. One has also to be careful that adventition impurities should not get into the substance of the thermocouple during soldering, for e. g. the presence of 0,3% of iron impurity in platinum will cause about 4 mV (i. e. 400° C) difference at 1000°C (see W. GOEDECKE: Über Thermoelemente und die Reproduzierbarkeit ihrer Daten. Alberti, Hanau, 1931).

The junction balls should be as small as possible, for thereby one may increase sensitivity. It is important that the junction balls both placed in the sample and in the inert substance should be of equal size, otherwise certain difference of voltage takes place in consequence of the asymmetry. It is advisable to control by experiments whether accidental differences in the size of the two junction balls can cause any difference in voltage. The control is carried

out in the following way: After having placed both junctions in the inert substance, the furnace is heated, while the voltage of the differential thermocouple is being observed by the full sensitivity of the galvanometer. In case of symmetrical adjustment, the galvanometer does not show any deflection. If the galvanometer is deflected in any direction, one must find out whether this asymmetry takes place in the thermocouple or in any other part of the system (e. g. furnace). This problem is easy to solve. If the thermocouples are exchanged and the sense of the deflection becomes opposite thereby, the fault is to be found in the thermocouple. If the sense of deflection does not change by exchanging the thermocouples, the fault probably comes from unilateral radiation of the furnace which one can try to eliminate by axial swivelling of the furnace.

There are several requirements concerning the symmetry of thermocouples. If we consider that in the thermograms we want to observe peaks corresponding to as small differences of temperature as 1 to 2° C, that is to say that even as much as 1 μV asymmetry should not be found in the thermocouple. In case of the thermocouple connection described below — which we have used for our investigations — we are able to compensate small voltage differences of the two thermocouples even by changing, as far as necessary, in the bridge circuit, the potentiometer compensating the internal resistance of the temperature measuring instrument.

Connection of thermocouples. As for the connection of thermocouples, temperature departures between the sample and the inert substance are most usually measured by two oppositely connected thermocouples, i. e. by differential thermocouples, the actual temperature being recently measured, mostly by a simple thermocouple sunk into the inert sample which is placed in a third hole. This solution is to be seen in fig. 12.

As for reasons expounded in the theoretical part of this paper, we have considered it advisable to measure actual temperatures in the sample itself, the connection of thermocouples has been carried out as follows. We have only two junctions on the thermocouple, one of them is placed in the sample, the other in the inert substance. The connection is carried out in such a way that we should be able, at the same time, to measure the actual temperatures of the sample, by the thermocouple placed in it. This was attainable by means of the bridge circuit which is to be seen in fig. 13. Thermocouple T_1 placed in the sample investigated (M) and thermocouple T_2 placed in the inert substance (I), coupled oppositely to each other, are measuring differences of temperature taking place between the sample and the inert substance, on galvanometer G_2. Galvanometer G_2 connected with thermocouple T_1 is in turn measuring the actual temperature of the sample. The connection is made symmetrical by inserting as much ohm of resistance in the two wires of thermocouple T_2 as the internal resistance (R) of galvanometer G_1.

LADDING and STURM [111] have increased the sensitivity of their apparatus by connecting several thermocouples in series.

Measuring instruments. There are different requirements concerning instruments measuring temperature on one hand and departures in temperature, on the other.

As for temperature measuring instruments, it is required that they should accurately follow the temperature of the sample investigated, therefore it is advisable to choose first rate laboratory instruments and not those of commercial quality and precision. Measuring instruments of 0,5% accuracy, equipped with a mirror scale are the most suitable for this purpose.

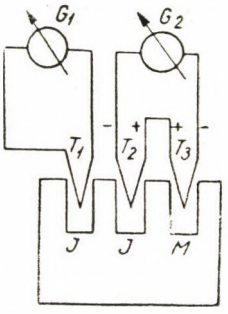


Fig. 12. Scheme of usual connection of thermocouples

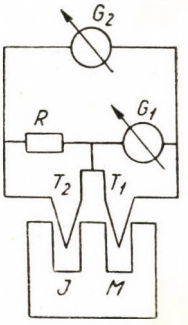


Fig. 13. Bridge circuit of thermocouples. (System Földvári-Vogl and Kliburszky, 44)

Taking into consideration that low voltages are to be measured, these instruments will point precisely, if their internal resistance is the multiple (possibly more than centuple) of the resistance of the thermocouples. We also have to take care, that instruments should be calibrated by including 2 Ω line resistance in their internal resistance. Consequently, if we are using such an apparatus, as much resistance is to be inserted in the circuit, as is necessary for bringing up the resistance of the thermocouples to 2 Ω.

We have to mention here, that many investigators are keeping the cool points of the thermocouples in thermostat during d. t. a. investigations. Naturally, that is right in case of fully precise measurements, but at a 1000° C temperature difference, oscillations of 1 to 2°C do not generally affect the results of measurements.

The method applied in the institute of KURNAKOV gives a very agreeable solution : there the temperature of the sample is recorded by a mirror galvanometer, simultaneously to the difference in temperature. Hereby it is not necessary any more to mark the temperature in the record by special flashes at every 50 or 100° C.

In case of apparatuses functioning by electronical measuring instruments, there is simultaneous recording of the temperature of the sample, and of the temperature difference between the sample and the inert substance, respectively.

For the measurement of temperature differences, i. e. connected with the differential thermocouple, the most simple way is to apply a mirror galvanometer. For this purpose, an instrument of low internal resistance is to be chosen, for the lower the internal resistance of the galvanometer (most seviceable 2 to 50 Ω), the more sensitively are small differences in temperature observed. Consequently it is the most suitable to apply a mirror galvanometer of 10^{-8} A range of sensitivity and of 50 Ω internal resistance. A possibly vibrationless setting up of the galvanometer is required too. The most suitable solution for recording the light signal, consists in recording the image of the heater filament in the mirror of the galvanometer by the condenser of the projector lamp, the image of the aperture taking place in front of the condenser of the projector lamp which in turn is recorded on the record chart by the lense placed before the mirror of the galvanometer.

In case of galvanometers of the aforesaid sensitivity, it is quite sufficient to place the recorder at a distance of 50 to 100 cm from the galvanometer. Naturally, the focal distance of the lense placed in front of the galvanometer is to be changed at the same rate.

The mirror galvanometer is completed by a sensitivity controller, by which, in a reproducible way, the sensitivity of the galvanometer is changeable. Ayrton-connection of the sensitivity controller is advisable in order to insure the constancy of a period of oscillation of the galvanometer, furthermore, the sensitivity controller must be staggered, whereby every kind of deflection can be recorded, from the smallest quartz peak to the largest calcite peak.

In electronic recording equipments (e. g. Speedomax) all those requirements are obviously dispensable, because of the high input resistance of electronic sets. Electronic recorders also have the advantage that, as recording is not carried out on photogenic paper, but by a chart-recording instrument, every partial feature of the process is immediately observable. Although these sets automatically, control themselves, the use of such equipments depends on more conditions, than that of the mirror galvanometers.

Recording equipment. The simplest way of recording consists in projecting the strong light signal reflected from the mirror of the galvanometer to photosensitive paper, through a 0,1 to 0,2 mm aperture. The photosensitive paper is fixed to a cylinder rotated by clockwork. The chartspeed must be brought into accord with the length of the thermal investigation. It has proved very serviceable in practice to place the whole recording system, i. e. the galvanometer and the recording cylinder in a light-tight box. This procedure permits the carrying out of such investigations by daylight. In such a case it is advisable to distribute the light by a mirror placed at 45° angle in the way of the light, and to project

it to the opaque scale of the cover of the box, in order to control the movement of light during determination. The suitable width of the paper is 10 to 12 cm, electrocardiograph charts are very useful for this purpose.

In electronic sets, recording is carried out by a pen arm, mostly by multicolour pencils, permitting simultaneous recording of several parallel determinations.

Apparatuses constructed by the author and her collaborators

In our practice, up till now, two types of apparatus have proved to be most useful. Both were constructed by us. One of these d. t. a. equipments is constructed on the basis of the theoretical considerations, which have been pointed out hitherto, and can be used at the usual 10°C/minute heating rate. More than 1500 investigations have been carried out by this apparatus. Much higher heating rate can be obtained by the other apparatus, a rate of 80° C/minute has proved to be the most suitable.

1. *Apparatus working at 10°C/minute heating rate.* Like every other d. t. a. apparatus, this set consists of three main parts : 1. furnace and equipment controlling the heating current of the furnace, 2. sample holder block with holes for the sample investigated and the inert substance, 3. thermocouples for measuring the temperature and temperature departure, with measuring instruments belonging to same. The set is completed by an equipment for automatic photographical recording of the light signal.

As for the construction of the furnace, the aforesaid view-points have been taken into consideration. Uniform controlling of the specified rise in temperature is not easily insured, unless furnace temperature rapidly follows the changes of the controller. It is obtainable by decreasing the thermal capacity of the furnace. For this purpose, the heating wire insulated by porcelain beads have been wound, contrary to the usual way, on the inside surface of the ceramic tube. Thereby it was attained that the heating wire radiated directly on to the sample holder block, and in not more than 1 or 2 minutes the control of the furnace current was followed by a change of temperature taking place in the sample holder block. Thus we succeeded in keeping the prescribed time-pattern during the whole length of heating, within about 10° C of deviation. This heating body shape has a considerable advantage, namely the temperature gradient between heating wire and sample holder block is low, about 50 to 60° C per cm. This fact implies a practical advantage, namely it is not necessary to overheat the heating wire in order to attain the temperature required in the block, consequently a longer duration of the furnace is insured.

The inside diameter of the ceramic tube of the furnace used in our investigations is about 70 mm, the diameter of our "Kanthal A" heating wire 0,7 mm, maximum input power 450 W. Before beginning the measurements, the

furnace is perpendicularly covered over the sample holder block, in such a way that the block is placed in the middle of the heating space. Uniform heating of the furnace is insured by means of a resistor which is variable by a synchronous clockwork.

The sample holder block is a cylinder made of chromous and nickelous heat resistant steel, 30 mm in diameter and 20 mm in height. The drawings of the block is to be seen in fig. 11.

Pt/PtRh thermocouples have been used as thermoelements, in a connection to be seen in fig. 13.

As for the positioning and fastening of the block and the thermocouples, we have taken great care of the following: on one hand the requirement of thermal symmetry must be fulfilled, on the other hand reproducibility of the

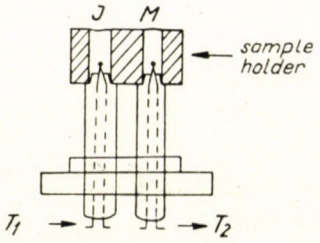


Fig. 14. Positioning of sample holder

fastening is to be insured, finally by fastening the sample holder block, one must not take any further element inside the furnace whereby the thermal inertia of the system would be increased. The sample holder is fastened by the insulating porcelains of thermocouples T_1 and T_2, which in turn are fixed outside the heating space of the furnace, protected against thermal corrosion (see fig. 14).

By setting the thermocouple porcelains into the holes of the sample holder, the position of the thermocouples is always central, which is rather important for the reproducibility of the measurements. This solution has a further advantage, namely deformations taking place in the sample holder in consequence of heating have no effect upon the measurement, in consequence of the rotation symmetry of the system.

Our measuring instruments fill the above exposed requirements (mirror-scale temperature measuring instrument and mirror galvanometer).

Our recording equipment has been constructed in the usual way. It is a cylinder driven by motor, photosensitive paper being fixed on the cylinder. The photosensitive paper records the light signal reflected from the mirror of the galvanometer.

2. *Our "rapid" d. t. a. apparatus.* This apparatus has been experimentally worked out in 1955 and our first results published [84, 45]. Since then a modified

type of our apparatus to carry out serial investigation has been used for some months at the Hungarian Geological Institute. A photograph of the apparatus is to be seen in fig. 15 where informations are also given on the measures of the component parts.

The apparatus described in Acta Geologica [84] has exclusively served in principle to decide, whether any change in the shape of d. t. a. curve was caused by rapid heating. As initial experiments have shown, that no considerable

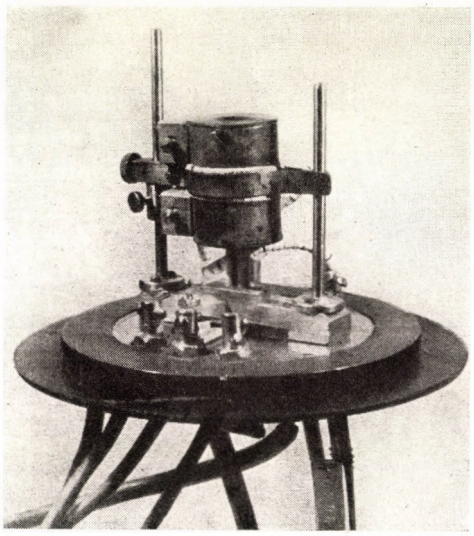


Fig. 15. "Rapid" d. t. a. apparatus (during measurement)

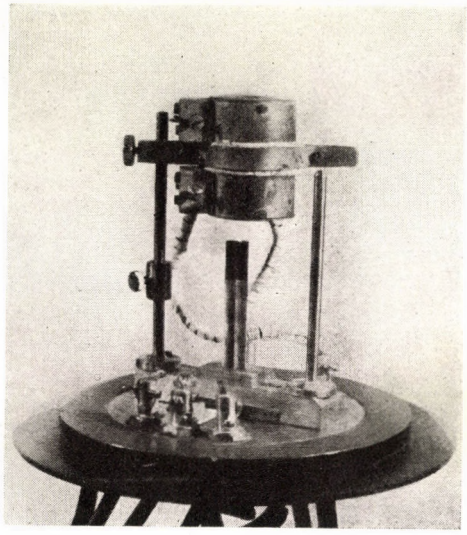


Fig. 16. "Rapid" d. t. a. apparatus, the furnace is lifted up from the sample holder jacks (after measuring)

change takes place in the position of the curves, even by decoupling heating velocity, and in order to adapt it to practice, we have reconstructed our apparatus. In our paper quoted above we have employed a horizontal furnace and the heated substance decomposed in a totally closed space. As the escape of reaction products has thus become difficult, the shape of the thermograms became a little plainer. A further disadvantage consisted in the fact that it was difficult to eliminate from the apparatus the substance coked in many cases, after having carried out the investigation. Therefore our apparatus has been reconstructed in the following way : we have taken a vertical furnace in which uniform distribution of temperature is insured by a thick-walled quartz tube. This quartz tube of 14 mm in caliber is in fact the inside surface of the furnace. A thread of 2 mm pitch is cut on the outside surface of the quartz tube, holding the 1,4 mm thick "Kanthal A" heating wire. The total resistance

of the heating wire is ca. 1 Ω. The outside of the furnace consists of a brass jack 60 mm long and 50 mm in diameter, which at the same time holds the insulated current lead. Between the brass coating of the furnace and the heating wire there is an asbestos heat insulation. The body of the furnace is held by a clamp permitting axial swivelling of the furnace in order to compensate possible

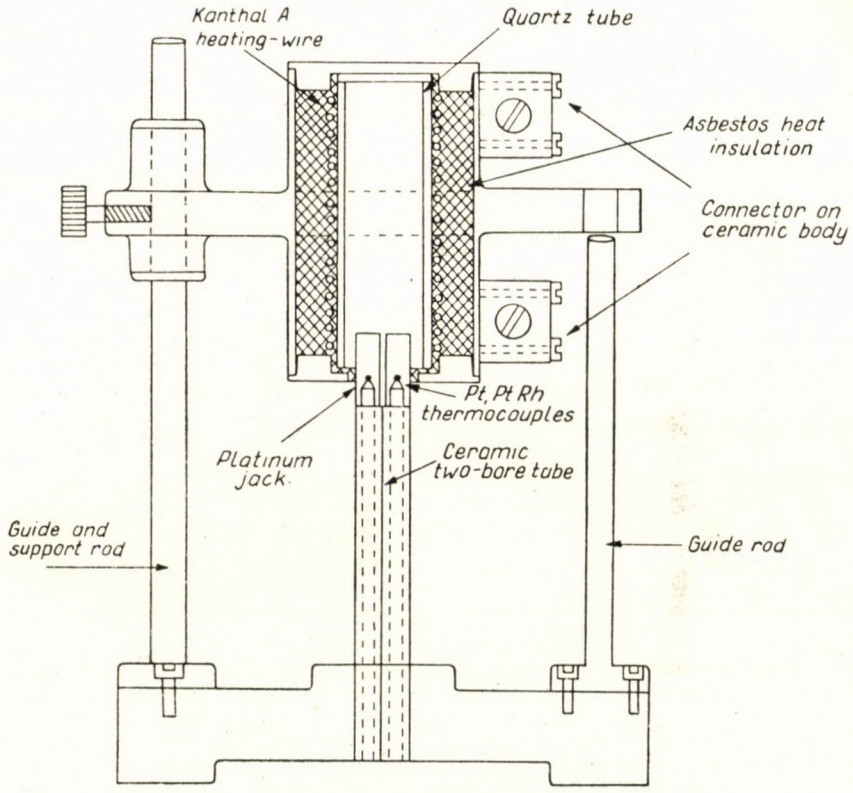


Fig. 17. Drawing of "rapid" d. t. a. apparatus

thermal asymmetries. The clamp holding the furnace is guided by a column of 6 mm in diameter on which the furnace can be slipped up and down. The other end of the shackle supporting the furnace is forked, and it is guided by another 6 mm column, which at any time permits the replacement of the furnace in the same position, and fasten it there.

The sample holder consists of two nickel jacks, held by the two-bore porcelain insulators of the thermocouples. Those porcelain insulators are 6 mm in diameter and fastened outside the heating space of the furnace. The sample holder jacks are made of 0,3 mm thick nickel plate, 5 mm in diameter and 15 mm in height. The sample investigated of ca. 200 mg and the same amount of inert substance are placed in the respective jacks.

As thermocouple-wire, Pt/PtRh is, here too, applied, the connection of the thermocouples is the same as in our above described apparatus.

The measuring instruments may be the same as in our previous set, on condition that quick-swinging galvanometer is to be used for the observation of temperature differences (time constant 0,1 sec).

As for the recording equipment, we must only mention, that the chart-speed must be brought into accord with the rapidity of determination, that

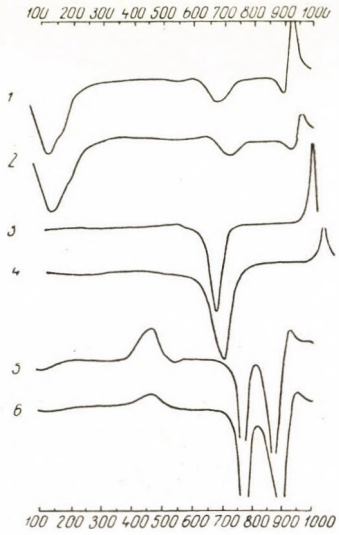


Fig. 18. Comparison of d. t. a. curves made by "slow" and "rapid" apparatuses

1. Bentonite, Little Rock, Arkansas (by "low" apparatus)
2. Bentonite, Little Rock, Arkansas (by "rapid" apparatus)
3. Dickite, Ouray, Colorado (by "slow" apparatus)
4. Dickite, Ouray, Colorado (by "rapid" apparatus)
5. Pyritiferous dolomite, Fenyőfő (by "slow" apparatus)
6. Pyritiferous dolomite, Fenyőfő (by "rapid" apparatus)

means a chart-speed of ca. 2 cm/minute ; taking the measures of our recorder into consideration.

Naturally, a higher chart-speed requires a more intense recorder lamp (ca. 5 to 6 W).

Figs. 15, 16, and 17 show a scale-drawing and photographs of our "rapid" apparatus. In one of the photographs the furnace is covered over thermocouples, ready for measuring, the other photography was taken at a cooling phase, after having removed the furnace from the thermocouples and the sample holder jacks.

In fig. 18 thermograms of some substances are shown, parallelly taken by our "slow" and "rapid" apparatuses. As is to be seen, the curves are in perfect

accordance, there is but one difference, namely the peaks of d. t. a. curves taken by the "rapid" apparatus are shifted by 20 to 30° C towards higher temperatures. Naturally, this fact is not disturbing, if standard samples are investigated under similar conditions.

However, there is a considerable difference in sensitivity between the determinations carried out by the two apparatuses. In spite of the fact that the same mirror galvanometer and the same Pt/PtRh thermocouples have been used in both sets, furthermore the resistance controlling the sensitivity of the galvanometer has been doubled in the "rapid" apparatus, nevertheless in the case of our "slow" apparatus we have obtained, by measuring off ca. 0,4 to 0,5 g, peak areas of as large an extension as in the case of the "rapid" apparatus by measuring off 0,10 to 0,15 g. This means briefly, that the sensitivity of our "rapid" apparatus is about eight times higher. Consequently it must, again, be emphasized that, in quantitative determinations, reproducibility of heating of the furnace is quite important, in order to obtain comparable peak areas. As for the rise of sensitivity, we have to mention, that it is conspicuous particularly in endothermal processes.

Summing up our experiences, we have pointed out that our "rapid" apparatus was quite serviceable for every kind of qualitative analysis and even quantitative analyses of informative nature, the apparatus of lower heating rate being necessary only for investigations requiring higher accuracy.

II. SPECIAL PART

In this part we have exposed d. t. a. curves of several minerals. They have been compiled, partly by taking into consideration the literature referring hereto, partly on the basis of data obtained from occurrences in this country. In many cases, we are also mentioning curves of the mixtures of those minerals which in nature often occur beside each other. In most cases we have been able to interpret the peaks of the thermograms. We also point out circumstances in certain cases having affect on the shape of the thermograms.

Minerals are treated in the order of mineral groups, the respective classes have been systematized according to the order established by SZÁDECZKY and applied by KOCH and SZTRÓKAY (SZÁDECZKY : Rendszeres ásványtan, Miskolc 1950, KOCH and SZTRÓKAY : Ásványtan, Budapest 1955). Naturally, we are treating only those mineral groups, and within the groups only those minerals, which have in fact characteristic d. t. a. curves, or rather the thermogram whereof is known.

D. t. a. curves taken by different sensitivities and published on different scales by various authors have been redrawn on a uniform scale, without thereby carrying out any substantial change.

1. Native elements

The determination of native elements by physical and chemical methods is generally an easy task, consequently d. t. a. is scarcely used for this purpose. In principle, it is obviously possible to apply d. t. a. investigation to the problem, if the change in state or inversion point of modification of a given element takes place whithin those limits of temperature which are generally suitable for d. t. a. As physical constants of those elements are known and accessible to everybody, anybody can decide on the possibilities of application from case to case.

2. Sulfides

There are relatively scanty data in literature on d. t. a. of sulfides. In fact, pyrite is the sole sulfide mineral, the curve of which is very often seen, because it frequently occurs as impurity of clays and of other rocks too. The thermogram of pyrite is characterized by an exothermal peak taking place between 400 and 450° C, in consequence of oxidation of the pyrite. The shape of that exothermal peak is, however, very capricious and changeable, sometimes it is even double, which is due to the particle size of pyrite but perhaps to differences in modification too. According to J. KONTA the oxidation of melnikovite takes place at 415° C, that of marcasite at 440° C, that of well crystallized pyrite at 460 to 470° C. Bond strength between Fe and S is relatively the highest in pyrite.

If the identification of some mineral is troubled by the peak of pyrite, it is possible to eliminate this peak by carrying out the determination in an inert atmosphere. That is shown by curve No. 7 in plate I/a. One has to take into consideration, that some organic substances can always be present in the sample and the oxidation of that material possibly takes place in temperature ranges similar to those of the oxidation of pyrite and affined sulfides. Although the shape of the curve reveals the difference — for a well-skilled investigator — between the two possibilities, namely that the oxidation of an organic substance generally produces a wider, more spacious exothermal peak than that of pyrite, the determination is, however to be carried out with the utmost care.

Besides pyrite, we present a curve of sphalerite, according to KAUFMAN and DILLING [78] (fig. 6 in plate I). Sphalerite alters at 1020° C into hexagonal wurtzite, that reaction, however, has been overlapped by the exothermal peak representing violent oxidation of this mineral in the same temperature range, as is to be seen in the figure.

As has been mentioned above, the shape of d. t. a. curves of pyrite — and generally of sulfides — becomes quite different when investigations are performed in an inert atmosphere, e. g. in nitrogene. J. E. HILLER and K. PROBSTHAIN

carried out adequate modifications in the apparatus for sulfide investigations, or rather they chose the parts of the apparatus in such a way, that the risk of corrosion taking place during decomposition or fusion of sulfides should be as low as possible. They used Ni/CrNi thermocouples 0,7 mm in diameter, and inserted a Pythagorean tube in order to prevent corrosion. Although sensitivity was thus a little decreased, it proved to be sufficient for their investigation. Similarly, because of risk of corrosion, the use of metallic sample holder blocks is to be avoided, in their stead we may choose ceramic or any other non-metallic, suitable substance.

The results of the investigations of HILLER and PROBSTHAIN are presented in plate I/b.

Pyrite from 616° C on shows a large endothermal peak at which the decomposition $FeS_2 \rightarrow FeS + S$ takes place. The slow endothermal inclination to be seen above 800° C represents the splitting-off of residual S. The interpretation of the endothermal peak to be seen in the d. t. a. curve of chalcopyrite from 544° C on, is still not reassuring. In the thermogram of covelline an endothermal peak starts at 448° C, which represents the following process: $2\ CuS \rightarrow Cu_2S + S$. If heating of covelline is not performed by exluding air, the aforesaid endothermal peak is followed at 554° C by another endothermal peak, where the following alteration takes place : $Cu_2S + 2\ Cu_2O \rightarrow 6\ Cu + SO_2$. In case of antimonite, the peak starting at 484°C represents the sublimation of antimonite. In the d. t. a. curve of argentite, we may see a peak starting at 173° C and marking an alteration in modification. From 800° C on, the substance fuses during decomposition, which is represented by an endothermal peak in the thermogram.

3. Oxides and hydroxides

In d. t. a. curves of minerals belonging to this group, peaks may be produced by the following processes : dehydration of hydroxides, formation of stable oxide at high temperature in the oxide minerals of elements of varying valence, alterations in modification.

a) *Silicon dioxide* (SiO_2)

It is known that SiO_2 has three important homotypic modifications: quartz, tridymite, and christobalite, all three having two enantiotropic modifications: α and β. The constitutional diagram of SiO_2-modifications indicates that β quartz is stable from ordinary temperature up to 573° C, α quartz from 573° C to 870° C, α tridymite from 870° C to 1470° C, α christobalite from 1470° C

to 1713° C. For reasons of d. t. a. technique, only the alterations taking place at 573° C and 870° C are to be taken into consideration, in some cases one may take into account the alteration of supercooled tridymite or christobalite systems, taking place at 130° C and between 180 and 270° C.

In d. t. a. practice, β quartz $\rightarrow \alpha$ quartz inversion taking place at 573° C is the most widely known. The process implies heat absorption, consequently it is indicated by an endothermal peak. The inversion heat, however, is relatively very low, the peak area is therefore very small. The process takes place very rapidly, the presence of quartz being indicated by a small, sharp peak in the d. t. a. curve at 573° C. As the inversion in question is a reversible process, it is possible to detect the quartz peak, even if there is some other mineral, the peak of which appears in the same range of temperature and overlaps the small quartz peak. Namely, in that case we let the sample cool after having carried out d. t. a., and then we reanalyse the cooled off sample. As the disturbing peaks are generally results of irreversible processes, they do not appear any more during the second heating, thus the second thermogram only shows the quartz peak.

According to the investigations of G. T. FAUST [37] the peak indicating the inversion of quartz is independent of the conditions of the formation of quartz crystal, therefore as a process of quite reliable temperature, it is proposed by FAUST for the calibration of d. t. a. sets. However, we should mention that TUTTLE and KEITH [165] have recently pointed out, that $\alpha \rightarrow \beta$ inversion of quartz was a function of formation temperature, consequently, in certain cases one can even find as much as 38° C difference between inversion temperatures.

There are far less data on α quartz $\rightarrow \alpha$ tridymite inversion taking place at 870° C, in the literature referring to d. t. a. FAUST does not mention that peak, R. E. GRIM and R. A. ROWLAND [62] in turn point out that they were not able to detect it in their d. t. a. curves. The author of this paper and her collaborators have observed that generally the peak of 870° C did not appear in the quartz curve, nevertheless in certain cases, as e. g. in that of a rock crystal of Máramaros, a small endothermal band is definitely observable at about 870° C.

In plate II, the curve of Máramaros rock crystal is presented, in addition to some quartz curves taken over from the literature, furthermore examples of the presence of a quartz peak beside other peaks are given. In this case, a very small quartz peak appears in the upward tending side of kaolinite peak. As has been mentioned above this detection is only then reliable, if the presence of quartz has been detected by repeated heating, too.

There are no data on further inversions in modification of quartz in the literature referring to d. t. a.

It is obvious, that this method is not adequate for the detection of amorphous silicon dioxide.

b) *Manganic oxides*

The thermogram of *pyrolusite* (and polianite) (MnO_2) shows two endothermal peaks, the first having a peak maximum between 640 and 670°C, the second one between 960 and 1050°C. At the first peak MnO_2 becomes β Mn_2O_3, at the second peak $Mn^{II}Mn_2{}^{III}O_4$ (hausmannite) is formed from Mn_2O_3. Both processes are irreversible.

KULP and PERFETTI [97] mention a rhombic variety of pyrolusite, namely ramsdellite, the curve of which differs from that of pyrolusite by only a small exothermal peak appearing at about 500° C, the inversion of the ramsdellite into pyrolusite takes place there, afterwards the substance, and consequently its curve, are totally identical with pyrolusite.

According to KULP and PERFETTI, *hausmannite* $Mn^{II}Mn_2{}^{III}O_4$ does not show any process consequent to heat change up to 1000° C. According to RODE [137] on the other hand, natural or α hausmannite alters at about 890 to 960°C into β hausmannite by an irreversible process, the latter altering by further heating between 1180 to 1220°C into γ similarly modification in the course of an endothermal process, which this time is reversible.

Braunite $(Mn, Si)_2O_3$ is a complex oxide or, according to other authors, an oxide silicate. According to KULP and PERFETTI the thermogram of braunite does not show any peak up to 1000°C, according to RODE the α braunite $\rightarrow \beta$ braunite inversion is marked by an endothermal peak in the curve of braunite between 1030 and 1100°C.

Thermograms of the oxidic minerals of manganese are not yet sufficiently congruent, therefore it seemed to be advisable to investigate laboratory-made artificial manganese minerals too [48]. In plate III we present d. t. a. curves of some artificial manganic oxides which were made by Gy. GRASSELLY [57]. As is to be seen, there is only one difference between the curves of artificial and natural manganic oxides, namely in the case of artificial samples the peaks appear at a somewhat lower temperature. This is obviously due to the finer particle size of the artificial mineral. In the curve of artificial hausmannite (curve 8, plate III) a plain endothermal peak appears between 900 and 1000°C which may correspond to the inversion into β hausmannite mentioned by RODE. The peak appearing at about 980°C in the d. t. a. curve of artificial Mn_2O_3 (called kurnakite by RODE) indicates the inversion of Mn_2O_3 into hausmannite.

As various manganic oxides can occur in nature beside each other, we present in table IV thermograms of mixtures of manganic oxides, in order to facilitate evaluation of d. t. a. curves.

c) *Manganic oxy-hydroxide, manganite,* MnO(OH)

In the thermogram of *manganite* an endothermal peak appears between 350 and 400°C, where manganite alters into Mn_2O_3. If heating is continued, Mn_2O_3 produced in the above-mentioned way alters into hausmannite between 950 and 980°C (as it has been seen) and a second endothermal peak appears in the curve of manganite (see curve 1, plate IV).

d) *Iron hydroxides*

Goethite, as α modification and *lepidocrocite* as β modification of FeO OH give very similar d. t. a. curves. Both minerals lose their hydroxide radical between 300 and 400° C and alter into Fe_2O_3, but they differ in peak temperature since the peak of goethite appears between 370,400° C, while that of lepidocrocite at about 30 to 40° lower. This difference in decomposition temperature may be interpreted by differences in crystal structure (BRAGG) between the two minerals. The difference in the bond shape of H atom here plays an important part. In goethite H appears as cation between O atoms, while lepidocrocite contains independent OH groups. The latter is a somewhat less stable structure, consequently its decomposition takes place more rapidly. There is still another difference in the thermograms of the two minerals, after the respective endothermal peaks. The curve of goethite returns to its base line after the peak and it does not show any further peak, while in case of lepidocrocite a small exothermal peak appears over 400° C. That is while the decomposition of goethite directly produces α hematite, the result of decomposition of lepidocrocite is γ hematite, which in turn is transformed, over 400° C, into α hematite, in the course of an endothermal process.

Very frequently, it happens that lepidocrocite and goethite in nature occur beside each other. In such a case, as is to be seen in curve 4 of plate IV, a well defined double peak appears between 300 and 400° C. If there is a too large amount of goethite, the development of the small exothermal peak of lepidocrocite can be hindered by the endothermal peak of goethite.

Sometimes it is difficult to detect manganite and limonite minerals from each other. According to our experience, at the detection of such minerals beside goethite some difficulties are really to be considered, although the second peak of manganite may present a certain basis. However, detection is possible in the presence of lepidocrocite, the peaks are distant enough and, as is shown by curve 8 in plate IV, the two peaks appear separately in the case of an artificial mixture of manganite-lepidocrocite.

e) *Magnesium hydroxide, brucite,* $Mg(OH)_2$

At ca. 450° C, the thermogram shows an endothermal peak which is due to dehydration; the result of dehydration is periclase (MgO). The curve of brucite is to be seen in plate V (curves 1 and 2).

f) *Aluminium hydroxides and oxy-hydroxides*

Hydrargillite (gibbsite) γ $Al(OH)_3$. An endothermal peak representing dehydration appears at ca. 350° C. Neither the data referring hereto, nor experience are perfectly unequivocal, concerning the result of this dehydration of hydrargillite. According to a great number of investigators, e. g. BRAGG, hydrargillite alters at first into boehmite, and the latter, in a second step, into γ Al_2O_3. As a matter of fact, many hydrargillite curves show a second, smaller endothermal peak at ca. 540° C which may represent the dehydration of boehmite. However, in the literature one can find many hydrargillite curves only showing the first peak, while the second peak is hardly discernible or not visible at all. E. g. such a hydrargillite curve has been obtained by the author from a hydrargillite sample of a thermal source of Istria (Dalmatia) (see curve 3 in plate V). Consequently, it is questionable why the boehmite peak does not appear in every case, if it is true that hydrargillite decomposes first into boehmite, and on the other hand even if the second (boehmite) peak appears, whether it is due to the boehmite impurity present originally in the hydrargillite sample. The same question was raised in two Hungarian papers. K. SASVÁRI and A. HEGEDÜS [148] tempered natural hydrargillite at 300° C during an hour and thereafter they detected boehmite in the sample by X-ray investigation, at the same time they could not observe the interference ring of γ Al_2O_3. They came to the conclusion, that natural hydrargillite altered into Al_2O_3 through boehmite. However, the boehmite produced in this way, and the amorphous Al_2O_3 possibly present, went on decomposing after a further small rise in temperature, consequently the d. t. a. curve does not show any boehmite peak in the expected place. L. ERDEY and F. PAULIK [33] obtained three endothermal peaks in the thermogram of an artificial pure hydrargillite (curve 4 in plate V): a small peak at 240° C, a large peak at 310° C, and again a small one at 525° C, they interpreted the presence of the small peaks by gradual dehydration. On the basis of the ERDEY—PAULIK-curve, however, it is improbable that hydrargillite would decompose by completely altering into boehmite after 350° C, which in turn goes on altering at ca. 540° C, for the peaks of hydrargillite and boehmite are disproportionate. According to DE BOER, FORTUIN and STEGGERDA both hydrargillite and bayerite can occur in two different forms [28]. Hydrargillite 1 and bayerite 1 directly alter into γ Al_2O_3 at the endothermal peak taking

place at about 250° C, while the dehydration of hydrargillite 2 and bayerite 2 at about 250° C results in a mixture of boehmite and γ Al_2O_3. The problem can not be considered as concluded ; Hungarian investigators (SASVÁRI, GEDEON) are also continuing their investigations in this matter.

SASVÁRI and his collaborator [149] consider the problem of hydrargillite decomposition, on the basis of recently published considerations concerning its crystal structure, as follows.

By some of their own experiments they also support the observation of DE BOER and his collaborators according to which the process of decomposition of hydrargillite and boehmite depends on the particle size of the samples. Namely, in case of large particle size, the water released inside the particles produces a high hydrothermal pression, which lasts until the particles disaggregate on the effect of internal pressure. Under the influence of such a hydrothermal pressure, decomposition takes place through boehmite. On the other hand, in case of small particle size, both bayerite and hydrargillite, directly decompose into the dehydrated form, without any hydrothermal effect.

Hydrargillite is an important mineral of many bauxites. As for Hungarian bauxites, it is particularly dominant in those of Iszkaszentgyörgy and Halimba [41]. Curves 5 and 6 of plate V have been recorded from bauxite samples of Iszkaszentgyörgy and Halimba respectively, the peaks of kaolinite beside those of hydrargillite are to be observed in each curve.

Bayerite β $Al(OH)_3$, is an artificial aluminium hydroxide, its thermogram shows, according to KAUFMANN and DILLING, a double endothermal peak, the first peak appearing at ca. 270° C, the second, larger than the former one at about 330° C. At about 550° C there is only a small band (curve 7, plate V).

Diaspore α AlO(OH), during heating loses its OH content over 500° C. In its thermal curve, an endothermal peak taking place between 530 and 540° C represents that process. There is no other characteristic peak in the curve of diaspore (curve 1, plate VI).

Beside hydrargillite, both diaspore and boehmite are very important bauxite minerals. Besides these kaolinite, and possibly also limonite may be present, the detection of the latter minerals is also possible by d. t. a. Consequently d. t. a. has proved to be a very suitable, rapid method for the detection of the most important bauxite minerals, except for hematite, and it made quantitative determinations possible too. In some cases, however, evaluation of d. t. a. curves of bauxites is to be carried out with the utmost care, for without adequate experience one can give erroneous determinations. E. g. lepidocrocite is well traceable beside hydrargillite (curve 3 in plate VI) but in case of simultaneous presence of goethite and hydrargillite the peaks may disturb each other considerably. Two other minerals disturbing each other are boehmite and kaolinite, for there is but some 20° C difference between their peaks. Although double peaks generally show the simultaneous presence of

two minerals (see curve 4 in plate VI), in case of quantitative determination the peak area is only measurable by the "compensating" method shown above. The peaks of diaspore and kaolinite are well defined, as is to be seen in curve 5 of plate VI. The bauxite of Nézsa represented in plate VI contains diaspore and kaolinite. The d. t. a. curve of the clayey bauxite of Gánt, shows between 300 and 400° C the peaks of lepidocrocite and hydrargillite, thereafter between 500 and 600° C those of boehmite and kaolinite. From the d. t. a. curve of the bauxite sample of Nagynémetegyháza, one may conclude to the presence of hydrargillite, boehmite and kaolinite (curve 6 in plate VI).

It is probable that, within the domain of practical investigations, d. t. a. as a rapid method of industrial material testing, will be generally applied, because it may be rapidly carried out by relatively simple means, and with sufficient accuracy, even in case of bauxite minerals and of kaolinite generally present, including quantitative determinations. This prompted S. B. HENDRICKS and his collaborators [72] to construct a portable d. t. a. apparatus which could be used in the field of bauxite investigations, too.

4. Silicates

The examination of silicates in petrology and geochemistry is of great importance, as silicate minerals play a dominant part in the earth's crust. Silicate minerals, and among these, principally clay minerals, represent one of the most important domains where d. t. a. is applicable. As for clay mineral investigations, d. t. a. has been given an important role, as the application of the usual methods for mineralogical investigation encounters some difficulties, in consequence of the small particle size of these minerals. Naturally, even among clay minerals, only those may be taken into consideration for d. t. a., which during heating undergo alterations depending on the measurable change in heat content. Thus, first of all, one may consider minerals containing OH radical in their structure, or undergoing some characteristic alteration in modification, at certain temperatures. D. t. a. curves of many silicate minerals, besides clay minerals are known, but perhaps it is the very territory where the possibilities of this method are not at all exploited, and still much is to be achieved.

When we are dealing with d. t. a. investigations of silicates, we have to deviate from the order of succession established by SZÁDECZKY and employed by KOCH and SZTRÓKAY, for taking into consideration the special importance of clay minerals, they must be treated apart. Before dealing with clay minerals we shall sum up the results of d. t. a. obtained up to now, concerning other silicate minerals. We shall omit from this synthesis all investigations which are doubtful, or which contain obviously erroneous statements in some cases, for these investigations may possibly lead to further errors and contradictions.

a) *Tourmalines*

The most important informations on the thermal behaviour of minerals belonging to this group are given in a paper by C. KURYLENKO [103]. On the basis of the investigations of KURYLENKO, a common property of tourmalines of different types and localities, consists in losing their water-content at about 145°C for the most part, but most samples show two further small peaks representing the escape of residual water : the first peak appears between 430 and 480°C, the second one at 770°C. However, every kind of tourmaline seems to have a general characterization by a large endothermal peak which appears between 950 and 970°C and which is to be attributed, according to KURYLENKO, to the loss of B_2O_3 content of the tourmaline. The first three curves of plate VII have been recorded from black tourmalines, they are sufficiently concordant curves, showing rather equal development of all three of the peaks resulting from dehydration and of a high temperature endothermal peak. Curve 4 has been recorded from a sample of black tourmaline (of Madagascar) which, according to the author, was not an intact sample but an altered one, its peaks resulting from dehydration, appear anomalously. Sample No. 5 is a colourless tourmaline of Elba, it shows a d. t. a. curve which is very similar to the three former ones, except that the two larger peaks representing dehydration do not appear. Curve No. 6 represents a tourmaline of a dravite type, of high Mg content, this curve is different from the others as well as of thermogram No. 7, which was recorded from a rubellite sample.

On the basis of all these, one may point out, that adequate criticism is absolutely necessary for the determination of tourmalines by d. t. a., just because of the great variety of these minerals. On the other hand, d. t. a. gives a possibility for fuller determination of several sorts of tourmalines.

However, we have to remark here, that it is questionable whether KURYLENKO was right in pointing out that at 145°C the tourmalines lose most part of their constitutional water. The data on the thermal decomposition of tourmalines are not to be considered as decisive.

b) *Amphiboles*

Amphiboles containing OH, lose the OH radical at different temperatures in function of the bond strength of it. D. t. a. curves of the different members of the amphibole group, moreover, by quantitative evaluation of the curves, respective degrees of change in heat content depending on dehydration, are here given on the basis of a paper by M. WITTELS [177]. Plates VIII/a and VIII/b present the d. t. a. curves of WITTELS, recorded from different sorts of amphiboles. These curves, and all kinds of amphibole, are characterized by

the fact that they lose their OH groups between 925 and 1125°C, the crystal structure of amphibole disaggregating at the same time. In the curves of WITTELS, this process is represented by an endothermal peak marked in every case with „y". WITTELS has given the curves only over 600°C, for he observed no thermal process in any sample under 600°C. Further peaks appearing before that marked with „y" represent alterations in modification in case of the members belonging to the group of Mg content, and oxidation of ferrous iron in case of ferrous samples.

c) *Sepiolite*

On the basis of its structure, sepiolite is to be classed among the amphibole-like minerals but, together with attapulgite, they are often classed among the clay minerals s. str., too. Its thermal curve was first determined by S. CAILLÈRE [21], later investigators obtained similar curves. The first endothermal peak appears at ca. 150°C, representing the escape of adsorptive water. This is followed by a second, smaller endothermal peak at ca. 440°C according to CAILLÈRE, or rather under 400°C, according to other authors. This peak representing the escape of OH also causes some structural changes in the sepiolite. A further endothermal peak appearing at 750°C shows the total destruction of the lattice, this one is immediately followed, over 800°C, by a sharp endothermal peak representing the heat released at the formation of a new crystal phase.

Attapulgite (paligorskite) shows a d. t. a. curve very similar to that of sepiolite, but the first endothermal peak of attapulgite is double, the second, smaller endothermal peak appears at a somewhat higher temperature.

Plates IX and X show d. t. a. curves of samples of sepiolite and attapulgite, published by various authors. In curve No. 3 of plate X, a quartz peak is to be seen, after the endothermal peak appearing at about 500°C.

d) *Serpentine minerals*

According to our view-points it is advisable to mention, in this part of our paper, the thermal investigation of serpentine minerals too, although this order is not quite logical on the basis of the structure of these minerals.

The thermal behaviour of serpentinites has been thoroughly studied by S. CAILLÈRE [21]. On the basis of d. t. a. curves, he has divided serpentine minerals into two groups. Thermograms of the first group are characterized by an endothermal peak appearing at ca. 650°C in consequence of dehydration, this peak being followed by an exothermal peak between 750 and 825°C. CAILLÈRE has proposed to name this group *a* antigorite. In the thermal curves of the other group, the endothermal peak does not appear, he has named this group

β antigorite. In plate XI three asbestos minerals are presented, according to CAILLÈRE, one of these minerals belonging to the α and two to the β antigorite group, further on we see d. t. a. curves of two serpentinite samples according to KAUFMANN and DILLING [78], the latter ones representing both groups established by CAILLÈRE. In curve No. 3 there appears over 450°C the peak of brucite, besides that of chrysotile. It is of interest to mention that N. S. KURNAKOV and V. V. CHERNYCH [101] have obtained substantially quite similar thermal curves of serpentine minerals as early as 1926. The two last curves of plate XI show Hungarian serpentine occurrences.

B. NAGY and FAUST [120] have recently dealt with d. t. a. investigation of serpentine minerals too. They have pointed out, that the serpentines consisted either of chrysotile or of antigorite or of a natural mixture of both. On the basis of their d. t. a. curves, it becomes obvious, that the α antigorite of CAILLÈRE corresponds to chrysotile, β antigorite to antigorite.

c) *Micas and mica-like minerals*

Talc-group. Talc. Its thermal curve is shown in plate XII according to R. E. GRIM and R. A. ROWLAND [62] but quite similar curves have been obtained by ORCEL, NORTON and other authors. As is to be seen in the thermogram, talc loses its OH group but at ca. 950°C. There is no other characteristic peak in the curve of talc.

Pyrophyllite. In case of pyrophyllite, the d. t. a. curves given by various authors are not perfectly concordant. That is probably to be ascribed, besides the differences in sensitivity of the instruments, chiefly to the uncertain determination of the samples investigated. E. g. F. H. NORTON [127] observed at 625° C, such a plain endothermal peak, that makes the detection of pyrophyillite by d. t. a. rather uncertain, according to this author. W. F. BRADLEY and R. E. GRIM [7] have found a definite endothermal peak in the curve of the pyrophyllite sample they investigated, but no other peak appeared in their curve (curve No. 4 in plate XII). However, on the basis of d. t. a. curves drawn by P. F. KERR, I. L. KULP, and P. K. HAMILTON it seems that the endothermal peak which ends at 800° C and which is connection with the escape of OH, is followed at ca. 1000° C by an exothermal peak representing the formation of γ aluminium oxide. The latter is to be seen in curves Nos. 5 and 6 of plate XII. Both curves show at 575° C a quartz peak too. The quartz was presented in the sample as an impurity.

Montmorillonoide minerals which should be treated in this troup too, will be classed into a separate group among the clay minerals.

Micas. Muscovite. D. t. a. curves published by various authors are not concordant either in the case of muscovite. According to R. E. GRIM and R. A.

ROWLAND [62], the muscovite curve shows a large endothermal peak between 750 and 950° C and unimportant small peaks at 300 and 400° C, respectively. The latter peaks are probably due to adventition impurity, for e. g. in the curves published by I. BARSHAD they do not appear at all.

After the two muscovite thermograms to be seen in plate XIII, we present the curve of paragonite, closely affined to muscovite, which is also in accordance to BARSHAD. The curve is similar to the former ones, the large plain peak, however, takes place somewhat sooner in the latter case.

As for thermal analysis of glauconite, there are many and mostly concordant data in the literature referring hereto. M. SABATIER has investigated three glauconite samples of various ages and localities, their thermograms were similar to each other. The d. t. a. curve of glauconite unfortunately resembles very much those of illite and other hydromica-like minerals, for this reason its determination requires the utmost care and circumspection. The curves show three endothermal peaks, the first appears at about 150 to 200° C, the second, smaller one at ca. 600° C, the third, the smallest peak over 900° C. According to available data published by various authors, the difference between the curves of glauconite and illite probably consists, in the fact that the third endothermal peak of illite is immediately followed by an exothermal peak, which does not appear in glauconite curves (or at least, if it appears, less distinctly). The d. t. a. curve of seladonite is very similar to that of glauconite, and its determination or rather its distinction from glauconite, is impossible on this basis.

f) *Chlorite group*

The papers by M. J. ORCEL [130], N. S. KURNAKOV and V. V. CHERNYCH [101] on d. t. a. of chlorites were published at about the same time. D. t. a. curves of the most various kinds of chlorite investigated by these authors, have not been perfectly concordant, nevertheless in most cases there appear two endothermal peaks (of dehydration), the first one at ca. 650° C, the second at about 850° C (curves 1 and 2 in plate XIV) but these peaks appear in many cases at a lower temperature, at other times the second peak almost completely disappears, lastly in some cases exothermal peaks appear too, the latter ones are probably due to oxidation processes (curves 3, 4, 5 and 6 in plate XIV). The chlorite curve published by GRIM and ROWLAND [62] is of a quite different character (see curve 7). G. SABATIER [146] has carried out interesting experiments, in order to explain the above-mentioned differences. He started from the supposition, that in case of as large-sized crystals as those of chlorite, the particle size without doubt plays a more important part in the development of the thermogram, than in case of fine-grained substances (e.g. clays). He presents d. t. a. curves of four chlorite samples, first investigated in the coarse-

grained state, in the second place we see the thermograms of the same samples after previous powdering. The investigations of SABATIER are shown in plate XV. This author sums up the results of the investigation as follows : 1. There is a great difference between the thermograms of coarse-grained chlorites. That is in perfect accordance with former observations, e.g. with those of ORCEL. 2. There is a great difference between d. t. a. curves of chlorite, if the same sample is investigated, first in coarse-grained state and then powdered. In the case of the first two samples the peaks are shifted towards lower temperatures, the second sample shows a greatly widened peak, on the other hand samples 3 and 4 distinctly show only one peak instead of two, while in case of powdered samples the exothermal peaks — which are hardly observable originally — become stronger. The third conclusion of the author is probably the most important one in respect to d. t. a.: he points out, that thermograms of fine-powdered samples are of the same type. Consequently there is a possible hope, that the contradictions observed in the course of the thermal analysis of chlorites will be eliminated, and the method will be unequivocally applied to the detection of chlorites.

g) *Vermiculites*

I. BARSHAD [5] has studied in detail the particularities of vermiculites and he pointed out, that one of the most remarkable peculiarities of these minerals consisted in reversible cation-exchangeability, which surpassed even that of montmorillonites. In natural vermiculite the exchangeable cation is Mg, or perhaps Ca. These experiments are very important in respect to d. t. a., because they facilitate the interpretation of d. t. a. curves. In the thermogram of natural vermiculite the following peaks are to be seen : between 100 and 120° C a very small endothermal peak representing the escape of water, absorbed on the surface. This is soon followed by a large endothermal peak marking the escape of non-constitutional water, absorbed between the layers. The maximum of this peak takes place somewhat under 200° C. Thereafter we can observe a third, even smaller, endothermal peak between 250 and 300° C, marking, like in the case of montmorillonite, the escape of the water bound to the exchangeable cation. A further endothermal peak follows at ca. 800° C. This one represents the escape of constitutional OH radicals, at the same time the structure is destructed, and an enstatite structure is formed at the exothermal peak immediately following on the endothermal peak.

On the basis of the investigations by BARSHAD, one may point out how much the peaks resulting from the escape of adsorbed water are affected by the quality of the exchangeable cation. E.g. the small endothermal peak at 280° C only appears in case of Mg and Ca cations, in vermiculite saturated with Na the small peak does not take place (an analogy with montmorillonites!), in case

of vermiculites saturated with K and NH_4 all peaks representing adsorbed water disappear, as a proof that the exchangeable cation considerably affects the amount of water absorbed between the layers. In plate XVI d. t. a. curves of vermiculite are shown, first in the natural state, and after previous saturation with various cations respectively.

h) *Feldspars*

Concerning d. t. a. of feldspars, there is but one reference, namely a paper by A. KÖHLER and P. WIEDEN [91] published in 1954, showing d. t. a. curves of five feldspar samples.

All five of the thermograms distinctly show an endothermal peak appearing between 700 and 900° C. It is particularly distinct in the case of albite (curve 1 in plate XVII) and of one of the anorthites (curve 4). The most likely is that the endothermal peak represents an inversion from the low temperature modification into the high temperature modification. This observation is supported by the fact, that curve 5 of the figure, recorded from a Japanese anorthite sample, does not show any sharp endothermal peak, however, it has been demonstrated by an optical investigation of the same sample that it originally occurred as a high-temperature modification.

KÖHLER and WIEDEN have only investigated the plagioclases, but they pointed out, that the investigation of orthoclases might be much more interesting, for, as far as can be foreseen, d. t. a. curves of the latter would not only show the formation of the high-temperature modification, but also the remixture of perthites. Furthermore, they would regard the investigation of potash feldspars as important, for if one ever succeeded in tracing, by means of d. t. a., in a simple way, whether the potash feldspar present represents the low-temperature modification or the high one, an important datum would be furnished thereby on granitization. They intend to continue their investigations in this matter.

5. Clay minerals

As it has been mentioned above, the group of clay minerals is one of the most important and, at the same time the most thoroughly studied groups, in respect to d. t. a. Since microscopical determination of these minerals encounters certain difficulties because of their fine particle size, the investigators of this terrain are particularly in need of d. t. a. investigations, besides X-ray investigations, and it is due to this fact, that we have the greatest number of data — which are at the same time the most reliable ones — on this very group.

Literature concerning d. t. a. of clay minerals, has recently been enriched by two important monographies. One is a paper entitled "The Differential

Thermal Investigation of Clays" by R. C. MACKENZIE, published in 1957 in an edition of the Mineralogical Society of London, unfortunately it is unaccessible for us. The other monographic work is a description of the clay minerals of Czechoslovakia by J. KONTA [90] containing a great number of d. t. a. curves.

We shall treat clay minerals in the usual way, by dividing them into three main groups, to begin with the minerals of the kaolin group, then follow the montmorillonoide minerals, finally the illite-like minerals.

a) *Minerals of the kaolin group*

Kaolinite, the most important member of this group, is perhaps the most thoroughly investigated mineral in respect to its thermal behaviour. The thermogram of this mineral, shows between 570 and 600° C, a strong endothermal peak which is symmetrical in respect to the bisector drawn from the normal peak to the base line. At this peak, the kaolinite loses the constitutional OH radicals, its crystal structure breaks down. Another peak appears in the thermogram between 950 and 1000° C, this is a sharp exothermal peak, representing the inversion of the amorphous aluminium oxide into γ aluminium oxide. In minerals of other types, this recrystallization process of aluminium oxide takes place sooner, e. g. the exothermal peak, marking the same process in alunite takes place much sooner, but in case of minerals belonging to the kaolin group the SiO_2 content retards the process of crystallization. However, the exothermal peak is not in every case equally sharp, but this depends on the degree of crystallization. On the other hand, the sharpness of the endothermal peak depends on the particle distribution as it has been pointed out, in general in connection with the theoretical considerations treated in part I.

In certain cases, the shape of the d. t. a. curve of kaolinite may be affected by the impurities. R. M. GRUVER, E. C. HENRY, and H. HEYSTEK [68] investigated the effect of iron oxide on the thermogram of kaolinite, and they pointed out, that iron oxide did not cause any considerable change. However, if kaolinite is mixed with certain impurities, the melting point of which is lower than the temperature of the exothermal peak of kaolinite, the peaks, and particularly the exothermal peak, will be smaller. In plate XVII we expose after some kaolinite curves, the change of the exothermal peak of kaolinite upon the effect of Na_2CO_3 and NaCl, on the basis of the above mentioned authors' experiments.

The thermal curve of nacrite is very similar to that of kaolinite, there is but one difference, namely the endothermal peak appears at ca. 60 to 70°C, higher than that in case of kaolinite, as a proof that the lattice of nacrite is somewhat more stable. The peak is much plainer and broader than that of kaolinite, there often appears a double peak, which is probably due to dickite, present as an impurity. According to our experience, the exothermal peak also

appears at a somewhat higher temperature than that of kaolinite, in this case, however, the difference is insignificant.

In the d. t. a. curve of *dickite*, the endothermal peak appears at a still higher temperature, at ca. 700° C. It occurs most frequently in nature together with nacrite, but the occurrences of these minerals are in general relatively scarce. In plate XIX after some thermograms of nacrite and dickite, Hungarian occurrences of both minerals are shown too.

The d. t. a. curve of *halloysite* is likewise very similar to that of kaolinite, nevertheless they are well distinguishable from each other Namely halloysite has an endothermal peak between 100 and 200°C too, resulting from the loss of adsorbed water. A further difference consists of the fact, that the endothermal peak of about 600° C of halloysite appears at a somewhat lower temperature (560 to 570° C) than that of kaolinite, the shape of the peak is usually asymmetrical, but the ascendant side is generally steeper than the descendant one. As for the theories concerning the structure of halloysite, the thermogram of halloysite is mostly in accordance with that of HENDRICKS; according to this theory the halloysite contains certain layers, the composition whereof is identical to that of kaolinite, and the water-content of halloysite takes place between these layers as molecular water. The halloysite which has lost its molecular water is called metahalloysite. The halloysite-metahalloysite alteration is an irreversible process.

"*Fireclay*" also belongs to the kaolin group, on the basis of its d. t. a. curve, as it represents a transition between kaolinite and halloysite. The endothermal peak appearing in case of halloysite (over 100° C) is less intensive than in "fireclay" minerals, otherwise the curve is similar to that of kaolinite. In recent investigations it has been pointed out, that the structure of this mineral was a transitional one too, and it seems that these minerals represent a sort of continuous transition between kaolinite and halloysite. GRIMSHAW, HEATEN and ROBERTS have drawn up a very instructive table on the peaks of thermal curves of kaolinite, halloysite, and "fireclay", this table clearly shows the above-mentioned transitional character [63].

Mineral	Temperature of the first endothermal peak	Temperature of the main endothermal peak	Temperature of the exothermal peak
Kaolinite	—	583 ± 3° C	980° C
Halloysite	143 to 148±3° C	547 to 555° C	965 to 972° C
"Fireclay" minerals	138 to 150±3° C	550 to 562° C	940 to 950° C

In the course of d. t. a. investigations carried out at the Hungarian State Geological Institute the whole kaolinite-"fireclay"-halloysite series appeared in a very interesting way, in samples which came to hand from the kaolin prospecting at Szegilong (see plate XX).

BELYANKIN has found a sort of kaolin, in the thermogram of which the endothermal peak is absolutely identical to that of kaolin, but the exothermal process between 950 and 1000° C is completely missing. This mineral has been called monothermite by Soviet investigators, on the initiative of BELYANKIN. The monothermite is considered as a kaolinite mineral of mixed structure, but by experiences obtained from the thermogram of kaolinite, it can be supposed, that monothermite is in fact a badly crystallized kaolin where the exothermal peak is missing in consequence of the low degree of crystallization.

b) *Montmorillonoide minerals*

Thermograms of various minerals of the montmorillonoide group show many identical characteristics. First of all, each one has an endothermal peak between 100 and 250° C, resulting from the escape of adsorbed water. The following, likewise an endothermal peak takes place between 500 and 800° C, the respective temperatures sufficiently characterize each member of the group. The latter peak marks a partial escape of OH radicals of the lattice. Finally, a third endothermal peak at ca. 900° C represents the escape of all constitutional OH radicals and a total breaking down of the lattice. In most cases, this peak is immediately followed by an exothermal peak, attributed to the formation of spinel which takes place directly after the destruction of the lattice. Less important, but characteristic differences between several members of the group will be below treated, in connection with the description of their respective thermograms.

The thermal curve of montmorillonite was examined by many investigators. Concerning the first endothermal peak, the maximum whereof usually takes place somewhat under 200° C, many interesting data have been given by the thorough investigations by S. B. HENDRICKS and his collaborators [71]. They have pointed out, that the escape of adsorbed water was a reversible process. The amount of adsorbed water depends on the relative moisture and on the quality of exchangeable cations. Therefore, the shape or the magnitude of the first peak cannot characterize the clay mineral in question. It has been pointed out in the general part of this paper, too, that for the very reasons mentioned above, no quantitative determination of montmorillonite could be carried out on the basis of the first endothermal peak. The shape of the curve is affected, according to experience, by the quality of the exchangeable cation, or rather by its hydratation energy. Plate XXI shows, according to the investigations of I. BARSHAD, the change in the shape of the first endothermal peak, related to the substituted cation. As is to be seen, in case of Ca, Mg, Ba ions, the first peak is double or even treble, on the other hand the peak is simple and the peak area smaller in the case of Na, NH_4, K ions. In the

case of montmorillonite saturated with NH_4, the exothermal peaks appearing at about 400° C — which do not appear in any other samples — are probably in connection with the escape of NH_3. In fact the first peak consists of three parts : the peak appearing at 130° C results from the escape of adsorbed water, the second one at 165° C from that of interlamellar water, the third at 220 ° C from that of the hydrate core of the exchangeable cation.

On the basis of all these, it is obvious to infer on the quality of the exchangeable cation from the shape of the first peak. Hungarian bentonites contain Ca-montmorillonite for the most part, in contrast to Na-montmorillonites which are more frequent in America.

We also have our own experiences on the change of the peaks of Ca- and Na-montmorillonite. Some experiments were carried out by our collaborators in the Hungarian State Geological Institute in order to win montmorillonite in the shape of Na-montmorillonite from bentonites by applying a process of colloid chemistry, in accordance with the method described by BUZÁGH and SZEPESI [19]. We have ascertained that they had sufficiently succeeded in separating montmorillonite from the other minerals and the so won product in every case gave the theoretical montmorillonite curve. In plate XXII, we present, following some American montmorillonite curves, thermograms of Hungarian bentonite occurrences, finally the Na-montmorillonite won from the bentonite of Istenmezeje.

In the thermal curve of montmorillonite, the second endothermal peak usually appears between 670 and 710° C. This peak already marks the escape of the OH radical of the lattice. This is naturally an irreversible process. It is not quite clear, whether all OH radicals escape in the course of this process, or only a part thereof. According to some investigators, there is no more loss of constitutional water at the peak appearing at 900° C, this peak only marking the destruction of the lattice ; according to other investigators the OH radicals remaining at 700° C totally escape at 900° C. According to another supposition, one peak represents the OH radicals escaping from the octahedral structure, the other one marking those escaping from the tetrahedral structure. In any case, it may be pointed out, that the substitutions taking place in the lattice, remarkably affect the temperature of the peak appearing at ca. 700° C. In general, the Al-hydroxyl-bond seems to be much stronger than the Fe-hydroxyl-bond, on the other hand the Mg-hydroxyl-bond is even stronger than the Al-hydroxyl-bond. Consequently, in case of those montmorillonoide minerals in which Al is substituted by Fe (nontronite, beidellite), the second endothermal peak appears at 100 to 200° C lower than in pure montmorillonite, on the other hand in case of Mg substitutions (saponite, hectorite) this peak appears at about 100° C higher.

The third endothermal peak is also affected by the substitution taking place in the lattice ; as the lattice is totally destructed here, one can observe

the effect of the substitutions taking place in the octahedral structure as much as on those of the tetrahedral structure. The variety of peak temperatures is not perhaps so considerable at this peak as in the former, but one can often observe that the magnitude of the peak decreases without any reason ; in many cases we have even seen that the third peak was hardly observable.

The exothermal peak following upon the third endothermal peak is affected anew by substitutions, namely by those of the octahedral layer. In case of Al-Mg-substitution the exothermal peak is sharpened, while it may completely disappear upon the effect of Al-Fe-substitution.

On the basis of all the above described, d. t. a. curves of other members of the montmorillonoide group are easily interpreted.

In the thermogram of *nontronite*, after the usual initial large peak of adsorption, the second endothermal peak already appears between 400 and 500° C (high Fe substitution), the third endothermal peak appears at ca. 900° C in this case as well, but it is not sufficiently characteristic and the exothermal peak following thereupon is diminished because of the high iron content. In plate XXIII, we present, after some montmorillonite curves, the thermogram of the nontronite of Užgorod (Ungvár) which has for some time been wrongly called chloropal.

Beidellite has also been formed from montmorillonite structure by Al-Fe substitution. However, while in the case of nontronite the substitution has totally been accomplished, the substitution in beidellite took place only in half. In the d. t. a. curve of beidellite, the second endothermal peak appears — in accordance with our theoretical considerations — somewhat lower than the 700° C peak of montmorillonite, but higher than the nontronite peak taking place under 500° C, i.e. between 550 and 600° C. R. Grim and A. Rowland — though they do not doubt the existence of beidellite as an independent mineral — have pointed out, after having made thermograms of many so-called beidellite samples, that even one of the samples coming from its original locality (Beidell), was a mixture of minerals consisting of halloysite, illite and montmorillonite. Similar observations were made in case of five other so-called beidellite samples by Grim and Rowland. As a matter of fact, it is difficult to decide this question, only on the basis of thermal curves.

Saponite. Its structure is formed by Al-Mg substitution in the octahedral structure. The second endothermal peak appears at about 800° C. Ch. Kiefer has interpreted the thermogram of the saponite sample he investigated, as follows : at the first peak of dehydration (with a peak maximum of ca. 180° C), the mineral loses about 23,8% of its water content. The second dehydration results in an endothermal peak between 820 and 860° C. In the course of the latter process the loss of water amounts to 4,6%, corresponding to its constitutional water. Curve 6 in plate XXIII shows a saponite sample investigated by Kiefer ; at about 650° C there appears a further endothermal peak,

besides the above-mentioned ones. According to the interpretation of KIEFER the third peak is due to *a* antigorite. The exothermal peak of antigorite is overlapped by the endothermal peak of saponite appearing over 800° C.

Hectorite usually contains Li, besides Mg. Its thermal curve is similar to that of saponite (curve 7, in plate XXIII).

Sauconite is a zinciferous montmorillonoide mineral. Its thermal behaviour is described by C. S. ROSS [139]. Up to 600° C, sauconite behaves in general, in the same way as montmorillonoide minerals, but over 600° C the formation of new zinc silicates is accompanied by exothermal peaks.

c) *Hydromicas*

Illite. Although illite very frequently occurs in nature, it is very difficult to acquire pure illite in order to determine its thermogram, for in most illite samples, either other sorts of clay minerals occur (e. g. kaolinite) together with illite, or it forms a mixed lattice with montmorillonoide minerals.

The d. t. a. curve of illite is less characteristic than that of montmorillonite. The character of the curve is very similar to that of the montmorillonoide minerals, but the peaks are less distinct, smaller and less sharp. The first endothermal peak, likewise resulting from the escape of adsorbed water, appears between 100 and 200° C, but it is much smaller than in the case of montmorillonite. The second endothermal peak representing the escape of constitutional water appears between 500 and 650° C. Finally, at ca. 900° C, a third, small endothermal peak accompanies the destruction of the lattice. In most cases, the third peak — similarly to that of montmorillonites — is immediately followed by a sharp exothermal peak which may be interpreted by the formation of spinel as well, and which indicates the contamination of illite by montmorillonite. According to R. E. GRIM and W. F. BRADLEY [60] both the first and the second endothermal peaks are reversible, for if the illite sample is heated up to 800° C and then left to stand for a long time, it may recover the water which had escaped from its structure. After the final destruction taking place over 800° C, it is not possible any longer to reconstruct the original structure. The exothermal peak of illite and, in a lower degree, its endothermal peaks are in many cases also irregular. This fact indicates that the structure of illite is neither regular nor uniform ; as a matter of fact it represents a mineral group rather than an individual mineral.

As has been pointed out above, it often happens that illite and montmorillonite are interlaced. E.g. the clay called illite of Sárospatak according to literature, (it comes in fact from Füzérradvány) consists, according to the investigations of BRADLEY, of facets, the core of which is illite, altered on the surface into montmorillonite. It follows that the chemical analysis and X-ray

diagram of this mineral correspond to those of illite, but its cation exchange and, in general, the colloidal superficial properties remind one of those of montmorillonite.

In the d. t. a. curves, the mixed lattice is usually recognizable. E.g. in curve 7 of plate XXIV/a one may see both the endothermal peak of illite at ca. 600° C and that of montmorillonite at ca. 700° C. The first endothermal peak resulting from the escape of adsorbed water is larger than is usual in case of illite, but smaller than that of montmorillonites.

We can give some data on Hungarian occurrences of illite proving their general spreading in nature. We investigated Pleistocene clay samples from various localities of the Great Hungarian Plain, and we have pointed out, that the dominant clay mineral of these formations was always illite. (See curves 3 and 4 in plate XXIV/a) Similar data have been obtained by WIKLANDER [174] on Swedish and by SOVERI [157] on Finnish Quaternary clays.

We have to mention in the group of hydromicas, the hydromuscovite of Nagybörzsöny, described by J. ERDÉLYI [35] Curve 1 of plate XXIV/b shows the thermogram taken from this mineral comparing it with the paragonite sample of BARSHAD [5] mentioned in another passage, the curve of which is shown below the former. According to ERDÉLYI, it corresponds in all likelihood to hydromuscovite. This is also supported by the similarity of both thermograms.

Curve 3 of the plate has been recorded from a leverrierite sample published by KONTA.

According to ERDÉLYI, the leverrierite mentioned as hydromuscovite by KONTA, is rather to be qualified as sericite, as its thermogram is also different from the curve of the hydromuscovite from Nagybörzsöny.

d) *Mixtures of clay minerals*

Since it often happens in nature that various clay minerals occur beside each other (mixed or intergrown), many investigators have also studied the thermal curves of mixtures of clay minerals.

R. E. GRIM [58] prepared artificial mixtures of some clay minerals in various proportions. In the case of mixtures of kaolinite and illite (plate XXV) it can be observed, that the detection of these two clay minerals beside each other, on the sole basis of the thermogram, may give rise to some confusion. Possibly the initial peak of illite is misleading, for one might infer the presence of "fireclay" from this peak. The second peak of illite and the large endothermal peak of kaolinite are overlapping. Though the third peak of illite and the small exothermal peak following thereupon are separated from the large exothermal

peak of kaolinite in these curves, these very peaks are not always distinct enough in illite.

The determination beside each other of Ca-montmorillonite and kaolinite is an easier task, because the characteristic peaks of both minerals distinctly appear. Mixtures beside each other of Na-montmorillonite and kaolinite represent an analogous case (plate XXVI).

The determination again becomes more difficult when illite occurs beside montmorillonite, though, as it is to be seen in plate XXVI, the illite peak at about 600° C, and the montmorillonite peak at about 700°C make the presence of both minerals beside each other quite evident.

The two last curves of plate XXVI according to GRIM show the simultaneous presence of kaolinite, illite, and montmorillonite. In this case, the detection of illite is practically impossible, for the first peak is overlapped by that of montmorillonite, the second one by that of kaolinite. Certain anomalies of the curve, however, call attention to the possibility of the presence of this mineral.

e) *Special clay minerals*

On plate XXVII d. t. a. curves of two *allophanes* are presented, according to W. A. WHITE [170]. Curves 1 and 2 were taken after previous desiccation of the sample at 110° C — during one night — curves 3 and 4 are thermograms of the same samples in their original state of moisture. As it can be observed, the originally absorbed moisture of the allophane samples is rather high. The small endothermal peak appearing over 500° C is probably due to a contamination by some other mineral. The exothermal peak over 1000° C marks the formation of a new modification. Allophanes are not crystalline, but amorphous clay minerals, however because of the exothermal peak which is observable at about 1000° C in their thermogram, they are usually treated among the kaolin group of minerals.

The last curve of plate XXVII was taken from *dillnite*, a special clay mineral. This mineral occurs in the region of Banská Belá, Czechoslovakia, and was described more than a 100 years ago by HUTZLEMANN. This mineral up till now was considered as a mixture consisting for the most part of kaolinite and diaspore. J. KONTA [89 and 90] has recently pointed out that dillnite was a special clay mineral with high Al_2O_3 content. The thermogram of this mineral according to KONTA is shown in plate XXVII. The curve shows that there is practically no loss of adsorbed water. This mineral loses its constitutional water at an unusually high temperature, between 700 and 900° C, the maximum of its endothermal peak being at ca. 860° C. Only talc and muscovite are dehydrated at such high temperatures, but the peaks of these minerals are much plainer, The thermogram of pyrophyllite is also of a quite different type. Consequently.

on the basis of the d. t. a. curve, KONTA has been able to point out, that dillnite was a clay mineral of high hygroscopicity and, on the other hand, the OH groups were very strongly bound in the crystal lattice.

In addition we mention that we ourselves carried out a d. t. a. test of the dillnite sample of the Hungarian National Museum, after the publication of KONTA's paper and the results we obtained were in accordance with his. We can complete his results with the fact, that we continued this investigation up to 1150° C in order to determine whether a second peak would appear over 1000° C. It has been proved that no further peak appeared in the thermogram up to the above-mentioned temperature.

6. Phosphates

In the course of the thermal analysis of phosphates, processes involving heat change take place at dehydration, dissociation, and inversion from one modification into another. Consequently, it is quite probable, that some characteristic peaks appear in the thermogram of most phosphate minerals.

R. J. MANLY [117] has determined d. t. a. curves of 14 phosphate minerals and interpreted the peaks appearing in the curve (plate XXVIII). Most phosphate minerals (variscite, bolivarite, lazulite, wavellite, evansite, bobierrite, vivianite, zepharovichite [?]), show an endothermal peak, each at low temperatures between 100 and 300° C, marking the escape of crystal water. In many cases, a second endothermal peak appears at a several hundred degrees higher temperature, this one usually marks the escape of constitutional OH. Exothermal peaks appearing at higher temperatures represent recrystallization. Curve 7 taken from an artificial berlinite mineral ($AlPO_4$) is particularly remarkable. This curve is very similar to that of quartz, but in this case the peak appears at 585° C, i.e. 10° higher than the quartz peak. This peak represents an inversion, namely the α modification $\rightarrow \beta$ modification inversion.

The extraordinarily twisted peaks of MANLY's phosphate thermograms are obviously to be attributed to the recording equipment used by this author. The figures show that the pen arm of the recorder did not record straight, but along a circular arc.

One can find only one reference concerning fluorapatite: according to S. R. SILVERMAN, R. K. FUYAT, and J. D. WEISER [155], the thermal curve of fluorapatite does not show any bending up to 950° C.

In 1957, a new aluminium phosphate was described under the name of kingite ($Al_2O_3 \cdot Al(OH)_3P_2O_5 \cdot 9H_2O$) by NORRISH and his collaborators [126]. We present the curve of this mineral in plate XXVIII/*b*.

7. Sulfates

In the d. t. a. curves of anhydrous sulfates, peaks generally appear in consequence of polymorphous alterations or possibly from fusion. In case of hydrous sulfates, dehydration may naturally result in endothermal peaks. Besides, some other processes, e.g. oxidation, change in valence, decomposition etc., can take place in certain sulfate minerals.

We have a small number of references on d. t. a. of sulfates at our disposal, except for gypsum and alunite. A long-needed work has been carried out in this terrain by A. J. CVETKOV and E. P. VALYASIHINA [26]. Their paper of more than 100 pages gives an overall view of the thermal behaviour of sulfates.

In the thermal curve of thenardite (Na_2SO_4) one may observe two endothermal processes (see plate XXIX). The first process starts at 230° C, reaches its maximum at 270° C, this is a reversible polymorphous alteration. The second endothermal process takes place at 890° C, it marks the fusion of thenardite.

The thermogram of glauberite ($Na_2Ca(SO_4)_2$) similarly shows two endothermal peaks. The first peak starts at 520° C, reaches its maximum at 540° C, this peak represents the decomposition of double salt into $CaSO_4$ and Na_2SO_4. At the second peak (890 to 910° C) the substance fuses.

The thermal curve of baryte does not show any peak in the course of heating up to the usual degree (1000° C), but at 1150° C there appears an endothermal peak resulting from a polymorphous alteration of the baryte. This peak is reversible, it appears in the cooling curve, on the same temperature as that of the exothermal peak (curve 3 in plate XXIX).

The thermogram of *anglesite* ($PbSO_4$) shows an endothermal peak at 860° C in consequence of a polymorphous alteration, in addition, according to CVETKOV and his collaborator, there appears a second endothermal peak at 960° C, after repeated heating and cooling. They, however, were not able to give a reason for the latter peak.

The thermal curve of *anhydrite* ($CaSO_4$), similarly to that of baryte, does not show any process involving change in heat content up to 1000° C, but from 1190° C on, an endothermal peak with a maximum of 1200° C appears in the anhydrite sample heated over 1000° C. This peak results from a polymorphous alteration, too (curve 5 in plate XXIX). Since the thermogram of gypsum is different from that of anhydrite because of dehydration, d. t. a. can be employed as an easy method in geological research, for the purpose of distinguishing gypsum from anhydrite.

The thermal curve of *coelestine* ($SrSO_4$) is very similar to that of baryte ; at about the same temperature, from 1145° C on, it shows an endothermal curve which is due likewise to a polymorphous alteration. This process is also reversible (curve 6 in plate XXIX).

The thermal behaviour of the members of alunite and jarosite series were thoroughly examined by J. L. KULP and A. H. ADLER, besides the above mentioned authors. There is no considerable difference of opinion between the respective authors.

In the d. t. a. curve of alunite (see curves 1 and 2 in plate XXX) one can see two large endothermal peaks and a small endothermal one. The maximum of the first large endothermal peak takes place at ca. 550° C. At this peak the lattice of alunite is destructed during dehydration. The process of decomposition is the following :

$$K_2[Al_3(SO_4)_2(OH)_6]_2 \rightarrow K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 + 2Al_2O_3 + 6H_2O.$$

Over 760° C, the recrystallization of α Al_2O_3 begins at a small exothermal peak which, however, shortly turns into a large endothermal peak, marking another decomposition as follows :

$$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \rightarrow K_2SO_4 + Al_2O_3 + 3SO_3.$$

According to certain authors, the maximum of the second peak takes place between 810 and 850° C.

In consequence of the structural analogy, the curve of *jarosite* is very similar to that of alunite, the only difference between both these thermograms consists in the values of the peak temperature. In case of jarosite, the first endothermal peak appears at an about 100° C lower temperature, i.e. at ca. 460° C, as a proof that the Fe-OH bond is looser than the Al-OH bond. The process of decomposition is similar to that of alunite :

$$K_2[Fe_3(SO_4)_2(OH)_6]_2 \rightarrow K_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 + 2Fe_2O_3 + 6H_2O.$$

Fe_2O_3 produced in this way is recrystallized as soon as the process of decomposition is ended, while the recrystallization of Al_2O_3 formed in the course of decomposition of alunite takes place at a higher temperature. The recrystallization of hematite is marked by a small exothermal peak immediately following on the first endothermal peak. The second endothermal peak of jarosite starts at 700° C, this dissociation takes place according to the following equation :

$$K_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow K_2SO_4 + Fe_2O_3 + 3SO_3.$$

The temperature of this decomposition is also somewhat lower than in the case of alunite.

In plate XXX according to KULP and his collaborators, we also show d. t. a. curves of plumbojarosite and argentojarosite.

The thermograms of hydrous sulfates show endothermal peaks in consequence of dehydration. The position and shape of these peaks are, however, characteristic of the respective minerals (plate XXXI.).

In the thermal curve of *gypsum* ($CaSO_4\,2H_2O$) one may observe between 100 and 200° C a large endothermal peak, one molecule and a half of water escapes at the first endothermal peak, the residual half escaping at the second peak. Thereafter the curve completely corresponds to that of anhydrite, since a further endothermal peak appears only over 1180° C in consequence of polymorphous alteration of anhydrite.

The dehydration of *melanterite* ($FeSO_4\,7H_2O$) takes place in three steps, between 60 and 320° C. In addition, the thermogram of melanterite is complicated by many more or less large endothermal and exothermal peaks. According to the explanation given by CVETKOV and his collaborator, the processes taking place between 425 and 550° C mark the alteration of ferrous sulfate into ferric sulfate which may be expressed by the following equation :

$$6FeSO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 2Fe_2O_3 + 3SO_2\,.$$

In the course of the last endothermal process, between 650 and 750° C, the ferric sulfate is totally dissociated into Fe_2O_3 and SO_3.

In the thermal curve of *epsomite* ($MgSO_4\,7H_2O$) one may observe, between 50 and 350° C, seven endothermal peaks, all of them resulting from gradual dehydration. Meanwhile various intermediate hydrates are formed. There is no peak between 350 and 1000° C, but a further endothermal process takes place over 1000° C. The latter process is reversible being in connection with a polymorphous alteration of $MgSO_4$.

The d. t. a. curve of *mirabilite* ($Na_2SO_4\,10H_2O$) shows four endothermal processes ; the first one appears between 30 and 40° C, when the false fusion of sodium sulfate takes place. At 100° C the water evaporates, the residue of this process is anhydrous sodium sulfate. The third peak appearing between 230 and 240° C, is known from the curve of thenardite, it is the result of the reversible polymorphous alteration of thenardite. The fourth peak appearing between 884 and 910° C marks the fusion of Na_2SO_4.

The dehydration of *chalcanthite* ($CuSO_4\,5H_2O$) takes place in three steps. Two molecules of water escape at each of the first two endothermal peaks (between 85 and 95° C, 110 and 120° C respectively), while at the third endothermal peak (between 240 and 320° C) the residual monohydrate loses the last molecule of water. The thermal curve shows, besides the peaks marking dehydration, two further endothermal peaks over 800° C. The processes are irreversible, they result from the dissociation of cupric sulfate, which takes place in two steps.

In the thermal curve of aluminite ($Al_2(SO_4)\,(OH)_4 \cdot 7H_2O$) a double endothermal peak marks gradual dehydration between 100 and 250° C. At ca.

840° C a sharp exothermal peak represents the dissociation of aluminite (according to the interpretation of CVETKOV and his collaborator) into Al_2O_3 and $Al_2(SO_4)_3$.

The latter still dissociates at about 890° C into Al_2O_3 and SO_3. An aluminite curve very similar to that of CVETKOV is published by T. GEDEON in a description of the aluminite of Gánt [50].

8. Carbonates

D. t. a. has an important role in the investigation of carbonates, for, on the one hand it furnishes informations on the mechanism of decomposition of carbonates, on the other hand it gives data which facilitate a rapid determination of these minerals. Consequently there are a great number of references concerning the d. t. a. of carbonates.

In the thermal curve of *calcite*, one single large endothermal peak appears between 800 and 900° C, marking the dissociation of it. J. L. KULP, P. KENT and P. F. KERR [94] have examined how far particle sizes were affecting the temperature of the peak marking dissociation, and they pointed out, that particle sizes affected both the initial temperature of the endothermal peak and that of the peak maximum. Peak temperatures varied, according to the above-mentioned authors from 880° C to 930° C, in proportion to the particle sizes.

It is problematical, whether the thermogram of aragonite is identical to that of calcite. It has been proved by the investigations of G. T. FAUST [38], that besides the great endothermal process taking place over 800° C, a further, small endothermal peak, varying between 387 and 488° C, appeared in the thermal curve of aragonite. This small endothermal peak represents the monotropic aragonite → calcite alteration, i. e. it does not appear in the cooling curve. After this alteration the curve is naturally identical to that of calcite. As the alteration heat is small, a sufficiently sensitive d. t. a. apparatus is required for reliable observations. However, it follows that calcite and aragonite are discernible by means of suitably sensitive apparatus (plate XXXII).

Concerning the thermal curve of *magnesite*, there are far too many references which only contain insignificant inconsistencies. This is obviously due to the impurity of the samples investigated. The maximum of the great endothermal process marking the dissociation of pure magnesite takes place between 670 and 720° C. According to KULP, KENT and KERR [94], the effect of the particle size on the peak temperature is less important than in the case of calcite. P. WIEDEN [170] points out, that following the endothermal peak of most magnesite samples, th ere appears a small exothermal peak at ca. 705° C too. According to WIEDEN, this peak represents the heat of crystallization required for the alteration of

magnesium oxide into periclase. Curve 4 of plate XXXIII was taken from a magnesite containing some Fe in its lattice. The presence of iron is indicated by the exothermal peak following on the large endothermal peak; the exothermal peak results from the oxidation of iron. The small endothermal peak appearing over 800° C is due to a contamination by calcite. The calcite peak here appears sooner than e. g. in curve 1, because in case of applying the usual methods for the determination to small amounts, the peak temperature is generally shifted towards lower temperatures (for details see Part I).

The thermal dissociation of *dolomite* ($CaMg(CO_3)_2$) takes place in two steps. The first step consists of the dissociation of magnesium carbonate, the second in that of calcium carbonate. Consequently, two sharp endothermal peaks appear in the thermal curve of dolomites; at the first peak, at ca. 800° C, $MgCO_3$ is dissociated and altered into periclase, at the second one the dissociation of $CaCO_3$ takes place at about 910° C. It was quite some time ago that G. T. FAUST [36] took note of the fact, that the endothermal peak of magnesite appeared some 130° C lower, than the peak marking the dissociation of magnesium carbonate of the dolomite, the calcite peak, on the other hand, was somewhat higher than that of calcium carbonate of the dolomite. It follows that dolomite and magnesite beside each other are discernible or rather determinable by means of d. t. a. This conclusion of FAUST was also supported in the course of our investigations carried out in the Hungarian State Geological Institute [46]. We prepared from pure $CaCO_3$ and pure $MgCO_3$ a series of artificial mixtures containing the above mentioned constituents in the same proportion as they are present in the dolomites investigated in our Laboratory. In every case we found that $MgCO_3$ of the mixture was dissociated at a far lower temperature than that of dolomite. Curve 6 of plate XXXII was taken from a mixture of $CaCO_3$ and $MgCO_3$ corresponding in proportion to the dolomite of Nyirád-Cserhegy, represented in curve 5. As is to be seen, there is a difference of 125° C between the respective first peak temperatures.

In many cases, however, the dissociation of dolomite produces certain irregularities which are also to be taken into consideration in the evaluation of d. t. a. results. L. G. BERG [12] and recently D. L. GRAF [56] called attention to the fact that, on the effect of alkali salts, the first peak of dolomite appeared at lower temperatures.

Concerning the anomalies of thermal dissociation of dolomite, systematic investigations were carried out by M. FÖLDVÁRI-VOGL and V. KOBLENCZ [46] too. They examined the effect of various soluble and insoluble alkali and earth alkali salts on the dissociation of dolomite. They pointed out, that as much as 0,1% NaCl perceptibly decreased the temperature of the first peak of dolomite. This effect shows an upward tendency, if the concentration of NaCl is increased, but it touches its maximum at 5% NaCl. If the degree of contamination by NaCl becomes higher, the peak temperature does not decrease any more.

However, other sorts of alkali salt have considerably more effect. In general, peak temperature decreased mostly on the effect of alkali nitrates. The effect of the soluble salts of alkali earth metals is somewhat lower. Insoluble salts did not affect the temperature of the peaks of dolomite.

For the sake of clarity, we here tabulate the peak temperatures, appearing on the effect of various salts. We have to remark, that the results given in the table, represent in each case the effect of 5% admixed salt impurity. The experiments were carried out on the sample from Nyirád-Cserhegy, presented in plate XXXII.

Salt admixed to dolomite	Temperature of the first peak	Salt admixed to dolomite	Temperature of the first peak
Pure dolomite	780 °C	Pure dolomite	780 °C
+LiCl	520	$+K_2SO_4$	740
+NaCl	710	$+Rb_2SO_4$	660
+KCl	695	$+MgCl_2$	710
+RbCl	670	$+CaCl_2$	700
+CsCl	610	$+SrCl_2$	650
$+Li_2CO_3$	690	$+BaCl_2$	700
$+Na_2CO_3$	620	$+MgCO_3$	640 and 780
$+K_2CO_3$	670	$+BaCO_3$	790
$+LiNO_3$	500	$+Mg(NO_3)_2$	650
$+NaNO_3$	570	$+Ca(NO_3)_2$	600
$+KNO_2$	570	$+Sr(NO_3)_2$	540
$+RbNO_3$	575	$+Ba(NO_3)_2$	790
$+CsNO_3$	575	$+MgSO_4$	620
$+Li_2SO_4$	650	$+CaSO_4$	790
$+Na_2SO_4$	720	+BaSO	790

As for the interpretation of this phenomenon, the author and her collaborators had to be content with suppositions, which as yet are not proved.

Quite recently, we were able to complete these investigations by some new observations. On the one hand we have pointed out that the soluble salts did not affect the dissociation temperature of calcite, but changed the dissociation of magnesite in the same sense as that of the dolomites. Further on we examined the effect of Fe_2O_3 and AgCl on the dissociation of dolomite. Fe_2O_3 did not perceptibly affect the position of the dolomite peaks, while on the effect of 10% AgCl, the temperature of the first peak of dolomite rose by some 30 to 40°, consequently we observed that AgCl rather retarded the dissociation. We intend to continue these investigations.

We have dwelt on all these phenomena because in the course of our investigations until now, we examined dolomites of such an anomalous peak in many cases but for the most part we succeeded in washing out the troubling impurity from the dolomite sample. Thereafter the dolomite peaks appeared regularly, consequently the evaluation of the investigation of the sample became practicable.

Huntite ($Mg_3Ca(CO_3)_2$), a rare mineral, was first described by G. T. FAUST [39]. In the d. t. a. curve of this mineral, endothermal peaks appeared at 644 and 900° C. It is mainly distinguishable from dolomite by the proportion of the respective peak areas. Namely, in the case of dolomite the proportion of the peak marking the dissociation of $MgCO_3$ to that marking the dissociation of $CaCO_3$ is about 3 to 5, in case of huntite 4 to 2. A Hungarian occurrence of huntite was described by V. KOBLENCZ and E. NEMECZ [85].

Many authors have dealt with the thermal behaviour of *siderite* [94, 142, 79]. They pointed out, that the dissociation of siderite into ferrous oxide was an endothermal process the temperature of which varied within a very wide range, 500 to 600° C. The reason for this fluctuation is partly ascribed to the differences in particle size, partly to a partial substitution of Fe^{++} ion by Mn^{++} and Mg^{++} ions. In the case of pure, medium-grained siderite, the value of peak temperature is probably about 550° C. Most siderite samples show, immediately after the endothermal peak, a large exothermal peak representing the oxidation of FeO into Fe_2O_3. In most cases a further smaller exothermal peak appears following the large exothermal peak in the thermograms of siderite samples. According to KULP, KENT, and KERR [94] the latter peak results from the fact, that maghemite is also formed at the first large exothermal peak besides hematite. At the second exothermal peak maghemite (γ ferric oxide) is totally altered into hematite (α ferric oxide).

One may often find a steplike bend on the descending side of the endothermal peak of the thermograms of siderites. We quite frequently observed this phenomenon in the course of our investigations of siderite samples from Rudabánya, too. V. I. KAURKOVSKY [79] had explained this phenomenon by the heterogeneous particle sizes of siderite samples showing the above-mentioned steplike bend. A fine-grained and a coarse-grained structure was, even optically observable, in the microstructure of siderites. The steplike shape of the curve is due to the differences between dissociation temperatures of the two kinds of particle sizes.

Ankerite is substantially a sort of dolomite, wherein Mg is for the most part substituted by ferrous ion. In the thermogram of ankerite one may observe three endothermal peaks. As for the interpretation of the peaks, there are some differences of opinion among various authors. According to KULP, KENT, and KERR [94] the first peak appearing between 650 and 750° C (its respective position depends on particle sizes and degree of iron substitution) marks the

escape of CO_2 bound by the position of Mg. The higher the Fe^{++} content of the carbonate sample, the larger the second peak, appearing at ca. 850° C, consequently, according to the above-mentioned authors, it cannot be brought into connection with the dissociation of $MgCO_3$, as has been suggested by BECK [10]. The third endothermal peak as well as that of dolomite represents the dissociation of $CaCO_3$. In the case of samples of high iron content, the oxidation of the ferrous ion is shown by an exothermal peak following the first endothermal peak. It may be supposed that the second endothermal peak marks the formation of a compound which can be denoted by the following formula: $Fe_2O_3 \cdot CaCO_3$.

The thermal behaviour of *manganous carbonates* is treated, in detail, in a paper by KULP, WRIGHT, and HOLMES [100]. In the thermal curve of pure rhodochrosite, a sharp endothermal peak appears between 580 and 610° C, marking the dissociation of the carbonate and loss of CO_2. If the investigation is not carried out in a vacuum, the endothermal peak is immediately followed by an exothermal one (at about 720 to 750° C), too. The latter results from the oxidation of bivalent manganese. If the manganese of rhodochrosite is partially substituted by calcium or magnesium, the substitutive ions increase the bond strength in the carbonate lattice, and the temperature of the endothermal peak marking decomposition rises in proportion to the amount of the respective Ca or Mg ions. Conversely, if the manganese ions of rhodochrosite are partially substituted by ferrous ions, the latter decrease the bond strength, and diminish the peak temperature a little. On summing up, one may point out, that in case of ion substitutions, the dissociation of manganous carbonate containing various sorts of cations is marked in the curve by one single peak, the temperature of which depends on the quality and quantity of the exchangeable ions.

On the other hand, when various carbonate minerals are present beside each other (e. g. mixture of calcite and rhodochrosite etc.), the thermogram separately marks the decomposition of each mineral, at the respective characteristic temperatures. Consequently, one may determine by d. t. a., whether e. g. manganous calcite or a mixture of calcite and rhodochrosite is present. In connection with the investigation of the carbonate manganese ores of Urkut and Eplény — in the Hungarian State Geological Institute — we have also collected a lot of data on the thermal behaviour of carbonate manganese minerals [47]. We met with some methodical difficulties, principally in detecting siderite and rhodochrosite beside each other. Namely, there is not more than 30 to 50° C difference between the peaks marking the dissociation of the respective two carbonates. Consequently the two peaks do not appear separately, but they show a single widened peak. Such an incertitude is eliminable in many cases by our "compensating" method, exposed in Part I (see p. 20).

The formation of the peak of rhodochrosite can also be troubled by the presence of pyrolusite. I. e. the first endothermal peak of pyrolusite falls in

the same terrain of temperature as the exothermal peak of rhodochrosite, thus the two opposite heat effects may hinder the development of both peaks.

In addition, we have to mention that, according to J. KONTA [87], the peak of rhodochrosite considerably decreases in the presence of pyrite and melnikovite.

In plate XXXIV, we present d. t. a. curves of some other carbonates, according to R. M. GRUVER [67].

Strontianite ($SrCO_3$) does not dissociate up to 1250° C, it shows however an endothermal process at about 930° C, resulting from an inversion of the rhombic modification into the trigonal one.

The dissociation of *witherite* ($BaCO_3$) takes place at a still higher temperature, but in consequence of an inversion from one modification into another it produces some endothermal peaks even up to 1000° C; by means of these peaks the determination of the mineral is feasible, even if the investigation is interrupted at the above-mentioned temperature. In the d. t. a. curve of *witherite* one may observe two endothermal peaks, the first one marking the α modification $\rightarrow$ β modification inversion at about 820° C, the second one marking the β modification $\rightarrow$ γ modification inversion at about 975° C.

The dissociation of *cerussite* ($PbCO_3$) results in two endothermal peaks at 360 and 420° C respectively. At the third endothermal peak appearing at 725° C, lead oxide begins to fuse.

In the d. t. a. curve of *soda* ($Na_2CO_3 10\ H_2O$) a strong endothermal peak is observable at about 1400° C; this peak represents the escape of crystal water. The small endothermal peaks appearing at 355 and 480° C, respectively, may represent inversions. The fusion of soda in the curve starts at 820° C. Its dissociation does not begin until 1400° C.

According to KAUFMANN and DILLING [73], the thermal curve of *azurite* shows up to 1000° C only one single large endothermal peak, at about 390° C.

P. WIEDEN [170] dealt with quantitative d. t. a. determination of carbonate minerals too, in the determination of magnesite, dolomite and calcite he attained an accuracy of 2 to 4%.

9. Nitrates

Among nitrates, the two most important minerals which occur in nature are sodium nitrate ($NaNO_3$) and potassium nitrate (KNO_3). D. t. a. is not used for the determination of these minerals, as they are easily identifiable by other methods. In their d. t. a. curves one may observe endothermal peaks corresponding to the inversion point and fusion point respectively. E. g. $NaNO_3$ shows an endothermal peak resulting from fusion at about 310° C, in the case of KNO_3 an endothermal peak representing inversion from one modification into another appears at 128° C, a second endothermal peak at about 340° C indicating fusion.

10. Halogenides

There are likewise very few references on the d. t. a. of halogenides, for this is not a usual method for detection of natural halogenides. In the thermal curves one may observe inversion points and fusion points. E. g. in case of halite, one single endothermal peak appears at 804° C, indicating the fusion of NaCl. The case of sylvite is similar, only that the peak marking fusion appear at a 30° C lower temperature.

The d. t. a. curve of cryolite [$Na_3(AlF_6)$] was published by KAUFMANN and DILLING [78]. The curve shows at 570° C an endothermal peak which is reversible, being in correlation with the inversion of the cryolite modification. The curve was interrupted before 800° C, the fusion point of cryolite.

According to KAUFMANN and DILLING, a similarly small, sharp endothermal peak may be observed at about 760° C in the thermal curve of fluorite. This is followed by a broad, weak endothermal peak about at 840° C. The authors do not give the origin of the peaks.

11. Differential thermal analysis of natural organic substances

In many cases it occurs, that in the course of thermal analysis of clays or other rocks, one may observe in the thermogram an exothermal peak from 200° C on, which is not so sharp as the usually double peak of pyrite, but is broader and shows various shapes and temperatures. Exothermal peaks of this kind, appearing in the thermal curves at relatively low temperatures, are generally due to contamination with humus.

Peaks appearing at higher temperatures (500 to 600° C) may indicate a coal-bearing substance. In the case of graphite contents, the exothermal peak resulting from combustion, appears at still higher temperatures, between 700 and 800° C.

The above-mentioned phenomena only concern observations on the appearance of organic substances as accessory components in the curves. On the other hand, detailed differential thermal analyses were carried out in order to examine the behaviour of different ranks of coals.

The method of d. t. a. for coals does not deviate from those described above, only that investigations are more frequently carried out in inert atmosphere or in vacuum in this case.

H. D. GLASS [53] sought and found a correlation between the degree of coalification and d. t. a. curves of coals. His curves were not taken in an inert atmosphere or in vacuum, but by placing a loose-fitting cover on the sample holder, he obtained that after the beginning of the escape of volatiles from coal

the entry of air was inhibited, thus the coal was only surrounded by the escaping gases. In the thermal curves of the coal samples investigated, he found peaks in the following domains : 1. an endothermal peak accompanying dehydration between 120 and 150° C ; 2. an exothermal peak which generally occurs after the dehydration peak, and lasts till the beginning of devolatilization, in the domain of temperature between 240 and 610° C ; 3. endothermal peak or peaks resulting from devolatilization between 435 and 735° C ; the number, magnitude and temperature of these peaks is one of the characteristics of the different ranks in coal. 4. A sharp endothermal peak at about 400° C, occurring in case of high-volatile coals, the cause of this peak is unknown ; 5. an exothermal peak following volatile loss and resulting from structural changes taking place in the coal, this alteration results in graphitization at about 800° C ; 6. an endothermal peak between 800 and 1000° C, probably caused by evolution of hydrogene.

In plate XXXVI we present the curves of GLASS on some coal types. This author pointed out, as a result of systematical investigations, that the rank in coal can be determined on the basis of d. t. a., for one may establish a correlation between the grade of coalification and the position and magnitude of the above-mentioned peaks in the curve. GLASS summed up his results in a table, the first heading of which indicates the rank of coalification, other headings indicating the different types of peaks.

W. L. WHITEHEAD and L. H. KING [173] carried out investigations on coal in a vacuum. They examined ten vitrite samples and pointed out, that there was a correlation between the temperature of the exothermal peak appearing at about 400 to 530° C and the bound carbon contents of the vitrite samples. The authors consider, that a great amount of further investigations are advisable, before drawing decisive conclusions.

Rank	Water	Low temperature exothermal	High volatile exothermal	Endothermal volatile loss	
Meta-anthracite	none	575—610			725—735
Anthracite	125—140	420—470			660—680
Semi-anthracite	130—140	250—350			630—670
Low-volatile bitum.	130—150	230—280		490—510	610—635
Medium-volatile bitum.	125—140	225—265	(455—465)	480—510	615—635
High-volatile bitum.	130—135	240—250	425—435	510—520	610—625
Subbituminous	150	260		440	570
Lignite	150	250		445	?
Peat	140	320		435	

In a recent work [54] H. D. GLASS investigated the coals, with respect to their coking ability. He pointed out, that coking coals showed three endothermal peaks, namely at about 400, 500 and 620° C. The peak actually appearing in the thermal curve of the coal and the magnitude of the three peaks compared to each other are in correlation to the coking ability of the coal. He succeeded in correlating the classification established on the basis of thermal curve with the German coking classification. His results are very clearly summed up in the following table:

German classification	Temperature and relative magnitude of thermal peaks	Characterization of coking ability
Flammkohle $>$ 40% volatile matter	$500 > 400$ and! $500 = 400$	Generally not well coking
Gasflammkohle ca. 40—35% V. M.	$620 > 500 > 400$	Only coking blended with suitable coal
Gaskohle 35—28% V. M.	$400 > 500 > 620$ $620 < 500$	Generally better coking blended
Fettkohle 28—22% V. M.	$620 < 500$	Well-coking
Esskohle 19—16% V. M. 16—12	$620 < 500$	Generally only coking blended with suitable coal

W. J. SMOTHERS and Y. CHIANG [156] give an account of thermal investigations on lignites. They have observed several endothermal and exothermal peaks in the thermograms of sarne. In order to determine the character of the processes resulting in the respective peaks, they performed their experiments in air, oxygen and nitrogen, furthermore they investigated preheated lignite samples, too. There were some differences between the shapes and magnitudes of the peaks of different kinds of lignite. At the beginning of the thermal curve of lignite an endothermal peak resulting from the escape of moisture was observed at about 110° C. The first exothermal peak appeared at about 300° C, where decompositions accompanying oxidation were taking place in the lignite, in the course of evolution of CO_2 and CO gases. This process requires a small amount of oxygen, but it does not take place if the entry of oxygen is totally inhibited. The second exothermal peak usually appears at about 600° C, it results from the combustion of organic substance, accompanied by the evolution of CO_2 gas. In case of experiments carried out in nitrogen or vacuum, the latter peak did not appear. Thereafter, the lignite curve shows a high-temperature endothermal peak, which is particularly distinct, if the investigation is carried out in nitrogen. This endothermal process is accompanied by considerable gas formation, which obviously consists of volatiles escaping at high temperatures. Between 800 and 900° C further oxidation process again results

in an exothermal peak. For comparison, the authors give an exposition on the d. t. a. curves of humus acid and lignin, too.

Recently, Hungarian researchers have also carried out investigations on this subject. Systematical thermal investigations of coal were initiated by PAULIK and his collaborators [136]. Besides d. t. g. curves they were also taking d. t. a. curves. In their first publication they give account of investigations performed on peats and components of peat. In plate XXXVI/*c* we present one of their d. t. a. records of peat and, for comparison, a d. t. g. curve of spruce.

It follows that d. t. a. has fair prospects concerning coal analyses, in respect to qualitative characterization and classification of coals.

PART III

Application of differential thermal analysis in practice and science

1. *In geological research*

The role of d. t. a. in geological research has become more and more important. On one hand this method is quick enough to follow the course of investigation, on the other hand a simplified form of the required apparatus is suitable for taking measurements in fields, too. Such a solution was proposed by S. B. HENDRICKS, S. S. GOLDRICH, and R. A. NELSON[72] as early as 1946. Let us now see the raw materials, in the prospecting and mining for which d. t. a. can be well utilized. First of all, one may take bauxite prospection and mining into consideration where the presence and even the amount of the various minerals can be controlled in the course of investigation. At the Hungarian State Geological Institute we already have carried out systematical d. t. a. investigations of several Hungarian bauxite occurrences, e. g. 58 samples taken, following the strata of the section of the occurrence of Nagyharsány, the occurrences of Iszkaszentgyörgy and Nézsa. We have also published a paper on the investigations of the latter occurrences [43].

D. t. a. is very useful in refractory clay investigation and mining, too. Quantitative determination of kaolinite is also feasible with sufficient accuracy, consequently one may continuously control the changes in quality of refractory clay in the course of extraction.

In the bentonite industry, the application of this method is of less success. In consequence of causes exposed in Part II, quantitative determinations of clay minerals belonging to the montmorillonite and illite groups do not give satisfactory data, therefore d. t. a. is only suitable for informative, qualitative investigations on this terrain. Notwithstanding, results of d. t. a., in bentonite investigation, give very valuable informations on the mineral components of bentonite.

D. t. a. is applicable to gypsum investigation too, there it has the principal advantage of proving suitable for the distinction of gypsum and anhydrite.

D. t. a. can render service in the investigation and mining of manganese too. E. g. it is difficult to identify carbonate manganese ore in field, consequently it often occurred, that carbonate manganese ore was put aside as refuse. This ore is traceable on the spot by the help of d. t. a.

Finally, d. t. a. is applicable to coal investigations, particularly in classification of coal rank, although in this terrain the investigations are as yet not to be considered as conclusive, and in practice the application of this method still requires considerable research work.

In geology, d. t. a. can be applied not only in practical investigations, but to solve theoretical problems too. It is applied, for the most part, for genetical problems of clay minerals and bauxite minerals, parallelly with X-ray and electron microscopic investigations. In the course of our own investigations, we have many times tried to decide the identity or dissimilarity of several strata by d. t. a. This method is also applied to diagnose new minerals, a case in point, is huntite or dillnite, which was recently determined as a homogeneous mineral.

2. *In soil science*

Since the importance of clay minerals had been recognized in the classification of soils, d. t. a. became a method for soil investigation, besides X-ray investigations. By means of d. t. a. one can not only characterize different sorts of soils, but this method also furnishes important data concerning genetical problems of soils. The importance of the results obtained by d. t. a. is proved by a great number of scientific papers [4, 27, 55, 115].

3. *In silicate industry*

Apart from the fact that raw materials for production are naturally testable by d. t. a., this method plays a special role in silicate industry, concerning the elucidation and control of the mechanism of manufacturing processes. E. g. R. BARTA and VL. SATAVA [8] emphasize the importance of d. t. a. in cement industry. First of all, by this method one can follow the process of lime kilning. In this respect, the above-mentioned authors have pointed out, that old experts of lime industry were mistaken when they were of the opinion that lime kilning was facilitated by adding NaCl. It was demonstrated by d. t. a. investigations, that dissociation heat of calcium carbonate did not decrease by adding NaCl. Farther the authors have used d. t. a. for controlling calcium hydrates. The method can render service in following the mechanism of cement setting,

it is also possible to observe the effect of various additive agents in the process of cement setting, by d. t. a. Naturally, these examinations are only practicable by equipments suitable for corresponding high temperature measurements. D. t. a. may be applied to control the contraction and consolidation of cement, too.

The utilization of d. t. a. in the cement industry has also been introduced in Hungary [161].

D. t. a. is the most widely applied in ceramic industry. It plays a decisive part in raw material testing, in this same industry, but it can be used in different phases of the manufacturing process. In the technical journals of ceramic industry one can find a great number of scientific publications on various applications of this method.

Many recent Hungarian references also prove that d. t. a. is employed in ceramic industry. We have to mention here the papers by GROFCSIK and VÁGÓ [64, 65], further on a paper by T. TAKÁCS [163] who has carried out X-ray and d. t. a. ivestigations on ceramic raw materials from Hegyalja (North Hungary), and by means of these investigations and oxidation analyses of the samples he has given, by computing, the quantitative mineral composition of the samples.

There are some references on the thermal investigation of silicate glasses too [164, 30].

4. *In industrial hygiene*

In this discipline, many papers were recently published, which gave account of the application of d. t. a. to investigations carried out, in order to prevent silicosis (113, 92]. Scil. it is known that determination of free quartz by d. t. a. is practicable, even in the presence of other silicates. However, since it has been pointed out that the peak marking the inversion of quartz was relatively small, one must choose an apparatus of higher sensitivity than the usual one, in order to make quantitative determinations more accurate. A. KÖHLER and P. WIEDEN [92] succeeded in increasing the sensitivity of their apparatus, employed for the determination of free quartz content of rocks, to such a degree that they could carry out unequivocally the quantitative determination of less than 1% quartz content, and could even detect the presence of 0,1% quartz.

5. *Application of d. t. a. to thermochemical problems*

From the thermal curve — as has been seen — two data are obtained concerning the peaks. The first one is the peak temperature, the second the magnitude of peak deflection or rather the extent of the peak area. The former

is principally used for identification, qualitative determination of the mineral substance, the latter, as is known, is suitable also for the quantitative determination of the mineral present. However, both data may lead to further scientific conclusions. Namely, one may infer from peak temperatures, in case of compounds of identical types, relative stabilities (e. g. the stability of $CaCO_3$ if higher than that of $MgCO_3$, the latter dissociates at about 200° lower temperature). However, the conclusion which can be drawn from measuring the peak areas, is much more important. I. e. by means of this datum, in the case of a given amount of substance, the heat absorbed or produced in the course of the processes of alteration, dissociation etc. could be determinable.

As has been already mentioned, one could read as early as the twenties of this century, the papers by KURNAKOV and his collaborators in which they proposed to infer lattice energies from d. t. a. curves.

In 1951, WITTELS suggested the application of d. t. a. as micro-calorimeter in such a way, that he calibrated the extent of the peak area by substances of known decomposition heat [175]. He points out that the peak area corresponding to one thermal unit, decreases in proportion to the rise in temperature, further on he demonstrates that in the case of a higher heating rate peak areas become larger. The same phenomenon was mentioned in the description of our "rapid" apparatus.

In 1952, BARSHAD [6] calibrated his d. t. a. curves under 200° C by organic substances of known fusion heat, over 200° C by inorganic compounds of known fusion heat or decomposition heat, and by means of these calibration-data he obtained well concordant data concerning various minerals which contained OH radicals.

SABATIER, in a paper published in 1954 [147] even more thoroughly deals with the same problem. He tries to elucidate the practicability in principle of this method, then he establishes a standard curve which gives correlation between the heat per peak area unit and the peak temperature. He demonstrates the application of this method to some minerals containing OH.

If one compares the results of various authors, these results are not concordant. Consequently, this method can not be considered as fully developed, and requires further development.

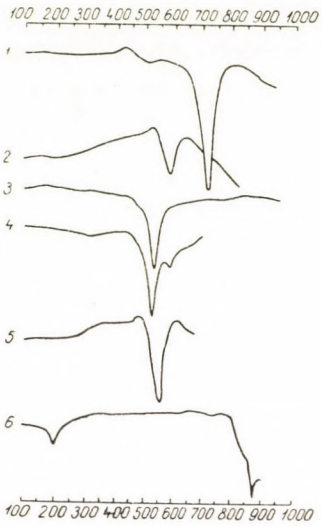
According to the proposal of KULP and his collaborators [99], the values of heat formation determined on the basis of thermal curves may be used for the determination of the geological age, too. Metamict minerals are suitable for this kind of determination, for they recrystallize during heating. In the case of minerals cited as instance (metamict zircon, metamict samarskite etc.) recrystallization results either in a one-step or in a two-step endothermal peak. The more troubled the structure of the metamict mineral (i. e. the more intensive the radioactivity absorbed), the larger the peak. It follows, that in case of given radioactivity, the longer the mineral was exposed to radioactivity, the larger

the exothermal peak marking recrystallization. Consequently if, besides the magnitude of the above-mentioned peaks, the intensity of radioactivity of the sample is also determined, the age of the mineral can be reckoned from the two data.

The latter applications of differential thermal analysis are to be considered as prospects, rather than a developed method, however new and important results in the course of future evolution of this method is to be expected, in this very direction.

Plate I/a

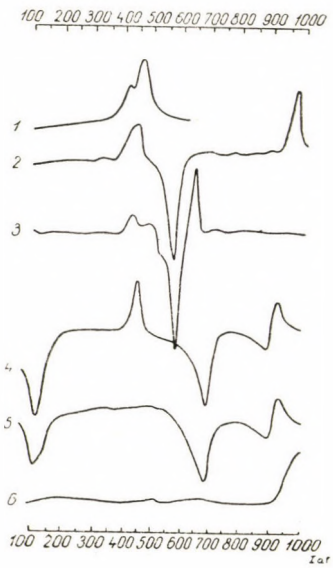
Thermograms of sulfides



1. Double pyrite peak (SOVERI) (157)
2. Pyritiferous kaolin, Mountain of Velence, Hungary (Hungarian State Geological Institute, Budapest, 1954)
3. Pyritiferous siderite, Rudabánya, Hungary (Hungarian State Geological Institute, Budapest, 1954)
4. Wyoming bentonite + 1% pyrite, in air (ROWLAND and LEWIS) (143)
5. Wyoming bentonite + 1% pyrite, in nitrogen (ROWLAND and LEWIS [143])
6. Sphalerite, Joplin, Missouri (KAUFMANN and DILLING) (78)

Plate I/b

Thermograms of sulfides in nitrogen according to HILLER and PROBSTHAIN (74)



1. Pyrite
2. Chalcopyrite
3. Covelline
4. Covelline in air
5. Antimonite
6. Argentite

Plate II

Quartz curves

1. Quartz, Ottawa, Illinois (GRIM and ROWLAND) (62)
2. Quartz, Hot Springs, Arkansas (FAUST) (37)
3. Quartz, Mt. Asztaghegy, Gyöngyössólymos, Hungary (Hungarian State Geological Institute, Budapest, 1953)
4. Quartz, Máramaros, Roumania (Hungarian State Geological Institute, Budapest, 1953).
5. Quartz beside kaolin, Bánk, Hungary (Hungarian State Geological Institute, Budapest, 1954).
6. Quartz beside montmorillonite, Végardó, Hungary (Hungarian State Geological Institute, Budapest, 1955).

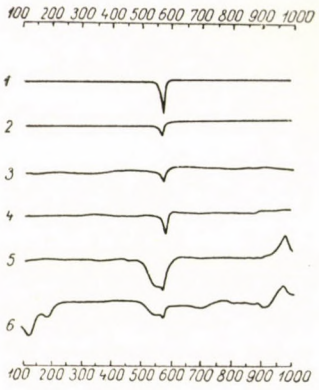


Plate III

Thermograms of manganous oxides

1. Pyrolusite, Nova Scotia (Hungarian State Geological Institute, Budapest, 1954).
2. Ramsdellite, Idorado mine, Colorado (KULP and PERFETTI) (97).
3. Hausmannite, Ilmenau, Thüringen (KULP and PERFETTI) (97)
4. *a* hausmannite (RODE) (137)
5. Braunite, Thüringen (KULP and PERFETTI) (97)
6. MnO_2, prepared artifically by GRASSELLY (Hungarian State Geological Institute, Budapest, 1955)
7. Mn_2O_3, prepared artifically by GRASSELLY (Hungarian State Geological Institute, Budapest, 1955)
8. Mn_3O_4, prepared artifically by GRASSELLY (Hungarian State Geological Institute, Budapest, 1955)

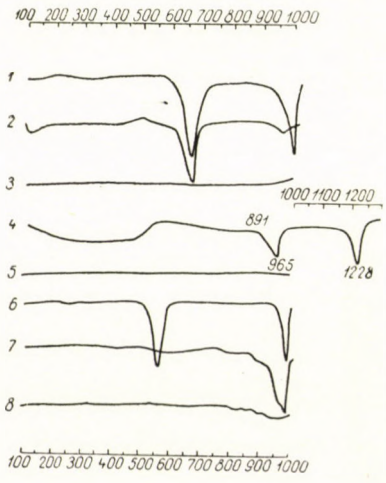
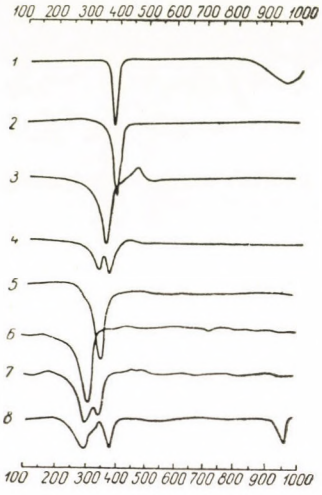


Plate IV

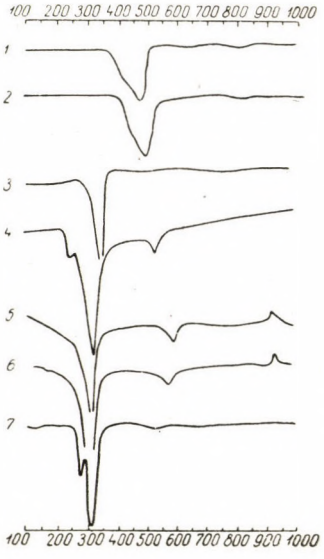
Thermograms of iron oxides and manganite



1. Manganite, Ilfeld (KULP and PERFETTI) (97)
2. Goethite, Cornwall (KULP and PERFETTI) (97)
3. Lepidocrocite, Northampton, Pa. (KULP and TRITES) (98)
4. Artificial mixture of 60% lepidocrocite and 40% goethite (KULP and TRITES) (98)
5. Goethite, Rudabánya, Hungary (Hungarian State Geological Institute, Budapest, 1954)
6. Lepidocrocite, Meszes, Hungary (Hungarian State Geological Institute, Budapest, 1955)
7. Lepidocrocite and goethite, Tornaszentandrás, Hungary (Hungarian State Geological Institute, Budapest, 1955)
8. Artificial mixture of lepidocrocite and manganite

Plate V

Thermograms of Mg and Al hydroxides



1. Brucite, Brewster (KAUFFMAN and DILLING) (78)
2. Brucite (NORTON) (127)
3. Hydrargillite, Istria (Hungarian State Geological Institute, Budapest, 1953)
4. Artificial hydrargillite (ERDEY and PAULIK) (33)
5. Bauxite, Iszkaszentgyörgy, Hungary (M. FÖLDVÁRI-VOGL) (41)
6. Bauxite, Halimba (VACHTL) (166)
7. Bayerite (KAUFMANN and DILLING) (78)

Plate VI

Thermograms of aluminium oxy-hydroxides

1. Diaspore, Chester, Massachusetts (BRADLEY and GRIM) (17)
2. Boehmite (SPEIL, BERKELHAMER, PASK, DAVIES) (159)
3. Bauxitiferous Eocene clay, Gánt, Hungary (M. FÖLDVÁRI—VOGL) (41)
4. Bauxite, Markušovce, CSR. (KONTA) (88)
5. Bauxite, containing diaspore, Nézsa, Hungary (M. FÖLDVÁRI—VOGL) (41)
6. Bauxite, containing hydrargillite and boehmite, Nagynémetegyháza, Hungary (M. FÖLDVÁRI—VOGL) (41)

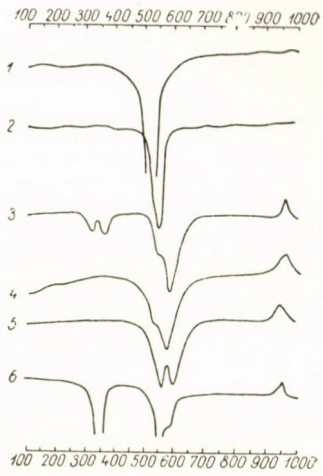


Plate VII

Thermograms of tourmalines (according to KURYLENKO*) (103)*

1. Black tourmaline, St. Gotthard (Switzerland)
2. Black tourmaline, Brazil
3. Black tourmaline, Madagascar
4. Black tourmaline, Madagascar (decomposed sample)
5. Colourless tourmaline, Elba
6. Dravite, rich in Mg, Czechoslovakia
7. Rubellite, San Diego, USA

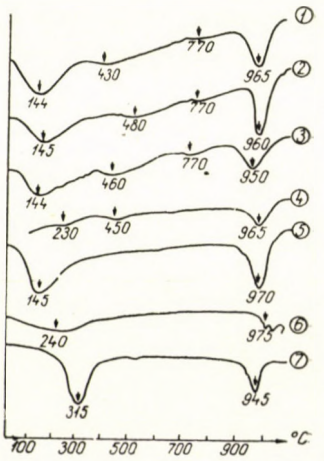
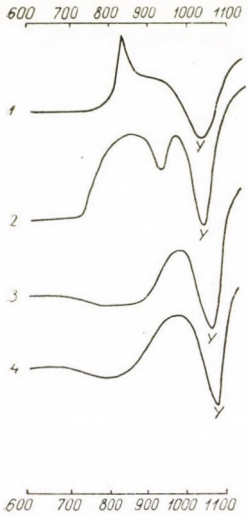


Plate VIII/a

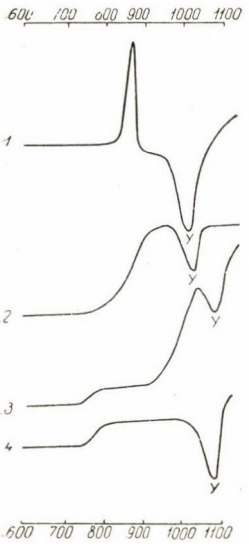
Thermograms of amphiboles (according to WITTELS*) (177)*



1. Tremolite
2. Richterite
3. Na-tremolite, glaucophane
4. Na-tremolite, glaucophane

Plate VIII/b

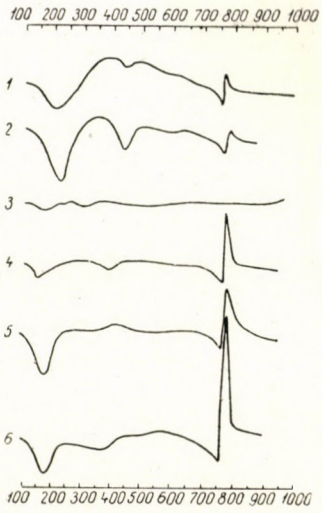
Thermograms of amphiboles (according to WITTELS*) (177)*



1. Anthophyllite (high Mg content)
2. Anthophyllite (high Fe content)
3. Hastingsite
4. Pargasite

Plate IX

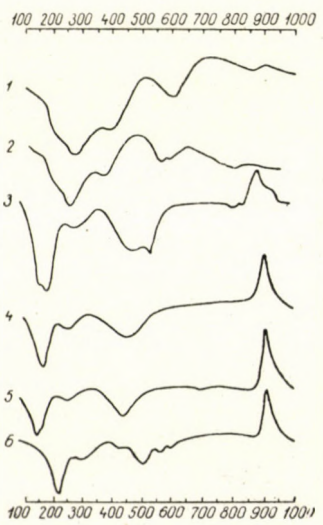
Thermograms of sepiolite



1. Ampandrandava (CAILLÈRE) (21)
2. Madriat, Sistrière (CAILLÈRE) (21)
3. New Mexico (KAUFFMAN and DILLING) (78)
4. Beto County, Md. (KERR, KULP, HAMILTON) (82)
5. Spain (KERR, KULP, HAMILTON) (82)
6. Meerschaum, Turkey (KERR, KULP, HAMILTON) (82)

Plate X

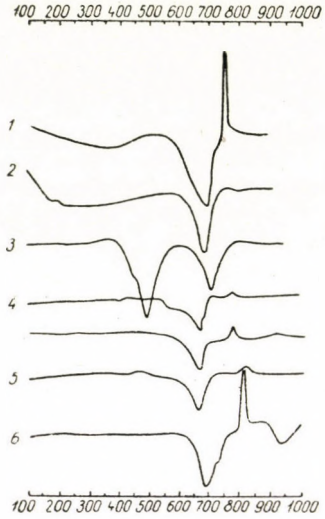
Thermograms of paligorskite (attapulgite)



1. Maevatanana (CAILLÈRE) (21)
2. Le Vigan (CAILLÈRE) (21)
3. Attapulgite, Quincy, Florida (GRIM and ROWLAND) (62)
4. Attapulgite, Georgia (KERR, KULP and HAMILTON) (82)
5. Attapulgite, Georgia (KERR, KULP and HAMILTON) (82)
6. Attapulgite, Quincy, Florida (KERR, KULP and HAMILTON) (82)

Plate XI

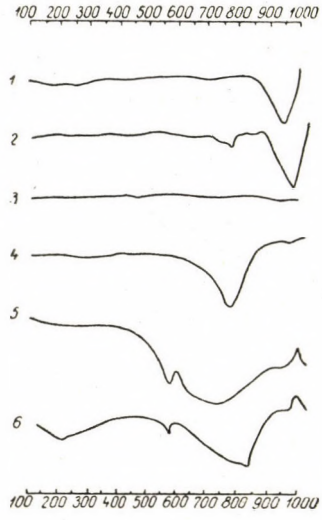
Thermograms of serpentine minerals



1. *a* antigorite (CAILLÈRE) (21).
2. *β* antigorite (CAILLÈRE) (21)
3. *β* antigorite (CAILLÈRE) (21)
4. Serpentine, New York (KAUFFMAN and DILLING) (78)
5. Serpentine, Coos County (KAUFFMAN and DILLING) (78)
6. Serpentine, Perkupa, Hungary (Hungarian State Geological Institute, 1955)

Plate XII

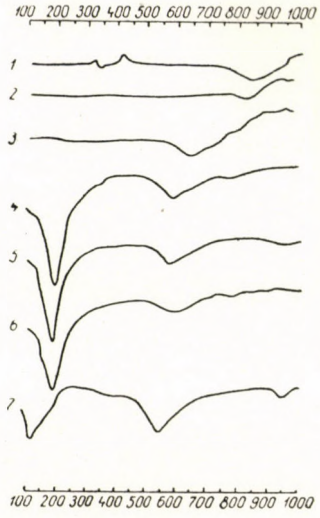
Thermograms of talc and pyrophyllite



1. Talc, Vermont (GRIM and ROWLAND) (62)
2. Talc, Felsőcsatár, Hungary (Hungarian State Geological Institute, 1955)
3. Pyrophyllite (NORTON) (127)
4. Pyrophyllite, North Carolina (GRIM and ROWLAND) (62)
5. Pyrophyllite, Robbins, N. C. (KERR, KULP and HAMILTON) (82)
6. Pyrophyllite, Robbins, N. C. (KERR, KULP and HAMILTON) (82)

Plate XIII

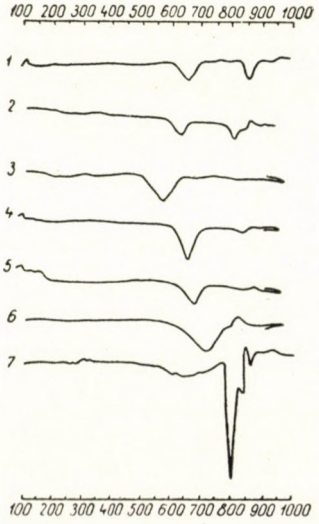
Thermograms of micas



1. Muscovite (GRIM and ROWLAND) (62)
2. Muscovite (Barshad) (5)
3. Paragonite (BARSHAD) (5)
4. Glauconite, Villers, Upper Cretaceous (SABATIER) (145)
5. Glauconite, Cuise, Tertiary (SABATIER) (145)
6. Glauconite, Puget, Infra-Cretaceous (SABATIER) (145)
7. Glauconite (GRIM and ROWLAND) (62)

Plate XIV

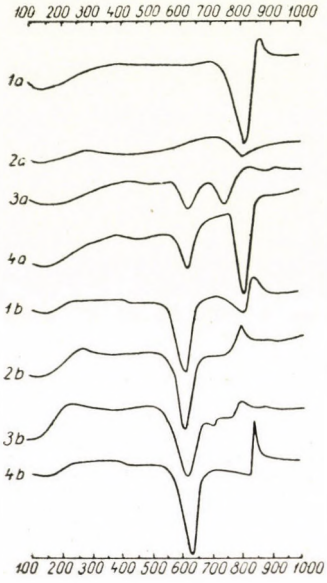
Thermograms of chlorites



1. Sheridanite, Comberousse, Savoie (ORCEL) (130)
2. Grochauite, Transvaal (ORCEL)
3. Thüringite, Evisa (ORCEL)
4. Prochlorite-clinochlore, Madagascar (ORCEL)
5. Clinochlore, West Chester (ORCEL)
6. Kämmererite, Texas (ORCEL)
7. Chlorite, Chester, Massachusetts (GRIM and ROWLAND) (62)

Plate XV

Thermograms of chlorites (according to SABATIER*) (146)*

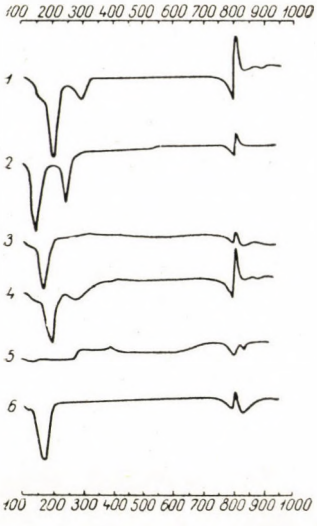


1a, 2a, 3a, 4a coarse-grained chlorite samples

1b, 2b, 3b, 4b the same chlorite samples after fine powdering

Plate XVI

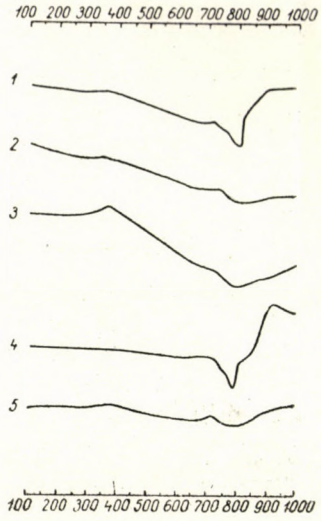
Thermograms of vermiculites (according to BARSHAD*) (5)*



1. Natural vermiculite
2. Vermiculite saturated with Ca
3. Vermiculite saturated with Na
4. Vermiculite saturated with Mg (re-altered from vermiculite previously saturated with Na, into Mg-vermiculite)
5. Vermiculite saturated with NH_4
6. Vermiculite saturated with K

Plate XVII

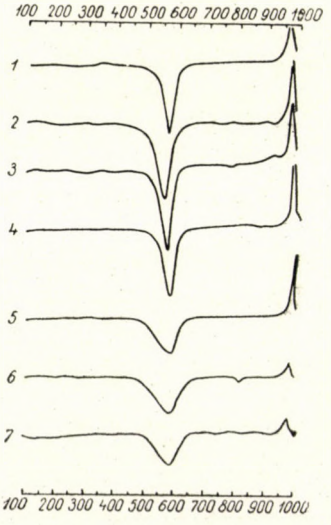
Thermograms of feldspars (according to A. KÖHLER *and P.* WIEDEN*) (91)*



1. Albite, Rischuna, Switzerland
2. Oligoclase, Tvedestrand, Norway.
3. Labradorite, Labrador
4. Anorthite, Pesmeda, Italy
5. Anorthite, Kanatsuki, Japan

Plate XVIII

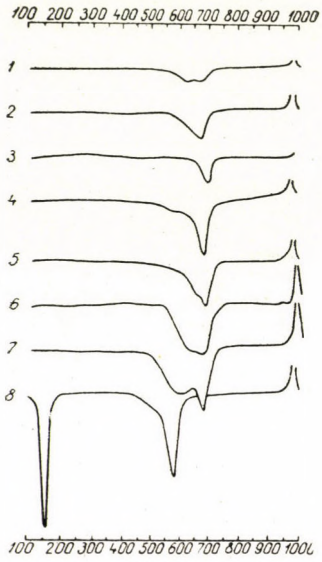
Thermograms of kaolinites



1. Kaolinite, Zettlitz (Hungarian State Geological Institute, 1953)
2. Kaolinite, Pilisvörösvár, Hungary (Hungarian State Geological Institute, 1953)
3. Kaolinite, Budakeszi-Hárshegy, Hungary (Hungarian State Geological Institute, 1954)
4. Kaolinite, Végardó, Hungary (Hungarian State Geological Institute, 1955)
5. Kaolinite, Langley (GRUVER, HENRY, HEYSTEK) (68)
6. Kaolinite, Langley + 6% NaCl (GRUVER, HENRY, HEYSTEK) (68)
7. Kaolinite, Langley + 10% Na_2CO_3 (GRUVER, HENRY, HEYSTEK) (68)

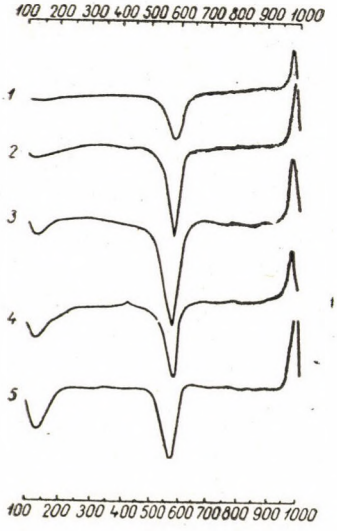
Plate XIX

Thermograms of minerals of the kaolin group



1. Nacrite (NORTON) (127)
2. Nacrite, Freiberg (JASMUND) (76)
3. Dickite (NORTON) (127)
4. Dickite, Colorado (KERR, KULP, HAMILTON) (82)
5. Dickite and nacrite together, St. George, Utah (KERR, KULP, HAMILTON)
6. Nacrite and dickite together, Mád, Hungary (Hungarian State Geological Institute, 1954)
7. Dickite and nacrite together, Zsolnay mine, Sárospatak, Hungary (Hungarian State Geological Institute, 1953)
8. Halloysite, Djebel Debar, Algiers (JASMUND) (76)

Plate XX



Thermograms of kaolin minerals of Szegilong (Hungarian State Geological Institute, 1955)

Plate XXI

Thermogram of montmorillonites
Variation of exchangeable cation (according to BARSHAD*) (7)*

1. Mg-montmorillonite
2. Ca-montmorillonite
3. Ba-montmorillonite
4. Na-montmorillonite
5. NH_2-montmorillonite
6. K-montmorillonite

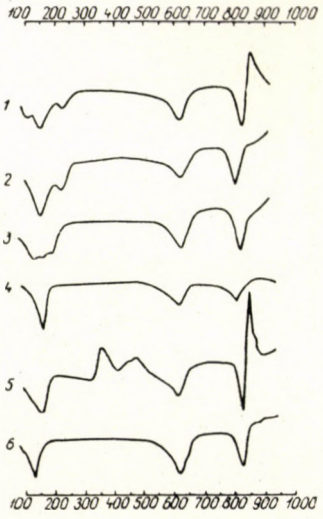
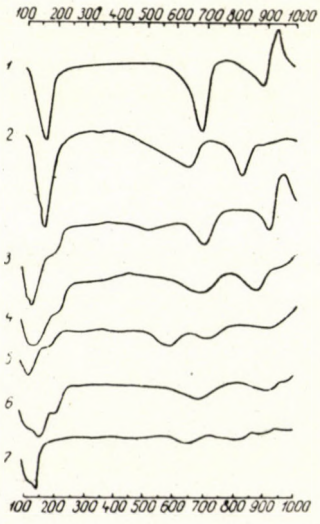


Plate XXII

Thermograms of montmorillonites

1. Upton, Wyoming (GRIM and ROWLAND) (62)
2. Otay, California (GRIM and ROWLAND)
3. Gönc, Hungary (Hungarian State Geological Institute, 1953)
4. Budatétény, Hungary (Hungarian State Geological Institute, 1955)
5. Mád—Koldu, Hungary (Hungarian State Geological Institute, 1955)
6. Istenmezeje, Hungary (Hungarian State Geological Institute, 1955)
7. Pure Na-montmorillonite, prepared from the bentonite of Istenmezeje, Hungary (Hungarian State Geological Institute, 1955)



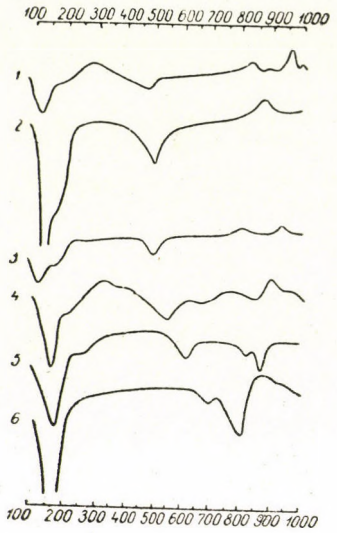


Plate XXIII

Thermograms of nontronite, beidellite and hectorite

1. Nontronite, San Luis, Potosi, Mexico (GRIM and ROWLAND) (62)
1. Nontronite, Manito, Washington (KERR, KULP, HAMILTON) (82)
3. "Chloropal", Uzhgorod, USSR, (Hungarian State Geological Institute, 1955)
4. Beidellite, Beidell, Colorado (GRIM and ROWLAND) (62)
5. Saponite, Cornouailles (CH. KIEFER) (83)
6. Hectorite, Hector, California (KERR, KULP, HAMILTON) (82)

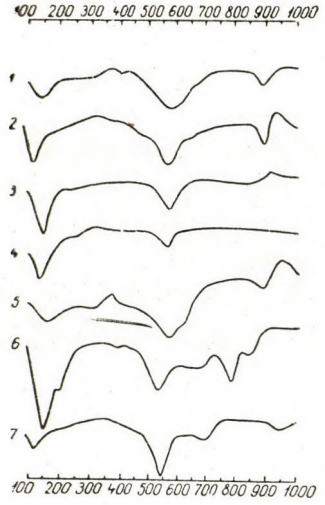


Plate XXIV/a

Thermograms of illites

1. Illite, Alexander County, Illinois (GRIM and ROWLAND) (62)
2. Illite, Vermilion County, Illinois (GRIM and ROWLAND) (62)
3. Pleistocene clay, Solt, Hungary (M. FÖLDVÁRI-VOGL) (42)
4. Pleistocene clay, Vámosgyörk, Hungary (M. FÖLDVÁRI—VOGL) (42)
5. Quaternary soil of Sweden (F. WIKLANDER) (174)
6. Illite and montmorillonite, Pioche, Nevada (KERR, KULP, HAMILTON) (82)
7. Illite, Sárospatak (more precisely Füzérradvány) Hungary (GRIM and RGWLAND)

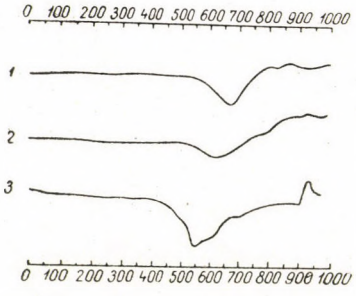


Plate XXIV/b

Thermograms of hydromicas

1. Hydromuscovite, Nagybörzsöny, Hungary (J. ERDÉLYI) (35); (Hungarian State Geolo-gical Institute,1956)
2. Paragonite (BARSHAD) (5)
3. Hydromuscovite? (leverrierite), Lukavice (KONTA) (90)

Plate XXV

Thermograms of mixtures of illite and kaolinite (according to GRIM *and* ROWLAND*) (62)*

1. 95% illite and 5% kaolinite
2. 90% illite and 10% kaolinite
3. 75% illite and 25% kaolinite
4. 50% illite and 50% kaolinite
5. 25% illite and 75% kaolinite
6. 10% illite and 90% kaolinite

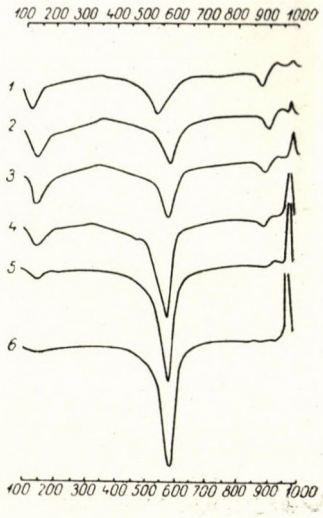
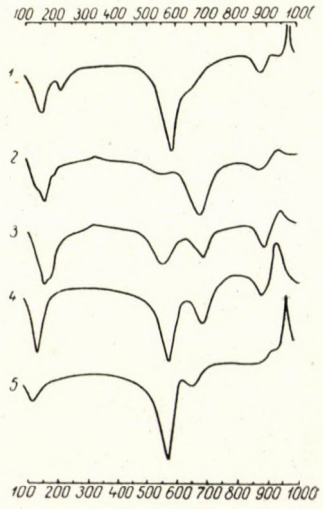


Plate XXVI

Thermograms of mixtures of various clay minerals

1. 50% Ca-montmorillonite and 50% kaolinite (GRIM) (58)
2. 75% Na-montmorillonite and 25% illite (GRIM and ROWLAND) (62)
3. 25% Na-montmorillonite and 75% illite (GRIM and ROWLAND) (62)
4. Kaolinite, Na-montmorillonite, illite (1 : 1 : 1) (GRIM)
5. Kaolinite, Na-montmorillonite, illite (3 : 1 : 1) (GRIM)



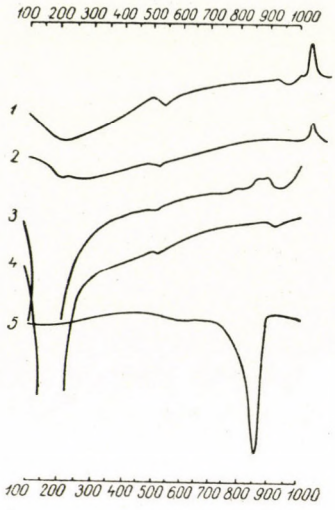


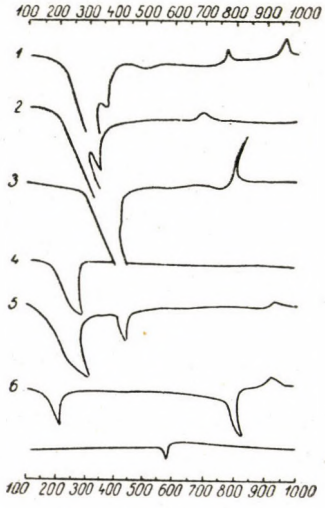
Plate XXVII

Thermograms of allophane and dillnite

1. Rose allophane*, Lawrence County, Indiana (WHITE) (171)
2. Vitreous allophane*, Lawrence County, Indiana (WHITE)
3. Rose allophane, in natural state of moisture
4. Vitreous allophane, in natural state of moisture
5. Dillnite, Banská Belá, Czechoslovakia (KONTA) (89)

Plate XXVIII/a

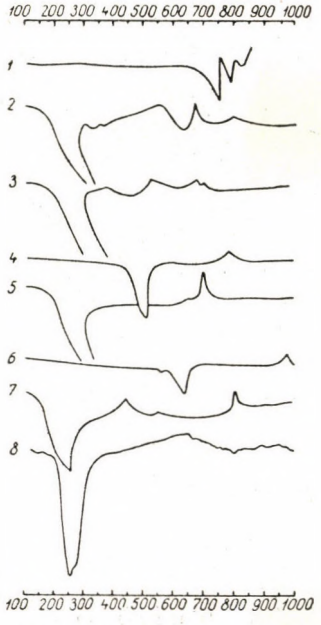
Thermograms of phosphates (according to R. L. MANLY*) (117)*



1. Zepharovichite (?) Czechoslovakia — 2. Wavellite, Montgomery, Arkansas — 3. Turquois, New Mexico. — 4. Variscite, Fairfield, Utah — 5. Bolivarite, Ponte Verde, Spain — 6. Lazulite, Georgia — 7. Berlinite (artificial mineral)

Plate XXVIII/b

Thermograms of phosphates (according to R. L. MANLY*) (117)*

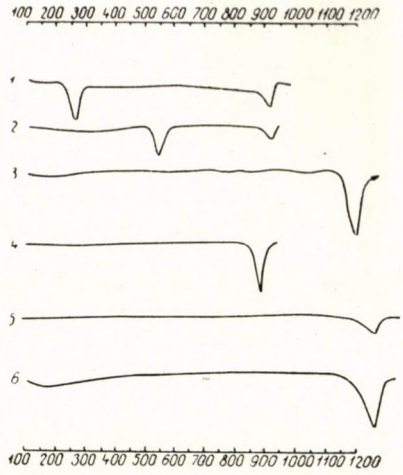


1. Amblygonite, Black Hills, Dakota — 2. Vivianite, Keystone, Dakota — 3. Bobierrite, Edgerton, Minnesota — 4. Wardite, Lewiston, Utah — 5. $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ (artificial) — 6. Augelite, Laws, California — 7. Evansite, Goldberg, Idaho — 8. Kingite (NORRISH, ROGERS, SHAPTER) (126)

* These samples were investigated after previous heating up to 140° C

Plate XXIX

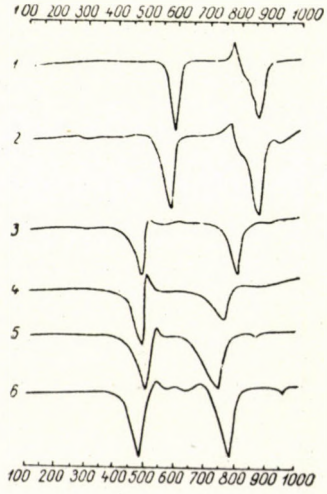
Thermograms of phosphates (according to CVETKOV *and* VALYASIHINA*) (26)*



1. Thenardite
2. Glauberite
3. Baryte
4. Anglesite
5. Anhydrite
6. Coelestine

Plate XXX

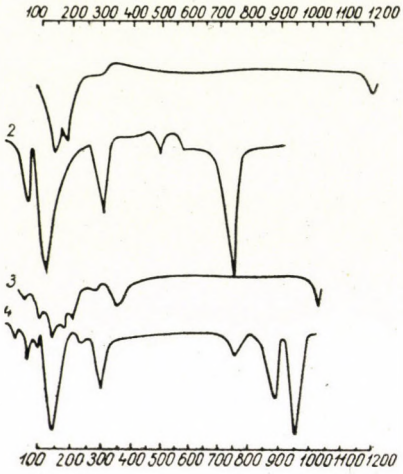
Thermograms of alunite and jarosites



1. Alunite, Santa Rita, New Mexico (KULP and ADLER) (92)
2. Alunite, Nevada (KAUFFMAN and DILLING) (78)
3. Jarosite, Los Lamentos, Mexico (KULP and ADLER)
4. Jarosite, artificial (CVETKOV and VALYASIHINA) (26)
5. Plumbojarosite, Almada, Mexico (KULP and ADLER) (93)
6. Argentojarosite, Eureka, Utah (KULP and ADLER)

Plate XXXI/a

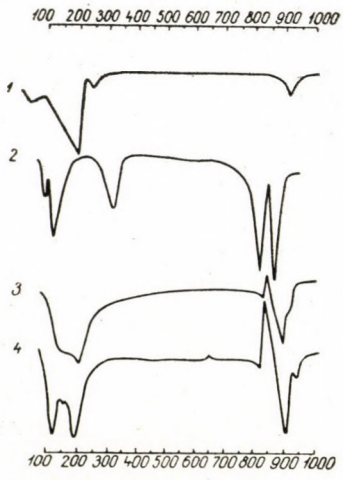
Thermograms of hydrous sulfates (according to CVETKOV *and* VALYASIHINA*) (26)*



1. Gypsum
2. Melanterite
3. Epsomite
4. Goslarite

Plate XXXI/b

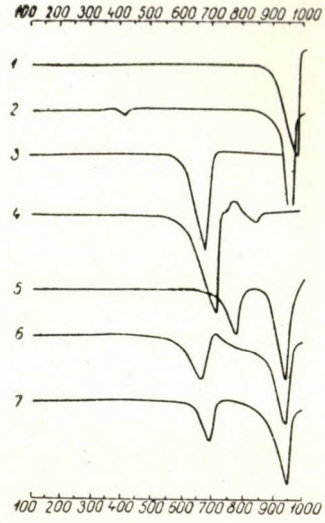
Thermograms of hydrous sulfates (according to CVETKOV *and* VALYASIHINA*) (26)*



1. Mirabilite
2. Chalcanthite
3. Aluminite
4. Aluminite, Gánt, Hungary (GEDEON—KLIBURSZKY) (Mineralogical-Petrographical Department of the R. Eötvös University, Budapest)

Plate XXXII

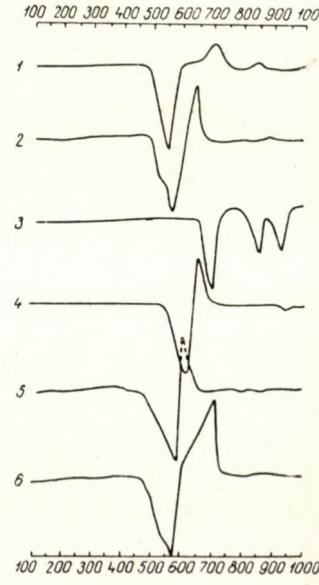
Thermograms of carbonates



1. Calcite (KULP, KENT and KERR) (94)
2. Aragonite (FAUST) (38)
3. Magnesite (KULP, KENT and KERR)
4. Ironiferous magnesite with calcite impurity (KULP, KERR and KENT)
5. Dolomite, Nyirád—Cserhegy, Hungary (M. FÖLDVÁRI-VOGL, V. KOBLENCZ) (46)
6. Mixture of $CaCO_3$ and $MgCO_3$ (in proportion corresponding to the composition of dolomite No. 5.) (M. FÖLDVÁRI-VOGL, V. KOBLENCZ) (46)
7. Dolomite of Nyirád-Cserhegy + 5% KCl (M. FÖLDVÁRI-VOGL, V. KOBLENCZ)

Plate XXXIII

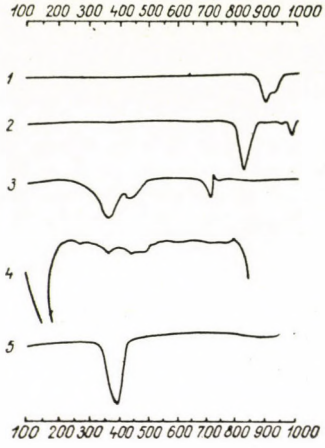
Thermograms of carbonates



1. Siderite, Waldstein, Carinthia (KULP, KENT and KERR) (94)
2. Siderite, Rudabánya, Hungary (Hungarian State Geological Institute, 1955)
3. Ankerite, Eisenertz, Styria (KULP, KENT and KERR)
4. Rhodochrosite, Colorado (KULP, WRIGHT and HOLMES) (100)
5. Rhodochrosite, Urkut, Hungary (Hungarian State Geological Institute, 1954)
6. Mixture of 50% rhodochrosite and 50% siderite (M. FÖLDVÁRI-VOGL, V. KOBLENCZ) (47)

Plate XXXIV

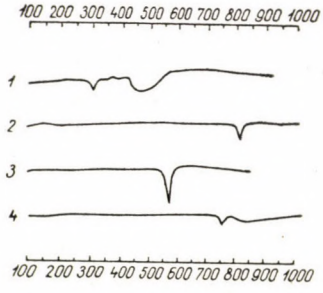
Thermograms of carbonates



1. Strontianite, Hamm, Westfalen (GRUVER) (67)
2. Witheritem Northumberland, England (GRUVER)
3. Cerussite, New Mexico (Gruver)
4. Soda (artificial) (GRUVER)
5. Azurite, Utah (KAUFFMAN and DILLING) (78)

Plate XXXV

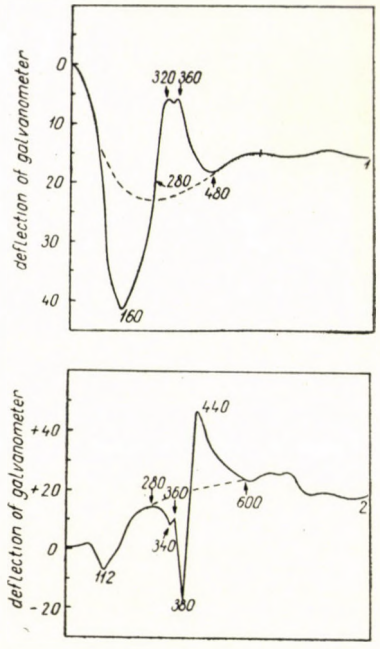
Thermograms of some natural nitrates and halogenides



1. Sodium nitrate (BARSHAD) (6)
2. Sodium chloride (BARSHAD)
3. Cryolite, Groenland (KAUFFMAN and DILLING) (78)
4. Fluorite, Tennesco (KAUFFMAN and DILLING)

Plate XXXVI/a

Thermograms of coals (according to GLASS*) (53)*



1. Meta-anthracite (1,8% V. M.)

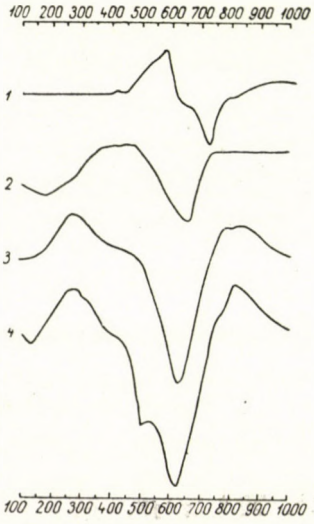
2. Anthracite (2,3% V. M.)

3. Semi-anthracite (8,0% V. M.)

4. Bituminous coal (15,9% V. M.)

Plate XXXVI/b

Thermograms of coals (according to GLASS*) (52)*



1. Bituminous coal(24,0% V. M.) — 2. Bituminous coal (30,5% V. M.). — 3. Lignite. — 4. Peat

Plate XXXVI/c

Thermograms of peat and spruce (according to PAULIK *and* WELTNER*) (135)*



1. Peat, Feketebézsény, Hungary
2. Spruce

REFERENCES

1. AGAFANOFF, V.: Étude minéralogique du sol. Trans. IIIrd Int. Congr. Soil Sci., **3,** 74—78, 1935.
2. ALEXANDER, L. T., HENDRICKS, S. B. and NELSON, R. A.: Minerals present in soil colloids. Soil Sci. **48,** 257—68, 1939.
3. AHRENS, P. L.: A study of the differential thermal analysis of clays and clay minerals. Dissertation, 1951. Landbouwhogeschool Wageningen.
4. BARSHAD, I.: A pedology study of California Prairie soils. Soil Sci. **61,** 423—42, 1936.
5. BARSHAD, I.: Vermiculite and its relation to biotite as revealed by base-exchange reactions, X-ray, differential curves, and water content. Am. Min. **33,** 655—78, 1948.
6. BARSHAD, I.: Temperature and heat of reaction calibration of the differential thermal analysis apparatus. Am. Min. **37,** 667—94, 1952.
7. BARSHAD, I.: The effect of the interlayer cations on the expansion of the mica type of crystal lattice. Am. Min. **35,** 225—38, 1950.
8. BARTA, R. and SATATVA, VL.: Differential thermal analysis in cement industry (in Czech). Stavivo, 1953. 1.
9. BECK, C. W.: An amplifier for differential thermal analysis. Am. Min. **35,** 508—24, 1950.
10. BECK, C. W.: Differential thermal analysis curves of carbonate minerals. Am. Min. **35,** 985—1013, 1950.
11. БЕЛЯНКИН, Д. С.—ФЕДОТЬЕВ, К. М.: Кривая нагревания каолина в современном ее освещении. Доклады АН. СССР. **66.** 357—360, 1949.
12. BERG, L. G.: Influence of salt admixtures upon dissociation of dolomite. Dokl. Akad. Nauk. USSR. **38,** 24—27, 1943.
13. BERG, L. G.: Area measurements in thermograms for quantitative estimations and the determination of heats of reaction. Dokl. Akad. Nauk. USSR. **49,** 648—51, 1945.
14. БЕРГ, Л. Г.—РАССОНСКАЯ, И. С.: Скоростной термический анализ. Доклады АН. СССР. **73.** 113—115, 1950.
15. BERKELHAMER, L. H. and SPEIL, S.: Differential thermal analysis I. and II. Mine and Quary Eng. **10,** 221—225, 273—279, 1945.
16. BRADLEY, W. F., BURST, J. F. and GRAF, D. L.: Crystal chemistry and differential thermal effects of dolomite. Am. Min. **38,** 207—217, 1953.
17. BRADLEY, W. F. and GRIM, R. E.: High temperature thermal effects of clay and related materials. Am. Min. **36,** 182—201, 1951.
18. BRINDLEY, G. W.: The structure of clay minerals. Trans. Int. Congr. Soil Sci. Amsterdam. **1,** 1—5, 1950.
19. BUZÁGH, A. and SZEPESI, K.: Über eine kolloidchemische Methode zur Bestimmung des Montmorillonits in Bentoniten. Acta Chimica Acad. Sci. Hung. **5,** 287—298, 1955.
20. CAILLÈRE, S.: Étude de la dissociation thermique des minéraux des serpentines. Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, **196,** 628—630, 1933.
21. CAILLÈRE, S.: Contribution à l'étude des minéraux des serpentines. Bull. Soc. Franc.Min. **59,** 163—326, 353—374, 1936.
22. CAILLÈRE, S. and HÉNIN, S.: Sur la transformation expérimentale d'une antigorite β en antigorite a. Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, **221,** 566—568, 1945.
23. CAILLÈRE, S. and HÉNIN, S.: Transformation of minerals of the montmorillonite family into 10 Å micas. Min. Mag. **28,** 606—611, 1949.
24. COLLINI, B.: The mineralogical composition of our (Swedisch) quarternary clays. Geol. Fören. Förh. **72,** 192—206, 1950.
25. CUTHBERT, F. L. and ROWLAND, R. A.: Differential thermal analysis of some carbonate minerals. Am. Min. **32,** 11—116, 1947.
26. ЦВЕТКОВ, А. И.—ВАЛЯШИХИНА, Е. П.: Материалы по термическому исследованию минералов. Тр. Инст. Геол. Наук. **157,** 1955.
27. DEAN, L. A.: Differential thermal analysis of Hawaiian soils. Soil Sci. **63,** 95—105, 1947.
28. DE BOER, J. H., FORTUIN J. M. H. and STEGGERDA, J. J.: The dehydration of alumina hydrates I—II. Proceedings, Ser. B. **37,** No. 2., No. 4. 1954.
29. DOSOGNE, C.: Contribution a l'étude des argiles belges. Bull. Soc. Belge. Géol. **54,** 18—23, 31—38, 70—77, 1945.
30. ECKERT, H. and WESTERMANN, J.: Über den endothermen Effekt in Erweichungsbereich von Silikatgläsern. Glastechn. Ber. **10,** 30—37, 1932.
31. EFREMOV, N. E.: The problem of classification of serpentine minerals by the method of thermal analysis. Compt. Rend. Acad. Sci. USSR. **28,** 442—445, 1940.
32. ERDEY, L. and PAULIK, F.: Csapadékok termikus vizsgálata. I. rész. Fémoxalát csapadékok. M. Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **5,** 461—477, 1955.

33. ERDEY L. and PAULIK F.: Csapadékok termikus vizsgálata. II. Alumíniumhidroxid csapadékok. M. Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **5,** 477—488, 1955.
34. ERDEY L., PAULIK F. and PAULIK J.: Differenciáltermogravimetria. M. Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **7,** 55—90, 1955.
35. ERDÉLYI, J.: Über Hydromuscovit, Hydroparagonit dem neuen Glimmermineral und Natronillit Brannalit. Acta Geologica. (In print).
36. FAUST, G. T.: Differentiation of magnesite from dolomite in concentrates and tailings. Econ. Géol. **39,** 142—151. 1944.
37. FAUST, G. T.: Thermal analysis of quartz and its use in calibration in thermal analysis studies. Am. Min. **33,** 337—345, 1948.
38. FAUST, G. T.: Thermal analysis studies on carbonates : I. Aragonite and calcite. Am. Min. **35,** 207—224, 1950.
39. FAUST, G. T.: Huntite $Mg_3Ca(CO_3)_4$, a new mineral. Am. Min. **38,** 4—24, 1953.
40. FOX, M. and WYART, J.: Remarques sur la transformation polymorphique de l'anhydrite tungstique vers 900 C°. Bull. Soc. Franc. Min. **76,** 102—109, 1953.
41. FÖLDVÁRI-VOGL, M. : Untersuchung der mineralischen Zusammensetzung ungarischer Bauxitsorten mit der Differentialthermoanalyse. Acta Geol. Acad. Sci. Hung. **I.** 49—64, 1952.
42. ФЕЛДВАРИ-ФОГЛ, М. : Термический анализ образцов глин и лёсса Венгерской Низменности. Acta Geologica. **II.** 51—62, 1952.
43. FÖLDVÁRI-VOGL, M. : Nézsai és iszkaszentgyörgyi bauxitszelvények termikus vizsgálata Földt. Közl. **83,** 145—148, 1953.
44. FÖLDVÁRI-VOGL, M. and KLIBURSZKY, B. : Neue grundsätzliche Gesichtspunkte zur Theorie und Praxis der Differentialthermoanalyse. Acta Geol. Acad. Sci. Hung. **II,** 215—230, 1954.
45. FÖLDVÁRI-VOGL, M. and KLIBURSZKY, B. : Gerät zur thermischen Differential-Schnellanalyse. Geologie, **6,** 542—548, 1957.
46. FÖLDVÁRI-VOGL, M. and KOBLENCZ, V. : Facteurs de la décomposition thermique des dolomies. Acta Geol. Acad. Sci. Hung. **III,** 1—3, 15—26, 1955.
47. FÖLDVÁRI-VOGL, M. and KOBLENCZ, V. : Sur les possibilités de l'analyse thermique différentielle des minéraux de manganèse. Acta Geol. Acad. Sci. Hung. **IV,** 85—94, 1956.
48. FÖLDVÁRI-VOGL, M. and KOBLENCZ, V. : Differential thermal analysis of artifical manganese compounds. Acta Min.-Petr. Univ. Szegediensis. **IX,** 7—14, 1956.
49. FREDERICKSON, A. F.: Differential thermal curve of siderrite. Am. Min. **33,** 372—374, 1948.
50. GEDEON, T.: Aluminit (Websterit) of Gánt, Hungary. Acta Geol. Acad. Sci. Hung. **III** 27—44, 1955.
51. GEDEON, T.: Bayerit in Hungarian bauxite. Acta Geol. Acad. Sci. Hung. **IV,** 95—106. 1956.
52. GIBSON, R. E.: The influence of pressure on the high-low inversion of quartz. Journ. Physical Chem. **32,** 1197—1205, 1928.
53. GLASS, H. D.: Investigation of rank in coal by differential thermal analysis. Econ. Geol. **49,** 294, 1954.
54. GLASS, H. D.: Differential thermal analysis of coking coals. Fuel. **34,** 253—268, 1955.
55. ГОРБУНОВ, Н. Я.—ШУРЫГИНА, Я. А.: Кривые нагревания минералов, встречающихся в почвах и породах. Почвоведение, **1957.** 367.
56. GRAF, D. L.: Preliminary report on the variations in differential thermal curves of low-iron dolomites. Am. Min. **37,** 1—27, 1952.
57. GRASSELLY, GY. and KLIVÉNYI E.: Concerning the thermal properties of the manganese oxides of higher valencies. Acta Min. Petr. Univ. Szegediensis. **IX,** 15—32, 1956.
58. GRIM, R. E.: Differential thermal curves of prepared mixtures of clay minerals. Am. Min. **32,** 493—501, 1947.
59. GRIM, R. E.: Clay Mineralogy, London, Mc.Graw-Hill Publishing Company Ltd. 1953.
60. GRIM, R. E. and BRADLEY, W. F.: Rehydration and dehydration of the clay minerals. Am. Min. **33,** 50—59. 1948.
61. GRIM, R. E., BRAY, R. H. and BRADLEY, W. F.: The mica in argillaceous sediments. Am. Min. **22,** 813—829, 1937.
62. GRIM, R. E. and ROWLAND, R. A.: Differential thermal analysis of clay minerals and other hydrous materials. Am. Min. **27,** 223, 746—761, 801—818, 1942.
63. GRIMSHAW, R. W., HEATON, E. and ROBERTS, A. L.: The constitution of refractory clays. Thermal analysis methods. Trans. Brit. Ceram. Soc. **44,** 76—92, 1945.
64. GROFCSIK, J.: Agyagok vizsgálatának korszerű módszerei. M. Tud. Akad. Kémiai Oszt. Közl. **2,** 215—234, 1952.

65. GROFCSIK, J. and VÁGÓ, E.: Agyagok vizsgálatának korszerű módszerei. Építőanyag, **4,** 3—10. 1952.
66. GRUVER, R. M.: Precision method of thermal analysis. Journ. Am. Ceram. Soc. **31,** 323—328, 1948.
67. GRUVER, R. M.: Differential thermal analysis studies of ceramic materials. Journ. Am. Ceram. Soc. **33,** 96—101, 171—174, 1950.
68. GRUVER, R. M., HENRY, E. C. and HEYSTEK, H.: Suppression of thermal reactions in kaolinite. Am. Min. **34,** 869—873, 1949.
69. HAUL, R. A. and HEYSTEK, H.: Differentielle thermische Analyse der Dolomitzersetzung. Naturwissenschaften, **38,** 283—284, 1952.
70. HAUL, R. A. and HEYSTEK, H.: Differential thermal analysis of the dolomite decomposition. Am. Min. **37,** 166—179, 1952.
71. HENDRICKS, S. B., NELSON, R. A. and ALEXANDER, L. T.: Hydration mechanism of the clay mineral montmorillonite saturated with various cations. Journ. Am. Ceram. Soc. **62,** 1457—1464, 1940.
72. HENDRICKS, S. B., GOLDICH, S. S. and NELSON, R. A.: On a portable differential thermal analysis unit for bauxite exploration. Econ. Geol. **41,** 64—76, 1946.
73. HEROLD, P. G. and PLANJE, T. J.: Modified differential thermal analysis apparatus. Journ. Am. Ceram. Soc. **31,** 20—22, 1948.
74. HILLER, J. E. and PROBSTHAIN, K.: Anwendung der Differentialthermoanalyse auf Sulfide. Fortschritte d. Mineral. **33,** 148—150, 1955.
75. HOULDSWORTH, H. S. and COBB, J. W.: Trans. Brit. Ceram. Soc. **22,** 111. 1923.
76. JASMUND, K.: Die silikatischen Tonminerale. Angewandte Chemie. Monographie No. 60. Verlag Chemie, Weinheim, 1951.
77. JOURDAIN, A.: Untersuchungen der Bestandteile feuerfester Tonemittels der thermischen Analyse. Céramique **40,** 135—141, 1937.
78. KAUFFMAN, A. J. and DILLING, E. D.: Differential thermal curves of certain hydrous and anhydrous minerals with a description of the apparatus used. Econ. Geol. **45,** 222—224, 1950.
79. KAURKOVSKY, V. I.: On the multiple-stage character of thermal dissociation of siderites (in Russian). J. Priklad. Khim. 1954, 136—141.
80. KERR, P. F. and KULP, J. L.: Differential thermal analysis of siderite. Am. Min. **32,** 678—680, 1947.
81. KERR, P. F. and KULP, J. L.: Multiple differential thermal analysis. Am. Min. **33,** 387—419, 1948.
82. KERR, P. F., KULP, J. L. and HAMILTON, P. K.: Differential thermal analyses of reference clay mineral specimens. Preliminary Report No. 3. Am. Petroleum Inst. Project No. **49,** 1949.
83. KIEFER, CH.: Note sur quelques minéraux rares du groupe des phyllites. Bull. Soc. Franc. Min. **76,** 63—78, 1953.
84. KLIBURSZKY, B.: Thermische Schnellanalyse, ein DTA-Apparat für industrielle Serienprüfungen. Acta Geol. Acad. Sci. Hung. **IV,** 107—111, 1956.
85. KOBLENCZ, V. and NEMECZ, E.: Huntit előfordulása Dorogon. Földtani Közlöny, **83,** 391—395, 1953.
86. KOCH, S. and SZTRÓKAY, K. I.: Ásványtan. Tankönyvkiadó Budapest, 1955.
87. KONTA, J.: Thermické studium sedimentárni manganové horniny od Svábovcu. Sbornik UUG. XVIII. 1951. é
88. KONTA, J.: Petrografick4a chemické studium bauxitu od Markusovcu, Rozpravy Československé Akad. Ved. **6** , 11—64, 1954.
89. KONTA, J.: Dillnit — ein spezifisches Tonmineral. Chemie der Erde, **17,** 223—232, 1955.
90. KONTA, J.: Jilové minerály Československa. Praha, 1957.
91. KÖHLER, A. and WIEDEN, P.: Vorläufige Versuche in der Feldspatgruppe mittels der DTA. Neues Jahrb. f. Min. Monatshefte, Jahrg. **1954.** 249—252.
92. KÖHLER, A. and WIEDEN, P.: Die Quartzbestimmung in Gesteinen auf Differential-thermoanalitischen Weg. Tschermaks Min. u. Petr. Mitt. **V.** 3, 209—214, 1955.
93. KULP, J. L. and ADLER, H. H.: Thermal study of jarosite. Am. Journ. Sci. **248,** 475—487, 1950.
94. KULP, J. L., KENT, P. and KERR, P. F.: Thermal study of the Ca—Mg—Fe carbonate minerals. Am. Min. **36,** 643—670, 1951.
95. KULP, J. L. and KERR, P. F.: Multiple thermal analysis. Science, **105,** 413—414, 1947.
96. KULP, J. L. and KERR, P. F.: Improved differential thermal analysis apparatus.Am. Min. **34,** 839—845, 1949.

97. KULP, J. L. and PERFETTI, J. N.: Thermal study of some manganese oxide minerals. Min. Mag. **29,** 239—251, 1950.
98. KULP, J. L. and TRITES, A. F.: Differential thermal analysis of natural hydrous ferric oxides. Am. Min. **36,** 23—44, 1951.
99. KULP, J. L., VOLCHOK, H. L. and HOLLAND, H. D.: Age from metamict minerals. Am. Min. **37,** 709—718, 1952.
100. KULP, J. L., WRIGHT, H. D. and HOLMES, R. J.: Thermal study of rhodochrosite. Am. Min. **34,** 195—219, 1949.
101. KURNAKOV, N. S. and CHERNYCH, V. V.: Physikochemische Untersuchung der Serpentine und Chlorite. Mém. Soc. Russe Min. Ser. **2, 57,** 61—74, 1928.
102. KURNAKOV, N. S. and RODE, E. I.: Chemische Konstitution der natürlichen Eisenoxyhydrate. Z. anorg. Chem. **169,** 57—80. 1928.
103. KURYLENKO, C.: Analyse thermique de quelques tourmalines. Bull. Soc. Franc. Min. **73,** 49—54, 1950.
104. LE CHATELIER, H.: De l'action de la chaleur sur les argiles. Bull. Soc. Franc. Min. **10,** 204—211, 1887.
105. LEHMANN, H.: Die Differentialthermoanalyse. **1.** Beiheft der Tonindustrie-Zeitung.
106. LEHMANN, H.: Neuere Entwicklungen auf dem Gebiete der Differentialthermoanalyse. Ber. DKG. **32,** 172—175, 1955.
107. LINSEIS, M.: Moderne physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden als Helfer in der Keramik. Sprechsaal. **83,** 181—184, 1950.
108. LINSEIS, M.: Differentialthermoanalyse. Sprechsaal. **84,** 229, 1951.
109. LINSEIS, M.: Eine verbesserte Differentialthermoanalysenapparatur und deren Anwendung. Sprechsaal. **85,** 423—427, 1952.
110. LIPPMANN, F.: Der Mineralstand der Tone von Grossalmerode. Sprechsaal. **86,** 218—224, 1953.
111. LODDING, W. and STURM, E.: A new method of differential thermal analysis employing multiple thermocuples. Am. Min. **42,** 78—82, 1957.
112. MACKENZIE, R. C.: Differential thermal analysis of clay minerals. Trans. IVth. Int. Congr. Soil. Sci. Amsterdam **2,** 55—59, 1950.
113. MACKENZIE, R. C.: Differentialthermoanalyse und ihre Anwendung auf technische Stäube. TIZ. Zbl. **75,** 334—340, 1951.
114. MACKENZIE, R. C. and FARQUHARSON, K. R.: Standardisation of differential thermal analysis technique. 19. Congr. Géol. Intern. Alger, C. I. P. E. A. Fasc. XVIII. 1953.
115. MACKENZIE, R. C.: Differential thermal analysis and its use in soil-clay mineralogy. Geol. Förening. Stockholm. Förh. **78,** 508—525, 1956.
116. MCCONELL, D. and EARLEY, J. W.: Apparatus for differential thermal analysis. Journ. Am. Ceram. Soc. **34,** 183—187, 1951.
117. MANLY, R. L.: The differential thermal analysis of certain phosphates. Am. Min. **35,** 108—115, 1950.
118. MAREL, H. W. VAN DER: Quantitative differential thermal analysis of clay and other minerals. Am. Min. **41,** 222—244, 1956.
119. MURRAY, P. and WHITE, J.: Kinetics of the thermal dehydration of clays. III—IV. Trans. Brit. Ceram. Soc. **54,** 189—238, 1955.
120. NAGY, B. and FAUST, G. T.: Serpentines: natural mixtures of chrysotile and antigorite. Am. Min. **41,** 817—838, 1956.
121. NAGY K.: A montmorillonit mennyiségének és kristálykémiai formulájának meghatározása néhány magyar bentonitban. Földt. Közl. **84,** 3—15, 1954.
122. NAGY K.: Az úrkuti mangánkarbonátos érctelep ásványos alkata. Földt. Közl. **85,** 145—152, 1955.
123. NEMECZ E.: Szilikátásványok és azok teleptana. I. Veszprémi Vegyipari Egyetem. 1954.
124. NOLL, W.: Neuere Methoden zur Mineralanalyse von Tonen. Ber. DKG. **20,** 180—200. 1939.
125. NORIN R.: Die Zerfallsprodukte des Kaolinits. Geol. Fören. Stockholm Förn. **63,** 15—18, 1944.
126. NORRISH, K., ROGERS, L. E. R. and SHAPTER, R. E.: Kingite, a new mineral. Min. Mag. **31,** 351—357, 1957.
127. NORTON, F. H.: Critical study of differential thermal analysis for identification of the clay minerals. Journ. Am. Ceram. Soc. **22,** 52—63. 1939.
128. NORTON, F. H.: Analysis of high-alumina clays by the thermal method. Journ. Am. Ceram. Soc. **23,** 281—282, 1940.
129. NORTON, F. H.. Refractoires. 3. ed. McGraw-Hill Book Company Inc., New York. 1949.

130. Orcel, J.: L'analyse thermique des chlorites. Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, **183,** 565—567, 1926.
131. Orcel, J.: Recherches sur la composition chimique des chlorites. Bull. Soc. Franc. Min. **50,** 79—426, 1927.
132. Orcel, J.: Complément à l'analyse thermique des chlorites. Bull. Soc. Franc. Min. **52,** 194—197, 1929.
133. Orcel, J. and Caillère, S.: L'analyse thermique differentielle des argiles à montmorillonite. Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, **197,** 774—777, 1933.
134. Page, J. B.: Differential thermal analysis of montmorillonite. Soil Sci. **56,** 273—283, 1943.
135. Patterson, R. C.: Differential thermal analysis. Am. Ceram. Soc. Bull. **32,** 117—118, 1953.
136. Paulik, F. and Weltner, M.: Tőzegek és tőzegalkotórészek derivatív termogravimetriás vizsgálata. Acta Chimica Ac. Soc. Hung. (in print.)
137. Роде, Т. В.: Кислородные соединения марганца. Москва, 1952.
138. Роде, Т. В.: Петрографическое изучение углекислого лития. Доклады АН. СССР. 91, 313—314, 1953.
139. Ross, C. S.: Sauconite — a clay mineral of the montmorillonite group. Am. Min. **31,** 411—424, 1946.
140. Ross, C. S. and Hendricks, S. B.: Minerals of the montmorillonite group. Prof. Paper. U. S. Geol. Surv. **205,** B. 23—79, 1945.
141. Rowland, R. A. and Beck, C. W.: Determination of small quantities of dolomite by differential thermal analysis. Am. Min. **37,** 76—82. 1952.
142. Rowland, R. A. and Jones, E. C.: Variations in the differential thermal analysis curves of siderite. Am. Min. **34,** 550—558, 1949.
143. Rowland, R. A. and Lewis, D. R.: Furnace atmosphere control in differential thermal analysis. Am. Min. **36,** 80—91, 1951.
144. Roy, R., Middleswarth, E. T. and Hummel, F. A.: Mineralogy and thermal behavior of phosphates. Am. Min. **33,** 458—471, 1948.
145. Sabatier, G.: Recherches sur la glauconite. Bull. Soc. Franc. Min. **72,** 475—539, 1949.
146. Sabatier, G.: Sur l'influence de la dimension des cristaux de chlorites sur leur courbes d'analyse thermique differentielle. Bull. Soc. Franc. Min. **73,** 43—48, 1950.
147. Sabatier, G.: La mesure des chaleurs de transformation a l'aide de l'analyse thermique differentielle. I.—II. Bull. Soc. Franc. Min. **77,** 952—968, 1077—1083, 1954.
148. Sasvári, K. and Hegedűs, A.: Alumíniumoxihidrátok termikus bomlásának röntgen- és termoanalitikai vizsgálata. Magyar Kémiai Folyóirat, **60,** 333—346, 1954.
149. Sasvári, K. and Zalai, A.: The crystal structure and thermal decomposition of alumina and alumina hydrates as regarded from the point of view of lattice geometry. Acta Geol. IV. 415—466. 1957.
150. Saunders, H. L. and Giedroyc, V.: Differential thermal analysis in controlled atmosphere. Trans. Brit. Ceram. Soc. **49,** 365—374, 1950.
151. Schäfer, G. M. and Russel, M. B.: The thermal method as a quantitative measure of clay mineral content. Soil. Sci. **53,** 353—364, 1942.
152. Schmidt, G. R. and Heystek, H.: A saponite from Krugersdorp district. Transvaal. Min. Mag. **30,** 201—210. 1953.
153. Schwob, Y.: Sur la dissotiation thermique de la dolomite. Influence de farbles quantités de fondants. Compt. Rend. Acad. Sci. Paris **224,** 47—49, 1947.
154. Седлецкий, И. Д.: Рентгенографическая характеристика минерала «монотермит». Доклады АН. СССР. 67, 353—355, 1949.
155. Silverman, S. R., Fuyat, R. K. and Weiser, J. D.: Quantitative determination of calcite with carbonatebearing apatites. Am. Min. **37,** 221—222, 1952.
156. Smothers, W. J. and Chiang, Y.: Differential thermal curves of selected lignites. Econ. Geol. **47,** 384—396, 1952.
157. Soveri, U.: Differential thermal analysis of some quarternary clays of Fennoscandia. Ann. Acad. Sci. Fennicae. **A. III. №. 23,** 1950.
158. Speil, S., Berkelhamer, L. H., Pask. J. A. and Davies, B.: Differential thermal analysis, its application to clays and other aluminous minerals. U. S. Bur. Mines. Techn. Paper. No. **664,** 1945.
159. Stone, R. L.: Apparatus for differential thermal analysis under controlled partial pressures of H_2O or other gases. Journ. Am. Ceram. Soc. **35,** 76—82, 1952.
160. Szádeczky—Kardoss, E.: Rendszeres ásványtan. Miskolc, 1950.
161. Székely, I. and Vajda, L.: Cementipari nyersanyagok magashőmérsékletű differenciáltermoanalitikai vizsgálata. Építőanyag, **7,** 405—422, 1955.

162. Сердюченко, Д. П.: Хлориты, их химическая конституция и классификация. Тр. Инст. Геол. Наук. **140,** 1953.
163. Takáts T.: Hegyaljai kerámiai anyagok ásványi összetétele. Földtani Közlöny **86,** 446—461, 1956.
164. Tool, A. Qu. and Insley, H.: Observations on crystalline silica in certain divitrified glasses. Journ. Res. Nat. Bur. Stand. **21,** 743—772, 1938.
165. Tuttle, O. F. and Keith, M. L.: The granite problem. Evidence from the quartz and feldspat of a tertiary granite. Geol. Mag. **91,** 61—72, 1954.
166. Vachtl, J.: Mad'arské bauxity, jejích stáři a minerální složeni. Věstnik UUG, **XXIX.** 97—108, 1954.
167. *Виталь, Д. А.:* Микрометод термического анализа. Изв. АН. СССР., Сер. геол. 1952, 122—129.
168. Vold, M. J.: Differential thermal analysis. Anal. Chem. **21,** 683—688, 1949.
169. Wallach, R.: Analyse thermique des argiles. Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, **157,** 48—50, 1913.
170. Wieden, P.: Differential-thermoanalytische Untersuchungen an Magnesiten. Tschermaks Mineral. u. Petr. Mitt. **V.** 1—2, 1954.
171. White, W. A.: Allophanes from Lawrence County Indiana. Am. Min. **38,** 634—642, 1953.
172. Whitehead, W. L. and Breger, I. A.: Vacuum differential thermal analysis. Science, **LII,** 279—281, 1950.
173. Whitehead, W. L. and King, L. H.: Vacuum differential thermal analysis of coal. Econ. Geol. **50,** 22—41, 1955.
174. Wiklander, L.: Differentialtermisk analys av nagra kvartära svenska leror. Geol. Fören. Stockholm Förh. **72,** 119—132. 1950.
175. Wittels, M.: The differential thermal analyser as a micro-calorimeter. Am. Min. **36,** 615—621, 1951.
176. Wittels, M.: Some aspects of mineral calorimetry. Am. Min. **36,** 760—767, 1951.
177. Wittels, M.: Structural transformations im amphiboles at elevated temperatures. Am. Min. **36,** 851—858, 1951.

ROLLE DER DIFFERENTIAL-THERMOANALYSE IN DER MINERALOGIE UND IN DER GEOLOGISCHEN SCHÜRFUNG NACH MINERALISCHEN ROHSTOFFEN

Von

Frau M. FÖLDVÁRI-VOGL

Synoptische Abhandlung, die einerseits zur Anwendung der Differential-Thermoanalyse in der Mineralogie und in der Geologie Richtlinien zu geben wünscht, andererseits aber die bisher in Ungarn erzielten Ergebnisse zusammenfaßt.

Im ersten Teil der Abhandlung legt die Verfasserin die theoretischen Grundlagen des Verfahrens dar und gibt die Beschreibung der bei der Differential-Thermoanalyse angewendeten Apparatur. Die durch die Verfasserin und ihre Mitarbeiter an den Apparaten durchgeführten Änderungen werden besonders hervorgehoben.

Der zweite, umfangreichste Teil des Werkes behandelt die DTA-Untersuchung verschiedener Minerale. Die Minerale werden in ein mineralogisches System gruppiert behandelt. Bei den einzelnen Kurventypen wird die Aufmerksamkeit auch auf die eventuellen Anomalien gelenkt. Die gesammelten Erfahrungen werden an ungarischen Beispielen dargestellt.

Der abschließende Teil der Arbeit befaßt sich kurz mit der anderweitigen praktischen Anwendung der DTA-Methode.

Die im Text angeführten zahlreichen DTA-Kurven erleichtern den Geologen die Identifizierung der Minerale.

РОЛЬ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА В МИНЕРАЛОГИИ И В ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ РАЗВЕДКЕ НА МИНЕРАЛЬНЫЕ СЫРЬЯ

М. ФЁЛЬДВАРИ-ФОГЛ

Сводная работа, которая с одной стороны дает указания к применению дифференциально-термического анализа в минералогии и геологии, а с другой — суммирует полученные до сих пор в Венгрии результаты.

В первой части работы автор излагает теоретические основы методы, а затем приводит описание примененной для дифференциально-термического анализа аппаратуры. Особо описываются приборы, сконструированные автором и ее сотрудниками.

Вторая, наиболее пространная часть работы занимается дифференциально-термическим анализом отдельных минералов. Минералы обсуждаются по минералогическим группам. В связи с отдельными типами кривых автор обращает внимание и на возможные аномалии. Накопившиеся опыты демонстрируются на венгерских примерах.

Заключательная часть работы вкратце излагает другие возможности практического использования дифференциально-термического анализа.

Приведенными в текстовой части многочисленными кривыми, полученными при проведении дифференциально-термических анализов, автор желает облегчать геологам идентификацию минералов.

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója Műszaki felelős: Farkas Sándor

A kézirat nyomdába érkezett: 1957. XI. 29. — Terjedelem: 9 (A/5) ív, 62 ábra

44186/58 — Akadémiai Nyomda, Budapest, V., Gerlóczy utca 2. — Felelős vezető: Bernát György

The *Acta Geologica* publish papers on geological and relative subjects in English, German, French and Russian.

The *Acta Geologica* appear in parts of various size, making up one volume yearly.

Manuscripts should be addressed to :

Acta Geologica, Budapest 62, Postafiók 440.

Correspondence with the editors and publishers should be sent to the same address.

The rate subscription to the *Acta Geologica* is 110 forints a volume. Orders may be placed with "Kultura" Foreign Trade Company for Books and Newspapers (Budapest, VI., Népköztársaság útja 21. Account No. 43-790-057-181) or with representatives abroad.

Les *Acta Geologica* paraissent en français, allemand, anglais et russe et publient des travaux du domaine des sciences géologiques.

Les *Acta Geologica* sont publiés sous forme de fascicules qui seront réunis en un volume par an.

On est prié d'envoyer les manuscrits destinés à la rédactionàl'adresse suivante :

Acta Geologica, Budapest 62, Postafiók 440.

Toute correspondance doit être envoyée à cette même adresse.

Le prix de l'abonnement annuel est 110 forints.

On peut s'abonner à l'Entreprise du Commerce Extérieur de Livres et Journaux «Kultura« (Budapest, VI., Népköztársaság útja 21. Compte-courant No. 43-790-057-181) ou à l'étranger chez tous les représentants ou dépositaires.

«*Acta Geologica*» публикует научные статьи из области геологических наук на русском, немецком, английском и французском языках.

«*Acta Geologica*» выходит отдельными выпусками разного объема. Несколько выпусков составляют ежегодно один том.

Предназначенные для публикации рукописи следует направлять по адресу :

Acta Geologica, Budapest 62. Postafiók 440.

По этому же адресу направлять всякую корреспонденцию для редакции и администрации.

Подписная цена «*Acta Geologica*» — 110 форинтов за том. Заказы принимает предприятие по внешней торговле книг и газет «Kultura» (Budapest, VI., Népköztársaság útja 21. Текущий счет № 43-790-057-181) или его заграничные представительства и уполномоченные.

26,— Ft

INDEX

GEOCHIMIA — MINERALOGIA

FÖLDVÁRI-VOGL, M.: The Role of Differential Thermal Analysis in Mineralogy and Geological Prospecting — Rolle der Differential-Thermoanalyse in der Mineralogie und in der geologischen Schürfung nach mineralischen Rohstoffen — Роль дифференциально-термического анализа в минералогии и в геологической разведке на минеральные сырья 3

ACTA GEOLOGICA

(REM CRYSTALLOGRAPHICAM, MINERALOGICAM, PETROGRAPHICAM, GEOCHIMICAM, GEOPHYSICAM PALAEONTOLOGICAMQUE INCLUDENTIA)

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

REDIGIT

E. SZÁDECZKY-KARDOSS

TOMUS V FASCICULUS 2

AKADÉMIAI KIADÓ BUDAPEST

1958

ACTA GEOLOGICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA FÖLDTANI KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTŐSÉG ÉS KIADÓHIVATAL: BUDAPEST, V., ALKOTMÁNY UTCA 21

Az *Acta Geologica* német, angol, francia és orosz nyelven közöl értekezéseket a földtan és rokon tudományok köréből.

Az *Acta Geologica* változó terjedelmű füzetekben jelenik meg: több füzet alkot évenként egy kötetet.

A közlésre szánt kéziratok a következő címre küldendők:

Acta Geologica, Budapest 62, Postafiók 440.

Ugyanerre a címre küldendő minden szerkesztőségi és kiadóhivatali levelezés.

Az *Acta Geologica* előfizetési ára kötetenként belföldre 80 forint, külföldre 110 forint. Megrendelhető a belföld számára az Akadémiai Kiadónál (Budapest, V., Alkotmány utca 21. Bankszámla 05-915-111-44), a külföld számára pedig a „Kultúra" Könyv és Hírlap Külkereskedelmi Vállalatnál (Budapest, VI., Népköztársaság útja 21. Bankszámla 43-790-057-181 sz.) vagy annak külföldi képviseleteinél, bizományosainál.

Die *Acta Geologica* veröffentlichen Abhandlungen aus dem Bereiche der geologischen Wissenschaften in deutscher, englischer, französischer und russischer Sprache.

Die *Acta Geologica* erscheinen in Heften wechselnden Umfanges. Mehrere Hefte bilden jährlich einen Band.

Die zur Veröffentlichung bestimmten Manuskripte sind an folgende Adresse zu senden:

Acta Geologica, Budapest 62, Postafiók 440.

An die gleiche Anschrift ist auch jede für die Redaktion und den Verlag bestimmte Korrespondenz zu senden.

Abonnementspreis pro Band: 110 Forint. Bestellbar bei dem Buch- und Zeitungs-Aussenhandels-Unternehmen »Kultura« (Budapest, VI., Népköztársaság útja 21. Bankkonto Nr. 43-790-057-181) oder bei seinen Auslandsvertretungen und Kommissionären.

THE GEOCHEMISTRY OF HUNGARIAN BAUXITES PART I.

By

GY. BÁRDOSSY

HUNGARIAN GEOLOGICAL INSTITUTE, BUDAPEST

As the first step in geochemical analysis of Hungarian bauxite, the author investigated the quantity and distribution of main bauxite elements (Al, Si, Fe, Ti, O, H). Investigations were based on nearly 28 000 analyses for each of these elements and evaluated with the aid of mathematical statistics.

The average chemical composition was determined for each of the known bauxite occurrences in Hungary. Moreover, the most important statistical parameters (median, mode, variance, etc.) and the frequency distribution were separately determined for each component within each occurrence.

These data have served as a basis for demonstrating some interesting geochemical relationships. Comparison of the frequency distribution of elements among individual localities yielded a new relation as to the quality of bauxite in function of its geographical location. At last, the quantity relations of the main elements for theoretical considerations concerning the distribution of allitic minerals as well as an attempt for the possible causes of this distribution can be explained.

Introduction

The purpose of this study is the geochemical description of Hungarian bauxite. Its entire chemical composition will be treated, from the main elements to the trace components. The mineral bonds in which these elements tend to occur will be dealt with in the next step. Finally, conclusions will be drawn as to the possible genetics of Hungarian bauxites on the mineralogical and geochemical information obtained.

In compliance with the above set purposes, our work can be divided into four parts :

I. Main elements of Hungarian bauxite (Al, Si, Fe, Ti, O, H).

II. Accessory and trace elements in Hungarian bauxite.

III. Mineralogical aspects of the chemical composition.

IV. General geochemical evaluation, genetic considerations.

The present paper only contains Part I. The others will be published at a later date.

Hungarian bauxite occurs in geologically well-defined deposits which towards bedrock and cover are sharply bordered by readily detectable hiatuses and unconformities. However, the deposits contain argillaceous bauxite, bauxitic clay and even bauxite-free clay, besides the typical bauxite. Through-

out our investigations we will deal with the entire bauxite body. This is a geological as well as geochemical entity of which typical bauxite is only a part.

Up till now the bauxite-clay (allite-siallite) limit was universally defined by the so-called silica ratio (module), i. e. the ratio of Al_2O_3 to SiO_2 weight percentage. The rocks with a ratio value below unity were considered as siallites ; those above unity, as allites. However, this limit is purely arbitrary, lacking any kind of mineralogical or geochemical basis. Thus e. g. in kaolinite, almost only clay mineral of Hungarian bauxite, the silica ratio equals 0,85. Therefore, as much as 14,8 per cent of bauxite minerals may be present in a rock without raising the ratio above unity.

This circumstance led us to propose a different kind of classification, far more useful in delimiting gradually changing rock types of the bauxite body in a precise and geochemically correct manner.

1. Bauxite is defined as that part of the bauxite body in which more than 75 per cent of the whole aluminum content (equivalent to an Al_2O_3 content of 55 to 45 per cent) is present in the form of (oxy)hidroxides.

2. Rocks containing 75 to 25 per cent of its aluminum in the form of (oxy)hydroxides are argillaceous bauxites (Al_2O_3 content ranging from 45 to 35 per cent).

3. In bauxitic clay, less than 25 per cent of the total aluminum is present in the form of (oxy)hydroxides (35 to 30 per cent Al_2O_3 content).

4. Clay is defined as containing no aluminum (oxy)hydroxides at all, entirely consisting of clay minerals (Al_2O_3 content below 30 per cent).

The geochemical reasons for this sort of classification will be explained in the following publication.

On the basis of the above given definitions we have evaluated the data of 54 bauxite occurrences, the most important ones of the country. Their geographical and geological position is shown in Fig. 1. As to their geological structure we refer to a rich pertinent literature [8, 9, 10, 11]. For the sake of comparison, however, we have presented the stratigraphic columns of the more important occurrences (Fig. 2).

Part I. Main elements of Hungarian bauxite (Al, Si, Fe, Ti, O, H)

The distribution of the six main elements in Hungarian bauxite is known by tens of thousands of analyses. Before treating the systematic geochemical use of this enormous material, it is necessary to consider the methods of analysing these elements, the accuracy of the methods, etc.

The main elements are assayed in most of the cases by routine analyses, whereby the rest of the constituents are left out of consideration. The analyses here referred to were made by the laboratories of the Chemical Works, Kelen-

föld, of the Gánt and Iszkaszentgyörgy Bauxite Mines and of the Ajka Alumina Factory. In all of these laboratories the analyses were carried out on identical principles, resulting in homogeneity of the material, necessary for statistical treatment.

The analyses were made according to the prescriptions of Industry, Norm MNOSZ 3295/52. The amount of aluminum, silicium, iron and titanium is given in the oxidic form, whereas the combined bauxite water is registered under "ignition loss". The latter and silica are determined by gravimetric means, ferric oxide by titration and titania by colorimetry. The amount of alumina is computed by subtracting the percentages of the above components from one hundred per cent.

In routine analyses the entire iron content is oxidated to the ferric stage and determined as ferric oxide. Ignition loss comprises, beside combined water, total bivalent sulphur in the form of sulphur dioxide, most of hexavalent sulphur (about 90 per cent) and total carbon dioxide. On the other hand, the amount of ignition loss is decreased by the oxidation of ferrous to ferric iron. The given values of titania and ferric oxide give the true amount of these components. The percentage of silica is somewhat increased by a part of the aluminum content entering in calcium and magnesium aluminate. The amount of this error increases with the silicium content. This deviation is corrected on the ground of several decades of laboratory experiences, by subtracting 1% from the silica percentage, if the same exceeds 10 weight per cent and 10 relative per cent of the silica content if the same is below 10 weight per cent. Every other accessory component is comprised in the Al_2O_3 percentage, on the average, raising the value of the latter by 1 to 1,5 per cent.

The accuracy of routine analyses in absolute weight percentages is as follows :

SiO_2 below 10 per cent	$\pm$ 0,3 per cent
above 10 „ „	$\pm$ 0,5 „ „
Fe_2O_3	$\pm$ 0,3—0,5 per cent
TiO_2	$\pm$ 0,1 „ „
ignition loss	$\pm$ 0,3—0,4 „ „

It is impossible to give the accuracy of Al_2O_3 data, as it depends on the accuracy of determination, as well as on the percentual distribution of the components out of which amount they are indirectly computed.

1. *Investigation of the distribution of main elements*

The analysis population was grouped according to localities. With hardly any exceptions the analyses were made on samples from exploratory bores and/or shafts. The bauxite bodies were traversed by a more or less

regular network of bores and shafts. Furthermore, samples for analytical purposes were also taken at regular depth intervals (0,5 or 1,0 metres) at the shafts and drillings.

Thus the samples analyzed were evenly derived from the entire bauxite body. Consequently, the results of analysis reflect the actual chemical structure of the deposit.

A total of 27 875 routine analyses was used to characterize the 54 localities here treated. (The number of analyses belonging to the particular localities is listed in Table 11.) Geochemical evaluation for each element was separately carried out, by methods of mathematical statistics. The basic principles of the statistical methods used will be outlined at the appropriate point, but for more detailed information we must refer to pertinent literature [3, 56].

Only 29 of the 54 localities were treated in detail, namely those at which there was a sufficient number of analyses. In the case of the others the average composition was determined by computing only arithmetic means.

Alumina content of bauxite

To investigate this point, the frequency distribution of Al_2O_3 percentages for each of the 29 localities was determined.*

Considering the order of magnitude of alumina content, the grade width was set at one per cent. Because of our limited space we have to refrain from publishing these tables.

The average alumina content of Hungarian bauxite was generally considered to be 50 to 60 per cent. However, inspection of the frequency histograms shows that it varies between much broader limits. For further insight, extremal values were listed in Table 1. According to this Table, the greatest alumina content hitherto observed in Hungarian bauxite is 76,8 per cent, at the Nagyharsány locality. The maximum alumina content is 60 to 73 per cent in the rest of the greater occurrences ; 50 to 60 per cent in the smaller ones.

Minimum content usually varies between 20 to 30 per cent. Values smaller than these were restricted to the Nézsa (15,0), Harasztos (16,0) and Cseres (19,0) localities.

As these extremes may eventually be isolated ones, one per cent of the total number of analyses was left off from both extremities of the distribution table and extremal percentages were subsequently redetermined. The maximum thus obtained was generally between 55 and 65 per cent. Greater values, consequently, do not occur except in negligibly small parts — less than one per cent — of the bauxite body. The only exception is the Nagyharsány field where even this reduced extreme amounted to 74 per cent. The minimum values

* The frequency distribution table gives the number of analyses in each of the statistical classes, in percents of the total number of analyses (see 3.5.6).

Table 1

Geochemical parameters of Al_2O_3 content

Occurrence	Extremals				Central values			Scatter	
	lower		upper		Arithmetic mean	Median	Mode	Variance	Standard deviation
	100%	99%	99%	100%					
Sümeg	30,0	30,5	62,0	66,0	47,4	49,4	54,5		
Nyirád: Darvastó	22,0	29,5	60,5	73,0	48,2	50,1	52,5	51,7	±7,2
„ Deákihegy	25,0	32,0	62,0	71,0	52,2	55,2	57,5	60,8	±7,8
„ Táncsics II.	23,0	31,5	65,5	75,0	47,6	48,3	56,5	73,3	±8,6
„ Izamajor	26,0	32,0	63,5	72,0	51,1	54,4	56,5	61,5	±7,8
Zalahaláp	27,0	29,0	47,5	55,0	36,9	36,6	36,5		
Szőc: Vargatanya	28,0	30,0	55,0	57,0	41,1	40,2	39,5		
„ Félix II.	25,0	30,5	57,0	62,0	43,6	43,3	40,5	31,2	±5,6
„ Dorottya—Szárhegy	25,0	29,5	54,5	60,0	43,8	44,3	48,5	27,6	±5,3
„ Nyíreskút	27,0	30,0	57,5	68,0	44,4	45,7	49,5		
„ Malomvölgy	23,0	28,5	55,5	66,0	41,8	41,3	41,5	32,1	±5,7
Nagyvázsony	24,0	29,0	46,5	56,0	36,3	36,0	35,5		
Halimba: Cseres	19,0	34,0	63,5	71,0	48,5	47,6	46,5	51,9	±7,2
„ Tormáskút	23,0	33,5	62,5	67,0	50,0	50,6	53,5	39,7	±6,3
Városlőd: Öreghegy	25,0	32,0	63,5	68,0	46,9	47,1	54,5 (38,5)	66,4	±8,1
Fenyőfő	28,0	30,5	50,5	51,0	40,8	40,7	39,5		
Dudar	25,0	25,5	49,0	52,0	40,0	39,8	39,5		
Eplény	34,0	34,5	57,0	60,0	46,9	47,6	47,5		
Alsópere	27,0	32,5	61,5	63,0	47,2	47,2	48,5	44,4	±6,7
Tés	25,0	28,5	51,5	52,0	40,6	40,7	40,5		
Iszkaszentgyörgy:									
Kincses-József	24,0	34,5	59,5	65,0	50,9	52,0	52,5	22,6	±4,8
„ Rákhegy	29,0	35,5	61,5	70,0	52,7	53,8	54,5	26,1	±5,1
Gánt: Bagolyhegy	25,0	37,0	63,5	71,0	50,0	50,3	50,5	28,3	±5,3
„ Harasztos, Meleges, Újfeltárás	16,0	29,5	68,0	73,0	46,8	46,3	44,5	45,8	±6,8
Óbarok—Újbarok—Vázsony psz.	28,0	30,5	60,5	68,0	45,7	46,4	46,5	54,3	±7,4
Nagyegyháza	22,0	28,0	57,5	63,0	44,0	44,2	38,5	47,7	±6,9
Pilisszántó	21,0	22,5	60,0	62,0	42,1	41,3	41,5		
Nézsa	15,0	24,0	63,5	65,0	44,9	43,6	58,5		
Nagyharsány	27,0	30,0	74,0	77,0	58,1	62,0	62,5		

also became much more homogeneous, falling to 25 and 35 per cent on the average. The importance of values smaller than these is negligible as related to the entire bauxite body.

The distribution of Al_2O_3 percentages between the given extremities may, however, exhibit intense variations. To express the intensity of aluminum accumulation in a concise manner, central values such as the arithmetic mean, the median and the mode had to be computed. These values were determined for all of the 29 localities (Table 1).

As these values were derived from routine analyses, they contain 1 to 1,5 per cent of accessory and trace elements.

The greatest arithmetic mean, 56,7 per cent,* was obtained from the Nagyharsány bauxite. In 20 of the 29 localities the arithmetic mean ranged from 40 to 50 per cent. However, we may state that the average composition of our bauxite bodies show marked differences — greater than should be expected in a homogeneous rock. The reason for this is that the bauxite body is a complex of different varieties of rock.

Last but not least we have computed from the arithmetic means of individual occurrences the Al_2O_3 content of average Hungarian bauxite. In so doing the means of individual occurrences were weighed by the size of the occurrence. A result 44,8 per cent was in this way obtained.

It was considered necessary to determine the median beside the arithmetic mean because the former is more likely to express real chemical composition. The arithmetic mean is all too sensitive to values lying far from the average, small changes of which may cause it to alter significantly. However, being the percentage by which the number of analyses is divided in two equal parts, the median is insensitive to the skewness of the distribution. To facilitate evaluation the differences of medians and arithmetic means were listed in Table 2 in a decreasing order of the arithmetic mean. The table shows a remarkable relationship, namely that in deposits of greater Al_2O_3 percentage the median is greater than the arithmetic mean, whilst the opposite is observed in deposits of smaller Al_2O_3 content. On the other hand, the differences are larger in the former case (1 to 4 per cent) and smaller in the latter (generally below one per cent).

The cause of this phenomenon is, in our opinion, the one-directional trend of the bauxitization process which tends to make asymmetrize the originally symmetric aluminium distribution. Of course, this process will be most advanced in bauxite bodies of greater Al_2O_3 content.

Mode, the third central value, yields the Al_2O_3 percentage of maximum frequency, i. e. the location of the peak of the distribution curve. In comparing

* The arithmetic mean is computed by the formula

$$A = \frac{\sum_i^n w_i a_i}{\sum_i^n w_i}$$

where a_i is the middle percentual Al_2O_3 content of the ith class; w_i the number of analyses (frequency) in that class; and n the number of non-empty classes.

Table 2

Comparisan of average Al_2O_3 content with oter characteristich parameters

Occurrence	Arithmetic mean	Difference		Age of immediate cover	Shape of histogram
		to median	to mode		
Nagyharsány	58,1	+ 3,9	+ 4,4	Aptian	
Rákhegy	52,7	+ 1,1	+ 1,8	l. Eocene	
Deákihegy	52,2	+ 3,0	+ 5,3	l. Eocene	
Izamajor	51,1	+ 3,3	+ 5,4	l. Eocene	
Kincses-József	50,9	+ 1,1	+ 1,6	l. Eocene	
Tormáskút	50,0	+ 0,6	+ 3,5	Turonian	
Bagolyhegy	50,0	+ 0,3	+ 0,5	l. Eocene	
Cseres	48,5	− 0,9	− 2,0	l. Eocene	
Darvastó	48,2	+ 1,9	+ 4,3	Pleistocene + l. Eocene	
Táncsics II	47,6	+ 0,7	+ 8,9	Tortonian	
Sümeg	47,4	+ 2,0	+ 7,1	m. Eocene	
Alsópere	47,2	± 0,0	+ 1,3	Aptian	
Városlőd	46,9	+ 0,2	+ 7,6	l. Eocene	
Eplény	46,9	+ 0,7	+ 0,6	Pleistocene + l. Eocene	
Óbarok–Ujbarok	45,7	+ 0,7	+ 0,8	u. Oligocene	
Nézsa	44,9	− 1,3	+ 3,6	m. Eocene	
Nyireskút	44,4	+ 1,3	+ 5,1	l. Pliocene + l. Eocene	
Nagyegyháza	44,0	+ 0,2	− 5,5	u. Oligocene	
Dorottya–Szárhegy	43,8	+ 0,5	+ 4,7	l. Eocene	
Félix II	43,6	− 0,3	− 3,1	l. Eocene	
Pilisszántó	42,1	− 0,8	− 0,6	l. Eocene	
Malomvölgy	41,8	− 0,5	− 0,3	l. Eocene	
Vargatanya	41,1	− 0,9	− 1,6	l. Eocene	
Fenyőfő	40,8	− 0,1	− 1,3	l. Eocene	
Tés	40,6	+ 0,1	− 0,1	Aptian	
Dudar	40,0	− 0,2	− 0,5	l. Eocene	
Zalahaláp	36,9	− 0,3	− 0,4	Tortonian	
Nagyvázsony	36,3	− 0,3	− 0,8	Pliocene	

the mode with the former two central values we obtain the deviation of computed means fromthe most frequent value of the deposit. In the case of ideal rock composition the three values should approximately coincide.

The differences of modes and arithmetic means are also listed in Table 2. The results are similar to those obtained for medians, inasmuch as the mode is greater than the arithmetic mean in deposits of higher, and smaller in deposits of lower alumina content. Their differences in the former case are likewise greater, often reaching 5 to 9 per cent. Consequently, the distribution is most askew in cases of more intense alumina accumulation.

A further step in analyzing the frequency distribution was made by relegating the frequency percentages of the distribution tables into three groups, namely :

1. Al_2O_3 content above 48 per cent;
2. Al_2O_3 content 48 to 37 per cent;
3. Al_2O_3 content below 37 per cent.

The limiting values were chosen on the basis of a two-variable correlation reckoning (to be later described in a following paper) which showed that if 75 per cent of total aluminum in the given rock occurred in a hydroxidic form the most probable value of its alumina content was 48 per cent. In case of 37 per cent of average alumina content, 25 relative per cent is hydroxide and 75 per cent is in the clay minerals.

As mentioned in the introduction, rocks containing three quarters or more of their total aluminum in (oxy)hydroxidic form are termed bauxites, those with 25 to 75 per cent, argillaceous bauxite, and those below, bauxitic clay. Thus by above classification it becomes possible to determine the percentage of bauxite, argillaceous bauxite and bauxitic clay indirectly from their alumina content in the individual occurrences.

This triple grouping was illustrated in a diagram (Fig. 3) showing the localities in decreasing order of magnitude of the first group. (Al_2O_3 above 48 per cent.)

In Hungarian bauxite occurrences the proportions of these groups greatly vary. The deposit may contain a maximum of 87,4 per cent of bauxite (Rákhegy). There are four more occurrences (Kincses-József, Izamajor, Deákihegy and Nagyharsány) where some three quarters of the deposit consist of pure bauxite. In most of the occurrences, however, the amount of pure bauxite ranges from 20 to 70 per cent.

On the other hand, there are a number of localities where no more than 1 to 5 per cent of the entire deposit consists of alumina-rich bauxite (Tés, Dudar, Fenyőfő, Zalahaláp, Nagyvázsony).

It is remarkable that the decrease of bauxite content is accompanied by the increase of the argillaceous bauxite group instead of that of bauxitic clay.

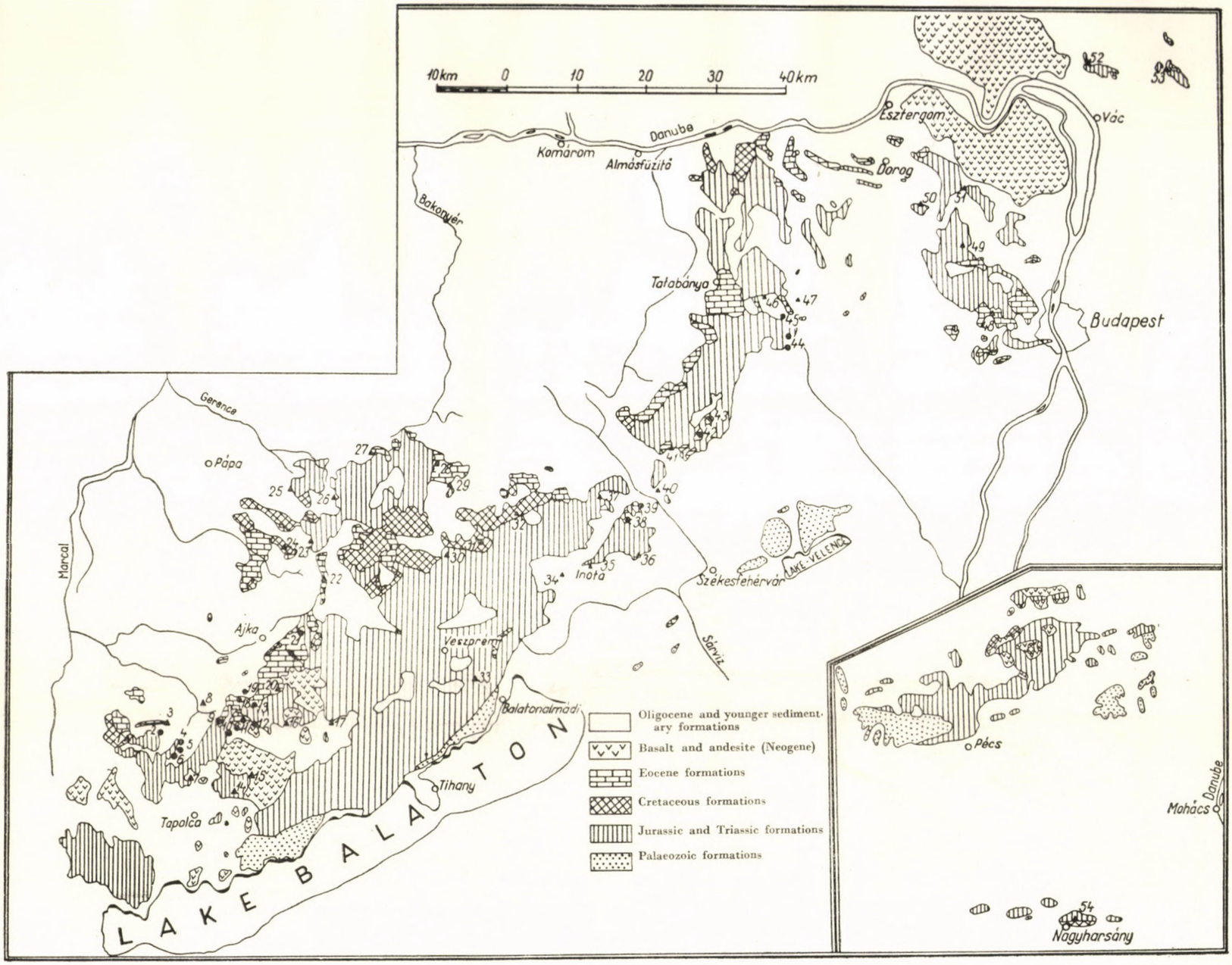


Fig. 1. Geological situation of Hungarian bauxite occurrences

Serials of bauxite occurrences:

1. Sümeg
2. Nyírád : Darvastó
3. Nyírád : Tüskés-major
4. Nyírád : Deáki-hegy
5. Nyírád : Táncsics II.
6. Nyírád : Izamajor
7. Zalahaláp : Véndekhegy
8. Nyírád : basin N.
9. Szőc : Vargatanya
10. Szőc : Félix II.
11. Szőc : Dorottya—Szárhegy
12. Szőc : Nyíreskút
13. Szőc : Malomvölgy
14. Hegyesd
15. Monostorapáti
16. Öcs
17. Nagyvázsony
18. Halimba : Cseres
19. Halimba : Tormáskút
20. Padrag : Kabhegy S.
21. Városlőd : Öreghegy
22. Csehbánya
23. Iharkút
24. Bakonyjákó
25. Ugod
26. Bakonybél : Hubertlak
27. Fenyőfő
28. Csesznek : Kővölgy-árok
29. Dudar
30. Eplény
31. Alsópere
32. Tés
33. Szentkirályszabadja
34. Várpalota
35. Inota
36. Csór
37. Isztimér : Vöröshegy
38. Iszkaszentgyörgy : Kincses-József
39. Iszkaszentgyörgy : Rákhegy
40. Magyaralmás
41. Csákberény
42. Gánt : Bagolyhegy
43. Gánt : Harasztos, Újfeltárás
44. Óbarok—Újbarok—Vázsony psz.
45. Nagyegyháza
46. Mesterberek
47. Tükrösmajor
48. Budakeszi
49. Pilisvörösvár
50. Piliscsaba
51. Pilisszántó
52. Szendehely : Naszál
53. Nézsa
54. Nagyharsány

● Larger occurrences thoroughly investigated
▲ Less thoroughly known, smaller occurrences, and superficial indications

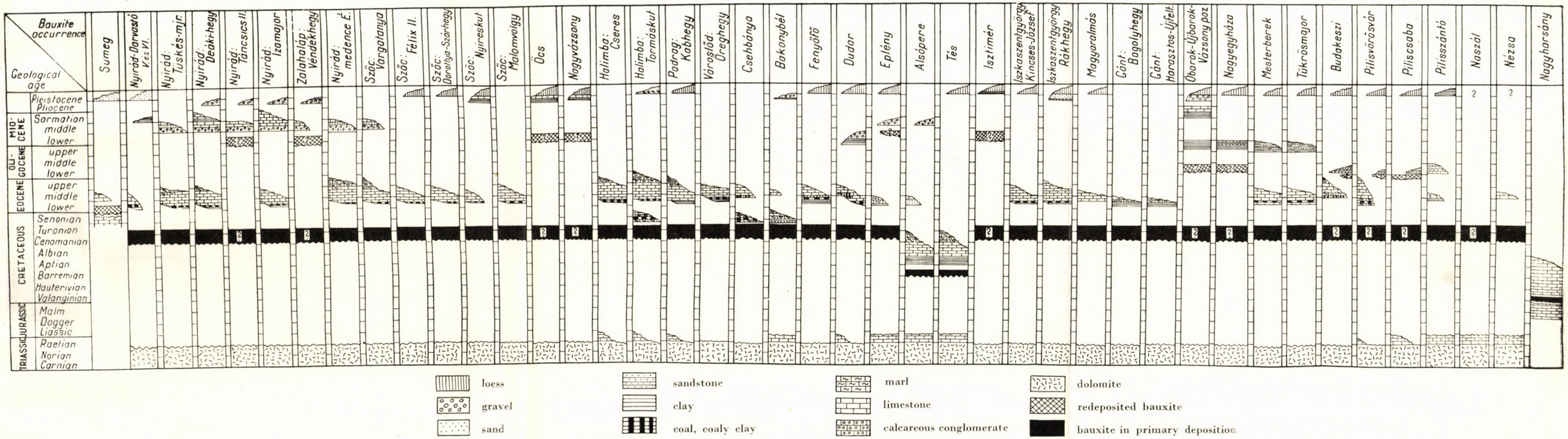


Fig. 2. Stratigraphical position and structure of Hungarian bauxite deposits and traces

Thus most of the non-bauxitic parts of the deposit consists of argillaceous bauxite. The amount of bauxitic clay, i. e. of rock containing less than 37 per cent of alumina, varies from 5 to 20 per cent. The Zalahaláp and Nagyvázsony

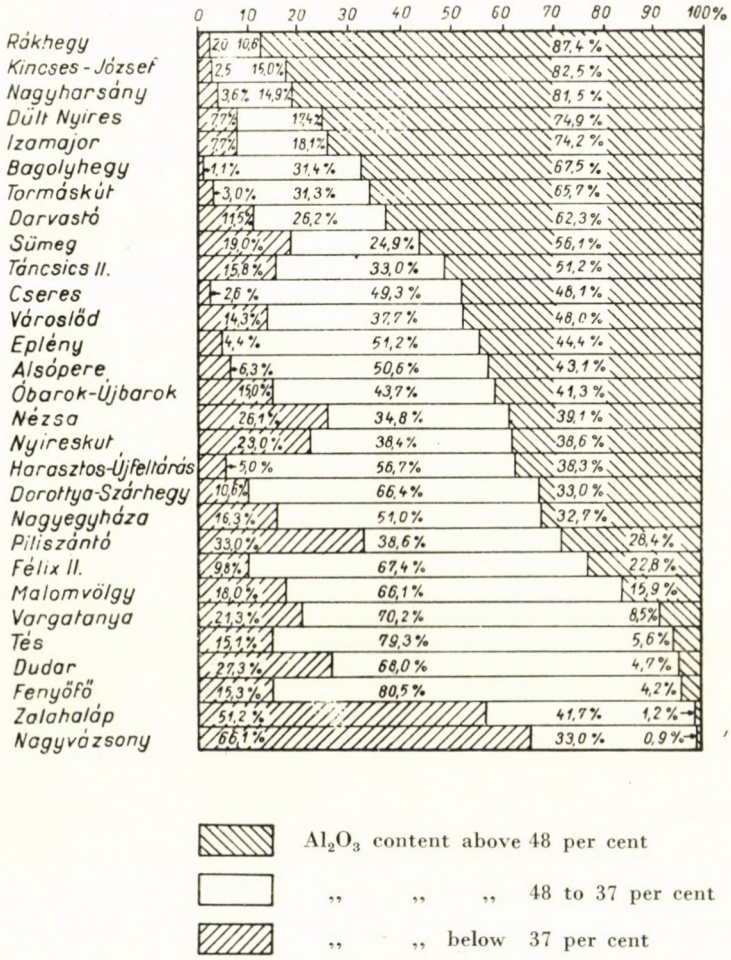


Fig. 3. Frequency distribution of Al_2O_3 content

13,4% : frequency percentages of the three groups

occurrences are exceptions, however, the share of bauxitic clay being 57,1 and 66,1 per cent, respectively. Consequently, these have to be considered not so much as bauxite deposits but rather bauxitic clay occurrences containing a lot of argillaceous and some pure bauxite.

The frequency distribution is the most strikingly revealed by the frequency histograms constructed from the distribution tables. For this reason for each locality we have drawn the frequency histogram of alumina content. From the shape of the histograms, the localities can be graded into four groups (Diagram 1).

1. The shape of the histogram reflects the "ideal" composition of a homogeneous rock. It has a single symmetrical peak, i. e. the frequency percentages decrease both ways similarly.

Of the considered 29 localities 16 belong to this group (Zalahaláp, Vargatanya, Félix II, Dorottya-Szárhegy, Malomvölgy, Nagyvázsony, Cseres,

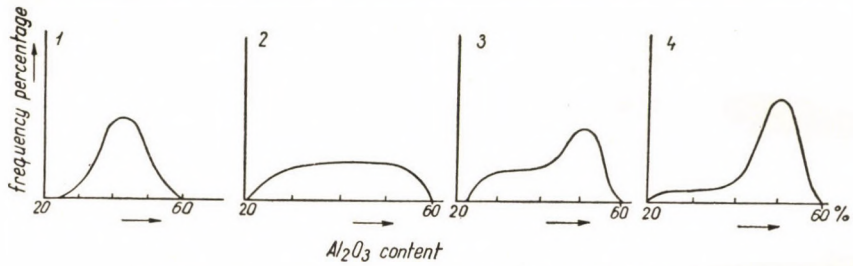


Diagram 1. Typical frequency diagrams of Al_2O_3 content

Tormáskút, Fenyőfő, Dudar, Eplény, Alsópere, Tés, Bagolyhegy, Harasztos, Óbarok-Újbarok).

2. The histogram is squat with an unclearly defined peak, or with no peak at all. Notwithstanding, the distribution is symmetrical. There are five occurrences to this group (Pilisszántó, Táncsics II, Nagyegyháza, Nézsa and Városlőd). In these occurrences there is no excessive domination of any of the three rock types.

3. The asymmetry of the histogram is the outstanding feature of the third type. The peak occurs in the zone of large alumina percentages with somewhat smaller volumes of rock containing intermediate and small percentages of Al_2O_3. There are three occurrences of this sort (Nagyharsány, Nyíreskút and Sümeg).

4. This group is characterized by curves of a strong peak around 50 to 60 per cent and a flank with small amplitudes between 30 and 50 per cent. Towards the upper limit of alumina content the curve quite abruptly ceases. This type is the extremely asymmetric variety of the last one.

The occurrences of Nyirád: Izamajor, Dűlt-Nyíres and Darvastó as well as the Rákhegy and Kincses-József fields of Iszkaszentgyörgy can be relegated to this same group.

On comparing the above-defined groups with Table 2 of average alumina content it can easily be perceived that the histograms of occurrences of

small average alumina content are more similar to the ideal homogeneous rock composition. It seems that bauxitization of the present locality had a material as a base of such a composition. Already this, somewhat bauxitized material, could have been transported from elsewhere. On the other hand, the histograms of occurrences with the largest averages tend to be most askew, namely in the direction of large alumina content. The inverse sort of asymmetry was not observed in any of the cases. In our opinion this feature is likewise connected with the one-directional character of the bauxitization process. This is why the end product of the process was most accumulated, resulting in the skewness of the distribution. The drawn-out flank was probably left over by a natural slowing-down of the bauxitization process, according to mass action law.

The absence of important cases of opposite skewness points to the absence of opposite (clay-forming) processes of notable intensity. However, the prevalence of the arithmetic mean over median and mode in cases of smaller average alumina content suggest the smaller-scale acting of such processes. The detailed explanation of this complex of problems will follow in the chapter on bauxite genetics, to be published in a separate paper.

Let us further investigate the scatter of the analysis data, i. e. the deviation of individual analyses from the arithmetic mean of the occurrence. Scatter may be expressed with the aid of two parameters, namely variance (average of square deviation) and standard deviation (square root of variance).*

From a geochemical point of view these parameters indicate the deviation of the bauxite body from homogeneity, as regards the distribution of element or compound in question. In case of ideally homogeneous composition these parameters become infinitely small, whereas they will increase with the inhomogeneity of the rock body.

Variance and standard deviation were only computed for localities with a sufficient number of analyses, permitting a reliable determination. In case of too small a number of analyses the values tend to be overmuch influenced by exceptional analysis results.

The results are listed in Table 1. The standard deviation varies between rather broad limits (8,6—4,8 per cent). It is the smallest for the Kincses-József and Rákhegy occurrences (4,8 and 5,1). These localities possess the most

*Variance is calculated by the formula

$$\delta^2 = \frac{\sum_1^n (x_i - x_0)^2 w_i}{\sum_1^n w_i}$$

where n is the number of non-empty statistical classes, x_i the percentage of alumina in the ith analysis, x_0 the value of the arithmetic mean and w the frequency of analyses in the individual classes.

The standard deviation is the square root of variance (δ).

homogeneous alumina distribution. The greatest scatter is observed at the occurrence of Táncsics II, standard deviation being almost twice the above value (8,6 per cent). The Táncsics II occurrence is a partly redeposited bauxite body covered by Miocene sediments. During redeposition the bauxite body underwent some inhomogenization. There are similarly great values of scatter, in all localities covered by sediments newer than Eocene, where there was a possibility of partial or complete reworking. Occurrences of this type are Óbarok-Újbarok (7,4 per cent), Darvastó (7,2 per cent) and Nagyegyháza (6,9 per cent). From this point of view the great variance and standard deviation characterizing the Eocene-covered i. e. unreworked Izamajor, Dült-Nyíres and Városlőd fields seem peculiar. However, the excessive asymmetry of the distribution mentioned is sufficient explanation for so great a scatter.

To study the geographical distribution of alumina accumulation, the true average alumina content of the occurrences, obtained by correcting for accessories and traces, was plotted on a condensed geologic map of the Transdanubian Central Hungarian Mountains (Fig. 4). According to this figure, the occurrences with maximum alumina content occur along a line of NE-SW strike, on both sides bordered by areas with localities of less than 40 per cent average alumina content. The optimal zone of bauxite formation is some ten kilometres wide. It exhibits two soft archings of a southeasterly trend, one around Nyirád and Halimba and an other around Iszkaszentgyörgy and Gánt. It is just at these points that alumina content reaches peak values (above 46 per cent).

In the Bakony Mountains the average alumina content of occurrences lying North and South of the optimal axis inversely varies with the distance of the occurrence from the same. E. g. we find this feature proceeding from Halimba through the Szőc fields towards Nagyvázsony as well as, considering the Zalahaláp occurrence and the Tés, Dudar and Fenyőfő localities. Moreover, the same relation holds true for the Buda-Pilis Mountains, as proven by the Pilisszántó, Pilisvörösvár, Budakeszi sequence of occurrences. The bauxite boulders found in the area of Szentkirályszabadja were most probably transported in the lower Pliocene from the NW, this being the reason for their anomalously high alumina content (41,1 per cent).

According to the generally accepted view, all of Hungarian bauxite deposits have originally been of the same high quality, which was subsequently degraded by chemical processes (Dudar) or by redeposition and resilification (Zalahaláp, Öcs). This view is herewith proved untenable, as more or less redeposited bauxite bodies of relatively young cover (Táncsics II, Eplény, Óbarok-Újbarok, Nagyegyháza) are seen to occur along the optimum axis.

According to our opinion, the evolution of this bauxite axis may most probably be due to palaeogeographic reasons. However, the detailed palaeogeographic maps of the individual Cretaceous stages which would more

easily facilitate the discussion of this point are as yet lacking. Nevertheless, it suggests itself that the zone of the bauxite axis must have been a peneplained flatland on the shore of the Cretaceous sea.

The sketch map above given, will be useful in planning perspectivic bauxite prospecting, as it points out the areas which seem the most hopeful.

Finally, we have to discuss the Nagyharsány deposit, geographically as geochemically separated from the rest of our bauxite occurrences. Its alumina content (56,7 per cent on the average) is significantly exceeding that of the others. The explanation for this feature may lie in differences of mother rock as well as in the different circumstances of formation.

In looking for a correspondence between the geological age and the alumina content in Table 2 we have listed the geological age of the immediate cover of the bauxite deposits. The compilation shows that in occurrences with lower and upper Cretaceaous or Eocene cover there is no correlation between alumina content and cover age. Consequently, alumina accumulation was controlled by the palaeogeographic situation rather than by the stratigraphic position.

The deposits carrying Oligocene or younger covers may also be of relatively greater (Darvastó, Táncsics II, Eplény) or smaller (Zalahaláp, Nagyvázsony) alumina content. As the post-depositional geological history of these deposits must have been much more eventful than that of the above ones, it is remarkable that the chemical composition should be so much less influenced than hitherto supposed. Therefore the bauxite deposits rather suffered total erosion, than degradation.

Silica content of bauxite

An overwhelming majority (99 per cent) of silica in bauxite occurs in the form of clay minerals. Quartz is totally negligible in most of the occurrences. Silica content may greatly vary within the bauxite complex, extremities of 0,1 and 55 per cent being possible. We have treated the data of silica content in the same manner as those of alumina. The maximum and minimum values of the individual occurrences are similarly listed (Table 3). The 0,5 per cent minimum is quite frequent, it occurs in most of the fields around Nyirád, Halimba, Szőc and Iszkaszentgyörgy. In most of the other localities it ranges from 1 to 5 per cent, reaching 8 to 14 per cent in no more than five small occurrences (Zalahaláp, Nagyvázsony, Fenyőfő, Dudar, Tés). The small extremes for most of the fields above-noted are not exceptional values. By excluding one per cent of the analyses the lower limit is increased by but 0,5 to 2,0 per cent.

On the other hand, there are a number of exceptional values around the upper extreme. The greatest silica content was observed in one of the Malomvölgy samples (55 per cent). In all of the other occurrences the maximum ranged

Table 3

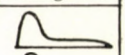
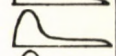
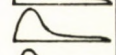
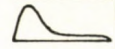
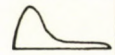
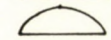
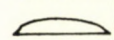
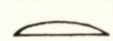
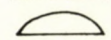
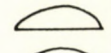
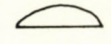
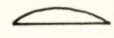
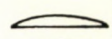
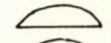
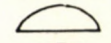
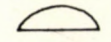
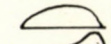
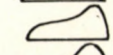
Geochemical parameters of SiO_2 content

Occurrence	Extremals				Central values			Scatter	
	lower		upper		Arithmetic mean	Median	Mode	Variance	Standard deviation
	100%	99%	99%	100%					
Sümeg	1,0	2,0	44,0	46,0	17,2	12,3	2,5		
Nyirád : Darvastó	0,1	1,0	40,0	44,0	11,5	5,6	2,5	135,7	±11,6
,, Deákihegy	0,1	0,5	39,0	41,0	11,0	6,2	1,5	122,9	±11,1
,, Táncsics II.	0,1	0,5	39,5	42,0	17,6	16,1	2,5	145,1	±12,0
,, Izamajor	0,1	1,0	41,5	46,0	11,8	6,4	2,5	141,5	±11,9
Zalahaláp	14,0	17,5	43,5	46,0	35,3	36,7	36,5		
Szőc : Vargatanya	5,0	6,0	38,0	39,0	22,8	22,3	17,5		
,, Félix II.	0,1	1,5	39,0	40,0	19,5	20,0	26,5	87,7	± 9,4
,, Dorottya—Szárhegy	0,1	1,0	39,5	42,0	13,7	12,4	2,5	111,9	±10,6
,, Nyíreskút	1,0	1,5	40,5	42,0	16,9	13,3	4,5		
,, Malomvölgy	1,0	1,0	43,0	55,0	18,1	18,6	2,5	121,3	±11,0
Nagyvázsony	9,0	13,5	43,5	45,0	33,8	35,9	36,5		
Halimba : Cseres	0,1	0,5	38,0	43,0	16,3	17,1	1,5	95,0	± 9,7
,, Tormáskút	0,1	0,5	35,0	49,0	12,7	11,0	1,5	68,9	± 8,3
Városlőd : Öreghegy	1,0	1,0	39,5	47,0	18,2	16,7	9,5	127,3	±11,3
Fenyőfő	11,0	13,0	43,0	44,0	30,0	29,9	30,5 (28,5)		
Dudar	8,0	10,5	40,0	41,0	27,8	27,0	25,5		
Eplény	1,0	2,5	34,5	40,0	14,0	12,6	4,5		
Alsópere	2,0	2,0	38,0	41,0	18,3	18,8	21,5	70,3	± 8,4
Tés	14,0	17,0	37,0	38,0	25,0	24,4	23,5		
Iszkaszentgyörgy Kincses-József	0,1	1,0	36,5	44,0	8,2	6,0	2,5	49,2	± 7,0
,, Rákhegy	0,1	1,0	36,0	39,0	8,0	4,8	1,5	63,5	± 8,0
Gánt : Bagolyhegy	1,0	3,0	37,0	42,0	16,5	16,0	14,5	54,8	± 7,4
,, Harasztos, Meleges, Újfeltárás	1,0	3,0	41,0	46,0	21,1	21,2	27,5	83,7	± 9,1
Óbarok—Újbarok—Vázsony psz.	2,0	4,0	41,5	47,0	17,3	13,7	9,5	114,4	±10,7
Nagyegyháza	3,0	4,0	41,0	46,0	19,9	18,7	11,5	108,6	±10,4
Pilisszántó	3,0	3,5	44,0	45,0	21,7	20,7	20,5		
Nézsa	1,0	1,0	45,0	46,0	22,5	26,5	1,5		
Nagyharsány	0,1	0,5	45,0	52,0	15,0	9,3	4,5		

from 38 to 49 per cent. However, after excluding the lateral one per cent the extremes were reduced by as much as 4 to 8 per cent, indicating that no more than a negligible part of the bauxite body is composed of rocks of an excessive

Table 4

Comparison of average SiO_2 content with other characteristic parameters

Occurrence	Arithmetic mean	Difference to median	Difference to mode	Age of immediate cover	Shape of histogram
Rákhegy	8,0	− 3,2	− 6,5	l. Eocene	
Kincses-József	8,2	− 2,0	− 5,7	l. Eocene	
Deákihegy	11,0	− 4,8	− 9,5	l. Eocene	
Darvastó	11,5	− 5,9	− 9,0	Pleistocene + l. Eocene	
Izamajor	11,8	− 5,4	− 9,3	l. Eocene	
Tormáskút	12,7	− 1,7	−11,2	Turonian	
Dorottya–Szárhegy	13,7	− 1,3	−11,2	l. Eocene	
Eplény	14,0	− 1,4	− 9,5	Pleistocene + l. Eocene	
Nagyharsány	15,0	− 5,7	−10,5	Aptian	
Cseres	16,3	+ 0,8	−14,8	l. Eocene	
Bagolyhegy	16,5	− 0,5	− 2,0	l. Eocene	
Nyireskút	16,9	− 3,6	−12,4	l. Pliocene + l. Eocene	
Sümeg	17,2	− 4,9	−14,7	m.Eocene	
Óbarok–Ujbarok	17,3	− 3,6	− 7,8	u.Oligocene	
Táncsics II	17,6	− 1,5	−15,1	Tortonian	
Malomvölgy	18,1	+ 0,5	−15,6	l. Eocene	
Városlőd	18,2	− 1,5	− 8,7	l. Eocene	
Alsópere	18,3	+ 0,5	+ 3,2	Aptian	
Harasztos – Ujfeltárás	18,3			l. Eocene	
Félix II	19,5	+ 0,5	+ 7,0	l. Eocene	
Nagyegyháza	19,9	− 1,2	− 8,4	u.Oligocene	
Pilisszántó	21,7	− 1,0	− 1,2	l. Eocene	
Nézsa	22,5	+ 4,0	−21,0	m.Eocene	
Vargatanya	22,8	− 0,5	− 5,3	l. Eocene	
Tés	25,0	− 0,6	− 1,5	Aptian	
Dudar	27,8	− 0,8	− 2,3	l. Eocene	
Fenyőfű	30,0	− 0,1	+ 0,5	l. Eocene	
Nagyvázsony	33,8	+ 2,1	+ 2,7	Pliocene	
Zalahaláp	35,3	+ 1,4	+ 1,2	Tortonian	

silica content. The maximum ranges to be regarded as valid are from 37 to 43 per cent.

The arithmetic mean silica content of bauxite occurrences is rather variable : a minimum of 8,0 per cent was found for Rákhegy and a maximum of 35,3 for Zalahaláp (Table 4). In the bulk of occurrences, however, the mean lies between 15 and 25 per cent. In average the great differences of silica content point to the fact that of the main components, silica has suffered the most important geochemical influences.

On the basis of arithmetic mean computation the average silica content of Hungarian bauxite was found to be 18,0 per cent. This value is remarkably great : however, we must consider that the geological bauxite bodies here treated consist to some part not only of pure bauxite. Thus the average rock of the bauxite body in nature reveals itself to be rather argillaceous.

The frequency distribution of silica is the most asymmetric of all of the main components. Consequently, in most cases there is a marked difference between medians and arithmetic means. The differences are listed in Table 4, similarly to those computed for alumina. The picture is roughly the opposite of that obtained for the latter. The median is in most cases smaller than the arithmetic mean, excepting some localities of large silica content. In bauxite, silica is an exact opposite to alumina : the enrichment of the one is accompanied by a poverty in the other. On the other hand, the differences between arithmetic mean and median are greater than in the case of alumina (2 to 6 per cent).

The behavior of the mode is of special interest. In 12 of the occurrences the mode, i. e. the most frequent silica percentage, varies from 1,0 to 3,0 per cent. This group contains all the fields around Nyirád, Iszkaszentgyörgy and Halimba as well as Dorottya-Szárhegy at Szőc and Nézsa. In these localities the most frequent silica percentage is by far (7 to 20 per cent) smaller than the arithmetic mean. This indicates that in these localities pure bauxite with almost no silica is predominant. In localities with greater silica averages the difference tends to be much smaller. Also here the mode is generally less than the arithmetic mean. However, especially at occurrences of maximum silica content, the mode exceeds the arithmetic mean (Zalahaláp, Nagyvázsony, Fenyőfő).

The large negative skewness observed throughout the silica distributions indicate that in the course of bauxitization this element suffered one-directional changes the most intensely (extraction, washing-out, desilification). The simultaneous enrichment of aluminium, iron and titanium have occurred at the expenses of this single element.

Also here frequency percentages were relegated into the three following groups :

1. SiO_2 content below 10 per cent;
2. SiO_2 content 10 to 30 per cent;
3. SiO_2 content above 30 per cent.

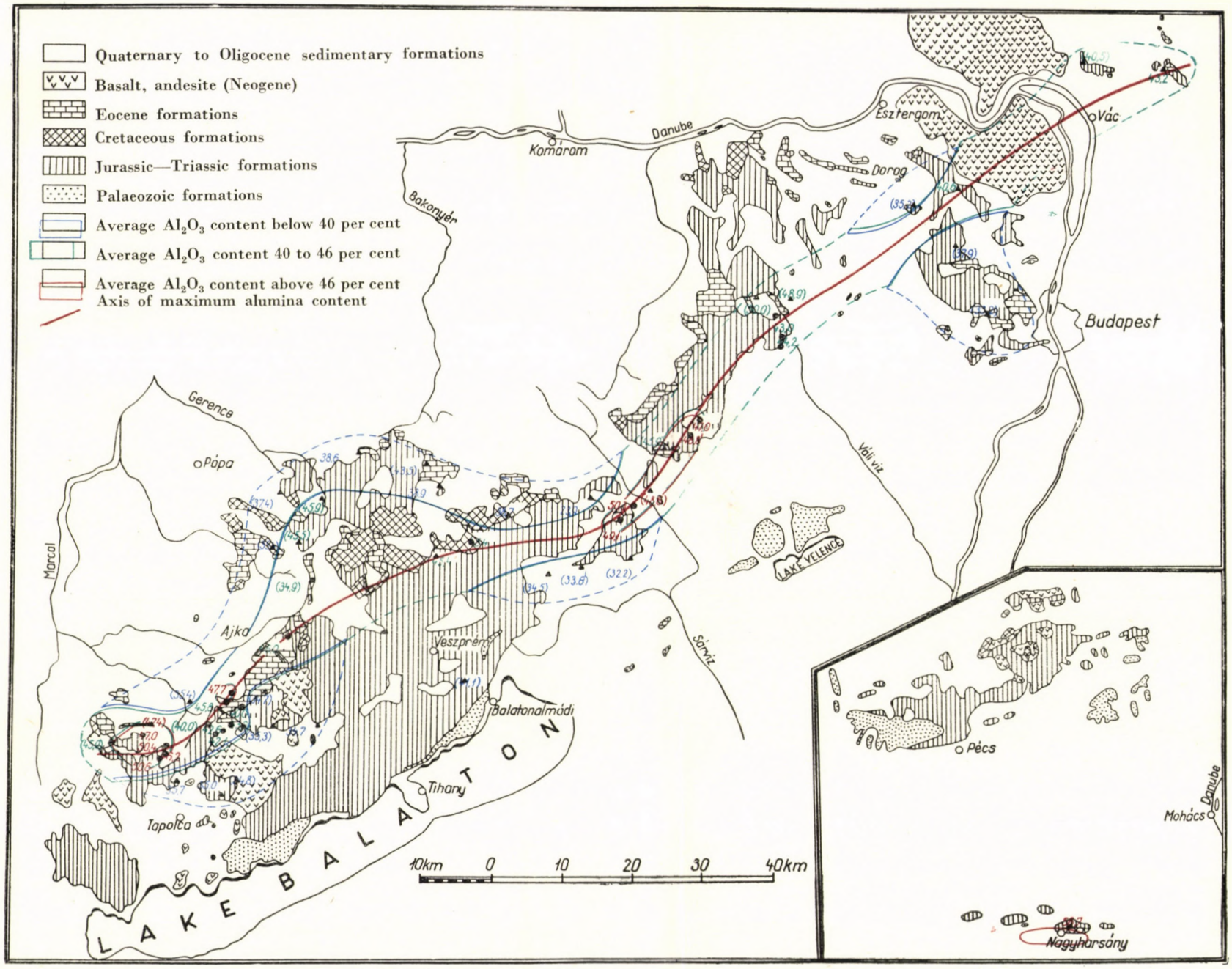


Fig. 4. Average Al_2O_3 content of Hungarian bauxite occurrences

- ● Larger, thoroughly investigated occurrences.
- ▲ Smaller, less thoroughly known occurrences and superficial indications

49,6 Average alumina content of occurrence
(36,0). Uncertain average from small number of data

This classification is arbitrary to some extent. It rests on the practical usage of calling bauxite silica-poor if containing less than ten per cent silica and silica-rich if containing more than thirty.

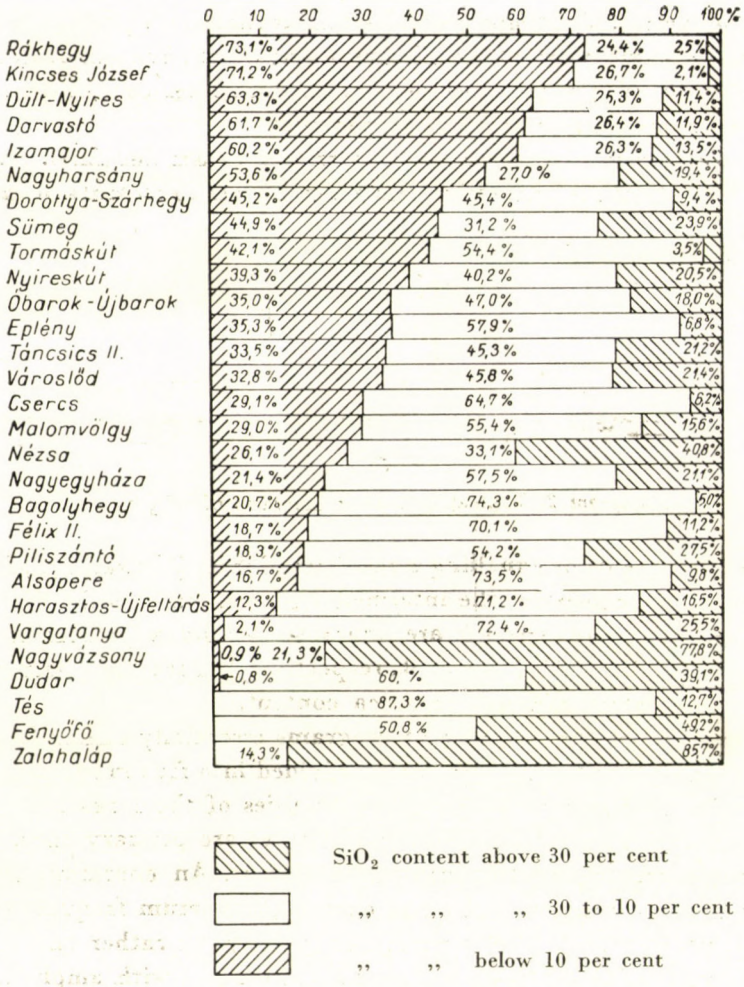


Fig. 5. Frequency distribution of SiO_2 content

12,3% : frequency percentages of the three groups

The predominance of silica-poor bauxite (73,1 per cent) is conspicuous in the case of the Rákhegy occurrence. It occurs in similarly great quantities in the Kincses-József, Dült-Nyíres, Darvastó and Izamajor deposits (71 to 60 per cent). The Iszkaszentgyörgy region consequently contains the purest bauxite of our country, a fact that was already demonstrated by the arithmetic means (Fig. 5).

The subsequent group contains eighteen occurrences. With the exception of some smaller localities they belong to the Halimba, Gánt and Szőc areas. In these, the silica-poor and intermediate types occur in approximately equal proportions, whereas some are even characterized by the predominance of the latter (Alsópere 73,5, Bagolyhegy 74,3, Harasztos 71,2 per cent).

In the occurrences of the Halimba and Gánt environment the share of silica-rich (clayey) bauxite does not yet excend 10 per cent, but in the others it reaches to as much as to 30 to 40 per cent.

The last group contains six occurrences of smaller sizes. In these the proportion of bauxite containing less than 10 per cent silica is insignificant

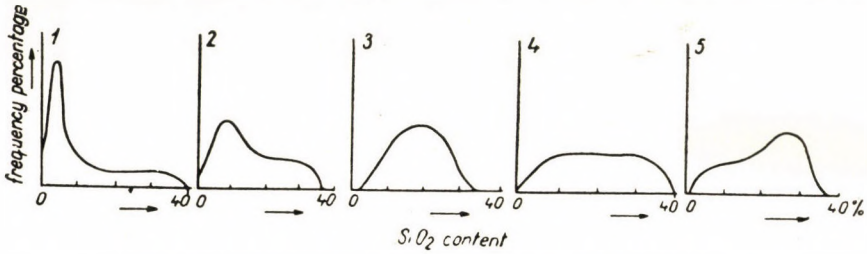


Diagram 2. Typical frequency diagrams of SiO_2 content

(less than 2 per cent) or equalling zero. Four of these (Vargatanya, Dudar, Tés, Fenyőfő) mostly consist of the intermediate type, whereas the remaining two (Zalahaláp and Nagyvázsony) are characterized by a predominance of the clayey sort (77,8 and 85,7 per cent, respectively). These two occurrences also showed the greatest averages in silica content.

The shape of the frequency histograms essentially differs from those of the alumina distribution. They can be divided into five groups.

1. The first group contains two localities of the Iszkaszentgyörgy and two of the Nyirád neighbourhood, all of these are primary ones. The histograms are characterized by excessive skewness. An enormous peak occurs between 1 and 4 per cents of silica content, maximum frequencies reaching 16 to 18 per cent. At higher percentages the peak rather sharply falls off and continues up to 40 to 45 per cent silica content with amplitudes of 1 to 3 per cent.

This distribution indicates that in the five occurrences listed above the predominant, i. e. characteristic part of the bauxite body consists of bauxite very poor in silica, accompanied by types of extremely variably silica content. However, there is no intermediate or silica-rich type accumulated, as much as to form another peak.

2. The histogram of the second group is of a similar nature, with a less pronounced skewness, smaller peak and better-developed (3 to 5 per cent) high-percentage wing. There are nine occurrences in this group, viz. Dorottya-

Szárhegy, Tormáskút, Táncsics-II, Óbarok-Újbarok, Cseres, Eplény, Nagyharsány, Nyíreskút, Sümeg.

3. The third group contains eight localities. (Vargatanya, Dudar, Fenyőfő Alsópere, Tés, Bagolyhegy, Harasztos, Félix II.) Common features of their histograms are a single peak and approximate symmetry. The closest to an ideal homogeneous rock composition are the histograms of the Bagolyhegy and Harasztos-Újfeltárás localities. In the others the general course of the histogram is disturbed by exceptional local frequency values. In our opinion these out-jutting values are not due to geochemical agencies, but rather to the small number of analyses available from these occurrences. There is a greater weight to exceptional values if the number of analyses is small.

The histograms indicate that, from the point of view of silica content, homogeneity of rock is the most closely approached by the bauxite of this type.

4. There are five occurrences in this group (Malomvölgy, Városlőd, Nagyegyháza, Pilisszántó, Nézsa). The histogram is likewise symmetric but the peak is less sharp or even lacking. In these localities the distribution of silica is most heterogeneous : there is no characteristic accumulation of any type, except irregularly placed (local) partial peaks.

5. In the fifth group the histogram is approximately the opposite of the asymmetric second group. The localities pertaining to this group are Nagyvázsony and Zalahaláp : this is where the bauxite complex mostly consists of bauxitic clay or argillaceous bauxite with only small amounts of typical bauxite of intermediate or small silica content.

In correlating the histogram types with the amplitudes of average silica content (Table 4), an interesting relationship is shown. It is found that the histograms of occurrences poorest in silica are the farthest from symmetry, the skewness being towards small silica percentages (Group 1). The histograms of the less asymmetric second group next follow. The histograms of occurrences of intermediate and great silica content are symmetrical (Groups 4 and 5), whereas in the two localities of maximum silica content (Group 5) there is an inverse skewness.

This regularity can be explained, similarly to the one found for alumina, by the nature of the bauxitization process. In our opinion the prevalence of small silica content rocks and the corresponding asymmetry of the distribution was brought about by the irreversibility of bauxitization. The more intense the bauxitization, the more expressive is the asymmetry.

The inverse skewness observed in the case of the two occurrences of the greatest silica content, points to some kind of resilification that was caused not so much by the emigration of alumina as by the immigration of silica. This statement is based on the normality of alumina histograms of these localities.

Variance and standard deviation were likewise only computed to Al_2O_3 for occurrences with a sufficient number of analyses (Table 3). The scatter of silica percentages is much greater than was found for alumina. In comparison to the average variance of alumina for Hungarian occurrences (45,0), that of silica amounts to 100,1. Variance itself varies rather greatly (49,0 to 145,1 or, expressed in standard deviation, 7,0 to 12,0 per cent).

Scatter is the smallest in the Kincses-József field (49,2 by variance and 7,0 by standard deviation). A similarly small scatter is observed at the other field of the Iszkaszentgyörgy area (Rákhegy) as well as at the occurrences of the Halimba and Gánt environment (standard deviation being 7 to 10 per cent). Surprisingly, great scatter occurs at the Nyirád fields, reaching the highest at the Táncsics II locality (variance : 145,1 standard deviation : 12,0 per cent). This intense scatter can be explained by the secondary, redeposited nature of this occurrence, as it is a matter of course that the formerly homogeneous rock should have suffered a lot of irregular changes in the course of redeposition. On the other hand, the great scatter on the three other fields of the Nyirád region, where deposition is primary, can be due to the great skewness of the distribution. The relatively great scatter at the Városlőd, Malomvölgy and Dorottya-Szárhegy deposits (standard deviation reaching 10,6 to 11,3 per cent) can be explained in a similar way. The scatter is greater at the Nagyegyháza and Óbarok-Újbarok occurrences too. This feature is due to the secondary position of bauxite.

By plotting the areal distribution and geological position of average silica percentages, a picture very much resembling the inverse of the alumina map is obtained (Fig. 6). On connecting the occurrences of the smallest silica content, a line is obtained which strikes one in just the way as the maximum line of alumina. Along this line the smallest silica content is encountered at the Nyirád and Iszkaszentgyörgy areas. These lie, similarly to alumina maxima, in the two archings of the line. Between the two minima, along the line, there is an increase of silica percentage to 18, whereas perpendicularly to the line, values of 30 to 35 per cent are reached in both ways. Northeast of Iszkaszentgyörgy there is likewise an increase of silica content along the line, reaching maximum at the lateral occurrence of Nézsa (22,5 per cent).

Looking at the silica percentages from the stratigraphical point of view, we can see that the average content of occurrences with Lower Cretaceous cover is not much different from those with Upper Cretaceous or Eocene cover. (See Table 4.) In all of the three types localities occur of small, intermediate and large silica content.

Among the occurrences with Oligocene to Pleistocene cover there are similarly those of small silica content (Darvastó, Eplény) : however, they are mostly characterized by intermediate or large silica percentages. Consequently, it may be stated that in the course of the erosion of bauxite deposits there

occurred a certain amount of degradation (resilification) of varying intensity. However, this resilification could by far not be as intense as was generally supposed hitherto.

Iron content of bauxite

Its amount is given by the analyses in the form of ferric oxide, although bauxite invariably contains smaller or greater amounts of ferrous iron as well. Because of this we were constrained in carrying out our calculations with the ferric oxide percentages. It should be, however, stressed that the date refer to total iron content, as ferrous iron is oxidized and incorporated into the ferric iron percentage.

Analyses which separately give ferrous and ferric iron content are scarce. These will be concisely evaluated at the end of this chapter.

Iron content within the bauxite body is also subjected to rather intense variations. There are samples containing almost no iron, while at some points enrichment over 50 per cent of ferric oxide may occur. In the latter case the rock in question can be termed a sedimentary ferrilite, much rather than an allitic one.

The extremals of iron content were tabulated exactly in the same way as those of alumina and silica. The extremals obtained after excluding the lateral one per cent of analyses on both sides were also computed (see Table 5).

There are two occurrences (Izamajor and Bagolyhegy) containing some bauxite which almost totally lack iron. In the remainder minimum iron content generally varies from 1 to 4 per cent. There are only two exceptions, namely Nyíreskút and Tés, with 7 and 8 per cent, respectively. However, with most of the occurrences very small minima proved to be exceptional. After eliminating the lateral one per cent of analyses, minimum iron content was shifted from 4 to 8 per cent.

The greatest percentage, 56,0, was found in one sample of the Kincses-József field. In the others the maximum ranges from 35 to 50 per cent. Exceptions are the Zalahaláp, Nagyvázsony and Nagyharsány fields where bauxites above 29 and 25 per cent, respectively of iron oxide are, unknown. On excluding the lateral one per cent, the extremals generally sink to 30—35 per cent, indicating that rocks above this value form but a negligibly small part of the bauxite body.

The arithmetic mean of the particular occurrences ranges between 8 and 23 per cent. Peak value occurs at Tormáskút (22,7 per cent). Otherwise with most of the localities (20 of them) it lies between 16 and 20 per cent. To this group belong, among others, the occurrences of the Halimba, Nyirád and Iszkaszentgyörgy areas. At the localities Dudar, Fenyőfő, Zalahaláp and Nagy-

Table 5

Geochemical parameters of Fe_2O_3 content

Occurrence	Extremals				Central values			Scatter	
	lower		upper		Arithmetic mean	Median	Mode	Variance	Standard deviation
	100%	99%	99%	100%					
Sümeg	3,0	4,0	38,0	48,0	19,5	20,7	24,5		
Nyirád : Darvastó.....	1,0	4,5	30,5	41,0	20,1	22,0	23,5	34,7	±5,9
,, Deákihegy	3,0	7,5	30,0	36,0	21,5	23,2	24,5	28,7	±5,4
,, Táncsics II.	3,0	6,5	30,5	34,0	19,8	20,8	21,5	33,2	±5,8
,, Izamajor	0,0	3,5	33,5	51,0	21,5	23,5	24,5	43,0	±6,6
Zalahaláp	2,0	5,5	25,5	29,0	13,2	12,6	10,5		
Szőc : Vargatanya	2,0	4,0	31,5	32,0	16,7	16,8	17,5		
,, Félix II.	3,0	5,5	27,5	33,0	17,5	17,4	16,5	17,2	±4,2
,, Dorottya—Szárhegy	2,0	6,5	38,0	49,0	20,3	20,4	21,5	26,4	±5,1
,, Nyíreskút	7,0	9,0	32,0	38,0	20,4	20,6	20,5		
,, Malomvölgy	1,0	3,0	37,0	45,0	19,9	19,6	18,5	29,3	±5,4
Nagyvázsony	4,0	6,0	24,5	26,0	14,4	14,2	14,5		
Halimba : Cseres	4,0	8,5	31,0	44,0	20,1	20,0	19,5	20,5	±4,5
,, Tormáskút	1,0	10,5	35,5	51,0	22,7	22,4	21,5	24,9	±5,0
Városlőd : Öreghegy	4,0	8,0	30,5	37,0	19,3	19,5	19,5	20,0	±4,5
Fenyőfő	4,0	5,5	29,5	38,0	13,4	13,7	13,5		
Dudar	3,0	3,5	32,5	36,0	14,4	13,6	10,5		
Eplény	5,0	7,5	29,5	38,0	19,9	20,3	21,5		
Alsópere	2,0	3,0	30,0	35,0	17,9	18,9	19,5	31,4	±5,6
Tés.....	8,0	9,0	36,5	44,0	19,7	19,4	19,5		
Iszkaszentgyörgy :									
Kincses-József	2,0	6,5	35,5	56,0	18,8	19,4	20,5	23,9	±4,9
,, Rákhegy	4,0	8,0	27,5	52,0	20,3	21,4	22,5	18,3	±4,3
Gánt : Bagolyhegy	0,0	6,0	32,5	40,0	16,2	15,4	14,5	28,0	±5,3
,, Harasztos, Meleges, Újfeltárás	3,0	5,0	31,5	41,0	16,1	15,3	12,5	32,3	±5,7
Óbarok— Újbarok— Vázsony psz.	2,0	4,0	33,0	44,0	18,1	18,2	17,5	35,7	±6,0
Nagyegyháza	2,0	4,0	33,0	40,0	18,0	17,9	16,5	37,3	±6,1
Pilisszántó	1,3	3,0	46,0	47,0	21,9	22,4	23,5		
Nézsa	1,0	2,0	29,0	31,0	17,3	17,3	24,5		
Nagyharsány	1,0	1,0	24,5	25,0	9,2	7,9	4,5		

vázsony mean ferric oxide content is 13 to 14 per cent. It reaches minimum at Nagyharsány with an arithmetic mean percentage of 9,2.

The iron oxide content of average Hungarian bauxite was computed to be 18,8 per cent.

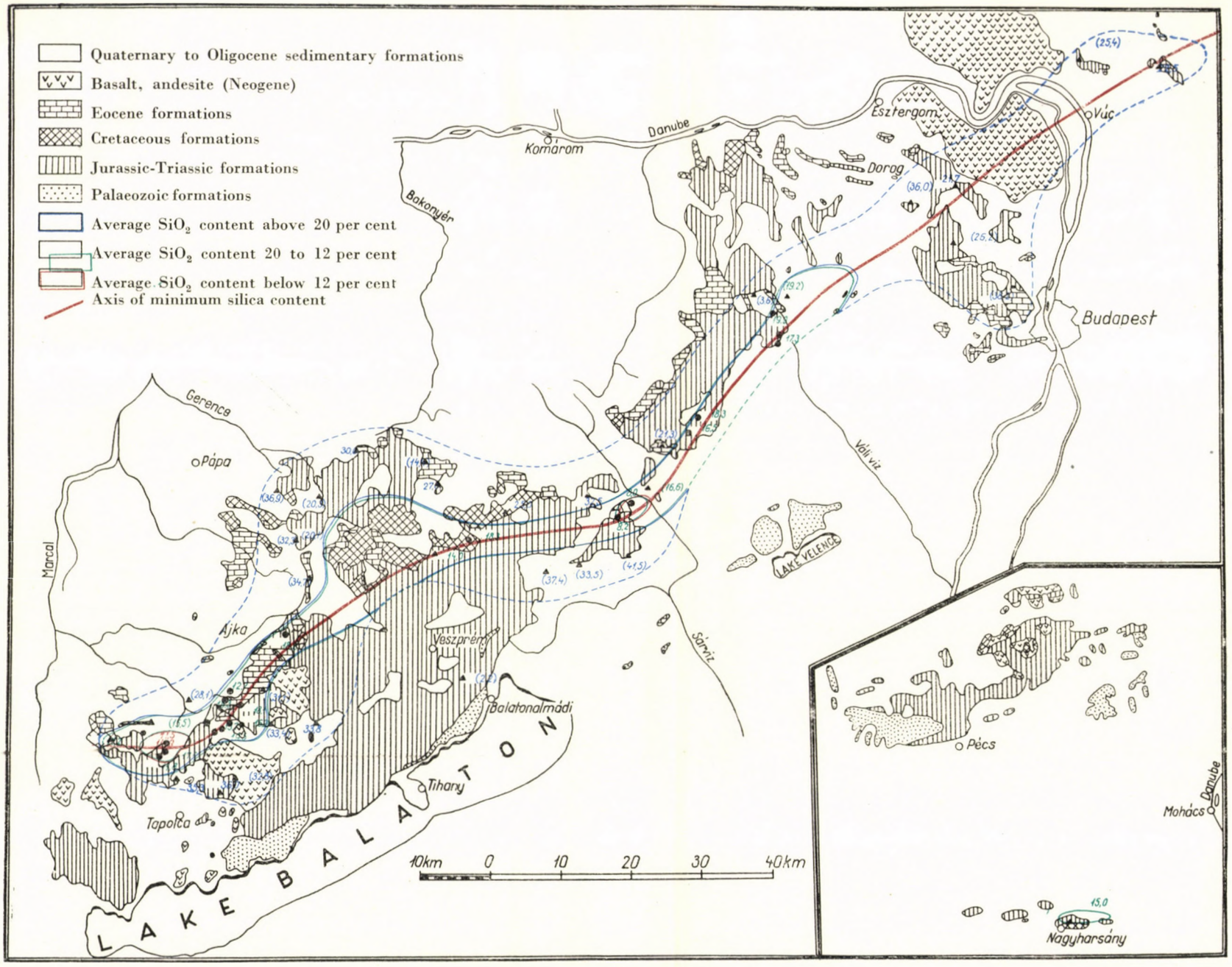


Fig. 6. Average SiO_2 content of Hungarian bauxite occurrences

- ● Larger, thoroughly investigated occurrences
- ▲ Smaller, less thoroughly known occurrences and superficial indications

46,9 Average silica content of occurrence
(36,0) Uncertain average from small number of data

Table 6

Comparison of average Fe_2O_3 content with other characteristic parameters

Occurrence	Arithmetic mean	Difference to median	Difference to mode	Age of immediate cover	Shape of histogram
Tormáskút	22,7	− 0,3	− 1,2	Turonian	
Pilisszántó	21,9	+ 0,5	+ 1,6	l.Eocene	
Izamajor	21,5	+ 2,0	+ 3,0	l.Eocene	
Deákihegy	21,5	+ 1,7	+ 3,0	l.Eocene	
Nyireskút	20,4	+ 0,2	+ 0,1	l.Pliocene + l.Eocene	
Rákhegy	20,3	+ 1,1	+ 2,2	l.Eocene	
Dorottya–Szárhegy	20,3	+ 0,1	+ 1,2	l.Eocene	
Csores	20,1	− 0,1	− 0,6	l.Eocene	
Darvastó	20,1	+ 1,9	+ 3,4	Pleistocene + l.Eocene	
Eplény	19,9	+ 0,4	+ 1,6	Pleistocene + l.Eocene	
Malomvölgy	19,9	− 0,3	− 1,4	l.Eocene	
Táncsics II	19,8	+ 1,0	+ 1,7	Tortonian	
Tés	19,7	− 0,3	− 0,2	Aptian	
Sümeg	19,5	+ 1,2	+ 5,0	m.Eocene	
Városlőd	19,3	+ 0,2	+ 0,2	l.Eocene	
Kincses-József	18,8	+ 0,6	+ 1,7	l.Eocene	
Óbarok–Ujbarok	18,1	+ 0,1	− 0,6	u.Oligocene	
Nagyegyháza	18,0	− 0,1	− 1,5	u.Oligocene	
Alsópere	17,9	+ 1,0	+ 1,6	Aptian	
Félix II	17,5	− 0,1	− 1,0	l.Eocene	
Nézsa	17,3	± 0,0	+ 7,2	m.Eocene	
Vargatanya	16,7	+ 0,1	+ 0,8	l.Eocene	
Harasztos – Ujfeltárás	16,7			l.Eocene	
Bagolyhegy	16,2	− 0,8	− 1,7	l.Eocene	
Dudar	14,4	− 0,8	− 3,9	l.Eocene	
Nagyvázsony	14,4	− 0,2	+ 0,1	Pliocene	
Fenyőfő	13,4	+ 0,3	+ 0,1	l.Eocene	
Zalahaláp	13,2	− 0,6	− 2,7	Tortonian	
Nagyharsány	9,2	− 1,3	− 4,7	Aptian	

The deviations of medians and modes from arithmetic means are much smaller than with alumina and silica (Table 6). The difference of arithmetic mean and median is generally below one per cent and does never exceed two. The difference from the mode is somewhat greater, 1 to 3 per cent on the average. Most of the differences are positive, thus showing a similarity to

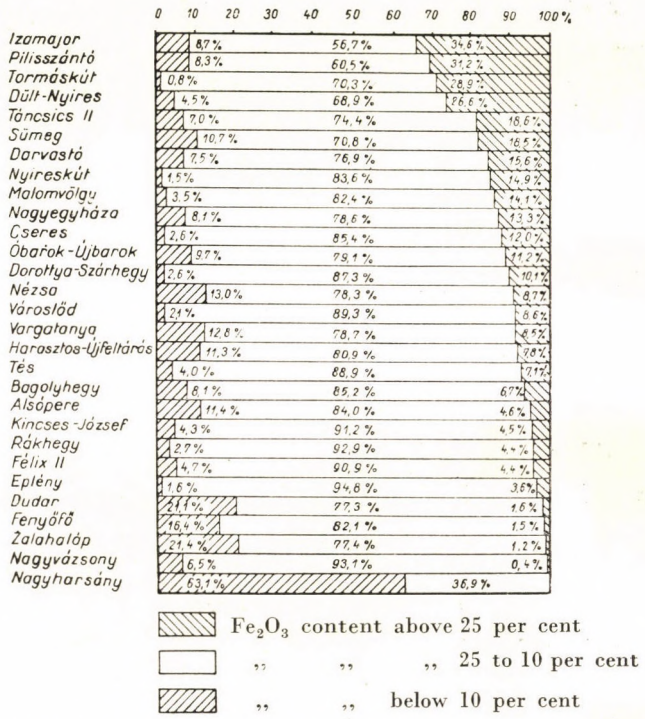


Fig. 7. Frequency distribution of Fe_2O_3 content

15,6 : frequency percentages of the three groups

alumina. However, the relation between the intensity of concentration and the differences of central values there observed could not be demonstrated here, although there is an undeniable tendency towards it.

Consequently, of the three main elements so far treated the distribution of iron was revealed as the most symmetrical. Ideal homogeneous rock composition can best be approximated by bauxite in respect to this component.

Frequency percentages were also graded here into three groups, namely

1. Fe_2O_3 content above 25 per cent;
2. Fe_2O_3 content 25 to 10 per cent;
3. Fe_2O_3 content below 10 per cent.

Like all subdivisions of this kind, this is also arbitrary to some extent. By the fact it can be supported that in industrial practice one distinguishes the iron-rich bauxite above 25 per cent, from iron-poor bauxite below ten per cent and in between of intermediate types (Fig. 7).

Most bauxite is of the intermediate kind in all the occurrences, forming 56,7 to 97,6 per cent of the deposit. The percentage of the intermediate kind is the greatest at the Eplény and Nagyvázsony deposits and at the two Iszkaszentgyörgy fields. The greatest amounts of iron-rich bauxite occur in Iza-major (34,6 per cent) and Pilisszántó (31,2 per cent). There is further a quite great lot of this kind in the Tormáskút (28,9 per cent) and Dűlt-Nyíres (26,6 per cent) deposits. In the remainder the frequency varies from 5 to 18 per cent.

Contrary to this, there are five occurrences at which the amount of iron-rich bauxite is practically negligible (0,0—1,6 per cent), namely the Dudar, Fenyőfő, Zalahaláp, Nagyvázsony and Nagyharsány ones. The greatest proportions of iron-poor bauxite are known to be from Nagyharsány (63,1 per cent), Dudar (21,1), Zalahaláp (21,4) and Fenyőfő (16,4), respectively. Otherwise the percentage of iron-poor bauxite is 2 to 10. The smallest amount of iron-poor bauxite can be noted in connection with the Tormáskút occurrence where it forms no more than 0,8 per cent of the deposit.

Consequently, Hungarian bauxite deposits consist in the most part of bauxite with intermediate iron content. Iron-rich bauxite is somewhat more frequent than the iron-poor, which latter only forms a negligible part of about 10 per cent of the deposits. From this point of view the Nagyharsány occurrence stands out sharply, totally lacking the iron-rich kind and consisting to an extent of 63,1 per cent of the intermediate one.

Knowledge of the role played by iron-rich and iron-poor varieties is also important for practical purposes, namely from the point of view of exploiting Hungarian bauxite as an iron ore. Another industrial importance for iron-poor bauxite lies in its use as a refractory. It is remarkable that the Tés bauxite, generally considered to be exceedingly iron-rich, even termed by some geologists "ferrobauxite ore", by our investigations was found to contain no more than 7,1 per cent of iron-rich bauxite, and which in reality belongs to the group of intermediate iron content.

The frequency histograms of the iron content of bauxite are much more homogeneous, with smaller deviations, than those of alumina and silica.

As to the shape of the histogram, we may distinguish four types, much less differing from each other than the types defined for alumina and silica (Diagram 3).

1st type. Most of the occurrences, 13 in number, belong to the first group (Városlőd, Nagyvázsony, Fenyőfő, Tés, Tormáskút, Nyíreskút, Dorottya-Szárhegy, Cseres, Malomvölgy, Óbarok-Újbarok, Nagyegyháza, Félix II, Vargatanya). Their histograms are entirely regular one-peak symmetrical

ones. Consequently, the iron distribution of these occurrences may be regarded as geochemically homogeneous.

2nd type. The second group contains two occurrences, the Pilisszántó and Nézsa ones. Their histograms are prolonged, with local peaks. All in all, these can also be considered as single-peak ones, because, of their completely symmetrical structure. The fact that these occurrences have only yielded a small number of analyses should be kept in mind. It is probable that on an increase of the number of analyses these partial maxima would fuse into a single central one.

3rd type. There are nine occurrences, namely Sümeg, Eplény, Alsópere and four of the Nyirád and two of the Iszkaszentgyörgy area, in the third

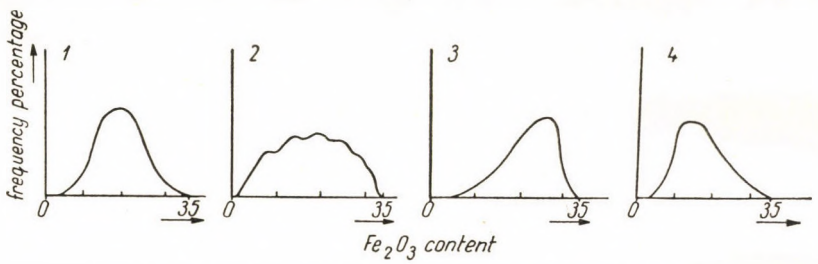


Diagram 3. Typical frequency diagrams of Fe_2O_3 content

group. The histograms carry one slightly asymmetric peak which shifts towards greater iron percentages. At the Iszkaszentgyörgy fields the maxima are exceedingly sharp, peak frequency being 17 and 19 per cent, respectively, indicating the bulk of the bauxite body as being of identical iron content (19 to 22 per cent ferric oxide). The histograms show that, beside the intermediate kind, the amount of iron-poor bauxite is by no means negligible.

4th type. The five occurrences of the fourth group are Nagyharsány, Harasztos, Bagolyhegy, Dudar and Zalahaláp ; their histograms are the opposite to those of the foregoing group, as the single peak is shifted towards smaller iron percentages. Neither is there a too great asymmetry.

It is to be seen in Table 6 that histograms of occurrences of low iron content are asymmetric in the direction of low iron percentages ; on the contrary, those of high iron content show an asymmetry of opposite direction.

Symmetric histograms occur with great average iron contents as well as with smaller ones.

The asymmetries described may be due to oneway processes of iron accumulation or emigration.

On arranging the iron histograms in decreasing order of average alumina content, we find that the skewness of the iron histogram increases with it. Peak shifts towards greater percentages throughout also occurs with great alumina concentrations, indicating that bauxitization mostly goes together

with enrichment of iron. Although greater percentages of alumina can sometimes coincide with peak shifts to the opposite direction (Nagyharsány, Bagolyhegy, Harasztos). The explanation of this apparent contradiction will be dealt with in a following paper.

Variance and standard deviation were likewise computed for the greater occurrences. Results are listed in Table 5.

It can be observed that the scatter of iron content is much smaller than that of alumina and silica. The average variance of the studied localities amounts to 28,5 corresponding to a standard deviation of 5,3 per cent.

The scatters of the individual occurrences also exhibit smaller differences among themselves as was the case with the elements formerly treated. Maximum scatter occurs at the Izamajor locality, variance being 43,0, standard deviation, accordingly, 6,6 per cent. This is due to the skewness of the distribution.

A relatively large scatter also characterizes the Nagyegyháza and Óbarok - Újbarok occurrences (6,0 per cent standard deviation). This is easily explicable by the secondary, reworked nature of the deposits. The case is similar to the Darvastó and Táncsics II occurrences of the Nyirád area.

Scatter is somewhat less at the Halimba, Szőc and Iszkaszentgyörgy fields, indicating the homogeneity of iron distribution.

The average iron percentages above stated were correlated with the geographical distribution and geological position of the occurrences. The picture coincided, with the exception of some smaller features, from those obtained for alumina and silica. The line connecting localities of maximum percentage almost completely conforms to the former ones. However, this line has three points of maximum accumulation, namely the Nyirád-Halimba, Iszkaszentgyörgy and Pilisszántó areas. Average ferric oxide content is 20 to 22 per cent at these points (Fig. 8).

Each of these three foci are situated on the archings of the maximum line. The Nyirád-Halimba and Iszkaszentgyörgy-Gánt foci were already detected by analysis of the two foregoing components, whereas the Pilisszántó one only became obvious from the iron data. Along the main line there is an iron oxide content of 17 to 20 per cent between foci, only dropping below (16 per cent) at Gánt. In the Southwestern Bakony Mountains iron content gradually decreases with increasing distance from the maximum line : e.g. Tormáskút 22,7, Malomvölgy 19,9, Nagyvázsony 14,4 per cent. The same situation also prevails in the Northern Bakony : when leaving the line in a northerly direction we find Alsópere (17,9), Dudar (14,4), Fenyőfő (13,4 per cent).

Smallest iron content was found in localities lying the farthest off the main axis.

The coincidence of the accumulation areas of ferric oxide and alumina seems to indicate a similarity in behavior of these components in the course

of bauxitization. Consequently, iron is not a "contamination" in bauxite ; on the contrary, it is an integral part of the complex of elements characterizing bauxite as a rock.

The Nagyharsány locality stands apart not only as regards geography but also in possessing a much smaller average ferric oxide content.

From the point of view of stratigraphy the picture is also similar to those obtained for alumina and silica: no direct relationship between cover age and chemical composition could be detected (Table 6).

The data on the ferrous iron content of our bauxite occurrences are relatively scarce. Up till now this was left undetermined not only by routine analyses, but also by so-called "total" analyses of fourteen components. We succeeded, however, in compiling 148 determinations for ferrous iron, 67 of which were obtained from the Bauxite Prospecting Firm ; of the Ajka and Budapest laboratories, 4 were derived from the Gánt investigations of J. Kiss [4] ; further 13 from analyses of the chemical laboratory of the Hungarian State Geological Institute; and the rest (64) with the courtesy of the Research Institute of Metal Industry, from their "bauxite file" under preparation. The individual localitie — averages as determined from these 148 data are listed in Table 12.

The data given in this table do not comprise values for so-called grey pyritic-marcasitic bauxite, occurring in most of the localities on top of the bauxite body, in a thickness of 0,5 to 1,5 metres. Larger quantities of this sort are found firstly at the two Iszkaszentgyörgy fields and at the Cseres field of Halimba. In case of greater percentages of pyrite and/or marcasite, separate determining of ferrous and ferric iron is rather difficult, so that there are very few data of this kind. The most reliable are those given by the Research Institute for Heavy Chemical Industry (NEVIKI) of Veszprém, where large average samples (several hundred kilograms) of Kincses and Cseres grey marcasitic bauxite were investigated during the years 1955 and '56. The analyses yielded the following results :

	Fe_2O_3	FeO	
Iszkaszentgyörgy-Kincses			
Sample No. 1 grey marcasitic bauxite	5,75	8,42	per cent
2 ,, ,, ,,	5,43	9,43	,, ,,
3 ,, ,, ,,	3,93	11,30	,, ,,
Halimba-Cseres			
Sample No. 4 grey and pink bauxite	6,87	18,45	,, ,,

The above-compiled average samples show that in these two deposits two thirds to three quarters of the total iron content of grey marcasitic bauxite occurred in the ferrous form.

The formation of grey pyritic-marcasitic bauxite is due to a secondary reducing process. — In primary bauxite, forming the bulk of the deposit,

ferrous oxide content can greatly vary according to analysis results, from a minimum of 0,04 per cent (Gánt—Harasztos) to a maximum of 1,72 per cent (Cseres). However, most of the data were grouped around the averages of Table 12.

According to this table, the greatest average ferrous oxide contents were found in the Halimba-Cseres and Tormáskút localities (0,70 and 0,60 per cent, respectively). Further there is a relatively great value at the Izamajor locality (0,54 per cent). At the rest of the occurrences the average ranges from 0,17 to 0,43 per cent. The smallest average percentage of ferrous oxide occurred at the Tés field (0,11).

The Hungarian average, as computed from the above data, amounts to 0,43 per cent. This value suggests that, except for grey-pyritic-marcasitic bauxite, an insignificant amount of iron in Hungarian bauxites is in the ferrous state.

Finally, it should be pointed out that because of the inordinately small number of ferrous iron determinations, the above-computed averages cannot be considered as anything but tentative information. Most probably these values will be essentially modified by future ferrous oxide determinations to be carried out on a greater scale.

Combined (crystal) water content of bauxite

Under natural circumstances every bauxite contains more or less chemically unbound water, usually termed moisture. Its quantity is, however, variable, depending on the hydrogeological features of the environment. This is why in our investigations we have only considered the combined water content of bauxite. Its quantity is given by routine analyses under the heading "ignition loss".

The amount of combined water within the bauxite deposit is subjected to less intense variations as was the case with alumina, silica and iron.

Extremals were listed in Table 7. The smallest value was found for the Nagyegyháza field, amounting to 6,0 per cent. However, in most of the localities, minimum combined water content varied from 7 to 11 per cent. On discounting as usually, the lateral one per cent, minimum combined water content was generally raised to 10 to 12 per cent. Consequently, the lower limit of combined water content is rather constant.

The greatest value of combined water percentage hitherto observed in Hungarian bauxite amounted to 38 per cent, found at the Malomvölgy and Sümeg localities. In the remainder it generally ranges from 30 to 36 per cent. There are five occurrences (Zalahaláp, Pilisszántó, Nézsa, Tés and Nagyharsány) where ignition loss does not exceed 21 per cent.

Table 7

Geochemical parameters of combined water content

Occurrence	Extremals				Central values			Scatter	
	lower		upper		Arithmetic mean	Median	Mode	Variance	Standard deviation
	100%	99%	99%	100%					
Sümeg	8,0	10,0	28,0	38,0	14,3	13,2	12,5		
Nyirád : Darvastó	7,0	11,5	26,5	33,0	17,9	17,9	18,5	9,6	±3,1
,, Deákihegy	10,0	10,5	22,5	30,0	13,2	12,6	12,5	5,5	±2,4
,, Táncsics II.	8,0	10,0	25,0	26,0	13,3	12,7	12,5	5,8	±2,4
,, Izamajor	7,0	11,0	20,5	35,0	13,2	12,7	12,5	4,4	±2,1
Zalahaláp	10,0	11,0	17,0	18,0	13,3	13,3	13,5		
Szőc : Vargatanya	12,0	12,5	28,0	29,0	18,2	17,7	18,5		
,, Félix II.	11,0	12,5	27,5	30,0	17,7	17,3	15,5	10,3	±3,2
,, Dorottya—Szárhegy	10,0	11,5	27,0	32,0	20,7	20,9	24,5	15,9	±4,0
,, Nyíreskút	10,0	10,5	24,0	26,0	16,2	15,3	12,5		
,, Malomvölgy	9,0	11,5	31,0	38,0	18,8	17,0	15,5	19,7	±4,4
Nagyvázsony	10,0	11,0	22,5	23,0	14,4	13,3	12,5		
Halimba : Cseres	10,0	10,5	19,5	34,0	13,1	12,6	12,5	4,4	±2,1
,, Tormáskút	7,0	9,5	24,0	37,0	12,8	12,3	12,5	6,2	±2,5
Városlőd : Öreghegy	9,0	10,5	21,0	31,0	13,7	13,1	12,5	4,4	±2,1
Fenyőfő	8,0	11,0	20,0	24,0	14,8	14,5	14,5		
Dudar	11,0	11,5	27,0	28,0	16,0	14,9	13,5		
Eplény	11,0	12,0	21,0	23,0	16,8	17,1	17,5		
Alsópere	10,0	10,5	34,0	36,0	14,8	13,4	12,5	21,5	±4,6
Tés	11,0	11,0	18,5	19,0	13,3	13,1	12,5		
Iszkaszentgyörgy :									
Kincses-József	10,0	12,5	26,5	35,0	20,0	20,5	21,5	6,8	±2,6
,, Rákhegy	10,0	11,5	25,5	31,0	17,3	17,5	18,5	9,7	±3,1
Gánt : Bagolyhegy	10,0	12,5	21,5	32,0	15,4	15,1	14,5	3,2	±1,8
,, Harasztos, Meleges, Újfeltárás	10,0	12,0	22,0	36,0	14,1	13,8	13,5	2,8	±1,7
Óbarok—Újbarok—Vázsony psz.	8,0	10,0	27,0	34,0	16,4	14,5	12,5	22,5	±4,7
Nagyegyháza	6,0	8,0	27,5	29,0	16,0	13,9	12,5	23,0	±4,8
Pilisszántó	7,0	8,0	18,0	20,0	12,2	11,8	11,5		
Nézsa	11,0	11,0	18,0	19,0	13,3	13,0	12,5		
Nagyharsány	9,0	11,0	18,0	20,0	14,3	14,3	14,5		

These large extremals of combined water content, only occur in insignificant parts of the bauxite body, as they are decreased by as much as 5 to 10 per cent after excluding the lateral one per cent of analyses. Accordingly,

maximum combined water content varies from 20 to 27 per cent in most of the occurrences.

The combined water content of average Hungarian bauxite was computed as to being 15,6 per cent.

On the other hand, the arithmetic mean combined water content of the individual localities is round about 12 to 21 per cent. It reaches its maximum at the Dorottya-Szárhegy and Kincses-József localities (20,7 and 20,0 per cent, respectively).

The median hardly differs from the arithmetic mean — especially in regard to occurrences of small combined water percentage. The difference of the two central values is generally below 1,0 per cent. Of the two, the median is generally smaller; only in some occurrences of large combined water content does it exceed the arithmetic mean (Table 8).

The modes of combined water content are very characteristic. In occurrences below 17 per cent average combined water content, the mode is less than the arithmetic mean, indicating that in these the bulk of bauxite is of relatively small combined water content (11,5 to 13,5 per cent). At the same time, the class interval containing the modal amount of combined water is very much enriched : in some occurrences the modal amplitude is as high as 50 per cent (e.g. Izamajor, Táncsics II, Dűlt-Nyíres, Harasztos-Újfeltárás), in others it varies from 30 to 40 per cent.

On the other hand, in occurrences of large combined water content the mode increases above the arithmetic mean. In such cases, modal amplitude is much less than in the foregoing ones (10 to 20 per cent).

Frequency percentages were relegated as usual into three groups :

1. Combined water content above 20 per cent;
2. Combined water content 14 to 20 per cent;
3. Combined water content below 14 per cent.

This classification is based on mineralogical considerations to be described more detailedly in the following part of our study to be published later. These investigations have established that, in bauxite samples of combined water content below 14 per cent and of small silica percentage, there is very little hydrargillite (1 to 10 per cent) or none at all, i.e. their main allitic mineral is of monohydratic nature (boehmite or diaspore). If, on the other hand, silica content is large, the dominant mineral will be kaolinite.

In samples containing 14 to 20 per cent of combined water there is a mixed occurrence of mono- and trihydratic minerals. Finally, in samples above 20 per cent the dominant mineral was found to be hydrargillite, monohydrates being absent or only occurring in traces.

Consequently, we may from the above triple classification derive information as to allitic mineral content of the bauxite deposits. As the almost

Table 8

Comparison of average combined water content with other characteristic parameters

Occurrence	Arithmetic mean	Difference to median	Difference to mode	Age of immediate cover	Shape of histogram
Dorottya–Szárhegy	20,7	+ 0,2	+ 3,8	l. Eocene	
Kincses-József	20,0	+ 0,5	+ 1,5	l. Eocene	
Malomvölgy	18,8	− 1,8	− 3,3	l. Eocene	
Vargatanya	18,2	− 0,5	+ 0,3	l. Eocene	
Darvastó	17,9	± 0,0	+ 0,6	Pleistocene + l. Eocene	
Félix II	17,7	− 0,4	− 2,2	l. Eocene	
Rákhegy	17,3	+ 0,2	+ 1,2	l. Eocene	
Eplény	16,8	+ 0,3	+ 0,7	Pleistocene + l. Eocene	
Óbarok–Ujbarok	16,4	− 1,9	− 3,9	u.Oligocene	
Nyireskút	16,2	− 0,9	− 3,7	l. Pliocene + l. Eocene	
Nagyegyháza	16,0	− 2,1	− 3,5	u.Oligocene	
Dudar	16,0	− 1,1	− 2,5	l. Eocene	
Bagolyhegy	15,4	− 0,3	− 0,9	l. Eocene	
Fenyőfő	14,8	− 0,3	− 0,3	l. Eocene	
Alsópere	14,8	− 1,4	− 2,3	Aptian	
Nagyvázsony	14,4	− 1,1	− 1,9	Pliocene	
Sümeg	14,3	− 1,1	− 1,8	m.Eocene	
Nagyharsány	14,3	± 0,0	+ 0,2	Aptian	
Harasztos–Ujfeltárás	14,1			l. Eocene	
Városlőd	13,7	− 0,6	− 1,2	l. Eocene	
Zalahaláp	13,3	± 0,0	+ 0,2	Tortonian	
Táncsics II	13,3	− 0,6	− 0,8	Tortonian	
Tés	13,3	− 0,2	− 0,8	Aptian	
Nézsa	13,3	− 0,3	− 0,8	m.Eocene	
Deákihegy	13,2	− 0,6	− 0,7	l. Eocene	
Izamajor	13,2	− 0,5	− 0,7	l. Eocene	
Cseres	13,1	− 0,5	− 0,6	l. Eocene	
Tormáskút	12,8	− 0,5	− 0,3	Turonian	
Pilisszántó	12,2	− 0,4	− 0,7	l. Eocene	

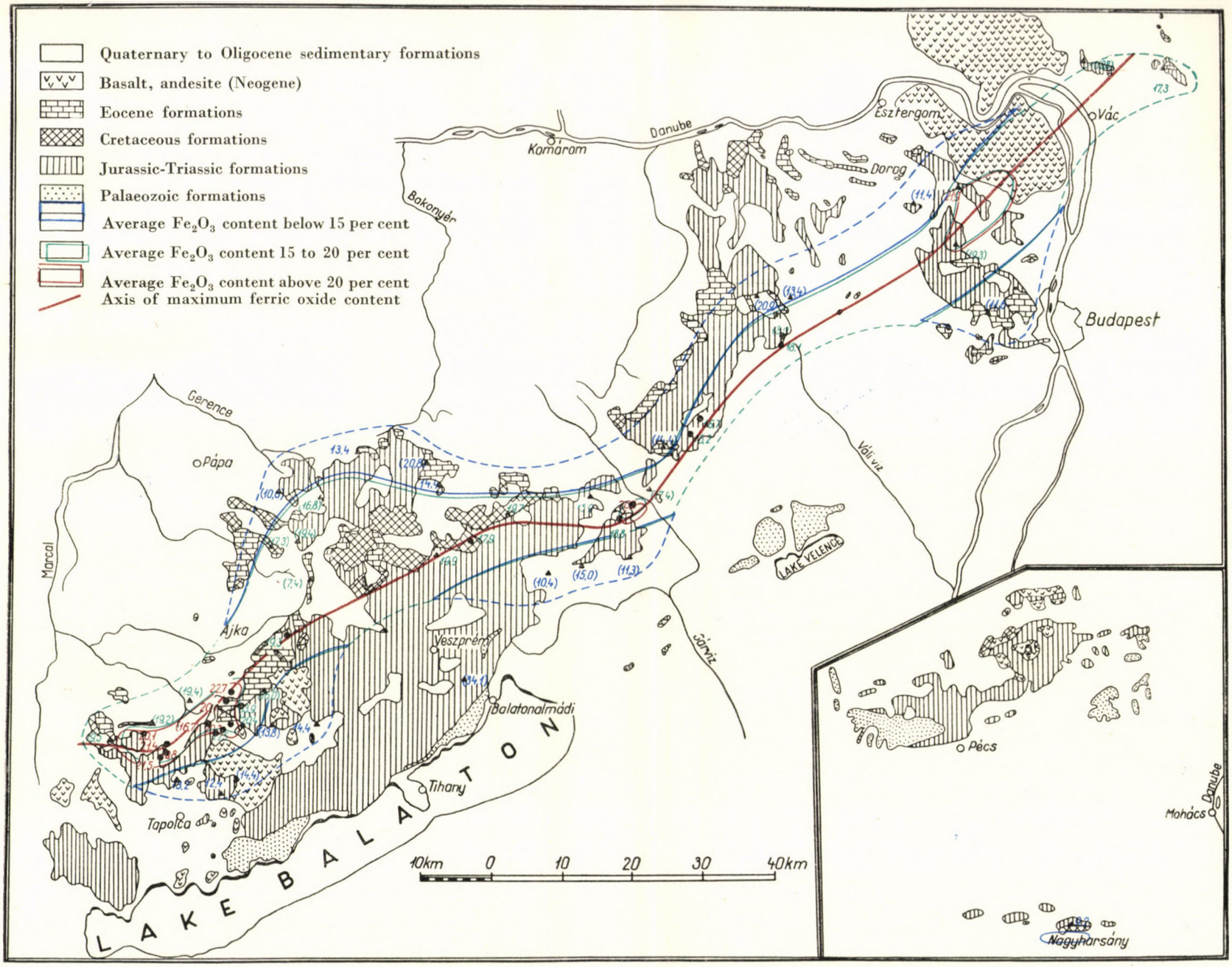


Fig. 8. Average Fe_2O_3 content of Hungarian bauxite occurences

- ● Larger, thoroughly investigated occurrences
- ▲ Smaller, less thoroughly known occurrences and superficial indications

46,9 Average ferric iron content of occurrence
(36,0) Uncertain average from small number of data

unique siallitic mineral of bauxite, kaolinite, contains 13,9 per cent of combined water, it also goes in to the first group. However, because of the variance of kaolinite content the above classification can only serve as an approximate orientation.

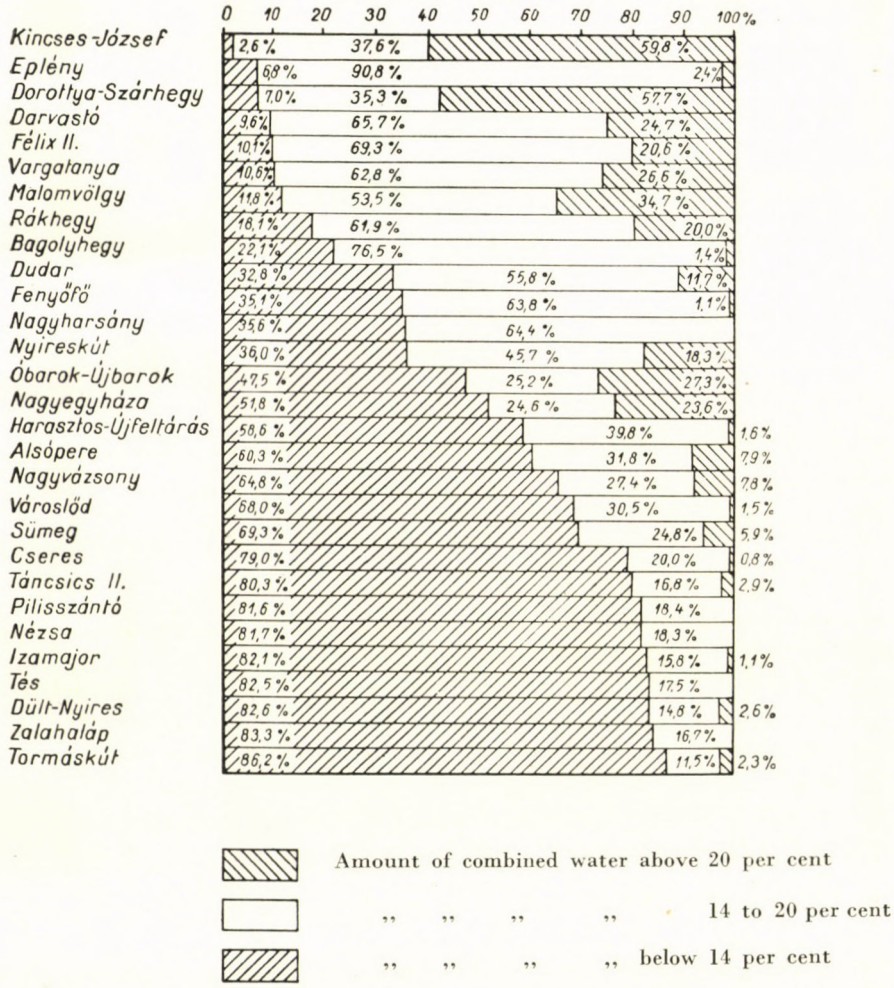


Fig. 9. Frequency distribution of combined water content

32,8 : frequency percentages of the three groups

The usual diagrams showing the triple classification were prepared for the individual occurrences and ranged in decreasing order of the group of less than 14 per cent combined water (Fig. 9).

The smallest percentage of bauxite, poor in combined water, was found at the Kincses-József locality (2,6 per cent). In the Szőc, Darvastó, Rákhegy, Bagolyhegy and Nagyharsány deposits it ranges from 7 to 36 per cent. In the remainder of the occurrences, the greater part of the deposit (47 to 86 per cent) is of small combined water content. The largest quantities of bauxite, rich in combined water, occur at the Kincses-József and Dorottya-Szárhegy localities (59,8 and 57,7 per cent, respectively). In eight of the occurrences (Darvastó, Félix II, Nyíreskút, Vargatanya, Malomvölgy, Rákhegy, Óbarok-Újbarok, Nagyegyháza) water-rich bauxite ranges from 18 to 35 per cent. In the remaining 18 it is insignificant (below 10 per cent) or entirely absent.

The section of bauxite with a medium combined water content is rather variable. The Eplény locality shows a maximum percentage of 90,8. There are

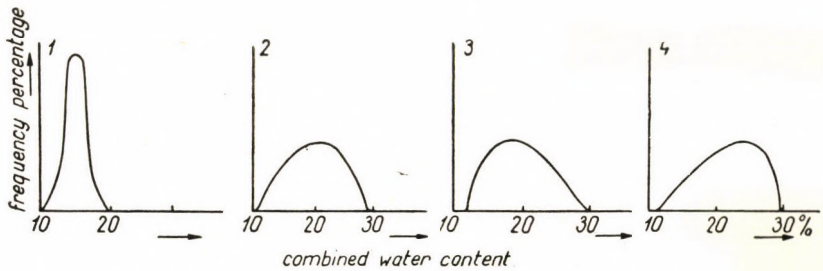


Diagram 4. Typical frequency diagrams of combined water content

other nine occurrences (Darvastó, Vargatanya, Félix II, Malomvölgy, Fenyőfő, Dudar, Bagolyhegy, Nagyharsány, Rákhegy) where it ranges from 55 to 75 per cent: in the remainder its amount is 12 to 40 per cent.

Summarizing the above, we may state that the bulk of bauxite is in most of the occurrences of the low water-content type. The remainder is made up of the medium water-content type, whereas the role played by water-rich bauxite is unimportant. The number of deposits with high combined water percentage is small (two), that of deposits with medium percentage somewhat greater.

Within the histograms of combined water content four groups can be distinguished (Diagram 4).

1. The first group contains the greatest part of the occurrences, 14 in number (Izamajor, Táncsics II, Deákihegy, Cseres, Tormáskút, Harasztos-Újfeltárás, Nagyharsány, Sümeg, Nézsa, Pilisszántó, Tés, Városlőd, Nagyvázsony, Zalahaláp). The histograms are symmetrical one-peaked ones with an exceedingly sharp peak, modal amplitude being 31 to 49 per cent.

The peak has a somewhat broader flank towards the greater percentages ; this, however, causes no skewness, as the amplitudes on this flank are generally

below 1 per cent. The maximum lies in the range of low combined water content (below 14 per cent).

As regards the distribution of combined water, the occurrences of this group are of an entirely homogeneous nature.

2. The histograms of the second group are also symmetrical, but the peak is much broader and, consequently, less high. Modal amplitudes range generally from 13 to 30 per cent. The five pertinent occurrences are Darvastó, Rákhegy, Eplény, Fenyőfő, Bagolyhegy. The peaks occur in the zone of medium combined water content (14,5 to 18,5 per cent).

3. The third group contains 8 localities (Vargatanya, Félix II, Nyíreskút, Alsópere, Dudar, Malomvölgy, Nagyegyháza, Újbarok-Óbarok). The peak occurs in the range of medium and/or low combined water content. There is a pronounced skewness on the diagramm, the steeper flank being on the side of smaller percentages. Modal amplitude is 12 to 20 per cent, i.e. much less pronounced than in the foregoing groups.

4. In the fourth group there are only two occurrences (Dorottya-Szárhegy and Kincses-József). The histogram of this is approximately the opposite to the foregoing one, with a skewness towards higher combined water percentages. Modal amplitude is 21,5 to 24,5 per cent.

In correlating the above histogram — classification with the average combined water content of the occurrences, the following relationships appear (Table 8) :

Deposits of low combined water content are without exception characterized by symmetric and homogeneous histograms. The other three less homogeneous ones appear, on the other hand, with localities of medium to high combined water content. Within this set the largest asymmetry is shown by the two occurrences of the highest combined water content, their skewness pointing towards higher percentages. A similar relation was observed in the case of alumina, silica and ferric oxide. This phenomenon is, however, much more difficult to explain, is it cannot be directly related to the process of bauxitization. In any case, the presence of skewnesses of both kinds points out that there is no monohydratization or trihydratization of a general validity, but that both processes are equally possible. In other words, the process is reversible and its direction is determined by the physico-chemical properties of the environment. Consequently, this process was not impeded by the ending of bauxitization : it still goes on, to this day, although extremely slowly. From the signs of the differences of central values we may, however, conclude that monohydratization is the more general process.

Similarly to the procedure with other components, we have computed the scatter of combined water content data (Table 7). It is found to be smaller than that of the three foregoing components. Average variance is 10,3, the corresponding average standard deviation is 3,2 per cent.

Scatter is the smallest in localities of the smallest combined water content, e.g. the Gánt, Halimba and Nyirád fields, excepting Darvastó.

These is greater scatter at the remainder of the occurrences. This leads to the conclusion that deposits of mainly monohydratic or kaolinitic composition are more homogeneous as combined with water, than those of predominantly trihydratic bauxite. Fig. 10 indicates the relation of combined water content to geographic location and geological position, respectively. It can be seen that there is no such characteristic main strike as was demonstrated for alumina, silica and ferric oxide. On the other hand, the occurrences of the greatest combined water content are seen to occur at the topographically highest sections of the Central Hungarian Mountains.

In the Southwestern Bakony Moutains the localities of high combined water occur throughout at the rim of the Triassic mass, commencing at the Darvastó outcrop and proceeding through the Vargatanya, Félix II and Dorottya occurrences to the Malomvölgy locality. To the North of this chain in the basins of the basement complex, there is a belt of localities poor in combined water. It contains the Tüskésmajor occurrence in the West, the Deákihegy, Táncsics II and Izamajor fields at the center and the Cseres and Tormáskút in the East. Towards the Northeast this belt may be followed through Városlőd to Bakonybél.

At the same time there is a belt of medium combined water content South of the high water-content chain. Chemically it can be said to be of a kaolinitic nature generally. It is made up of the Zalahaláp, Hegyesd, Monostorapáti, Öcs and Nagyvázsony fields.

In the Northern and central parts of the Bakony Mountains, fields of medium to high combined water content occur.

On the Northeastern periphery of the Bakony Mountains, around Iszkaszentgyörgy, combined water content also ranks high. Towards the North and South this region is bordered by small to medium water-content zones. In the Vértes Mountains, bauxite localities are generally of medium combined water content, while in the Pilis Mountains and East of the Danube combined water is medium to low.

Considering the occurrences from the stratigraphical point of view, those with a Cretaceous cover are seen to possess small to medium amounts of combined water (12,8 to 14,8 per cent) (Table 8), whereas those with Eocene cover, small, medium and large percentages are equally possible. The same is the case with fields of Miocene to Pleistocene cover.

There is, on considering the above, no direct relationship between cover age and combined water content, either. It may perhaps be stated, as a first approximation resting on the Cretaceous occurrences that water content decreases with the increase of the cover age.

Titanium content of bauxite

Of the five components determined by routine analyses, the amount of titanium is much smaller than that of the other four. Nevertheless, its quantity is given by each analysis, as titanium is a characteristic component of bauxite, much that it is considered a criterion of a rock being of bauxite. In routine analyses titanium is given in the form of titania, wherefore our investigation will also be based on the percentages of this compound. We have already treated the titanium content of bauxite in an earlier paper [1]. At that time we evaluated 7668 analyses of seven localities. A frequency polygon was constructed for each locality and arithmetic means of titania content were determined. Our present computations have somewhat modified the numerical values of the results, but in their entity this corroborated to the theoretical statements of that paper.

Considering the great homogeneity of titania in bauxite (the order of deviations being some tenths of per cent), we have thought it appropriate to set a class width at one tenth of a per cent instead of the one-per-cent used up till now. This was all the more practical, as the accuracy of routine analyses is just below 0,1 per cent.

The extremes of titania content were listed in Table 9. Minimum titania content hitherto observed in Hungarian bauxite was 0,1 per cent (Darvastó, Alsópere, Pilisszántó). In most of the localities minimum titania content was 0,3 to 0,8 per cent.

After excluding one lateral per cent of analyses, minimum titania content increased to 0,7—1,1 per cent in most of the localities, with the exception of four smaller ones (Alsópere, Zalahaláp, Vargatanya, Pilisszántó) where the extreme was 0,2 to 0,6 per cent.

Maximum titania content showed, on the other hand, a much broader variation. The greatest value so far observed in Hungarian bauxite was 9,9 per cent (Nagyegyháza). Maxima ranging from 5 to 7 per cent were demonstrated in the localities Nagyharsány, Óbarok-Újbarok, Izamajor, Darvastó, Dorottya-Szárhegy, Bagolyhegy and Harasztos-Újfeltárás. In the remainder the maximum was found to be 2,5 to 4,5 per cent.

On substracting the lateral one per cent of analyses, the remarkably great extremes were significantly reduced (by 0,5 to 3,0 per cent). This fact indicates that in most of the occurrences the excessive titania content is restricted to insignificant parts of the deposit. Even after substraction, the greatest value of 6,1 per cent occurs at the Nagyegyháza deposit. This is followed up by the nearby Óbarok-Újbarok locality with 5,5 and by the Dudar one with 4,5 per cent. In the rest of the occurrences the reduced maxima are generally between 2,6 and 4,0 per cent.

Thus the lower limit of titania content is more homogeneous than the

Table 9

Geochemical parameters of TiO_2 content

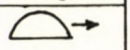
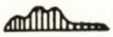
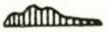
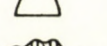
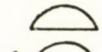
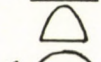
Occurrence	Extremals				Central values			Scatter	
	lower		upper		Arithmetic mean	Median	Mode	Variance	Standard deviation
	100%	99%	99%	100%					
Sümeg	0,5	0,8	3,0	3,1	1,85	1,86	2,05		
Nyírád : Darvastó	0,1	0,5	4,0	5,6	2,18	2,18	2,05	0,35	±0,59
,, Deákihegy	0,7	1,0	3,1	4,6	2,15	2,18	2,05	0,26	±0,51
,, Táncsics II.	0,4	1,0	3,7	4,1	2,13	2,09	2,05	0,28	±0,53
,, Izamajor	0,3	0,8	4,0	6,8	2,17	2,14	2,05	0,37	±0,61
Zalahaláp	0,5	0,6	2,1	2,4	1,33	1,44	1,55		
Szőc : Vargatanya	0,3	0,4	3,1	3,2	1,41	1,43	1,45		
,, Félix II.	0,2	0,8	2,6	3,1	1,64	1,63	1,85	0,15	±0,39
,, Dorottya—Szárhegy	0,6	1,0	2,9	6,1	1,82	1,80	2,05	0,22	±0,47
,, Nyíreskút	0,7	1,0	2,9	3,2	1,82	1,83	1,85		
,, Malomvölgy	0,4	0,9	3,1	4,0	1,63	1,56	1,55	0,18	±0,42
Nagyvázsony	0,6	0,8	2,0	2,1	1,41	1,51	1,55		
Halimba : Cseres	0,5	1,2	2,9	3,2	2,02	2,04	2,05	0,15	±0,39
,, Tormáskút	0,2	1,0	3,1	3,6	1,95	2,01	2,05	0,18	±0,42
Városlőd : Öreghegy	0,2	0,9	2,9	3,6	1,73	1,71	1,25	0,22	±0,47
Fenyőfő	0,4	0,7	2,4	2,6	1,40	1,41	1,55		
Dudar	1,0	1,0	4,5	4,6	1,79	1,67	1,55		
Eplény	0,7	1,5	3,2	3,5	2,41	2,55	2,75		
Alsópere	0,1	0,2	3,3	3,6	2,09	2,07	2,05	0,30	±0,55
Tés.....	0,8	0,8	2,6	2,9	1,74	1,76	1,85		
Iszkaszentgyörgy : ,, Kincses-József	0,9	1,1	3,1	3,6	2,21	2,17	2,05	0,17	±0,41
Rákhegy	0,5	1,0	2,8	3,0	1,93	1,94	1,95	0,15	±0,39
Gánt : Bagolyhegy	0,4	1,0	3,3	5,2	2,17	2,02	2,05	0,23	±0,48
,, Harasztos, Meleges, Újfeltárás	0,3	1,0	3,1	5,7	2,06	2,07	2,05	0,17	±0,41
Óbarok—Újbarok—Vázsony psz.	0,5	1,0	5,5	6,8	2,72	2,64	2,55	0,66	±0,81
Nagyegyháza	0,5	1,0	6,1	9,9	2,50	2,50	2,55	0,83	±0,91
Pilisszántó	0,1	0,2	3,1	3,1	2,05	2,00	2,05		
Nézsa	1,0	1,1	3,1	3,2	2,17	2,21	2,45		
Nagyharsány	0,8	1,1	4,1	6,1	2,90	2,96	3,15		

upper one. Nevertheless, the range of titania percentages is the narrowest of all in the five components.

Arithmetic means, medians and modes of titania distribution are listed in Table 10. Central values were computed to 0,01 per cent precision the

Table 10

Comparison of average TiO_2 content with other characteristic parameters

Occurrence	Arithmetic mean	Difference to median	Difference to mode	Age of immediate cover	Shape of histogram
Nagyharsány	2,90	+ 0,06	+ 0,25	Aptian	
Óbarok-Ujbarok	2,72	− 0,08	− 0,17	u.Oligocene	
Nagyegyháza	2,50	± 0,00	+ 0,05	u.Oligocene	
Eplény	2,41	+ 0,14	+ 0,34	Pleistocene + l.Eocene	
Kincses József	2,21	- 0,04	- 0,16	l.Eocene	
Darvastó	2,18	± 0,00	- 0,13	Pleistocene + l.Eocene	
Bagolyhegy	2,17	− 0,15	− 0,12	l.Eocene	
Nézsa	2,17	+ 0,04	+ 0,28	m.Eocene	
Izamajor	2,17	− 0,03	− 0,12	l.Eocene	
Deáki-hegy	2,15	+ 0,03	− 0,10	l.Eocene	
Táncsics II	2,13	− 0,04	− 0,08	Tortonian	
Alsópere	2,09	− 0,02	− 0,04	Aptian	
Harasztos-Ujfeltárás	2,06			l.Eocene	
Pilisszántó	2,05	− 0,05	± 0,00	l.Eocene	
Cseres	2,02	+ 0,02	+ 0,03	l.Eocene	
Tormáskút	1,95	+ 0,06	+ 0,10	Turonian	
Rákhegy	1,93	+ 0,01	+ 0,02	l.Eocene	
Sümeg	1,85	+ 0,01	+ 0,20	m.Eocene	
Nyireskút	1,82	+ 0,01	+ 0,03	l.Pliocene + l.Eocene	
Dorottya-Szárhegy	1,82	− 0,02	+ 0,23	l.Eocene	
Dudar	1,79	− 0,12	− 0,24	l.Eocene	
Tés	1,74	+ 0,02	+ 0,11	Aptian	
Városlőd	1,73	− 0,02	− 0,48	l.Eocene	
Félix II	1,64	− 0,01	+ 0,21	l.Eocene	
Malomvölgy	1,63	− 0,07	− 0,08	l.Eocene	
Vargatanya	1,41	+ 0,02	+ 0,04	l.Eocene	
Nagyvázsony	1,41	+ 0,10	+ 0,14	Pliocene	
Fenyőfő	1,40	+ 0,01	+ 0,15	l.Eocene	
Zalahaláp	1,33	+ 0,11	+ 0,22	Tortonian	

comparison of deposits possible of sometimes hardly differing averages. The greatest mean of 2,90 per cent is that of the Nagyharsány field. Almost as great (2,72 and 2,50, respectively) are the arithmetic means for the Óbarok-Újbarok and Nagyegyháza occurrences. In most (21) of the occurrences the arithmetic mean was found to range from 1,6 to 2,2 per cent.

There were only four occurrences of even smaller means : Vargatanya, Nagyvázsony, Fenyőfő and Zalahaláp, with 1,33 to 1,41 per cent.

The titania content of average Hungarian bauxite was found to be 2,02 per cent. This is in good agreement with the datum (2,00) obtained from the previous paper [1].

The difference of median and arithmetic mean is no more than some hundredths of a per cent. This circumstance points to the remarkably homogeneous and symmetric distribution of titania (Table 10). On the other hand, most of the differences are positive, thus reminding us of the alumina and ferric oxide.

The mode is found with most of the occurrences to lie (16) at 2,05 per cent. This is the most characteristic, the most frequent titania content of our bauxites. The almost complete coincidence of this value with the country average is apparent. This also points to the exceeding homogeneity of titania distribution.

Similarly to the median, the mode is also usually larger than the arithmetic mean. The differences are, however, amounting to some tenths of the per cent.

The frequency percentages of the distribution table were, as usually, condensed in to three groups :

1. Frequency of titania content above 3,0 per cent;
2. „ „ „ „ 1,5 to 3,0 per cent;
3. „ „ „ „ below 1,5 per cent.

This classification rests on the observation that a titania content of 1,5 to 3,0 per cent is, according to our experience, characteristic of bauxite. Larger accumulations of titania can be regarded as exceptional, while a titania content below 1,5 per cent, already falls into the average range of argillaceous rocks. Thus, by compiling the analyses of less than 1,5 per cent titania we have determined the amount of bauxites to be considered "argillaceous" from the point of view of titania content.

Figure 11 gives the data in this arrangement of the occurrences. The fact that bauxites of large titania content are subordinate in our bauxites is easily observed. In five occurrences (Rákhegy, Tés, Fenyőfő, Nagyvázsony, Zalahaláp), the titania-rich sort is lacking, while in further the 14 its amount is 0,2 to 2,6 per cent. This group contains, among others, all the fields of the Szőc, Halimba and Gánt environment. Titania-rich bauxite forms 3,6 to 8,1 per

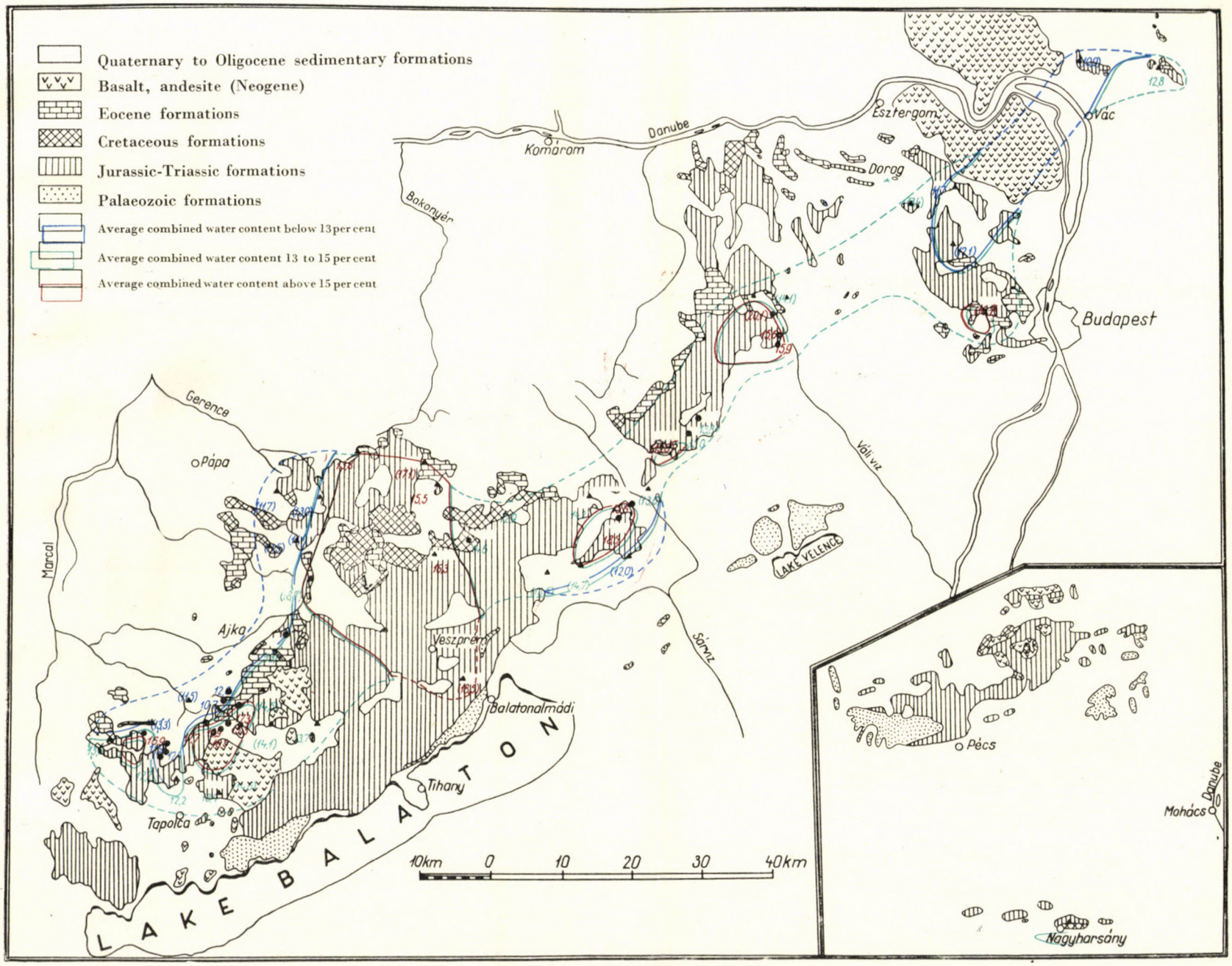


Fig. 10. Average combined water content of Hungarian bauxite occurences

15,5 Average combined water content of occurrence
(11,5) Uncertain average from small number of data

● Larger, thoroughly investigated occurrences
▲ Smaller, less thoroughly known occurrences and superficial indications

Table 11

Main elements of Hungarian bauxite occurrences

Serial	Occurrence	Average oxydic composition							Silic ratio	Free Al_2O_3 percentage	Elementary composition						Others from Al	Subtracted Al_2O_3+Ign.l	Number of Analyses
		Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	FeO of this	TiO_2	Ign. loss	Others			Al	Si	Fe	Ti	O	H			
1.	Sümeg	45,9	17,2	19,5	n.m.	1,85	13,6	ca 2,0	2,67	68,2	24,3	8,0	13,6	1,11	51,9	1,52	1,06	1,3 +0,7	205
2.	Nyírád : Darvastó	47,0	11,5	20,1	0,26	2,18	16,9	2,31	4,08	79,1	24,9	5,4	14,1	1,31	51,2	1,89	1,22	1,27+1,04	2009
3.	,, Tüskés-major ..	47,4	15,5	19,2	0,40	2,24	13,3	2,40	3,06	72,2	25,1	7,2	13,4	1,34	50,2	1,49	1,27	1,65+0,75	63
4.	,, Deákihegy	50,4	11,0	21,4	0,43	2,15	11,9	3,07	4,58	81,3	26,7	5,1	15,0	1,29	48,9	1,33	1,63	1,80+1,27	692
5.	,, Táncsics II	46,2	17,6	19,8	n.m.	2,13	12,4	1,90	2,63	67,5	24,5	8,2	13,8	1,28	49,8	1,39	1,01	1,02+0,88	457
6.	,, Izamajor	50,0	11,8	21,5	0,54	2,17	12,2	2,33	4,24	80,0	26,5	5,5	15,0	1,30	49,1	1,37	1,23	1,38+0,95	1624
7.	Zalahaláp : Véndekhegy ...	35,7	35,3	13,2	0,31	1,33	12,2	2,29	1,04	16,0	18,9	16,5	9,2	0,80	52,0	1,37	1,21	1,15+1,14	168
8.	Nyírád: medence É	35,4	28,1	19,4	0,45	1,48	11,5	4,12	1,22	30,1	18,1	13,1	13,6	0,89	50,7	1,42	2,18	1,63+2,49	16
9.	Szőc: Vargatanya	40,0	22,8	16,7	0,28	1,41	17,7	1,54	1,76	51,5	21,1	10,7	11,7	0,85	52,9	1,98	0,82	1,03+0,51	94
10.	,, Félix II. ...	42,1	19,5	17,5	0,17	1,64	16,5	2,82	2,16	60,6	22,3	9,1	12,2	0,98	52,1	1,85	1,49	1,65+1,17	552
11.	,, Dorottya—Szárhegy ..	42,6	13,7	20,3	0,34	1,82	19,9	1,76	3,10	72,5	22,6	6,4	14,2	1,09	52,6	2,23	0,93	0,95+0,81	840
12.	,, Nyíreskút	43,2	16,9	20,4	0,29	1,82	15,3	2,40	2,55	66,7	22,9	7,9	14,3	1,09	50,8	1,71	1,27	1,46+0,94	606
13.	,, Malomvölgy	40,0	18,1	19,9	n.m.	1,63	17,8	2,57	2,21	61,5	21,2	8,5	13,9	0,98	52,1	1,99	1,36	1,63+0,94	1087
14.	Hegyesd	35,0	36,0	12,4	n.m.	1,16	13,4	ca2,0	0,97	12,6	18,5	16,8	8,7	0,70	52 7	1,50	1,06	1,3 +0,7	108
15.	Monostorapáti ...	34,8	32,8	14,4	n.m.	1,42	14,6	ca2,0	1,06	19,8	18,4	15,3	10,1	0,85	52,7	1,63	1,06	1,3 +0,7	60
16.	Öcs	35,3	33,4	13,8	n.m.	1,38	14,1	ca2,0	1,06	19,5	18,7	15,6	9,7	0,83	52,5	1,58	1,06	1,3 +0,7	62
17.	Nagyvázsony	34,7	33,8	14,4	n.m.	1,41	13,7	ca2,0	1,02	17,0	18,4	15,8	10,1	0,85	52,3	1,53	1,06	1,3 +0,7	230
18.	Halimba: Cseres .	45,8	16,3	20,1	0,70	2,02	10,7	5,13	2,81	69,7	24,2	7,6	14,1	1,21	49,0	1,20	2,72	2,70+2,43	1148
19.	,, Tormáskút	47,7	12,7	22,7	0,71	1,95	12,0	3,02	3,76	77,4	25,3	5,9	15,9	1,17	48,8	1,34	1,60	2,24+0,78	2970
20.	Padrag—Kabhegy	34,7	31,1	16,0	n.m.	1,66	14,5	ca2,0	1,12	23,6	18,4	14,5	11,2	1,00	52,2	1,62	1,06	1,3 +0,7	41
21.	Városlőd: Öreghegy	46,0	18,2	19,3	0,37	1,73	13,0	1,82	2,53	66,3	24,4	8,5	13,5	1,04	50,2	1,45	0,95	1,09+0,73	1520
22.	Csehbánya	34,9	34,7	7,4	n.m.	1,23	18,8	ca3,0	1,01	15,5	18,5	16,2	5,2	0,74	56,1	2,22	1,06	1,0 +2,0	16
23.	Iharkút	45,5	20,1	19,4	n.m.	1,88	11,1	ca2,0	2,26	62,4	24,1	9,4	13,6	1,13	49,5	1,24	1,06	1,5 +0,5	5
24.	Bakonyjákó	35,4	32,3	17,3	n.m.	1,46	11,5	ca2,0	1,10	22,3	18,7	15,1	12,1	0,88	50,9	1,29	1,06	1,5 +0,5	21
25.	Ugod	37,4	36,9	10,6	n.m.	1,36	11,7	ca2,0	1,01	16,0	19,8	17,3	7,4	0,82	52,3	1,31	1,06	1,5 +0,5	12
26.	Bakonybél	45,9	20,3	16,8	n.m.	1,86	13,0	2,09	2,26	62,3	24,3	9,5	11,7	1,12	50,8	1,45	1,11	1,56+0,53	41
27.	Fenyőfő	38,6	30,0	13,4	0,36	1,40	13,8	2,82	1,29	33,9	20,4	14,0	9,4	0,84	52,3	1,54	1,49	1,79+1,03	262
28.	Csesznek : Kővölgyárok ..	43,5	14,4	20,8	0,45	1,90	17,1	2,33	3,02	71,9	23,0	6,7	14,5	1,14	51,5	1,91	1,23	1,29+1,04	148
29.	Dudar	38,9	27,8	14,4	0,34	1,79	15,5	1,57	1,40	39,3	20,6	13,0	10,1	1,07	52,7	1,73	0,83	1,12+0,45	128
30.	Eplény	45,4	14,0	19,9	n.m.	2,41	16,3	ca2,0	3,24	73,8	24,0	6,5	13,9	1,44	51,3	1,82	1,06	1,5 +0,50	252
31.	Alsópere	45,4	18,3	17,9	n.m.	2,09	14,6	1,71	2,48	65,6	24,0	8,5	12,5	1,25	51,2	1,63	0,91	1,53+0,18	174
32.	Tés.....	38,7	25,0	19,7	0,11	1,74	12,9	2,04	1,55	45,0	20,5	11,7	13,8	1,04	50,4	1,44	1,08	1,61+0,43	126
33.	Szentkirály-szabadja	41,1	2,2	34,1	n.m.	2,10	18,5	2,01	18,7	95,4	21,8	1,0	23,8	1,26	49,0	2,07	1,06	1,00+1,01	10
34.	Várpalota	34,5	37,4	10,4	n.m.	2,17	13,5	ca2,0	0,92	7,8	18,3	17,5	7,3	1,30	53,2	1,51	1,06	1,5 +0,5	3
35.	Inota	33,6	33,5	15,0	n.m.	1,18	14,7	ca2,0	1,00	15,2	17,8	15,7	10,5	0,71	52,6	1,64	1,06	1,5 +0,5	7
36.	Csór	32,2	41,5	11,3	n.m.	0,97	12,0	ca2,0	0,78	ø	17,0	19,4	7,9	0,58	52,7	1,34	1,06	1,5 +0,5	46
37.	Isztimér: Vörös-hegy	33,9	32,5	15,9	n.m.	1,50	14,2	ca2,0	1,04	18,6	17,9	15,2	11,1	0,90	52,3	1,59	1,06	1,5 +0,5	107
38.	Iszkaszentgyörgy: Kincses-József	49,1	8,2	18,8	0,40	2,21	18,5	3,24	6,00	85,7	26,0	3,8	13,1	1,32	52,0	2,07	1,72	1,78+1,46	2510
39.	Iszkaszentgyörgy: Rákhegy	50,8	8,0	20,3	0,35	1,93	15,6	3,41	6,36	86,6	26,9	3,7	14,2	1,16	50,5	1,75	1,81	1,73 +1,68	1068
40.	Magyaralmás	48,6	16,6	17,4	n.m.	1,84	13,6	ca2,0	2,93	71,0	25,7	7,8	12,2	1,10	50,6	1,52	1,06	1,5 +0,5	27
41.	Csákberény.....	45,9	21,3	14,4	n.m.	1,43	15,0	ca2,0	2,16	60,6	24,3	10,0	10,1	0,86	52,0	1,68	1,06	1,5 +0,5	45
42.	Gánt: Bagolyhegy	48,8	16,5	16,2	0,41	2,17	15.0	1,30	2,96	71,3	25,8	7,7	11,3	1,30	51,5	1,68	0,69	0,93+0,37	3224
43.	,, Harasztos—Meleges—Újfeltárás	47,0	18,3	16,7	0,33	2,08	13,8	2,07	2,57	66,8	24,9	8,6	11,7	1,25	50,9	1,54	1,10	1,48+0,59	2428
44.	Óbarok—Újbarok —Vázsony psz.	44,2	17,3	18,1	n.m.	2,72	15,9	1,77	2,55	66,7	23,4	8,1	12,7	1,63	51,5	1,78	0,94	1,30+0,47	1537
45.	Nagyegyháza ...	43,0	19,9	18,0	n.m.	2,50	15,6	0,96	2,16	60,7	22,8	9,3	12,6	1,50	51,5	1,75	0,53	0,54+0,42	593
46.	Mesterberek	50,0	3,6	20,9	n.m.	3,41	20,1	ca2,0	13,90	93,8	26,5	1,7	14,6	2,04	51,8	2,25	1,06	1,5 +0,5	9
47.	Tükrösmajor	48,9	19,2	13,4	n.m.	2,42	14,1	ca2,0	2,55	66,7	25,9	9,0	9,4	1,45	51,6	1,58	1,06	1,5 +0,5	5
48.	Budakeszi	33,2	38,2	11,6	0,20	1,66	13,3	ca2,0	0,87	2,1	17,6	17,9	8,1	1,00	53,1	1,26	1,06	1,5 +0,5	13
49.	Pilisvörösvár....	37,9	26,2	19,3	n.m.	2,51	12,1	ca2,0	1,45	41,2	20,1	12,2	13,5	1,50	50,3	1,35	1,06	1,5 +0,5	16
50.	Piliscsaba	35,2	36,0	11,4	n.m.	2,03	13,4	ca2,0	0,98	13,1	18,6	16,8	8,0	1,22	52,8	1,50	1,06	1,5 +0,5	7
51.	Pilisszántó	40,6	21,7	21,9	n.m.	2,05	11,7	ca2,0	1,87	54,4	21,5	10,1	15,3	1,23	49,5	1,31	1,06	1,5 +0,5	109
52.	Naszál (Szendehely)	40,5	25,4	19,8	n.m.	1,44	10,9	ca2,0	1,60	46,7	21,4	11,9	13,8	0,86	49,8	1,22	1,06	1,5 +0,5	10
53.	Nézsa	43,2	22,5	17,3	n.m.	2,17	12,8	ca2,0	1,92	55,8	22,9	10,5	12,1	1,29	50,7	1,43	1,06	1,5 +0,5	115
54.	Nagyharsány	56,7	15,0	9,2	n.m.	2,90	13,4	2,82	3,78	77,4	30,0	7,0	6,4	1,74	51,9	1,50	1,48	1,45+1,37	222

n.m. = not measured

cent of the four Nyirád as well as of the Eplény and Alsópere fields. Finally, there are only four occurrences containing somewhat more important percentages of this type, namely Pilisszentlászló (15,6), Nagyegyháza (22,8), Óbarok-

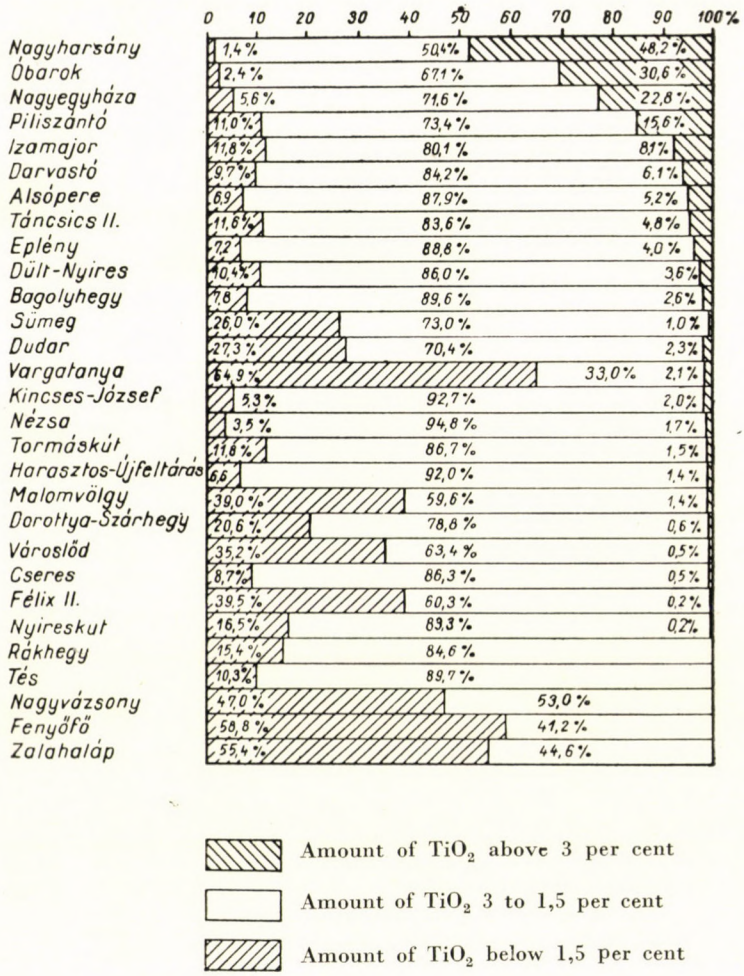


Fig. 11. Frequency distribution of TiO_2 content

2,6% : frequency percentages of the three groups

Újbarok (30,5) and Nagyharsány (48,2). The last one greatly differs from the occurrences of the Central Hungarian Mountains, as there is a predominance of titania-rich bauxite.

Most of our bauxite deposits in their bulk consist of medium titania content, the accompanying amount of titania-poor bauxite ranging from 3 to

30 per cent. There are no more than four occurrences with more significant masses of this type: Nagyvázsony, Fenyőfő, Zalahaláp and Vargatanya, where 47 to 65 per cent of the deposits consists of titania-poor bauxite. Consequently, as regards the distribution of titania, the bulk of these deposits does not differ from rocks of the clay group. This evidence is corroborated by the fact that the minimum averages of alumina and the maximum ones of silica also occur in these fields.

Because of the exceedingly homogeneous distribution of titania the histograms were likewise constructed with class intervals of one tenth of a per cent. Because of the narrower intervals, there were a number of jutting-

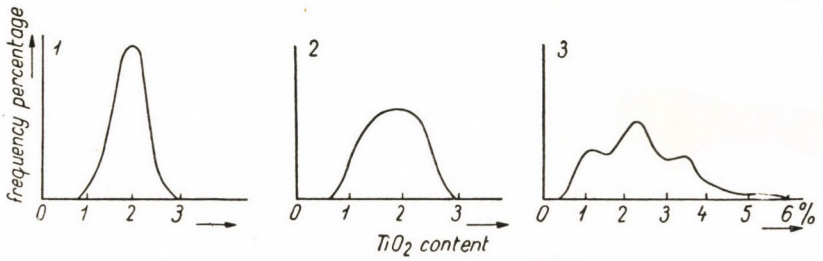


Diagram 5. Typical frequency diagrams of TiO_2 content

out columns in each histogram. Therefore we have also constructed the histograms of three to five-column running averages. On the basis of these, the groups to be distinguished are as follows (Diagram 5) :

1. The first group contains localities of the most homogeneous distribution, with steep symmetrical peaks. Average titanium content tends to be rather small in this group. (Nagyvázsony, Fenyőfő, Malomvölgy, Vargatanya, Harasztos, Tés, Alsópere, Zalahaláp.)

2. The second group contains the largest number (18) of these localities. The shape of the histograms is variegated, with the common characteristic of a single, rather wide and not too high peak. There are at some points smaller partial maxima superimposed onto the main one. However, these can be ascribed to scatter, and do not suggest a double or triple splitting-up of the modes. In any case, the titania distribution is here less homogeneous than was the case with the first group. The curves are mostly symmetric, with a moderate right-hand skewness at the Nagyharsány, Eplény and Nézsa localities, and an equally moderate left-hand one at the Dudar, Városlőd and Bagolyhegy fields.

3. In the third group there are only three occurrences (Nagyegyháza, Óbarok-Újbarok and Pilisszántó). The curves are the least homogeneous of them all. The wide squat peak is originally composed of 3 to 4 smaller partial maxima. In the Óbarok-Újbarok and Nagyegyháza deposits there is an extended flank towards higher titania percentages.

In Table 10 the shapes of the histograms are compared to average titania content. The first type of histogram is found to be characteristic of localities of small titania content, the third type of those of medium, to a large titania content. Within the most frequent second group the right-hand skewness was coincident with large, the left-hand one with small titania content. As can be observed, the structure of localities of the smallest titania content is the most homogeneous. At occurrences of large titania content, the asymmetry pointing to titanium enrichment is evident in a number of cases. The histograms of the Óbarok-Újbarok and Nagyegyháza localities are much different from the rest. As will be seen in a later paper this difference is chiefly due to mineralogical factors.

Scatter of titania content was also computed for localities with a sufficient number of analyses. The mean variance of Hungarian bauxite was found to be 0,29, corresponding to a standard deviation of 0,54 per cent. In most of the occurrences, variance does not differ much from this value. Only with the Nagyegyháza and Újbarok-Óbarok localities were much larger values of scatter observed (0,66 and 0,83 of variance and 0,81 and 0,91 of standard deviation, respectively). Consequently, large values of titanium content occur randomly scattered within the bauxite body, and do not form a homogeneous type of enrichment.

The largest homogeneity and the smallest corresponding scatter occurred at the Cseres, Félix II and Rákhegy localities. Dispersion amounted to no more than 0,15, standard deviation to 0,39 per cent (Table 9).

Titania content of the occurrences was also evaluated from the point of view of its geographical and geological position.

The average TiO_2 content of the localities in the Central Hungarian Mountains exhibits a distribution much resembling that of alumina and ferric oxide. The zone of maximum enrichment strikes parallel to the mountain-chain and fairly coincides with the similar zones for alumina and ferric oxide. The enrichment zone is on both sides bordered by zones of smaller titania content. Within the axis zone the largest enrichment is found to occur in the Northwestern part of the Vértes Mountains (2,5 to 2,7 per cent). Generally speaking, the whole of the Vértes and Pilis Mountains up to Nézsa exhibit intensely enriched titania percentages. Another, rather smaller enrichment, occurs around Eplény and Alsópere as well as in the Nyirád-Halimba region (Fig 12).

The Nagyharsány locality also stands apart as regards to its titania content, in keeping with its behavior concerning the other components. Its average titania content is the largest of all of them (2,90 per cent). This exceptional enrichment is probably due, besides its different palaeogeographical position also to differences in the mother rock.

Differences in the mother rock also suggest themselves when considering

the above-mentioned high titania concentrations in the Vértes and Pilis Mountains.

There is no correlation of cover rock age to titania content (Table 10). As an illustration one may cite that one of the largest averages is found in a Miocene-covered field, and the smallest one in a Plio-Pleistocene-covered one. Among the Eocene-covered deposits there are also those of very small titania content (Fenyőfő, 1,4 per cent) as well as those of comparatively large ones (Izamajor, 2,2 per cent). Consequently we may state, after having considered all the main components, that the composition of bauxite was controlled by palaeogeographical rather than by stratigraphical-geological factors.

Comparison of the quantity of main elements

Table 11 shows the arithmetic means of all the main components for each of the locality. On the basis of these, the average silica ratio of the individual occurrences was computed as well as the relative percentage of so-called "free" (oxidic and/or hydroxidic) aluminum. Furthermore, the average composition of Hungarian bauxites was, as computed from the averages of the localities, found to be the following :

Al_2O_3	44,8	per cent
SiO_2	18,0	,, ,,
Fe_2O_3	18,8	,, ,,
TiO_2	2,0	,, ,,
Ign. loss	15,6	,, ,,
Rest	0,8	,, ,,

Silica ratio 2,9, and 70,3 per cent of the alumina content is present in (oxy)hydroxidic form. According to the classification described in the Introduction, Hungarian bauxite is considered to belong in its entity to "the argillaceous bauxite" type, although within this group it stands rather close to the typical bauxite limit, i.e. 75 per cent of total aluminum in the form of (oxy)-hydrates. This somewhat astonishing result is due to the studies of the entire bauxite deposit instead of only pure bauxite.

The averages of the individual localities differ more or less from the country average. There are fields of expressedly bauxite, argillaceous bauxite, and even of bauxitic clay character.

The spatial distribution of these is shown in Fig. 13. Of course, this arrangement is much resembling the one obtained for alumina frequencies (Fig. 4). Only the fields situated at the archings of the axis line (Halimba, Nyirád and Iszkaszentgyörgy) are of pronounced bauxitic character. Along

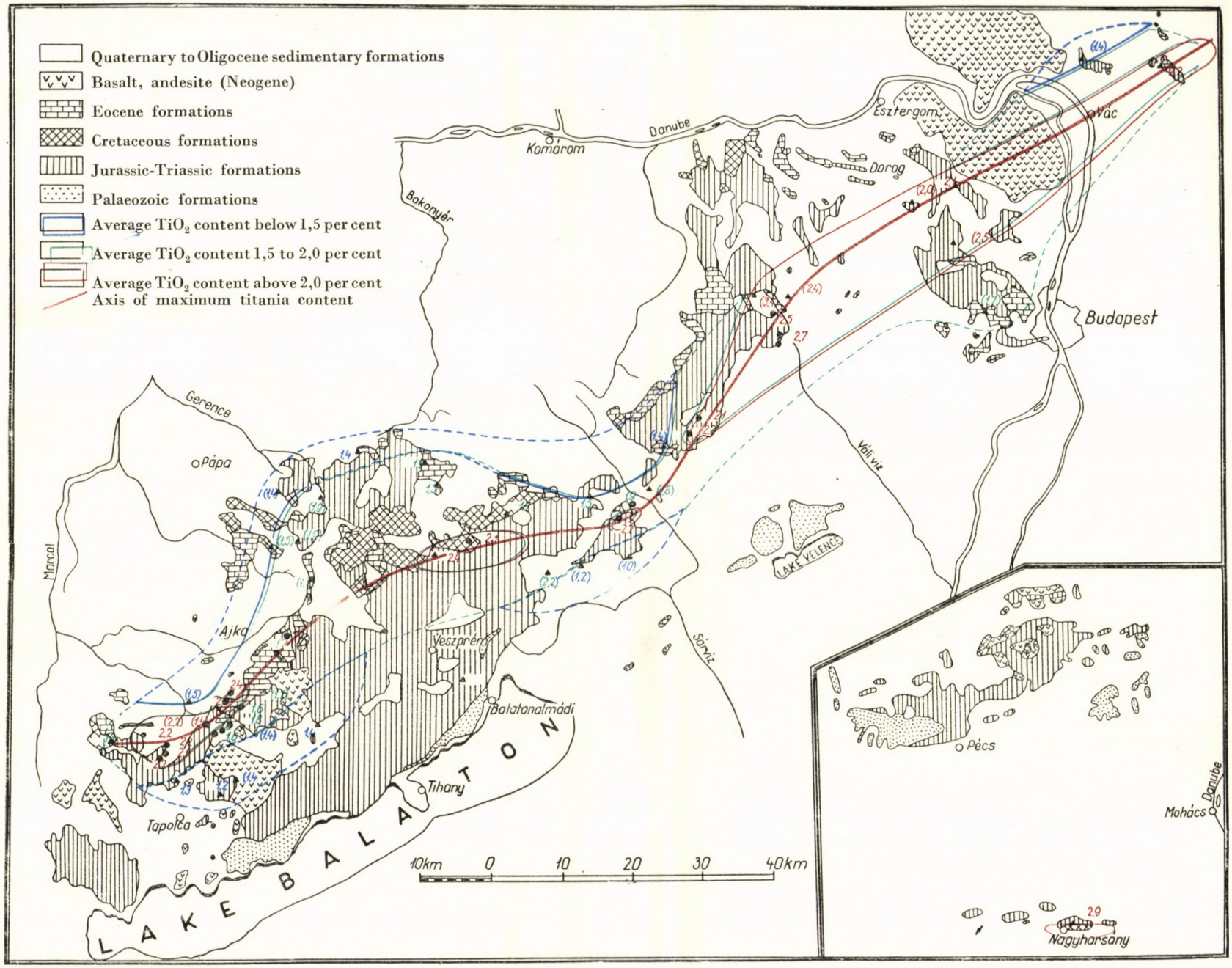


Fig. 12. Average TiO_2 content of Hungarian bauxite occurences

- ● Larger, more thoroughly investigated occurrences
- ▲ Smaller, less thoroughly known occurences orsuperficial indications

46,9 Average titania content of occurences
(36,0) Ucertain average from small number of analysis

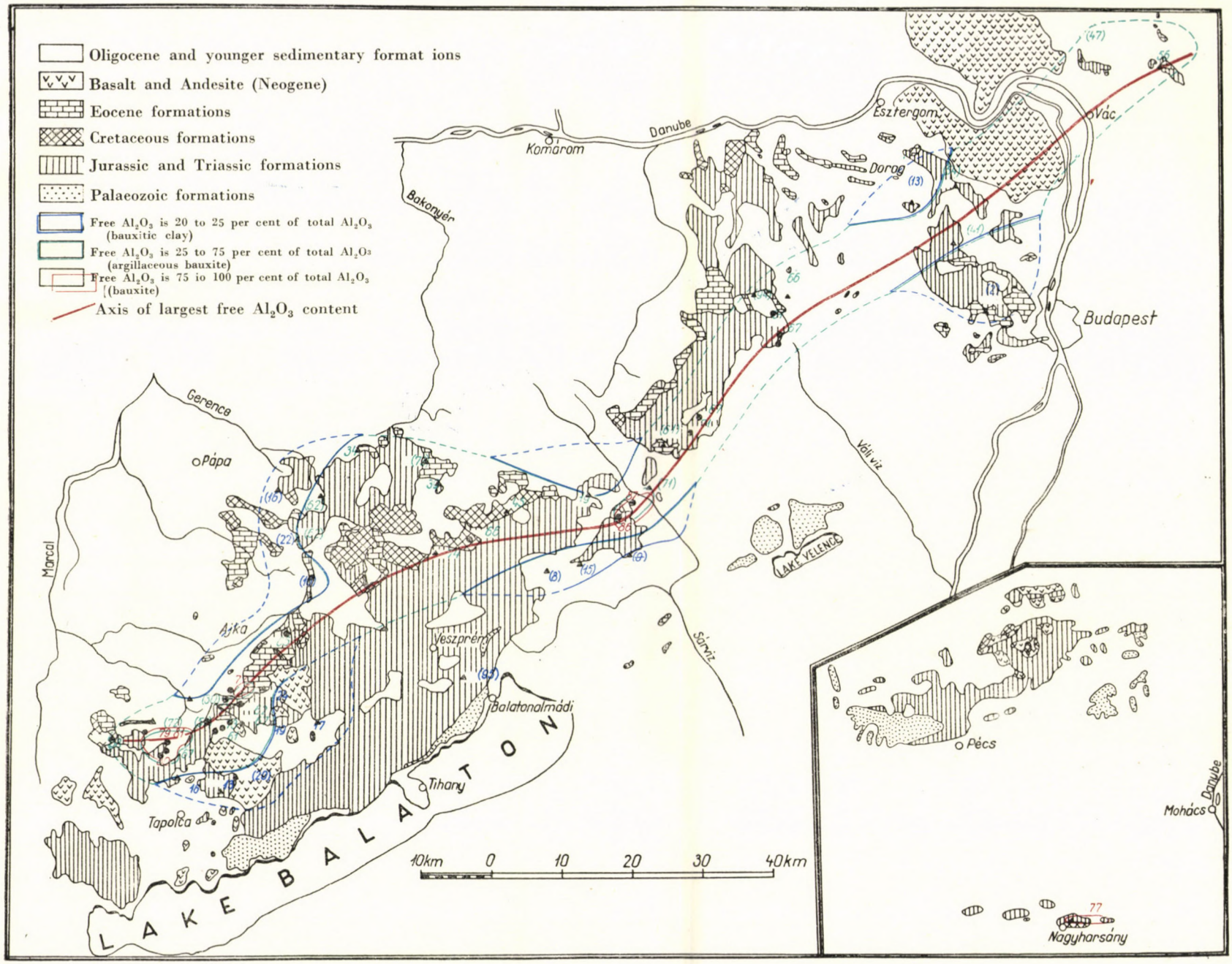


Fig. 13. Relative aluminum hydroxide content of Hungarian bauxite occurences

- ● Larger, thoroughly investigated occurrences
- ▲ Smaller, less thoroughly known occurrences and superficial indications

79 : Percentage of free (hydroxidic) alumina, related to total alumina, as computed from the average composition of bauxite occurrences

the remainder of the main axis the deposits are of the argillaceous bauxite type, while those on both sides mostly consist of bauxitic clay.

The silica ratio of bauxite deposits varies from 1,05 to 6,6. It is the largest at the Rákhegy locality of Iszkaszentgyörgy and the smallest at the Zalahaláp occurrence.

Using the arithmetic mean composition of the localities, the percentages given in oxydic compounds were recomputed to give elemental composition. The results are also listed in Table 11. Oxygen, averaging 51,3 per cent, is thus demonstrated as being the main element of bauxite. Aluminum follows secondarily, composing exactly one quarter (25 per cent) of bauxite. Iron with 13,1 per cent and silicium with 7,7 per cent follows next. The list is closed with a content of hydrogen and titanium in almost equal quantities (1,74 and 1,21 per cent, respectively). Although the oxygen content of bauxite is mostly left out of the consideration, it is of special interest to us, as the absolute amount of oxygen can be used to express the degree of oxidation of the rock. Now the knowledge of the degree of oxidation is of paramount importance for the geochemical study and for the determination of the genetics of any rock.

Extremal values of the average oxygen content of Hungarian bauxites are 48,8 per cent (Tormáskút) and 52,9 per cent (Vargatanya). As seen, the values do not much differ from the country average, nor do they do so among themselves. These small differences are, nevertheless, very characteristic.

Interesting results are obtained by comparing the above values with the iron oxidation degree of E. Szádeczky-Kardoss, the so-called "O_{Fe} parameter". This latter is computed, as is known, by the formula

$$O_{Fe} = \frac{2Fe_2O_3}{FeO}.$$

The computation is done by weight percentages [7].

In the course of evaluation we have computed O_{Fe} values for all the 148 FeO analyses we had to hand. Moreover, the averages of the individual localities were computed, as well as the country average (Table 13). Grey pyritic-marcasitic bauxite was, here also, left out of consideration, for in this type the O_{Fe} parameter may drop to values of 0,5 to 2,0.

E. Szádeczky-Kardoss gives 50,1% for the average oxygen content of sediments and 0,33 for the average value of the O_{Fe} parameter [7, p. 399].

Comparing the average oxygen content (51,3%) and degree of iron-oxidation (102,6) of Hungarian bauxite with the values given by Szádeczky-Kardoss, the intensely oxidated nature of bauxite can be percieved at once.

There are some interesting relationships to be obtained by comparing the combined water content of bauxite localities with the total oxygen percentage and O_{Fe} parameter (Table 12). It appears, namely, that the total oxy-

Table 12

Mineralogical evaluation of combined water content

Occurrence	Ignition loss	Bound to		Weight percentage of free alumina	Free Al_2O_3/H_2O ratio	Al hydroxide ratios	
		kaolinite	aluminum mineral			Monohydrate per cent	Trihydrate per cent
Sümeg	13,6	5,2	8,4	31,3	3,73	69	31 26
Nyírád: Darvastó	16,9	3,4	13,5	37,2	2,76	41	59 54
„ Tüskés major	13,3	4,6	8,7	34,2	3,93	73	27 22
„ Deákihegy	11,9	3,3	8,6	41,0	4,77	88	12 7
„ Táncsics II.	12,4	5,3	7,1	31,2	4,39	82	18 13
„ Izamajor	12,2	3,5	8,7	40,0	4,60	85	15 10
Zalahaláp: Véndekhegy	12,2	10,6	1,6	5,7	3,56	64	36 31
Nyírád: Basin N.	11,5	8,4	3,1	11,5	3,71	68	32 27
Szőc: Vargatanya	17,7	6,8	10,9	20,6	1,89	ø	100 95
„ Félix II.	16,5	5,8	10,7	25,5	2,38	26	74 69
„ Dorottya—Szárhegy	19,9	4,1	15,8	30,9	1,96	4	96 91
„ Nyíreskút	15,3	5,1	10,2	28,8	2,82	42	58 53
„ Malomvölgy	17,8	5,4	12,4	24,6	1,98	6	94 89
Hegyesd	13,4	10,8	2,6	4,4	1,69	ø	100 100
Monostorapáti	14,6	9,8	4,8	6,9	1,44	ø	100 100
Öcs	14,1	10,0	4,1	6,9	1,68	ø	100 100
Nagyvázsony	13,7	10,1	3,6	5,9	1,64	ø	100 100
Halimba: Cseres	10,7	4,9	5,8	31,9	5,50	98	2 ø
„ Tormáskút	12,0	3,8	8,2	36,9	4,50	84	16 11
Padrag: Kabhegy	14,5	9,3	5,2	8,2	1,58	ø	100 100
Városlőd: Öreghegy	13,0	5,5	7,5	30,5	4,07	76	24 19
Csehbánya	18,8	10,4	8,4	5,4	0,64!	ø	100 100
Iharkút	11,1	6,0	5,1	28,4	5,57	99	1 ø
Bakonyjákó	11,5	9,7	1,8	7,9	4,39	82	18 18
Ugod	11,7	11,1	0,6	6,0	10,00!	100	ø —
Bakonybél	13,0	6,1	6,9	28,6	4,14	77	23 23
Fenyőfő	13,8	9,0	4,8	13,1	2,73	40	60 55
Csesznek: Kővölgyárok	17,1	4,3	12,8	31,3	2,45	28	72 67
Dudar	15,5	8,3	7,2	15,3	2,12	13	87 82
Eplény	16,3	4,2	12,1	33,5	2,77	41	59 54
Alsópere	14,6	5,5	9,1	29,8	3,27	57	43 38
Tés	12,9	7,5	5,4	17,4	3,22	56	44 39
Szentkirályszabadja	18,5	0,7	17,8	39,2	2,20	17	83 78
Várpalota	13,5	11,2	2,3	2,7	1,17	ø	100 100
Inota	14,7	10,0	4,7	5,1	1,09	ø	100 100
Csór	12,0	12,4	—0,4	ø	ø?	ø	ø ø

Table 12 continued

Occurrence	Ignition loss	Bound to		Weight percentage of free alumina	Free Al_2O_3/H_2O ratio	Al hydroxide ratios	
		kaolinite	aluminum mineral			Monohydrate per cent	Trihydrate per cent
Isztimér: Vöröshegy	14,2	9,7	4,5	6,4	1,42	ø	100 100
Iszkaszentgyörgy: Kincses-József	18,5	2,5	16,0	42,1	2,63	36	64 59
,, Rákhegy	15,6	2,4	13,2	44,0	3,33	59	41 36
Magyaralmás	13,6	5,0	8,6	34,5	4,01	75	25 20
Csákberény	15,0	6,4	8,6	27,8	3,23	56	44 39
Gánt: Bagolyhegy	15,0	4,9	10,1	34,8	3,44	62	38 33
,, Harasztos, Meleges, Újfeltárás	13,8	5,5	8,3	31,4	3,78	70	30 25
Óbarok—Újbarok—Vázsony psz.	15,9	5,2	10,7	29,5	2,76	41	59 54
Nagyegyháza	15,6	6,0	9,6	26,1	2,72	40	60 55
Mesterberek	20,1	1,1	19,0	46,9	2,47	30	70 65
Tükrösmajor	14,1	5,8	8,3	32,6	3,93	73	27 22
Budakeszi	13,3	11,4	1,9	0,7	0,37	ø	100 100
Pilisvörösvár	12,1	7,9	4,2	15,6	3,71	68	32 27
Piliscsaba	13,4	10,8	2,6	4,6	1,77	ø	100 100
Pilisszántó	11,7	6,5	5,2	22,1	4,25	79	21 16
Naszál	10,9	7,6	3,3	18,9	5,73	100	ø ø
Nézsa	12,8	6,7	6,1	24,1	3,95	74	26 21
Nagyharsány	13,4	4,5	8,9	43,9	4,93	91	9 4

gen and O_{Fe} parameter tend to have the greatest values with occurrences of large combined water i.e. trihydrate content. (Of course this statement is no more than a tentative one, as the amount of combined water is influenced by the kaolinite content of bauxite as well as by the frequency of allitic minerals.)

To approach this problem with a greater accuracy, the mineralogical composition was computed (Table 12) from the averages of chemical compositions. A basic assumption was that the only form in which silica may be present is kaolinite — an assumption we will prove in the part on bauxite mineralogy to be published in a later paper. The amount of quartz (0,1 per cent) is negligible. Of the total combined water, the amount necessary for the formation of kaolinite was subtracted, and the rest combined to "free" (non-argillaceous) alumina. On the basis of the alumina-to-water ratio thus established, we could assess the amount of "free" alumina in monohydratic and trihydratic bond, respectively. The amount of trihydrates was further diminished by 5 per cent so as to discount the amount of water necessary for goethite. (This procedure will also be justified in the mineralogical part.)

Table 13

Comparison of degree of oxidation and mineral composition of bauxite

Occurrence	Computed hydrarg. ratio*	Total O content of bauxite	O_{Fe} value**	Combined water per cent***
Budakeszi	100	53,1	154,0	13,3
Nagyvázsony	100	52,3		13,7
Vargatanya	95	52,9	124,4	17,7
Dorottya—Szárhegy	91	52,6	130,5	19,9
Malomvölgy	89	52,1		17,8
Dudar	82	52,7	129,4	15,5
Félix II és I.	69	52,1	252,9	16,5
Csesznek	67	51,5	112,0	17,1
Kincses-József	59	52,0	100,0	18,5
Fenyőfő	55	52,3	91,1	13,8
Nagyegyháza	55	51,5		15,6
Eplény	54	51,3		16,3
Óbarok—Újbarok	54	51,5		15,9
Darvastó	54	51,2	160,8	16,9
Nyíreskút	53	50,8	155,8	15,3
Tés	39	50,4		12,9
Alsópere	38	51,2		14,6
Rákhegy	36	50,5	107,6	15,6
Bagolyhegy	33	51,5	99,9	15,0
Zalahaláp	31	52,0	105,8	12,2
Nyírádi medence	27	50,7	87,2	11,5
Sümeg	26	51,9		13,6
Harasztos—Újfeltárás	25	50,9	97,5	13,8
Tüskésmajor	22	50,2	(125,4)	13,3
Nézsa	21	50,7		12,8
Városlőd	19	50,2	108,4	13,0
Pilisszántó	16	49,5		11,7
Táncsics II.	13	49,8		12,4
Tormáskút	11	48,8	75,2	12,0
Izamajor	10	49,1	88,5	12,2
Deákihegy	7	48,9	105,3	11,9
Nagyharsány	4	51,9		13,4
Cseres	∅	49,0	74,4	10,7

* as related to total Al hydroxide content.
** as computed from simultaneous Fe_2O_3 and FeO data.
*** after subtracting accessory elements.

In Table 13 the occurrences were listed in decreasing order of the so composed trihydrate content, and the values of combined water content, total oxygen and O_{Fe} parameter were compared to it. The latter two were also diagrammatically represented (Fig. 14). In this figure the mentioned covariance of trihydrates with total oxygen and O_{Fe} parameter becames apparent. In other words, a greater trihydrate content goes together with a more intense oxydation.

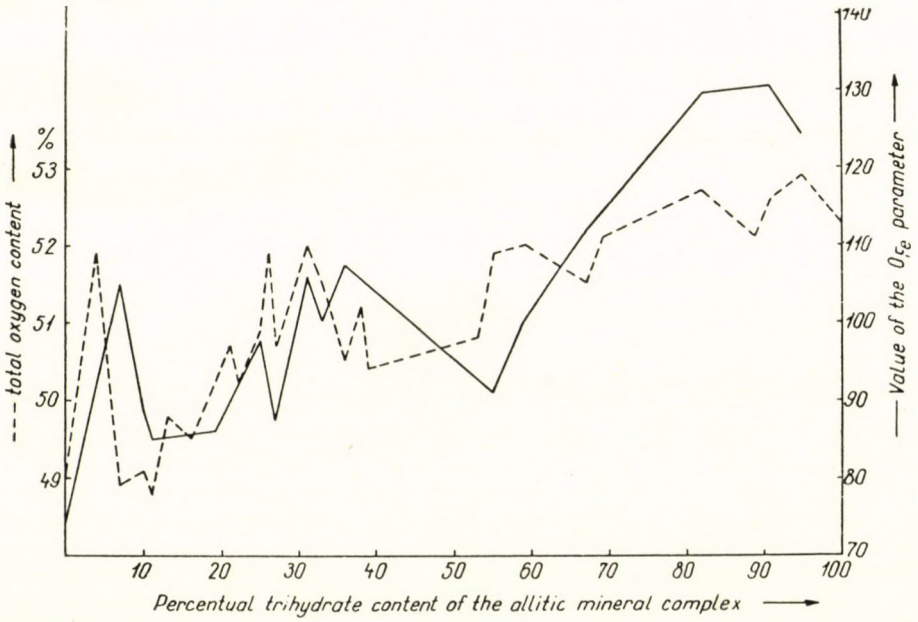


Fig. 14. Relation of degree of oxidation to mineralogical composition in Hungarian bauxite occurrences

The percentual trihydrate content of the allitic mineral complex was also plotted on the geologic map of the Transdanubian Central Hungarian Mountains (Fig. 15). According to this map, the occurrences of great trihydrate content invariably lie topographically at higher parts of the Mountains, while those of smaller trihydrate content are grouped in deeper topographic features around the mass of the mountain.

For this regularity of arrangement we should like to propose the following explanation : The higher-lying occurrences are situated above the main karst water table, whereas the lower ones are inundated by karst water. It is an established fact that the stagnant, badly aerated water masses of karst water shut off the rocks from the possibility of oxidation. At the same time, the rock bodies above the karst water table are in continuous contact with oxygen through the infiltrating superficial waters travelling along joint systems.

As seen above, the trihydratic bauxite occurrences tend to be more intensely oxidated than the monohydratic ones. The approach to this problem from these two angles gives a trivial explanation of the trihydrate-monohydrate problem. Namely, the trihydratic mineralogical composition is due to a greater degree of oxidation, caused by a higher position of karst water above the table.

The above-mentioned are in good agreement with the statements of E. SZÁDECZKY-KARDOSS, according to which bauxite is characterized by very intense oxidation (Geochemistry [6], p. 583).

Of course, the problem is not so simple as all that, because geologic age, thickness of overlying rocks, tectonic activity, etc. can influence the evolution of the mineral character. In this connection we point out the Nézsa, Nagyharsány and Naszál localities where, in spite of topographically high location, bauxite is prevalently monohydratic. However, it was just at these localities that mineralogical analysis demonstrated the presence of diaspore, generally considered to be formed by tectonic processes.

The final conclusion derived from the above, is that the transformation of boehmite into hydrargillite and vice versa is a reversible process mainly controlled by the oxidative potential of the environment. This process goes on to this day, even if very slowly. It will only be ended by the formation of diaspore for some other reasons as this stable modification is unable for further transformation.

We must also give attention to the scatter of the main components, as best characterizing the degree of homogeneity of the rock in question.

The average scatter of the main components of Hungarian bauxite is the following:

	Variance	Standard deviation per cent	Deviation in relative per cents
SiO_2	100,1	10,0	61,0
Al_2O_3	45,0	6,7	14,2
Fe_2O_3	28,5	5,3	28,2
Ign. loss	10,2	3,2	20,5
TiO_2	0,29	0,54	26,7

It shows that the scatter of the silica content is the largest: bauxite is the least homogeneous in respect to this component. A standard deviation of 10 per cent must be considered as very great indeed.

Alumina and ferric iron content of our bauxite is much more homogeneous and scatter is even smaller with combined water. TiO_2 is a category by itself, being so homogeneous that standard deviation hardly exceeds 0,5 per cent.

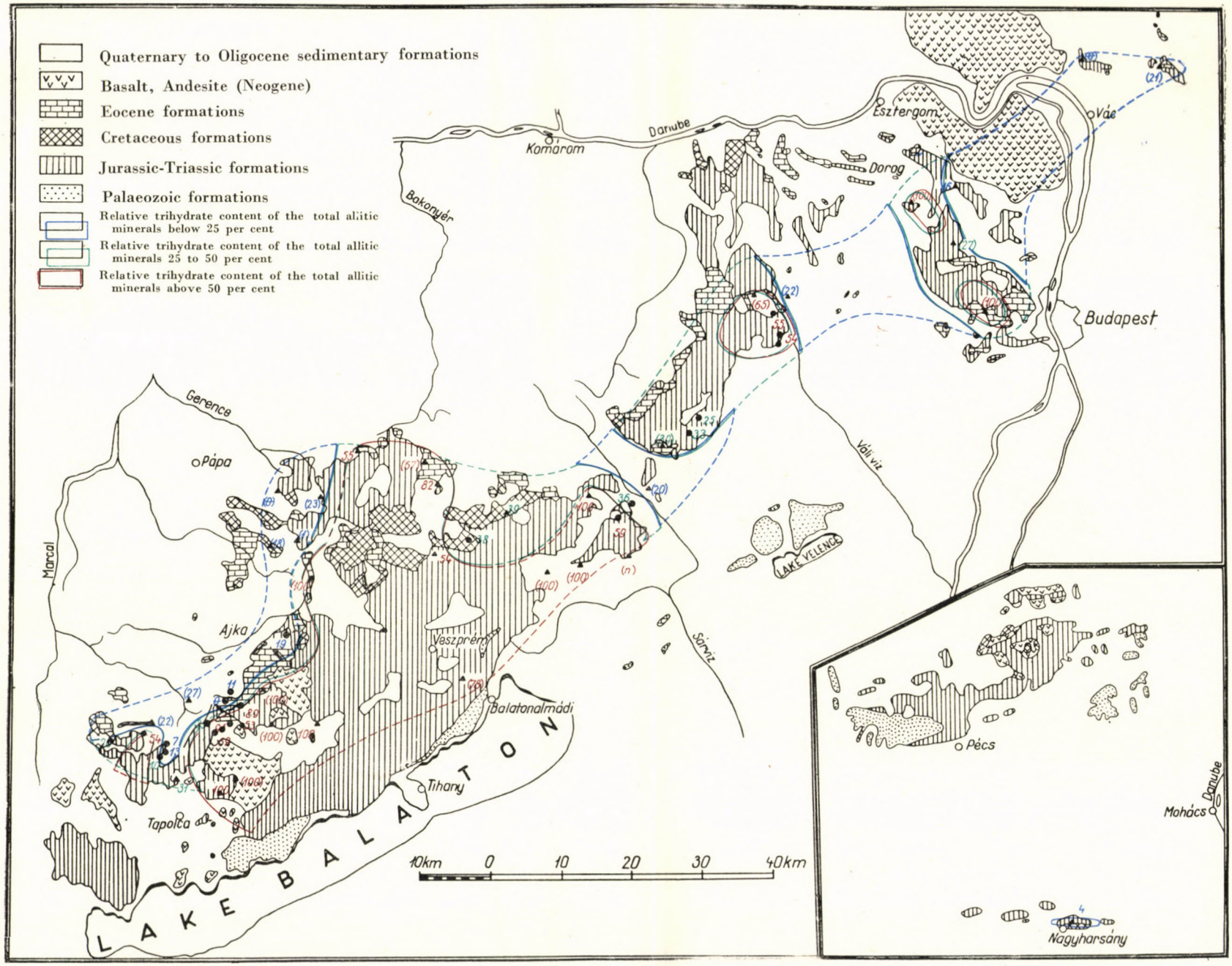


Fig. 15. Ratio of monohydratic to trihydratic bauxite minerals as computed from analyses of Hungarian bauxite occurrences

89 Average relative trihydrate content
(23) Uncertain average from small number of data

● Larger, thoroughly investigated occurrences
▲ Smaller, less thoroughly known occurrences and superficial indications

Standard deviation gives the absolute measure of the deviations from the mean. Geochemically, the computing of the deviations in per cents of the mean is more informative than the variations of the component in question. In this case the standard deviation will be divided by the weighted average of all localities :

$$\mu = \frac{\delta}{m}$$

m being the average weighted by the size of the occurrences, δ the standard deviation, μ the relative standard deviation. The results are shown in the third column of the above table. The scatter of silica remained the greatest. It is, however, remarkable that alumina should have revealed itself as the most homogeneous (14,2 per cent). This correct inasmuch as an absolute standard deviation of 6,7 per cent is rather small, in proportion to the most frequent component (42,7 per cent). Similarly remarkable is the fact that the relative scatter of titanium should exceed that of alumina and almost reach that of iron. The reason for this is that an absolute standard deviation of 0,54 per cent is great in proportion to a mean of 2,0 per cent.

An especially important role will be ascribed to the analysis of relative deviations in the following part, dealing with accessory and trace elements.

The substance of the Hungarian bauxites in the long run was derived from magmatic rocks. For this reason it is useful to consider the amount of concentration or decentration of the elements of bauxite exhibit with respect to their concentration in magmatic rocks. The data for the average composition of magmatic rocks were taken from the "Geochemistry" of E. SZÁDECZKY-KARDOSS [7, p. 550].

Element	Magmatic average per cent	Hungarian bauxite per cent	Enrichment factor
Al.....	8,13	25,0	+3,08
Si.....	27,72	7,7	—3,60
Fe	5,00	13,1	+2,62
Ti	0,44	1,21	+2,75

Consequently, of the main elements of bauxite, aluminum is the most enriched; titanium and iron follow next, while the amount of silicium decreases (to about one quarter of the magmatic percentage).

It is essential and by no means incidental that the enrichment of aluminum, titanium and iron is approximately equal, namely about threefold. The enrichment of these components is also geographically coincident (see maps).

The parallel enrichment of these elements in geologically analogous positions show that bauxitization took place under favourable conditions for all of them.

It is known that under magmatic circumstances the three elements do not follow the same course. Iron is siderophile, aluminum lithophile and titanium pegmatophile. Therefore their concentration shows marked differences in the magmatic geophases [7, p. 82]. The covariance of Al and Ti under sedimentary conditions has already been established in our previous paper of 1953 [1]. However, there is no such relation of general validity between Al and Fe and between Fe and Ti, respectively. The remarkable parallel enrichment of these elements in the course of bauxitization may consequently be due to the coincidence of special factors. We intend to deal with these problems in our following study.

Summary

1. There is a close relationship between the shape of the distribution and the mean percentage of the main elements in Hungarian bauxite. The shape of the frequency histogram is indicative to the main characteristics of bauxitization.

2. There is a further close relationship between the enrichment in the particular occurrences and the geographical location of same: the largest enrichment of aluminum, iron and titanium occur along a line parallel to the strike of the main morphologic feature, the Central Hungarian Mountains, while the same line is also the locus of the greatest decentration of silicium.

3. There is no unequivocal relation between the geologic age of the bauxite deposits and the enrichment of the main elements.

4. According to its average oxygen content (51,3 per cent) and its O_{Fe} parameter, Hungarian bauxite has revealed itself as an intensely oxidated type of rock.

5. There is a relationship between oxygen content, O_{Fe} parameter and the quantity of water bound to aluminum hydroxides.

6. The quantity of water bound to aluminum hydroxides is covariant to the topographical height of the locality. High localities of high combined water content are situated above the karst water table, low-lying ones of low combined water content occur below the same.

7. On the basis of Points 5 and 6, the transformation of boehmite into hydrargillite and vice versa seems to be a reversible process, the direction of which is controlled by the oxidative potential of the environment.

8. As related to average magmatic rock, there are almost identical factors of enrichment characterizing Al, Fe and Ti in Hungarian bauxite (about 3,0), while silica exhibits a negative factor of 3,6. The parallel enrichment of aluminum, iron and titanium is due to special circumstances prevailing in the course of bauxitization.

REFERENCES

1. BÁRDOSSY GY.: Adatok a titán geokémiájához (Contributions to the Geochemistry of Titanium) Földt. Közl. **82.** 1953.
2. BÁRDOSSY, GY.: New Data on Bauxits Occurrences of the Southwestern Bakony Mountains (Hungary) Acta Geol. Acad. Sci. Hung. **1—3.** 1955.
3. BÁRDOSSY, GY.: Statisztikai módszerek alkalmazása a földtanban (Application of statistical Methods in Geology) Földt. Közl. **87.** 1957.
4. KISS, J.: Recherches sur les bauxites de la Hongrie. Acta Geol. Acad. Sci. Hung. **3.** 1955.
5. KRUMBEIN, W. C., and PETTIJOHN, F. J.: Manual of Sedimentary Petrography, 1938.
6. РЫЛОВ, П. А.: Геометрия недр. (Geometry of the Deeps), Moscow, 1952.
7. SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: Geokémia (Geochemistry) 1955.
8. VADÁSZ, E.: A magyar bauxit előfordulások földtani alkata (Geological structure of Hungarian bauxite occurrences) M. Á. F. I. Évkönyve (Annals of the State Geological Institute) **37.** 1946.
9. VADÁSZ, E.: Bauxitföldtan (Bauxite Geology) 1951.
10. VADÁSZ, E.: Magyarország földtana (The Geology of Hungary) 1953.
11. DE WEISSE, J. G.: Les bauxites de l'Europe centrale. (Mémoires de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles) 1948.

GEOCHEMIE DER UNGARISCHEN BAUXITE I.

GY. BÁRDOSSY

Zusammenfassung

Die geochemische Analyse der ungarischen Bauxite einleitend untersuchte der Verfasser die Menge und die Verteilung der wichtigsten Elemente des Bauxits (Al, Si, Fe, Ti, O, H). Als Grundlage der Untersuchungen dienten nahezu 28 000 Analysen der angeführten Elemente, die Ergebnisse wurden auf mathematisch-statistischem Wege ausgewertet.

Für jedes der bekannten Bauxitvorkommen Ungarns wurde die durchschnittliche chemische Zusammensetzung bestimmt. Außerdem wurden innerhalb eines jeden Vorkommens für jede Komponente die wichtigsten statistischen Parameter (Mediane, Modus, mittlere quadratische Abweichung) und die Häufigkeitsverteilung bestimmt.

Diese Angaben dienten bei der Nachweisung einiger interessanter geochemischer Zusammenhänge als Grundlage. Die Vergleichung der Häufigkeitsverteilung einzelner Elemente hat bezüglich der Bauxitqualität als Funktion der geographischen Lage einen neuen Zusammenhang geliefert. Schließlich gaben die Mengenverhältnisse der wichtigsten Elemente Anlaß zu theoretischen Erwägungen bezüglich der Verteilung von allitischen Mineralen, sowie zu einem Versuch der Erklärung der möglichen Ursachen dieser Verteilung.

ГЕОХИМИЯ БОКСИТОВ ВЕНГРИИ. I.

ДЬ. БАРДОШШИ

Резюме

В качестве первого шага геохимического анализа бокситов Венгрии автором были изучены количество и распределение основных элементов боксита (Al, Si, Fe, Ti, O, H). Исследования были проведены при помощи приблизительно 28 000 анализов для каждого их указанных элементов и оценены способом математической статистики.

В связи с всеми известными месторождениями венгерских бокситов был определен их средний химический состав. Кроме этого для каждой составной части в пределах каждого месторождения отдельно были определены важнейшие статистические параметры (медиана, мода, среднее квадратическое отклонение и т. п.), а также распределение частостей.

Эти данные служили основанием для выявления некоторых интересных геохимических соотношений. Путем сравнения распределения частостей отдельных элементов было получено новое соотношение относительно качества боксита в функции его географического местоположения. Наконец количественные отношения основных элементов представили возможность для теоретических соображений относительно распределения аллитических минералов и для выяснения возможных причин этого распределения.

THE CHEMICAL COMPOSITION OF MONTMORILLONITE

By

G. CSAJÁGHY, M. EMSZT and K. SZEPESI

By applying the BUZÁGH—SZEPESI process, from bentonites of various origin and composition pure montmorillonite compounds were prepared. On basis of the interpretation of the data of their analyses the following conclusions can be reached:

1. In the tetrahedral sheet Si^{4+} is substituted neither by Al^{3+}, nor by OH groups.
2. In the octahedral sheet not 1 atom Al^{3+} is substituted by 1 atom Mg^{2+}, but 2 atoms Al^{3+} are substituted by 3 atoms Mg^{2+}, thus the substitution proves to be stoichiometric. It may be supposed that in the lattice there are mixed hydrargillite-brucite layers.
3. The crystal lattice of montmorillonite is compensated, in it there is no charge surplus caused by substitution. Consequently, the cation-exchange capacity cannot be caused by the charge surplus brought about by the fact that in the tetrahedral sheet 1 atom Si^{4+} is substituted by 1 atom Al^{3+} and in the octahedral sheet 1 atom Al^{3+} by 1 atom Mg^{2+}.
4. Ca is always in an exchangeable position, thus it does not participate in the building up of the montmorillonite crystal lattice.

The name montmorillonite was proposed in 1847 by DAMOUR and SALVETAT for a clay occurring in Montmorillon (France). In the course of the 110 years which have since then elapsed, a considerable number of eminent research workers have been engaged on the investigation of the chemical composition, crystal structure and physical properties of montmorillonite. The researches were made more difficult by the fact that montmorillonite does not occur in a pure state in nature and that its crystals are exceedingly fine-grained. As the grains of the contaminating minerals are usually of a similar size, their separation or the checking of the purity of the montmorillonite encounters many difficulties. A contaminating mineral contents of 2 to 3%, especially when these minerals are in an amorphous state, cannot be recognized by X-ray analysis, DTA investigation or microscopically, yet the substance in question at the same time may contain several contaminating minerals. On the other hand the results of the investigation of contaminated montmorillonite may give rise to a misinterpretation. Therefore, as it has already been emphasized by MCCONNELL [1], EARLY, OSTHAUS and MILNE [2], there is an imperative need to produce compounds of adequate purity.

Irrespective of their amorphous, semi-crystalline or crystalline state, the minerals attaining or coming close to colloidal dimensions are appropriately denominated by SEDLETSKY [3] as colloid-disperse minerals. In consequence of their colloidal nature, these minerals, in many respects, show a similar be-

haviour and on the basis of their colloidal properties can easily be segregated from the non-colloid minerals.

Montmorillonite cannot with any certainty be ranged into any of the crystal classes, and up to the present its crystal structure is not elucidated either. Nevertheless, at present we already know as a certainty that montmorillonite has a specific structure, divergent from that of any other colloid-disperse mineral. This is in evidence in the data furnished by X-ray investigations, thermal analyses and, as we are going to see later on, by chemical analyses, too. It is to be expected that the structural difference in question will manifest itself in one — or possibly several — colloid-chemical properties of the mineral. Thus in principle the possibility exists that on this basis it can be separated from the other colloid-disperse minerals.

Starting from another consideration, but fundamentally the same possibility had been exploited by BUZÁGH and SZEPESI [4] in their procedure worked out for the quantitative determination of the montmorillonite contents of alkaline earth metal bentonites. The substance of their procedure can be outlined as follows : by using electrolytes of such alkaline metals, the anions of which form together with the alkaline earth metal an insoluble precipitate, alkaline earth metal bentonites, resp. montmorillonites, can be transformed into alkaline metal bentonites, that is alkaline metal montmorillonites. To accomplish this transformation, Na_2CO_3 and NaF proved to be the most suitable compounds. In case the electrolyte used for the transformation is applied in an optimum quantity, a stable suspension is obtained, which does not lose its peptizability even after its desiccation over a water bath. The resulting Na-montmorillonite is hydrophilic to such a degree that even in the presence of dehydratating chemicals, *e. g.* alcohol diluted to a proportion of 1 : 1, it can be peptized without a residue and cannot be deposed from the suspension obtained even by centrifuging, if the speed of the revolutions is not too high. The same cannot be asserted of the remaining colloid-disperse minerals of bentonites. BUZÁGH and SZEPESI by a considerable number of experiments demonstrated that kaolinite, illite, silica sol, as well as other substances lose their peptizibility after such a treatment and their suspension can fully be centrifuged from an alcoholic solution.

By employing the procedure briefly expounded above, we succeeded in preparing pure montmorillonite compounds ; the products obtained were subjected to chemical analyses. The conclusions inferred from the data obtained are suitable for the close elucidation of the structure of montmorillonite.

The foundations of the hypothesis most generally adopted at present were laid by HOFMANN, ENDELL and WILM [5] in 1933, and modified by MAEGDEFRAU and HOFMANN [6], MARSHALL [7] and HENDRICKS [8] later on. It is a well-known fact that according to this conception montmorillonite is built up, similarly to pyrophyllite, by units consisting of an Al-octahedral

sheet flanked by two Si-tetrahedral ones. This sandwich-type arrangement [2] can be demonstrated by the crystal chemical formula $Si_4O_{10}(OH)_2Al_2 \cdot nH_2O$.

Montmorillonite corresponding to the theoretical formula does not occur, however, in nature. According to the data obtained from the numerous chemical analyses published in the classical synthetical study by ROSS and HENDRICKS [9], as well as in the papers of other research workers, montmorillonite always contains a variable quantity of iron, magnesium, calcium, sodium, etc. Beyond doubt, one part of these cations is incorporated in the crystal lattice, whilst another part of them is in an exchangeable position. It is a universally accepted opinion that in the tetrahedral sheet one part of the Si^{4+} is replaced by Al^{3+} and in the octahedral sheet one part of the Al^{3+} by Fe^{3+} and Mg^{2+}. In regard to the fact that in the tetrahedral sheet all four positive charges of the Si^{4+} are bound by one oxygen atom each, it is evident that in case a Si^{4+} atom is replaced by an Al^{3+} atom, one of the negative charges of the oxygen atoms becomes superfluous. The same occurs in the octahedral sheet, too, when an Al^{3+} atom is replaced by a Mg^{2+} atom.

This idea was so attractive and was gaining ground in special literature, because it gave an excellent explanation from the practical point of view for one of the most significant properties of montmorillonite, *viz.* for its exceedingly high cation-exchange capacity. The assumption, according to which montmorillonite is in a position to bind the positively charged ions in consequence of its surplus in a negative charge, arising from the result of its replacement in the lattice, seemed to be obvious.

The cation-exchange capacity resulting from replacement cannot, however, be verified by exact experiments. If the cause of the cation-exchange lay in the charge surplus resulting from replacement, the quantity of cations being in an exchangeable position ought to closely adjust itself to the degree of replacement. However, according to the data published in literature and our own experiences, in reality the matter stands otherwise. On this account JOHNSON [10] refuses to admit the assumption according to which there is a connection between the replacement taking place within the lattice and the cation-exchange capacity, and explains the cause of cation exchange by so-called "broken bonds" : on the surface of the faces of montmorillonite crystals the chains Si—O, Al—O and Al—OH are interrupted in the direction of the *a* and *b* axes and the broken bonds which in this way come into being bind the cations, being in an exchangeable position.

The HOFMANN—ENDELL—WILM *(HEW)* structure cannot be reconciled with the thermal behaviour of montmorillonite either. During heating montmorillonite loses its water in three parts, consequently upon its DTA curve there appear three endothermal peaks. The first endothermal peak appears at a relatively low temperature, below 300°C, and is presumably connected with the removal of the water molecules occurring between the indi-

vidual layers. Beside this peak two other endothermal peaks can also be observed, one of them at a temperature between 600—700°C and the other between 800—900°C, they may be derived from the released OH-groups. The original *HEW* structure indicates OH-groups only in the octahedral sheet, and it can hardly be imaginable that in the course of heating they would be released in two sharply separated stages. McConnell [1] presumes that the endothermal peak appearing between 800 and 900°C derives from the hydroxil radicals ranged in the tetrahedral sheet. According to his opinion, in the tetrahedral sheet — as well as in the case of the hydrogarnet — the SiO_4 tetrahedrons are replaced partly by (OH) tetrahedrons or else the OH ions accompanied by Al replace Si ions.

Between the *HEW* structure and the experimental data there appears an inconsistency not only in the manner of water elimination, but also in respect to the released quantity of water. Leaving the isomorphous substitutions out of consideration, the formula corresponding to the *HEW* structure is as follows : $Si_4O_{10}(OH)_2Al_2 \cdot nH_2O$, or using the old dualistic notation : $4SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot H_2O \cdot nH_2O$. Consequently, in the crystal lattice of montmorillonite to every $4SiO_2 \cdot Al_2O_3$ group there would appertain one molecule of structural water. However, according to the numerous analytical data, montmorillonite always contains more water than that.

Edelman and Favejee [11] in 1940 presented a proposition, which in their opinion is suitable not only for the explanation of the experimentally revealed water surplus, but from which the characteristical physico-chemical properties of the mineral may virtually be read off. Substantially, they maintain the *HEW* structure and only alter the arrangement of the tetrahedral sheet in such a way that the peak of every second tetrahedron does not point inwards, towards the octahedral sheet, but outwards, in an opposite direction. At the peaks of the tetrahedrons pointing outwards instead of O there is OH. Similarly OH groups occupy those peaks of the Al octahedrons, which are not common with the Si tetrahedrons. To the structure suggested by Edelman and Favejee corresponds the formula $Al_2[(OH)_4Si_4O_8(OH)_2]$.

According to this conception, the (001) face is covered by a broad network of OH ions bound to Si ions which exert a strong polarizing influence on water and other polar molecules. This gives an explanation for the adsorptive properties of montmorillonite. In the opinion of Edelman and Favejee the cation exchange is caused by the fact that the configuration Si(OH) is such as that of an insoluble weak acid capable of forming "salts" or in other words capable of exchanging bases for H ions. The defect of this very remarkable hypothesis lies in the fact that it presupposes more OH groups than the cation-exchange capacity of montmorillonite requires. Therefore Edelman recently modified the original idea in such a way that only about 20% of the tetrahedrons point outwards. In the opinion of Grim [12], however, it remains

undecided even in such a case, whether the modified structure will be supported by the data of the X-ray analysis or not.

MARSHALL [7] mentioned as early as 1935, that the arrangement of the Si and Al layers in the montmorillonite on principial allows for two isomers : Si Al Al and Si. In recent times there also exist followers of the second alternative. Si Si

In 1955 FRANZEN, MÜLLER-HESSE and SCHWIETE [13] presented a new suggestion regarding the structure of montmorillonite. In their opinion the sheets are not symmetrically arranged in the layer (tetrahedral sheet — octahedral sheet — tetrahedral sheet), but two tetrahedral sheets are united like the α-quartz and on these lies the octahedral sheet. The formula corresponding to this arrangement is as follows : $Al_2[Si_4O_9(OH)_4]$, thus it contains four OH groups in contradiction to the two OH groups of HOFMANN's formula and the six OH groups of the formula proposed by EDELMAN and FAVEJEE.

Regarding the fact that concerning the structure detailed data have not yet been given by them, in the opinion of HOFMANN [14] it can only be ascertained that the behaviour of montmorillonite in the course of cautious desiccation proves to be more favourable to the assumption of two OH groups ; in addition the results of the FOURIER analysis also favour the symmetrical arrangement of the silicate layers.

The analytical data of the original bentonite samples utilized in our experiments are summarized in Table I.

The analytical data refer to air-dry samples. Instead of 110°C as customary in silicate analyses, $-H_2O$ was determined at 280 to 300°C, because at this temperature in case of the montmorillonite the adsorbed water can be better separated from the water bound in the crystal lattice. It can be seen from the table that the chemical composition of the bentonite samples shows considerable divergences. The sample of Istenmezeje and especially that of Komlóska contain a considerable SiO_2 surplus.

From the same samples by applying the BUZÁGH—SZEPESI process we have prepared Na-montmorillonites, which with the exception of the sample from Wyoming were converted into H-montmorillonites. As the determination of the H_2O, being in various bonds, encountered analytical difficulties, which were further increased by some organic substances contained in the samples, following the conceptions of MARSHALL [7] the analytical data are indicated as converted into the values for a substance ignited at 1000°C (Table II).

Leaving the substitutions out of consideration, the formula for ideal montmorillonite can be written in the form $Si_4Al_2O_{10}(OH)_2$. In a totally dehydrated state this gives the following general formula : $Si_4Al_2O_{11}$. Taking into regard that in connection with ignited samples some of the analytical uncertainties are eliminated, the analytical data of the ignited samples can be

Table I

Chemical analyses of the original bentonite samples

	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %
SiO_2	77,39	54,96	50,26	61,49	57,23
TiO_2	0,03	0,17	0,35	0,12	0,17
Al_2O_3	9,35	18,07	17,21	14,15	19,23
Fe_2O_3	1,01	1,97	2,63	1,62	3,21
FeO	0,08	0,19	0,16	0,85	0,36
MgO	0,76	2,91	4,71	2,95	2,18
MnO	0,01	0,02	0,00	0,00	0,01
CaO	0,57	1,63	2,08	1,87	1,27
Na_2O	0,21	0,27	0,14	0,25	2,43
K_2O	0,87	0,51	0,09	0,61	0,39
H_2O — 300 °C	7,24	15,34	17,93	11,85	7,86
H_2O + 300 °C	2,36	3,92	4,49	4,05	4,94
P_2O_5	0,04	0,14	0,18	0,07	0,05
CO_2	0,00	0,00	0,00	0,47	0,20
SO_3	0,00	0,03	0,01	0,00	0,74
S	0,00	0,50	0,00	0,20	0,00
	99,92%	100,63%	100,24%	100,65%	100,27%
—O	0,00	0,25	0,00	0,10	0,00
	99,92%	100,38%	100,24%	100,55%	100,27%

1. Komlóska, Mine Gallery Mária, Hungary,
2. Végardó, bore hole No. III, Hungary,
3. Budatétény, mean of the upper level, Hungary
4. Istenmezeje, mean of the upper level, Hungary,
5. National Standard, Wyoming, USA.

better compared in themselves as well as with the above-quoted general formula. The analytical data are indicated in Table II.

On the basis of this data it could also be ascertained that from among the components indicated in Table II only Si, Al, Fe and Mg participate in the structure of the montmorillonite crystal lattice. Among the elements building up the crystal lattice, at the beginning we also indicated Ti, but later on eliminated it, for in case it was one of the constructing elements, it ought to have enriched in the prepared pure montmorillonite sample. The data figuring in Table I and II show just the contrary. Extracting the data of the above-indicated four elements from Table II and expressing them in terms of 100%, the values listed in Table III are obtained.

Table II

Chemical analyses of the purified samples (montmorillonites)
The numeration of the samples is the same as in Table I

	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %
SiO_2	68,86	68,61	68,08	68,69	65,89
Al_2O_3	25,56	24,85	23,04	22,66	23,99
Fe_2O_3	2,13	2,76	3,78	3,26	4,10
MgO	2,81	3,40	4,96	4,98	2,66
CaO	0,62	0,50	0,08	0,59	0,24
Na_2O	0,39	0,13	0,10	0,19	3,09
K_2O	0,09	0,08	0,01	0,08	0,08
TiO_2	0,13	0,15	0,21	0,06	0,13
	100,59%	100,48%	100,26%	100,51%	100,18%

Table III

The numeration of the samples is the same as in Tables I and II

	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %
SiO_2	69,30	68,87	68,18	68,97	68,18
Al_2O_3	25,72	24,94	23,07	22,75	24,82
Fe_2O_3	2,14	2,77	3,78	3,27	4,24
MgO	2,83	3,41	4,97	5,00	2,75
	99,99%	99,99%	100,00%	99,99%	99,99%

Reducing, on basis of Table III, the experimentally detected Fe_2O_3 and MgO into *equivalent* Al_2O_3 and adding the values in this way obtained to the experimentally obtained Al_2O_3 values, and working out the formula $Si_4Al_2O_{11}$ from the data thus obtained, the following results were obtained :

1. Komlóska, Mine Gallery Mária $Si_{4,00}Al_{2,00}O_{11}$
2. Végardó, bore hole No. III $Si_{3,99}Al_{2,02}O_{11}$
3. Budatétény, upper level $Si_{3,97}Al_{2,04}O_{11}$
4. Istenmezeje, upper level $Si_{4,01}Al_{1,99}O_{11}$
5. Nat. Stand., Wyoming, U. S. A. $Si_{3,97}Al_{2,04}O_{11}$

These formulae tally excellently with the theoretical formula $Si_{4,00}Al_{2,00}O_{11}$. The concordance would be considered as being exceedingly satisfactory when bearing in mind that there were two occasions to commit errors, viz. in the

course of the preparation of the samples and during the chemical analysis itself.

From the above-indicated results of the analyses some interesting conclusions may be derived :

In the tetrahedral sheet Si^{4+} cannot be substituted neither by Al^{3+}, nor by Al + OH, the Si-tetrahedrons cannot be replaced by OH groups, either. If Si were substituted either by Al, or by OH groups, then in accordance with the degree of substitution the material should contain less Si, consequently the index of Si should also be less than 4,00 in the formula computed from the analytical data.

The experimentally determined Mg^{2+} and Fe^{3+} was added to the experimentally determined Al^{3+} after the latter was converted into *equivalent* Al^{3+}. Irrespective of the composition of the material or of the degree of substitution, the Al indices computed from the Al values thus obtained showed an excellent concordance and in case of every sample supplied a value of 2,00. This, however, is only possible in the case if in the octahedral sheet not 1 atom Al^{3+} is replaced by 1 atom Mg^{2+}, but 2 atoms Al^{3+} are substituted by 3 atoms Mg^{2+}. In other words the substitution is stoichiometric. If the assumptation, according to which the lattice structure of montmorillonite is identical to that of pyrophyllite, proves to be true, then it may be assumed that the hydrargillite layers are mixed with brucite layers. The idea of mixed hydrargillite and brucite layers — as an alternative possibility — was also propounded by MARSHALL [7].

The lattice structure of montmorillonite is compensated, there is no charge surplus in it engendered by substitution. Consequently, the universally accepted supposition, according to which cation exchange is caused by the charge surplus produced by the fact that in the tetrahedral sheet 1 atom Si^{4+} is substituted by 1 atom Al^{3+} and in the octahedral sheet 1 atom Al^{3+} by 1 atom Mg^{2+}, must be considered to be incorrect. If the cause of cation exchange lay in the substitution taking place in the lattice, then the cation-exchange capacity would exactly be determined by the degree of the substitution. The cation-exchange capacity of the montmorillonite of Istenmezeje ought to be nearly twice as much as that of the montmorillonite of Komlóska and the eponymous clay mineral, coming from Montmorillon, would show this most characteristic feature of the montmorillonites only in an insignificant degree, as its Mg-contents lies below 0,3% [17]. However, the observations prove this statement to be wrong.

Ca is always in an exchangeable position, thus it does not participate in the structure of the montmorillonite crystal lattice. The data indicated in Table II show that the cation exchange could not be perfectly effected. Every sample contains some Ca, Na and K. K is presumably in a non-exchangeable position and issues from the small quantity of illite left over in the compound

or from some other contamination. There is no doubt, however, that Na is in an exchangeable position, and can therefore, be considered as a measure of the degree to which we succeeded in subsituting cations by hydrogen. If with the exception of the Na-montmorillonite from Wyoming the analytical data are arranged in the order of increasing Na_2O values, we find that the quantity of CaO parallelly increases with that of Na_2O. When the value of either of these reaches its lowest level, then the value of the other is at its minimum, too ; on the other hand the maximum Na_2O value goes parallel with the maximum CaO value. In other words where cation exchange turns out better, there we find less Ca and inversely.

In comparing the data figuring in Tables I and II we find that the greatest quantity of CaO (2,08%) was found in the bentonite sample of Budatétény, nevertheless from this sample we obtained montmorillonite containing the least quantity (0,08) of CaO, on the other hand the sample of Komlóska, containing the least quantity (0,57%) of CaO furnished montmorillonite with a maximum CaO content (0,67%).

As a third and favourable proof of the supposition, according to which Ca is always in an exchangeable position, we may mention the experimental fact that from the bentonite of Istenmezeje we also produced a montmorillonite containing not 0,59%, but only 0,18% Ca. After all, the quantity of Ca varied pending on the circumstances of the experiments, which is possible only in case Ca is not built into the crystal lattice. Naturally, one of the prerequisites consists in the fact that the circumstances of the experiments must be such that they do not destroy the crystal lattice.

Against the experimental part of our work an objection can be raised that the chemicals applied in preparing the samples have broken up the crystal lattice and thus the material analysed was not a montmorillonite but some substance of an unknown crystal structure. However, the DTA analyses supplied quite regular montmorillonite curves, at the worst some Ca remained in the montmorillonite and appeared in the first endothermal peak. The rheological properties of the samples (viscosity, thixotropy) have also shown values, that were characteristic of montmorillonite. Besides, it can hardly be imagined that exceedingly different basic matters should bring about disintegration products of such a uniform chemical composition, as supplied by the chemical analyses.

Other research workers were also engaged in purifying montmorillonite. EARLEY, OSTHAUS and MILNE [2] treated bentonites with Na-acetate or NaCl and separated the Na-montmorillonites thus produced by centrifuging them of contaminations. However, the compounds obtained did not prove to be pure enough.

MARGARET D. FOSTER [15] dissolved the free SiO_2 and Al_2O_3 by 0,5 *N* NaOH. The quantity of SiO_2 and Al_2O_3, dissolved at the same time from the

lattice, was determined by calculation, and the analytical results corrected, accordingly. M. D. FOSTER [16] in another of her excellent papers published the results of the analyses of twelve montmorillonite samples, purified in this way [Table 2, p. 997.]. Removing from among the analytical results the Si, Al, Fe and Mg values, they were rereckoned to 100%, then the MgO and Fe_2O_3 converted into *equivalent* Al_2O_3 and added to the experimentally obtained Al_2O_3 values. From the values in this way obtained we have computed the indices of Si and Al and have the following results :

1. Amaragosa Valley, Calif.	$Si_{4,04}Al_{1,94}$
2. Greenwood, Maine	$Si_{3,92}Al_{2,11}$
3. Fort Steel, Wyo.	$Sl_{4\,06}Al_{1\,92}$
4. Belle Fourche, S. D.	$Si_{3,90}Al_{2,14}$
5. Upton, Wyo.	$Si_{3,97}Al_{2\,04}$
6. Tatatila, Mex.	$Si_{4\,07}Al_{1\,91}$
7. Nieder-Bayern	$Si_{4,01}Al_{1,98}$
8. Rideout, Utah	$Si_{4,05}Al_{1,94}$
9. San Antonio, Tex.	$Si_{4\,03}Al_{1\,96}$
10. Santa Rossa, Mex.	$Si_{3\,94}Al_{2,08}$
11. Burns, Miss.	$Si_{4,07}Al_{1,91}$
12. Aberdeen, Miss.	$Si_{3,92}Al_{2,11}$
Mean value :	$Si_{3,998}Al_{2,003}$

As can be seen, the values obtained and especially the mean value come close to the theoretical value of $Si_{4\,00}Al_{2,00}$. In contradiction to FOSTER the objection may be raised that the correction calculation employed by her is only correct if Si or Al are in excess ; if both elements are simultaneously in a free state beside montmorillonite, then the computation cannot furnish accurate values. It is also conceivable that beside montmorillonite free Fe_2O_3 and some clay mineral contaminations, which are not soluble in NaOH, are also present. This is probably the cause of the more or less considerable divergences between some of the values and the theoretical value.

ROSS and HENDRICKS [9] publish in their monumental study the analyses of 54 samples appertaining to the montmorillonite-beidellite series [Table 1, p. 34]. From the first twelve samples we have computed the Si and Al indices in the above-outlined manner. Some of the samples were indentical to the samples used by FOSTER. All samples were in their natural state.

1. Santa Cruz, N. Mex.	$Si_{4\,06}Al_{1\,91}$
2. Cilly, Styria	$Si_{4.05}Al_{1\,93}$
3. Amaragosa Valley, Calif.	$Si_{4,04}Al_{1\,94}$
4. Tehachpi, Calif.	$Si_{4\,05}Al_{1,94}$

5. Dixon, N. Mex.	$Si_{4,03}Al_{1,96}$
6. Tatatila, Mex.	$Si_{3.99}Al_{2,01}$
7. Maricopa, Calif.	$Si_{4,00}Al_{2,00}$
8. Conejos quadrangle, Colo.	$Si_{4,00}Al_{2,00}$
9. San Diego County, Calif.	$Si_{4,04}Al_{1,95}$
10. Nieder-Bayern, Germany	$Si_{3,97}Al_{2,03}$
11. Near Rideout, Utah	$Si_{3,98}Al_{2,03}$
12. Ardmore, S. Dak.	$Si_{3,97}Al_{2,07}$
Mean value :	$Si_{4,015}Al_{1\,978}$

As can be seen, the values of non-treated natural samples can come close to the theoretical values and indisputably justify the supposition that in the tetrahedral sheet Si is not substituted by anything, whilst in the octahedral sheet the substitution is stoichiometric.

REFERENCES

1. McConnell, D.: The crystal chemistry of montmorillonite, Am. Miner. **35,** 166—72. 1950
2. Earley, J. W.,— Osthaus, B. B.—Milne, I. H.: Purification and properties of montmorillonite, Am. Miner. **38,** 707—24. 1953.
3. Sedletsky, I. D.: Colloids and colloid-disperse minerals (In Russian). Zapiski Vses. Miner. Obshch. **83,** 414—17. 1954.
4. Buzágh, A.—Szepesi, K.: Über eine kolloidchemische Methode zur Bestimmung des Montmorillonits in Bentoniten, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **5,** 287—98, 1955.
5. Hofmann, U. — Endell, K. — Wilm, D.: Kristallstruktur und Quellung von Montmorillonit, Zeitschr. Krist. **86.** 1933.
6. Maegdefrau, E. — Hofmann, U.: Die Kristallstruktur des Montmorillonits, Zeitschr. Krist. **98,** 299—323, 1937.
7. Marshall, C. E.: Layer lattice and base-exchange clays, Zeitschr. Krist. **91,** 433—49. 1935.
8. Hendricks, S. B.: Lattice structure of clay minerals and some properties of clays, Jour. Geol. **50,** 276—90. 1942.
9. Ross, C. S.—Hendricks, S. B.: Minerals of the montmorillonite group, U. S. Geol. Surv., Prof. Pap. **205**—B. 23—79. 1943—44.
10. Johnson, A. L.: Surface area and its effect on exchange capacity of montmorillonite, Jour. Am. Ceramic Soc. **32,** 210—14. 1949.
11. Edelman, C. H.—Favejee, J. Ch.: On the crystal structure of montmorillonite and halloysite, Zeitschr. Krist. **102,** 417—31. 1940.
12. Grim, R. E.: Clay Mineralogy, London, p. 62. 1953.
13. Franzen, G. — Müller-Hesse, H. — Schwiete, H. E.: Die Struktur des Montmorillonits. Naturwissenschaften, **42,** 176. 1955.
14. Hofmann, U.: Aus der Chemie der hochquelligen Tone (Bentonite), Angew. Chem. **68,** 53—61. 1956.
15. Foster, M. D.: The determination of free silica and free alumina in montmorillonites, Geochim. Cosmochim. Acta, **3,** 143—54. 1953.
16. Foster, M. D.: Relation between ionic substitution and swelling in montmorillonites, Am. Miner. **38,** 994—1006. 1953.
17. Dana, J. D.: A System of Mineralogy, p. 459. London 1868.

CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG DES MONTMORILLONITS

G. CSAJÁGHY, M. EMSZT und K. SZEPESI

Zusammenfassung

Aus Bentoniten verschiedener Herkunft und Zusammensetzung wurden mit dem Buzágh—Szepesi'schen Verfahren reine Montmorillonitpräparate hergestellt. Bei der Auswertung der bei der Analyse dieser Präparate erzielten Ergebnisse konnten folgende Schlüsse gezogen werden:

1. In der Tetraederschicht wird Si^{4+} weder durch Al^{3+}, noch durch OH-Gruppen substituiert.

2. In der Oktaederschicht wird nicht ein Atom Al^{3+} durch ein Atom Mg^{2+}, sondern zwei Atome Al^{3+} durch drei Atome Mg^{2+} substituiert, die Substitution ist also stöchiometrisch. Es kann angenommen werden, daß das Gitter gemischte Hydrargillit-Brucitschichten enthält.

3. Das Kristallgitter des Montmorillonits ist ausgeglichen, durch Substitution hervorgerufene Überschußladung ist darin nicht vorhanden. Demzufolge kann die Kationaustauschfähigkeit nicht durch jene Überschußladung verursacht werden, die dadurch entsteht, daß in der Tetraederschicht Si^{4+} durch Al^{3+} und in der Oktaederschicht Al^{3+} durch Mg^{2+} substituiert wird.

4. Ca ist stets in einer austauschbaren Position, nimmt also am Bau des Montmorillonit-Kristallgitters nicht teil.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МОНТМОРИЛЛОНИТА

Г. ЧАЯГИ, М. ЭМСТ и К. СЕПЕШИ

Резюме

Применением способа Бузаг—Сепеши из бентонитов различного происхождения и состава были приготовлены чистые монтмориллонитовые соединения. На основании интерпретации полученных при их анализе результатов можно сделать следующие выводы:

1. Si^{4+} в тетраэдровом слое не замещается ни Al^{3+}, ни OH-группами.

2. В октаэдровом слое не один атом Al^{3+} замещен одним атомом Mg^{2+}, а два атома Al^{3+} замещены тремя атомами Mg^{2+}, таким образом замещение является стойхиометрическим. Предполагается, что в решетке располагаются смешанные гидраргиллито-бруцитовые слои.

3. Кристаллическая решетка монтмориллонита компенсирована, в ней нет избытка заряжения, вызванного замещением. Следовательно мощность катионного обмена не может представлять собой следствие избытка заряжения, вызванного тем обстоятельством, что в тетраэдровом слое один атом Si^{4+} замещен одним атомом Al^{3+} и в октаэдровом слое один атом Al^{3+} замещен одним атомом Mg^{2+}.

4. Ca всегда находится в изменяемом положении, таким образом он не участвует в строении кристаллической решетки монтмориллонита.

ÜBER HYDROPARAGONIT, EIN NEUES GLIMMERMINERAL, SOWIE ÜBER SEINE BEZIEHUNGEN ZUM HYDROMUSKOVIT, NATRONILLIT UND BRAMMALLIT

Von

J. ERDÉLYI, V. KOBLENCZ und V. TOLNAY

AUS DER UNGARISCHEN GEOLOGISCHEN ANSTALT

(Eingegangen am 6. Mai 1957.)

1. Das Tonmineral von Nagybörzsöny ist ein, dem Muskovit nahestehender Hydromuskovit, dessen spezielle Konstitutionsformel auf Grund der Analyse I.

$$^{2}_{\infty}\,(K_{0.70}\,Na_{0.05}\,Ca_{0.05})^{[12]}\,Al_{1.76}\,Fe^{\cdot\cdot\cdot}_{0.06}\,Fe^{\cdot\cdot}_{0.10}\,Mg_{0.08})^{[6]}\,[(Si_{3.11}\,Al_{0.89})^{[4]}\,O_{9.83}]\,(OH)_{2.17}$$

ist.

2. Dieser Hydromuskovit und der von ihm begleitete Erzgang sind mesothermalen Ursprungs. Der Hydromuskovit von Nagybörzsöny steht dem Muskovit näher, als das Vorkommen von Ogofau, welches epithermalen Ursprungs ist [9].

3. Im Hydromuskovit tritt der OH—Überschuß an die Stelle der O-Ionen der Tetraederschicht, und nimmt die Zahl der Alkalimetallionen ab. Die Zahl der O-Ionen der Tetraederschicht nimmt mit soviel ab, als sich die Äquivalentenzahl der HO-Ionen erhöht.

So ist die allgemeine Strukturformel des Hydromuskovits folgende:

$$^{2}_{\infty}\,(K, Na, Ca)^{[12]}_{y-n}\,(Al,\ Fe;^{\cdot\cdot}\ Fe^{\cdot};\ Mg)\,^{[6]}_{2}\,[(Si_{4-y}\,Al_y)^{[4]}\,O_{10-m}]\,(OH)_{2+m}$$

Es wäre durch weitere Untersuchungen, und genaue Analysen festzustellen, ob der Zusammenhang $n = m$ besteht, der bei dem Hydroparagonit von Fenestrella deutlich nachweisbar ist.

4. Auf Grund des Vergleichs unserer Untersuchungsergebnisse, sowie der Untersuchungsdaten anderer Autoren konnte das Bestehen eines neuen Glimmerminerals, des Hydroparagonits zweifellos festgestellt werden.

5. Das unter dem Namen Brammallit beschriebene Mineral ist nicht als Natronillit sondern als Hydroparagonit anzusprechen. Das Bestehen des Natronillits scheint nicht bewiesen zu sein.

Es ist seit langem bekannt, daß durch hydrothermale Vorgänge entstandene Tonminerale oftmals Erzgänge umgeben [1]. Das in den Veränderungshöfen vorkommende, weißfarbige, glimmerartige Mineral beschreiben die Autoren meist als Serizit, ohne daß seine Mineralart genau bestimmt würde. Mit dem Namen Serizit pflegt man in erster Linie den feinkörnigen Muskovit, dann auch den Natronmuskovit und den größten Teil der Hydroglimmer zu bezeichnen, wenn keine näherer Angaben über sie zur Verfügung stehen.

Der Name Serizit ist — nach F. A. BANNISTER [2] — für jeden feinkörnigen Glimmer gebräuchlich, über den keine genauen optischen und röntgenographischen Daten zur Verfügung stehen, und der, auf Grund seiner chemischen Zusammensetzung Paragonit, Muskovit, Hydromuskovit, oder Illit (auch Natronillit — Brammallit) sein kann. Im Besitze genauer Daten ist aber der Name Serizit nicht mehr zulässig. Durch seine Korngröße ist der Hydromusko-

vit vom Illit leicht zu unterscheiden, da der Unterschied zwischen beiden bei ungefähr 50facher Vergrößerung augenscheinlich ist.

Anlaß uns mit der Serizit-Frage zu befassen, gab die Untersuchung des Tonminerals von Nagybörzsöny (Komitat Nógrád in Ungarn).

Die Autoren, die sich mit den Erzgängen von Nagybörzsöny beschäftigten, wie : G. PANTÓ [3, 4] G. KISVARSÁNYI und M. HERRMANN [5], F. PAPP [7], S. KOCH und GY. GRASSELLY [8], betrachten das Tonmineral im allgemeinen als Kaolin, beschäftigen sich aber nicht eingehender mit ihm und ziehen auch keine genetischen Folgerungen aus der »Kaolinisierung«. K. SZTRÓKAY [6] läßt diese Frage in seiner Arbeit unberührt.

Oberflächlich betrachtet erinnert das Tonmineral von Nagybörzsöny an Kaolin, beziehungsweise an Serizit. Bei stärkerer (mindestens 50facher) Vergrößerung ist aber gut ersichtlich, daß es sich um eine aus weißen, oder gelblichen, seidenglänzenden, weichen Glimmerschüppchen mit talkartigem Griff bestehende Masse handelt, deren Eigenschaften mit jenen des aus Ogofau beschriebenen Hydromuskovits nahe übereinstimmen [9]. Im Gegensatz zu dem aus Ogofau stammenden epithermalen Glimmermineral ist aber der Hydromuskovit von Nagybörzsöny vorherrschend mesothermalen Ursprungs, da in Nagybörzsöny die veränderte Zone mächtig und kräftig ist. (Siehe : A. M. BATEMAN [10].) Nach der Ansicht von W. NOLL [11] und R. L. FOLK [12] konnte sich Hydromuskovit nur bei einem Temperaturintervall von 200—525° gebildet haben. Dieses Temperaturintervall wird durch A. M. BATEMANNS Feststellungen verengert [10]. Der aus Ogofau von Carmarthenshire in England von A. BRAMMALL und Mitarbeitern [9] beschriebene Hydromuskovit ist ohne Zweifel epithermalen Ursprungs, da die veränderte Zone schmal erscheint. (A. M. BATEMAN [10].) Auffallend ist die Ähnlichkeit bei den Vorkommen Nagybörzsöny und Ogofau auch darum, weil die begleitenden Minerale in beiden Fällen goldführender Pyrit und Arsenopyrit sind.

A. BRAMMALL und Mitarbeiter [9] charakterisieren den aus Ogofau in England beschriebenen Hydromuskovit als ein weiches, weißes, glimmerartiges Material. Seine analytisch-chemischen Daten [9] stehen jenen des Hydromuskovits von Nagybörzsöny nahe. Aus der Berechnung der Analysenergebnisse, des spezifischen Gewichts und der Daten der Einheitszelle ist — nach BRAMMAL — nachweisbar, daß die Anzahl der O, OH und F-Radikale in den Muskoviten von der Anzahl der OH-Radikale unabhängig, rund 48 beträgt. Dies ist ein beständiger, für den Muskovit charakteristischer Wert. Ist kein F vorhanden, können sich nur O, und OH gegenseitig wechseln. Daraus folgt — nach BRAMMALL —, daß das Mineral über 105° flüchtiges Wasser weder mechanisch gebunden, noch an der Kristalloberfläche adsorbiert enthält.

Nach BRAMMALL und Mitarbeiter [9] weicht der Hydromuskovit vom idealen Muskovit in folgendem ab :

der auf die OH-Gruppen entfallende Anteil ist hoch,

die Summe der anstatt K_4 sich beteiligenden alkalischen Metalle ist gering,

die anstatt Al_8 auftretende Atomsumme ist niedrig.

Zwecks präziser Definition des Hydroglimmers gab BRAMMALL [9] die Gestaltung der $(OH)_8K_4Al_8$-Gruppe, wie folgt an :

$$(OH)_8K_4Al_8 \rightarrow (OH)_{8+m}K_{4-n}Al_{8-p}$$

A. K. GANGULY [13] (1951), sowie G. BROWN und K. NORRISH [14] (1952) versuchen gleichzeitig, jedoch unabhängig voneinander den hohen Wasser- und niedrigen K-Gehalt mit der Aufnahme von H_3O-Ionen zu erklären und schreiben für den Hydromuskovit folgende chemische Formel :

$$(Ca, Na, K, H_3O)_2\ (Al, Ti, Mg, Fe)_4(Si, Al)_8O_{20}(OH)_4$$

Wir erwähnten schon, daß auch die Illite zur Gruppe der Hydromuskovite gehören, aber vom eigentlichen Hydromuskovit beim ersten Betrachten durch ihre Korngröße, die bekantlich immer innerhalb kollodialer Grenzen bleibt, abweichen. Chemisch stehen sie dem Pyrophyllit näher als der Hydromuskovit und es ist bekannt, daß es vom letzteren bis zu den echten Glimmern alle Übergänge gibt [15].

Drei Proben des Tonminerals, von drei verschiedenen Stellen des Erbstollens von Nagybörzsöny entnommen, undzwar aus den Gangschnitten No. 1533, 1589 und 1620, wurden durch V. TOLNAY analytisch untersucht. Diese Proben waren mit der Handlupe betrachtet äußerlich verschieden :

Probe I.: gelblichweißes, sehr feinkörniges, an Kaolin erinnerndes Material, in welches Kalzitkristalle von mikroskopisch unauspräparierbaren Ausmaßen eingesprengt sind.

Die Schüppchen des Tonminerals haften an den Kalzitkriställchen, dieselben bedeckend. Dieser Befund bezieht sich auch auf die beiden anderen Proben.

Bei der *Probe II* ist die Korngröße viel bedeutender. Schon mit der Handlupe kann man seidenglänzende feinkörnige Glimmerhaufen feststellen, in welche winzige Pyrit- und Arsenopyrit-Kristalle eingebettet sind.

Die *Probe III* ist, mit bloßen Augen betrachtet, ebenfalls eine, aus flokkigen, seidenglänzenden Schüppchen bestehende Masse, von vollkommen serizitartigem Äußeren. Bei stärkerer Vergrößerung werden darin zerstreute Kalzit- und Pyritkristalle sichtbar.

Alle drei Proben sind durch ein aus feinen, seidenglänzenden, haarförmigen Kristallfäden bestehendes borhaltiges Mineral — nach A. KOCH's brieflicher Mitteilung (Szeged) Turmalin — verunreinigt.

Angaben der neuen Analysen

	I. %	II. %	III. %
SiO_2	44,90	42,39	42,12
TiO_2	1,21	1,28	0,84
Al_2O_3	32,46	30,02	29,27
Fe_2O_3	1,12	5,52	1,88
FeO	1,68	1,06	0,67
MnO	0,05	0,04	0,10
CaO	2,65	2,42	6,72
MgO	0,83	1,10	0,72
K_2O	7,88	7,35	7,15
Na_2O	0,36	0,46	0,22
H_2O^-	0,52	0,25	0,45
H_2O^+	4,70	4,88	4,60
CO_2	1,81	0,97	4,56
P_2O_5	0,22	0,35	0,38
S	—	3,89	—
—O	—	1,95	—
	100,39	100,12	99,68

Die spektroskopische Untersuchung ergab folgendes Resultat:

keine Probe enthält Co, Ni, Cr. Es waren nachweisbar:

in Probe I Pb: starke Spur, B, Ba, V Spur, Cu und Sn nicht vorhanden:

in Probe II As stark (Zehntel %), B starke Spur, V, Cu, Sn Spur, Pb schwache Spur, Ba nicht vorhanden:

in Probe III As stark, B, Sn Spur, V, Cu schwache Spur, Pb, Ba nicht vorhanden.

Da ferner jede Probe das Bormineral, Kalzit und Apatit in geringer Menge, Probe II außerdem auch Pyrit und Arsenopyrit, Probe III aber Arsenopyrit enthält, so müssen wir von den Daten der Analyse in Abzug bringen: das P_2O_5 mit entsprechendem CaO in Form von Apatit, das CO_2 mit der entsprechenden Menge CaO auf Kalzit berechnet, aus Probe II den Schwefel mit einem Teil des Fe_2O_3 in Form von Pyrit (Bezüglich Probe III siehe weiter unten). Der TiO_2-Gehalt rührt aller Wahrscheinlichkeit nach auch hier, wie dies beim Hydromuskovit von Ogofau festgestellt wurde [9], von Rutileinschlüßen her und die feinen, den Hydromuskovit stellenweise durchwebenden Kristallfäden sind zum Teil auch als Rutileinschlüße zu betrachten, so muß auch TiO_2 in Abzug gebracht werden. Endlich wurde aus allen drei Analysen das Adsorptionswasser weggelassen und die so verminderten Prozentsätze dermaßen ergänzt, daß ihre Gesamtsumme wieder die ursprüngliche wurde.

In Probe I entsprechen den 1,82% CO_2 1,69% CaO und den 0,22% P_2O_5 0,29% CaO auf Apatit berechnet. In Probe II entsprechen den 0,97% CO_2 0,91% CaO und den 0,35% P_2O_5 0,46% CaO, insgesamt 1,37% CaO. Den 3,89% Pyritschwefel entsprechen 4,36% FeO und in Betracht genommen, daß der Eisengehalt des Pyrits in der Analyse in Form von Fe_2O_3 ausgedrückt wurde, so entsprechen diesem 4,83% Fe_2O_3. Gleichermaßen verfährt man mit dem Karbonat- und Phosphatgehalt der Probe III, wo den 4,56% CO_2 4,26% CaO und den 0,38% P_2O_5 0,50% CaO entsprechen. Insgesamt sind also 4,76% CaO in Abzug zu bringen.

Nach diesen Abzügen und nachdem die Angaben der drei Analysen in der dargelegten Weise umgerechnet wurden, nehmen sie folgende Form an:

	I. %	II. %	III. %
SiO_2	47,62	47,66	47,34
Al_2O_3	34,43	33,76	32,90
Fe_2O_3	1,19	0,78	2,11
FeO	1,78	1,19	0,75
MnO	0,05	0,05	0,11
CaO	0,71	1,18	2,20
MgO	0,88	1,24	0,81
K_2O	8,36	8,26	8,04
Na_2O	0,38	0,52	0,25
H_2O	4,99	5,48	5,17
	100,39	100,12	99,68

Aus dem Vergleich der drei Analysen ist ersichtlich, daß man es hier, trotz dem verschiedenen Äußeren der drei Proben, mit drei verschiedenen Mustern desselben Minerals zu tun hat. Wegen ihrer Genauigkeit wählten wir Analyse I zum Ausgangspunkt unserer weiteren Berechnungen. Die kristallchemischen Werte berechneten wir aus den Ergebnissen der Proben I und II. Aus Analyse III fehlt der Schwefelgehalt, denn das Prüfungsmaterial erwies sich zur Analyse als ungenügend und konnte nicht ersetz werden. Deshalb ließen wir Analyse III bei unseren weiteren Berechnungen außer acht.

Die Daten der Analysen I und II in atomarer Zerlegung schreibend, berechneten wir die Ionenzahlen mit Hilfe der Atomquotienten.

Unsere Berechnungen gaben folgende Resultate:

Zum Vergleich geben wir die Ionenzahlen des idealen Muskovits, der mit A und B bezeichneten Hydromuskovite von Ogofau, sowie die, aus den Analysenergebnissen der Proben I und II von Nagybörzsöny berechneten Ionen-

Analyse I :

	%	Atomquotienten	Ionenzahlen	Ionenzahlen (O+OH=12)	
Si	22.25	0.7929	792.9	3.12	4.00
Al.....	18.23	0.6759	675.9	2.66 { 0.88 / 1.78 }	
Fe :::	0,83	0,0149	14,9	0,06	2,02
Fe ::	1,38	0,0249	24,9	0,10	
Mg	0,53	0,0218	21,8	0,08	
Mn	0,04	0,0007	0,7	0,00	
Ca	0,51	0,0127	12,7	0,05	0,80
Na	0,28	0,0122	12,2	0,05	
K	6,94	0,1775	177,5	0,70	
OH	9,42	0,5539	553,9	3052,6 { 2,17 / 9,83 }	12,00
O	39,98	2,4987	2498,7		
		Analyse II :			
Si	22,26	0,7935	793,5	3,11	4,00
Al.....	17,87	0,6626	662,6	2,60 { 0,89 / 1,71 }	
Fe :::	0,55	0,0098	9,8	0,04	1,94
Fe ::	0,93	0,0167	16,7	0,07	
Mg	0,75	0,0308	30,8	0,12	
Mn	0,03	0,0006	0,6	0,00	
Ca	0,84	0,0210	21,0	0,08	0,83
Na	0,39	0,0168	16,8	0,06	
K	6,86	0,1754	175,4	0,69	
OH	10,35	0,6092	609,2	3064,8 { 2,38 / 9,62 }	12,00
O	39,29	2,4556	2455,6		

zahlen auf die Einheitszelle berechnet an. Auf Grund obiger Daten kann man auch die spezielle Konstitutionsformel des Hydromuskovits ermitteln.

Der Hydromuskovit von Ogofau ist eine talkähnliche, oder wachsartige Substanz, mit welcher — aller Wahrscheinlichkeit nach — auch andere Tonminerale vermischt sind. Deshalb ist die Summe der Ionenzahlen der Oktaederschicht an sich, samt dem Ca bedeutend geringer als 2 (bezw. 8), während die Summe der Ionenzahlen der Oktaederschicht beim Tonmineral von Nagybörzsöny, innerhalb der Versuchsfehlergrenzen, denen des idealen Muskovits entspricht (2, bezw. 8).

Aus den Angaben ergibt sich, daß der Hydromuskovit von Nagybörzsöny wegen seines 3 : 1 übertreffenden Si : Al Verhältnisses in tetraedrischer Koordination, sowie seines, das Al vertretende Fe- und ziemlich hohen Mg-Gehaltes

Idealer Muskovit		Hydromuskovite: Ogofau A		Ogofau B		Nagybörzsöny I		Nagybörzsöny II	
Si	12	12	16	12,48	16	12,48	16	12,44	16
Tetraederschicht									
Al	4	4		3,52		3,52		3,56	
Al	8	7,06	7,52	7,02	7,54	7,12	8,08	6,84	7,76
$Fe^{\cdots}$	—	0,14		0,22		0,24		0,16	
$Fe^{\cdot\cdot}$	—	0,08		0,08		0,40		0,28	
Mg Oktaederschicht	—	0,20		0,16		0,32		0,48	
Mn	—	—		—		—		—	
Ca	—	0,04		0,06		0,20		0,32	
Na	—	0,22	2,88	0,10	2,68	0,20	3,20	0,24	3,32
Zwischenschicht									
K	4	2,66		2,58		2,80		2,76	
OH	8	10,86	48	10,44	48	8,68	48	9,52	48
F	—	0,02		0,04		—		—	
O	40	37,12		37,52		39,32		38,48	

in oktaedrischer Koordination, und schließlich wegen seines Na-Gehaltes an Stelle des K -s, schon eher in die Gruppe der unter dem Namen Phengite bekannten Muskovitvarietäten einzureihen ist. Auf Grund des obigen kann seine spezielle Konstitutionsformel folgendermaßen veranschaulicht werden :

$$^{2}_{\infty}(K_{0,70}Na_{0,05}Ca_{0,05})^{[12]}(Al_{1,78}Fe^{\cdots}_{0,06}Fe^{\cdot\cdot}_{0,10}Mg_{0,08})^{[6]}(Si_{3,12}Al_{0,88})^{[4]}O_{9,83}(OH)_{2,17}$$

Mit Berücksichtigung des bisher Gesagten kann man die allgemeine Strukturformel des Hydromuskovits, wie folgt, aufschreiben :

$$^{2}_{\infty}(K,Na,Ca)^{[12]}_{y-n}(Al,Fe^{\cdots},Fe^{\cdot\cdot},Mg)^{[6]}_{2}[(Si_{4-y}Aly)^{[4]}O_{10-m}](OH)_{2+m}$$

Es ist natürlich, daß wenn $y = 1$ und $n = m = 0$ ist, man die Strukturformel des Muskovits erhält.

Teils in Übereinstimmung, teils im Gegensatz zu den obenerwähnten Definitionen, muß man die gegebene Formel als allgemeine Konstitutionsformel des Hydromuskovits annehmen. Es ist nämlich unzweifelhaft, daß die Summe der O- und OH-Ionen in der Strukturformel der Muskovite immer 12 beträgt. Die Bildung der Oxoniumgruppen begründen obenerwähnte Autoren (13,14) in chemischer Beziehung nicht genügend. Dieser spezielle Fall der Oxoniumgruppen, den man richtiger Hydronium, oder Hydroxonium-Ion nennen kann : H_3O^+ ist nichts anderes, als hydratisiertes Hydrogenion, das praktisch nur in den wässerigen Lösungen der Säuren vorhanden ist, aber röntgenographisch auch im festen Hydrat der Perchlorsäure nachgewiesen wurde. Nach der heutigen Auffassung besteht das H-Ion, das Proton

in wässeriger Lösung allein nicht, nur in Form seines Hydrats, des Hydroxonium-Ions. Demnach kann die Dissoziation des Wassers, wenn man das H-Ion in wässeriger Lösung als Hydrat betrachtet, durch folgende Gleichung ausgedrückt werden :

$$2H_2O \rightleftarrows [H_3O]^+ + OH^-$$

Diese Gleichung ist aber, wie es im vorigen erwähnt wurde, nur in einer sauren, oder höchstens neutralen Lösung gültig, in einer alkalischen Lösung verschiebt sich das Gleichgewicht nach links. In Betracht gezogen, daß die hydrothermalen Lösungen bei der Bildung des Serizits alkalisch sind, so kann eine dermaßen gedeutete Hydratbildung praktisch nicht zustandekommen, das feste Salz dieses Hydrats, außer dem erwähnten Perchlorat, ist nicht bekannt. Folglich könnte die Hydroxoniumgruppe nicht in das Gitter des in alkalischer Lösung sich gebildeten Hydromuskovits gelangen.

In tetraedrischer Koordination ist die Summe der Si- und Al-Ionen immer 4. Faßt man die Ionenzahlen des Hydromuskovits von Nagybörzsöny ins Auge, so ist es ferner klar, daß in ihm das Si durch 0,88 Al ersetzt ist, dagegen findet man anstatt des diesem entsprechenden 0,88 Äquivalentes K(Na, Ca) nur 0,85 Äquivalente K(Na, Ca).

R. Roy und E. F. Osborn nehmen im Laufe ihrer mit dem System Al_2O_3—SiO_2—H_2O ausgeführten synthetischen Untersuchungen [16] zur Erklärung der Struktur des von ihnen Hydralsit genannten Silikat-Präparates an, daß wenn in dem SiO_4-Tedraeder an Stelle der Si-Ions ein Al-Ion tritt, so wird der Ladungsausgleich dadurch eintreffen, daß an Stelle der O-Ionen OH-Ionen treten. Desgleichen muß man auch die Kristallstruktur des Hydromuskovits auffassen, das heißt, wenn in dem Silikat-Gerüst des Hydromuskovits ein Teil der Si-Ionen durch Al ersetzt wird, so tritt der Ladungsausgleich dadurch ein, daß an Stelle eines Teils der O-Ionen im Silikatgerüst HO-Ionen treten. Parallel mit der Abnahme der negativen Ladungen nimmt somit auch die Zahl der Alkaliionen ab. Die Zahl der HO-Ionen ist aber noch immer höher, als die verminderte Zahl der Alkaliionen. Dies äußert sich in der Abnahme der elektrostatischen Verbindungskräfte der Tetraederschicht und das hat die Abnahme der Kohäsionskräfte des Minerals, d. h. die Zunahme seiner mechanischen Deformierbarkeit zur Folge. Somit nimmt die Härte des Hydromuskovits gegenüber jener des Muskovits ab, und ersterer erhält einen weichen, talkartigen Griff.

Wie beim Hydromuskovit, muß man auch bei dem Illit und Montmorillonit annehmen, daß sie in ihrem Gitter außer den zwei oktaedrisch koordinierten OH-Ionen dieselben auch in der Tetraederschicht enthalten. Diese Voraussetzung ist bei dem Montmorillonit nicht neu. In Bezug auf die Struktur des Montmorillonits wurde sie zuerst von C. H. Edelmann und

J. C. L. FAVEJEE [17] ausgesprochen. Man findet sie auch mit ausführlicher Erörterung bei D. MCCONNELL [18]. Obige Autoren gründen ihre Auffassung auf die beiden Hochtemperatur-Endothermpunkte der Differential-Thermoanalyse des Montmorillonits. Nach den erwähnten Autoren, wie auch nach R. E. GRIM und W. F. BRADLEY [19], entweicht das Wasser zuerst am niedrigeren Endothermpunkt aus der Oktaederschicht, durch Rehydration ist aber der ursprüngliche Zustand teilweise noch wiederherstellbar. Am zweiten Hochtemperatur-Endothermpunkt entfernt sich das Wasser aus der Tetraederschicht und der gleich danach folgende Exothermpunkt deutet die tiefgreifende Umänderung der Struktur an.

Die zwei Endothermpunkte der Entweichung des Koordinationswassers beweisen bei den erwähnten Mineralen, daß das Gitter OH-Ionen in Bindungen von zweierlei Energie (in oktaedrischer und tetraedrischer Koordination) enthält. Es ist verständlich, daß bei dem Hydromuskovit durch die Substitution der zwei negativen Ladungen vertretenden O-Ionen mit OH-Ionen, auch die Zahl der Alkalien abnimmt.

Die röntgenographische Untersuchung des Tonminerals von Nagybörzsöny wurde im Röntgenlaboratorium der Ungarischen Geologischen Anstalt durchgeführt. Das DEBYE—SCHERRER'sche Röntgendiagramm des Minerals und die Bemessung der Linien haben K. NAGY und M. MELLES ausgeführt. Röntgenbilder wurden von den Proben I und II aufgenommen. Die beiden Röntgenbilder sind vollkommen identisch. Die Aufnahmen wurden mit CuK$\bar{\alpha}$-Strahlung und Ni-Filtration ausgeführt. Die Wellenlänge der CuK$\bar{\alpha}$-Linie wurde aus K. LONSDALE's Angaben errechnet.* ($\bar{\alpha} = \frac{2\alpha_1 + \alpha_2}{3} = 1{,}54145$). Die Intensität der Streifen ist mit dem Auge geschätzt worden.

Bezeichnungen :

Intensität : s.st = sehr stark, st = stark, m = mittel, sch = schwach, s.sch = sehr schwach, d = diffus.

2ϑ = Glanzwinkel in Graden,

d_{hkl} = Netzebenenabstand in Å.

Aus den Werten der Röntgenaufnahme wurden die Gitterkonstanten des Hydromuskovits berechnet und zum Vergleich in einer Tabelle mit den entsprechenden Angaben des idealen Muskovits [20], des Hydromuskovits von Ogofau [9], des Illits [2], des Kaolinits, des Montmorillonits und des Pyrophyllits [20] zusammengefaßt. Die Gitterkonstanten wurden aus den Angaben der mit 006, 060 und 400 indizierten Netzebenen berechnet.

* S.: Acta Cryst. **3**. 400. 1950

Die Ergebnisse der Aufnahme sind folgende:

2ϑ	d_{hkl}(Å)	Intensität	Indizes	2ϑ	d_{hkl}(Å)	Intensität	Indizes
8,94	9,91	st	002	42,46	2,130	m	043
17,88	4,96	m	004	44,90	2,018	s.sch	0.0.10
19,89	4,46	s.st	110	46,10	1,969	s.sch	206
22,84	3,89	sch	$11\bar{3}$	47,77	1,904	sch	$04\bar{6}$
24,08	3,70	sch	023	52,08	1,757	sch	138
25,45	3,50	m	$11\bar{4}$	53,93	1,700	s.sch	208
26,84	3,32	m	006, 024	55,73	1,649	s.sch	$1.3.\overline{10}$
31,50	2,84	sch	115	56,47	1,630	sch	312
33,33	2,688	sch	—	57,78	1,596	s.sch	313
34,99	2,564	s.st	$20\bar{2}$	61,87	1,500	st	060
36,59	2,456	sch	$13\bar{3}$	69,48	1,353	sch.d	335
37,90	2,374	sch	133	73,02	1,296	m	400
40,26	2,240	s.sch	$22\bar{1}$	76,61	1,244	sch	0.0.16
40,99	2,202	s.sch	$22\bar{3}$				

	a_0	b_0	c_0	$c_0 \sin\beta$	β
Muskovit	5,18	9,02	20,04	—	95°30'
Hydromuskovit von Ogofau	5,185	9,025	—	20,20	—
Hydromuskovit von Nagybörzsöny	5,20	9,00	20,00	19,92	95°3'
Illit	5,20	9,00	—	19,90	—
Kaolinit	5,14	8,90	7,37	—	91°8'
Montmorillonit	5,10	8,83	15,20	—	90°
Pyrophyllit	5,14	8,90	18,55	—	99°55'

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß man es hier mit einem, dem Muskovit nahestehenden Hydroglimmer (Hydromuskovit oder Illit) zu tun hat. Unter den Linien befinden sich auch charakteristische Illitlinien.

Aus dem Molekulargewicht und den Angaben der Elementarzelle wurde das spezifische Gewicht (G) des Tonminerals von Nagybörzsöny und von Ogofau nach der bekannten Formel berechnet, die zum Vergleich mit den Angaben des spezifischen Gewichtes des Muskovits und des Hydromuskovits von Ogofau mitgeteilt wird.

	G (berechnet)	G (gemessen)
Muskovit	2,78—2,88	
Hydromuskovit von Ogofau [9]	2,70	2,65 $\pm$ 0,02
Hydromuskovit von Nagybörzsöny	2,81	—

Die sich aus der röntgenographischen Untersuchung ergebende Voraussetzung, das Tonmineral von Nagybörzsöny könnte auch Illit sein, wurde durch die DTA-Untersuchung desselben, die V. KOBLENCZ durchführte, widerlegt. Wie bekannt, verlieren die Tonminerale ihren Wassergehalt, der in den einzelnen in verschiedenen Bindungsenergien vorhanden ist, im Laufe der Differential-Thermoanalyse bei verschiedenen Temperaturen. Der Wasserverlust unter 300° ist nicht mit der Umwandlung des Silikatgerüstes verbunden, während über 500° die Wasserabgabe meistens zugleich die tiefgreifende Veränderung des Gerüstes nach sich zieht. Die das Entweichen des Koordinationswassers und Strukturwassers andeutenden Endothermspitzen sind bezeichnend für die einzelnen Tonminerale. So haben Illit und Montmorillonit je zwei charakteristische Endothermspitzen ; die erste liegt bei beiden zwischen 100 und 250°, die zweite erscheint beim Montmorillonit um 700°, während sie sich beim Illit zwischen 500—600° zeigt. Ferner haben beide, meistens um 900°, eine Endotherm-Exothermdoppelspitze, die die nach dem Verlust des gesamten Wassers eintretende Strukturveränderung anzeigt. Bei dem Normalmuskovit beobachtet man entweder keine Endothermspitzen, oder gegebenenfalls nur über 700°, während sie bei dem Pyrophillit um 800° auftritt.

Zum Vergleich teilen wir die DTA-Kurven folgender Minerale mit (Fig. 1):

1. Muskovit (GRIM—ROWLAND) [21]
2. Serizit, Naurod, Taunus (V. KOBLENCZ)
3. Pyrophyllit, Beresowsk (V. KOBLENCZ)
4. Pyrophyllit, North Carolina (GRIM-ROWLAND) [21]
5. Damourit, Stoneham, Maine (V. KOBLENCZ)
6. Paragonit, Faido, Tessin (V. KOBLENCZ)
7. Paragonit, Fenestrella, Borgofranco (BARSHAD : „C") [22]
8. Hydromuskovit, Nagybörzsöny I. (V. KOBLENCZ)
9. Hydromuskovit, Nagybörzsöny II. (V. KOBLENCZ)
10. Illit, Sárospatak (GRIM) [1]

Vom Hydromuskovit aus Ogofau haben BRAMMALL und Mitarbeiter keine DTA-Untersuchung veröffentlicht [9].

Aus den Kurven ist ersichtlich, daß der bekannte Serizit von Naurod keine Endothermspitze gibt zum Beweise dessen, daß er ein feinkörniger Muskovit ist. Die bei 575° wahrnehmbare Spitze deutet die Umwandlung des, den Serizit begleitenden, β-Quarzes zu α-Quarz an. Mit den Kurven des Pyrophyllits, Muskovits und Damourits (eine Muskovit-Varietät) sind die Kurven des Hydromuskovits von Nagybörzsöny nicht zu identifizieren. Beim Illit von Sárospatak liegt die erste Endothermspitze zwischen 100—200°, die zweite erscheint dagegen zwischen 500—600°. Die Hydromuskovitproben von Nagybörzsöny haben je eine Endothermspitze zwischen 600—700° und eine kleinere bei 900—1000°. Wenn man die schwache, von Kalzitverunreini-

gung stammende Endothermspitze der Probe I um 800° und die beiden durch Verbrennen des Pyrits und Arsenopyrits verursachten Exothermspitzen der Probe II außer acht läßt, so kann man die Kurven von Nagybörzsöny mit der Paragonitkurve von J. BARSHAD [22] parallelstellen. Wie bei den beiden Proben des Hydromuskovits von Nagybörzsöny, so ist auch beim Illit von Sárospatak die dritte Endothermspitze bei 900° zu beachten. Aus dem Ver-

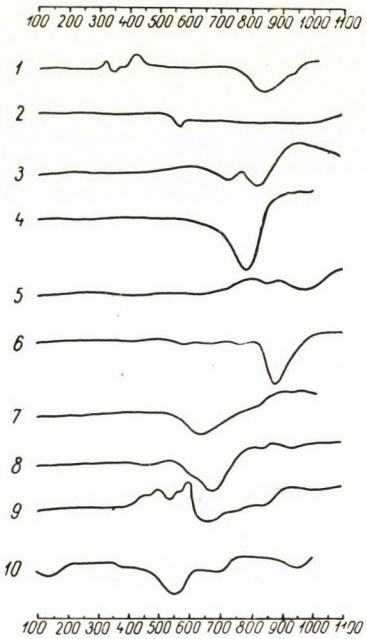


Fig. 1

gleich der Kurven ist ersichtlich, daß das Tonmineral von Nagybörzsöny kein Illit und kein Muskovit ist.

Vergleicht man endlich die Brechungsindizes des Muskovits [23], der Hydromuskovite von Ogofau [9] und Nagybörzsöny, sowie NAGELSCHMIDT's Angaben über die Brechungsindizes des Illits [24], so sieht man sogleich, daß es sich hier wirklich um Hydromuskovit und um keinen Muskovit oder Illit handelt, obwohl die Übereinstimmung der Gitterkonstanten auffallend ist.

	α	β	γ
Muskovit (23)	1,552	1,582	1,588
Illit von S. Wales (24)	1,572	1,587	1,600
Hydromuskovit von Ogofau (9)	—	1,575	1,580
Hydromuskovit von Nagybörzsöny	—	1,575	1,583

Auf Grund des Gesagten ergibt sich, daß man das Vorhandensein eines neuen Glimmerminerals, des sechsten Serizit-Minerals annehmen muß. Das neue Glimmermineral ist der *Hydroparagonit.*

Zum Ausgangspunkt dienten BARSHAD's Paragonit-Untersuchungen [22]. Er teilte die DTA-Untersuchungen [22] von zwei, aus verschiedenen, bekannten Fundorten stammenden »Paragonite« mit. In seiner Abhandlung, wie schon oben erwähnt, stimmt die mit »C« bezeichnete DTA-Kurve mit jener der Probe I des Hydromuskovits von Nagybörzsöny fast überein, der Endothermpunkt liegt bei 700°. An der mit »E« bezeichneten Paragonitkurve von BARSHAD erscheint die Endothermspitze um 800°. *Autor* beruft sich in seiner Abhandlung auf die Arbeit von SCHALLER und STEVENS [25], die die chemischen Analysen der beiden »Paragonite« ausführten. SCHALLER und STEVENS teilen jedoch die Analysenergebnisse nicht mit, sie weisen vielmehr auf die in DANA's »System of Mineralogy« (6. Ed. Seite 623.) mitgeteilten Analysen hin.

Demgemäß ist der Fundort des mit »C« bezeichneten »Paragonit's« (Cossait) von BARSHAD : Fenestrella bei Borgofranco, Valle del Chisone, Piemont, Italien. Nach SCHALLER und STEVENS ist das Mineral feinkörnig, von Serizitäußerem und seine Analysendaten stimmen mit jener, in Dana's Werk mitgeteilten Analyse No. 5. überein.

Der Fundort des mit »E« bezeichneten »Paragonit's« von BARSHAD ist : Monte Campione, Faido, Tessin, Schweiz. Seine Analysenergebnisse entsprechen der Analyse No. 1 in DANA's Werk.

Mit dem Paragonit vom Fundort Faido, Tessin, führte auch V. KOBLENCZ eine DTA-Kurve aus, sie ist die besprochene Kurve No. 6. Der Endothermpunkt liegt zwischen 800—900°, während er sich in BARSHAD's Untersuchungen um 800° zeigt. Die zwei Untersuchungen stimmen gut überein.

Die mit »C« bezeichnete Kurve weicht aber wesentlich von diesen ab. In Betracht ziehend, daß diese letztere mit der Kurve des Hydromuskovits von Nagybörzsöny übereinstimmt, liegt der Gedanke nahe, daß der sogenannte »Paragonit« (Cossait) von Fenestrella ebenfalls ein Hydroglimmer ist. Auf Grund der in Dana's Werk mitgeteilten Analysendaten haben wir die Ionenzahlen beider Minerale berechnet.

Die Ergebnisse der Analysen sind folgende :

I. Fenestrella, Borgofranco :

SiO_2	46,67%
Al_2O_3	39,02%
Fe_2O_3	2,01%
K_2O	1,36%
Na_2O	6,37%
H_2O	4,91%
	100,34%

II. Monte Campione, Faido, Tessin :

SiO_2	46,81%
Al_2O_3	40,06%
Fe_2O_3	Sp.
MgO	0,65%
CaO	1,26%
K_2O	Sp.
Na_2O	6,40%
H_2O	4,82%
	100,00%

Die Ergebnisse der Berechnung sind :

I. Fenestrella:

	%	Atomquotiente	Ionenzahlen	Ionenzahlen (O+OH=12)
Si	21,81	0,7771	777,1	2,98 } 4
Al	20,66	0,7659	765,9	2,94 { 1,02 } 4 ; { 1,92 } 2,01
Fe :::	1,41	0,0252	25,2	0,09 }
Na	4,73	0,2057	205,7	0,79 } 0,9
K	1,13	0,0289	28,9	0,11 }
OH	9,28	0,5453	545,3 }	3128 { 2,09 } 12
O	41,32	2,5825	2582,5 }	{ 9,91 }

II. Monte Campione:

	%	Atomquotiente	Ionenzahlen	Ionenzahlen (O+OH=12)
Si	21,87	0,7794	779,4	2,97 } 4
Al	21,21	0,7863	786,3	3,00 { 1,03 } 4 ; { 1,97 } 2,03
Mg	0,39	0,0161	16,1	0,06 }
Ca	0,90	0,0225	22,5	0,09 } 0,88
Na	4,75	0,2065	206,5	0,79 }
OH	9,10	0,5351	535,1 }	3146 { 2,04 } 12
O	41,78	2,6112	2611,2 }	{ 9,96 }

Aus den Ionenzahlen ist ersichtlich, daß das Mineral von Fenestrella wirklich ein Hydroglimmer ist, denn sein OH-Gehalt mit ungefähr 0,1 Äquivalent ist höher, als jener des Normal-Paragonits, während der OH-Überschuß beim Glimmer von Mte. Campione innerhalb der Versuchsfehlergrenzen bleibt. Dieser ist also kein Hydroglimmer, sondern tatsächlich Paragonit. Ferner entspricht beim Hydroglimmer von Fenestrella dem 0,1 Äquivalent OH-Überschuß genau das Maß der der Abnahme der Alkalien, das hier gleichfalls 0,1 Äquivalent beträgt. Es ist also $n = m$ in der allgemeinen Strukturformel des Hydromuskovits. Dadurch wird es verständlich, warum man an der DTA-Kurve des Glimmers von Fenestrella den Endothermpunkt bei 700° erhält, während sich beim Glimmermineral von Monte Campione der Endothermpunkt bei 800—900° zeigt. Der Hydroparagonit stimmt nämlich strukturell mit dem Hydromuskovit überein, während die Struktur des Paragonits jener des Muskovits entspricht und in derselben Weise geht auch ihr thermischer Zerfall vor sich.

Hier müssen wir des von F. A. BANNISTER »Brammallit« genannten [2] Glimmerminerals gedenken. Zitierter Verfasser teilt die vollständige Analyse des Minerals nicht mit, sondern nur die Daten bezüglich Kalium und Natrium. Auf dieser Grundlage, sowie auf Grund der Brechungsindizes und der Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung, betrachtet er das Mineral als Natronillit. Faßt man aber seine Auseinandersetzung näher ins Auge, so ergibt sich, daß das Mineral keinesfalls als eine Illitart betrachtet werden kann, denn.

1. seine Korngröße ist nicht von kolloidaler Dimension, sie kann auch eine Grösse von 0,5 mm erreichen,

2. wird das Mineral bis 700° erhitzt, so verändern sich die röntgenographischen Daten nicht.

BANNISTER zieht daraus den Schluß, daß sich der Basenabstand, wie beim Montmorillonit, durch Wasserabgabe nicht vermindert. Es wurde im vorhergehenden bereits erwähnt, daß sowohl der Montmorillonit, wie auch der Hydromuskovit den überwiegenden Teil ihres Koordinationswassers während der DTA-Untersuchung bei 700° verlieren, während die Abgabe des Koordinationswassers bei den Illitarten schon bei 500—600° eintritt. Demnach ist also der Brammallit nicht zu den Illiten zu zählen, sondern auf Grund seines K : Na Verhältnisses, seiner Korngröße und seines Verhaltens bei Erhitzung ebenfalls als ein Hydroparagonit zu betrachten. Die Übereinstimmung der Gitterkonstanten mit jenen des Illits ist, wie man dies bei dem Hydromuskovit von Nagybörzsöny sah, kein entscheidender Untersuchungswert.

Im Sinne des Gesagten, vergleichen wir die in BANNISTER's Arbeit mitgeteilten Gitterkonstanten und Brechungsindizes mit den entsprechenden Daten des Hydromuskovits von Nagybörzsöny in der untenstehenden Tabelle (siehe auch oben S. 180.) :

Die Werte für Paragonit beziehen sich auf jenen von Monte Campione, der, wie wir sahen, tatsächlich Paragonit, und kein Hydroparagonit ist. Die entsprechenden Daten des Hydroparagonits von Fenestrella sind nicht bekannt, aber auch die bisher bekannten liefern genügende Beweise für das Vorhandensein des Hydroparagonits, während das Bestehen des Natronillits auf Grund der Daten des »Brammallit« genannten Glimmerminerals als nicht erwiesen scheint.

	a_0	b_0	$c_6 \sin \beta$	α	β	γ
Paragonit (2)	5,12	8,87	18,95	—	—	1,605
Brammallit (2)	5,2	9,00	19,2	1,561	—	1,579
Illit (2)	5,2	9,00	19,9	1,572	1,587	1,600
Hydromuskovit (Nagybörzsöny)	5,2	9,00	19,92	—	1,575	1,583
Hydromuskovit (Ogofau) (9)	5,19	9,03	20,02	—	1,575	1,580
Muskovit (2)	5,18	9,02	19,95	1,5628	—	1,5988

Nachtrag während der Korrektur

Während der Korrektur ist die 3. Auflage der Mineralogischen Tabellen von *H. Strunz* eingetroffen. *Strunz* reiht den Brammallit in dieser Arbeit (S. 307—308) sich auf Bannisters zitierte Abhandlung berufend unter den Namen Hydroparagonit, obwohl diese Benennung bei Bannister nicht zu finden ist. Nach seiner Feststellung: »*Hydromuskovite* von Tonteilchengröße werden in neurer Zeit bevorzugt als *Illite* bezeichnet: sie besitzen offenbar vorzugsweise 1Md-Struktur, sind also einschichtig-monoklin desorientiert.« Nach ihm: »Brammallit entspricht einem *Natrium-Illit.*« Er behandelt die Namen Hydroparagonit und Hydromuskovit als Sammelnamen.

Er gibt die Gitterkonstanten des Hydromuskovits mit annähernder Genauigkeit, wie folgt:

$$a_0 \sim 5{,}2 \qquad b_0 \sim 9{,}0 \qquad c_0 \sim 2 \cdot 10{,}0 \qquad \beta \sim 96°$$

Nach den Berechnungen von J. Erdélyi sind die Gitterkonstanten des Hydromuskovits:

$$a_0 = 5{,}2 \qquad b_0 = 9{,}0 \qquad c_0 = 20 \qquad \beta = 95° 3'$$

Die 3. Auflage des Werks von Strunz ist am 1-sten August 1957. erschienen, während J. Erdélyi seine Arbeit am 6-sten Mai 1957. an der Sitzung des Geochemischen Hauptausschusses der Ungarischen Akademie der Wissenschaften vorführte.

SCHRIFTTUM

1. Grim, R. E.: Clay Mineralogy. (McGraw Hill 1953.) p. 323.: Clay minerals of hydrothermal origin.
2. Bannister, F. A.: Brammallite (Sodium-illite) a new mineral from Llandebie, South-Wales. Min. Mag. **26,** 304—307. 1943.
3. Pantó, G.: Jelentés az 1946. évi nagybörzsönyi bányageológiai felvételről. M. Áll. Földt. Int. Évi Jelentése **1945—47**: **II.** 163—171. 1951.
4. Pantó, G.: A nagybörzsönyi ércelőfordulás. Földt. Közl. **LXXIX.** 421. 1949.
5. Kisvarsányi, G.—Herrmann, M.: A nagybörzsönyi érckutatás kőzettani vizsgálata. M. Áll. Földt. Int. Évi Jelentése. **1953, I.** 141—173.
6. Sztrókay, K.: Über den Wehrlit (Pilsenit). Annales Mus. Nat. Hung. **XXXIX.** 75—103. 1946.
7. Papp, F.: Ércvizsgálatok hazai előfordulásokon. Földt. Közl. **LXIII.** 8. 1933.
8. Koch, S.—Grasselly, Gy.: The minerals of the sulphid ore-deposite of Nagybörzsöny. Acta Min. Petr. Inst. Min. et Petr. Univ. Szegedensis. **VI.** 1—21. 1952.
9. Brammall, A.—Leech, J. G. C.—Bannister, F. A.: The paragenesis of cookeite and hydromuscovite associated with gold at Ogofau, Carmarthenshire. Min. Mag. **XXIV.** 507—520.
10. Bateman, A. M.: Economic Mineral Deposits. Wiley, New York, 1942.
11. Noll, W.: Mineralbildung im System Al_2O_3—SiO_2—H_2O. N. Jb. Beil. Bd. **70. A.** 65—115. 1936.
12. Folk, R. L.: The Alteration of Feldspar And Its Products As Studied In The Laboratory. Amer. Journ. of. Science. **425,** 388—394. 1947.
13. Ganguly, A. K.: Hydration of exchangeable cations in silicate minerals. Soil Sci. **71,** 239—244, 1951.
14. Brown, G.—Norrish, K.: Hydrous micas. Min. Mag. **29,** 929—932, 1952.
15. Jasmund, K.: Die silicatischen Tonminerale. Weinheim, 1951. SS. 149. und 159.
16. Roy, R.—Osborn, E. F.: The System Al_2O_3—SiO_2—H_2O. Amer. Mineral. **39,** 853—885. 1954.
17. Edelman, C. H.—Favejee, J. C. L.: On the crystal structure of montmorillonite and halloysite. Zeitschr. f. Krist. **102,** A. 417—431. 1940.
18. McConell, D.: The Crystal Chemistry of Montmorillonite. Amer. Mineral. **35,** 166—172, 1950.
19. Grim, R. E.—Bradley, W. F.: Rehydration and dehydration of the clay minerals. Amer. Mineral. **33,** 55—90. 1948.
20. Machatschki, F.: Spezielle Mineralogie. Wien. 1953. S. 336.
21. Grim, R. E.—Rowland, R. A.: Differential Thermal Analysis of Clay Minerals and Other

Hydrous Materials. Part. 2. Amer. Mineral. **27,** 801—818, 1942.
22. BARSHAD, J.: The Effect of the Interlayer Cations on the Expansion of the Mica Type of Crystal Lattice. Amer. Mineral. **35,** 225—238, 1950.
23. SCHÜLLER, A.: Die Eigenschaften der Minerale II. Akademie Verlag, Berlin. 1954. S.74.
24. NAGELSCHMIDT, G.—HICKS, D.: The mica of certain coal-measure shales in South Wales. Min. Mag. **26,** 297—303. 1943.
Siehe: HINTZE, C.—CHUDOBA, K. F.: Handbuch der Mineralogie. Ergänzungsband II. Lieferung 3. S. 175. 1954.
25. SCHALLER, W. T.—STEVENS, R. E.: The Validity of Paragonite as a Mineral Species. Amer. Mineral. **26,** 541—545, 1941.

HYDROPARAGONITE, A NEW MICA MINERAL, AND ITS RELATIONS TO HYDROMUSCOVITE, NATRONILLITE AND BRAMMALLITE

J. ERDÉLYI, V. KOBLENCZ and V. TOLNAY

Abstract

1. The clay mineral of Nagybörzsöny is a hydromuscovite related to muscovite, on th basis of Analysis No. 1 its special structural formula is as follows:

$$^{2}_{\infty}(K_{0,70}Na_{0,05}Ca_{0,05})^{[12]}(Al_{1,76}Fe^{\cdots}_{0,06}Fe^{\cdot\cdot}_{0,10}Mg_{0,08})^{[6]}[(Si_{3,11}Al_{0,89})^{[4]}O_{9,83}](OH)_{2,17}$$

2. This hydromuscovite as well as the ore vein associated with it are of mesothermal origin. The hydromuscovite of Nagybörzsöny is in a closer relation to muscovite than the occurrence of Ogofau, which is of epithermal origin [9].

3. In the hydromuscovite the O-ions of the tetrahedral sheet are substituted by OH-surplus, consequently the quantity of alkali metal ions decreases. The quantity of O-ions in the tetrahedral sheet decreases to such an extent, as the equivalent number of OH-ions increases.

Thus the general structural formula of hydromuscovite is as follows:

$$^{2}_{\infty}(K,Na,Ca)^{[12]}_{y-n}(Al,Fe\cdots Fe\cdot\cdot,Mg)^{[6]}_{2}[(Si_{4-y}Al_{y})^{[4]}O_{10-m}](OH)_{2+m}$$

Further investigations are needed to establish whether there exists the relationship $n = m$, which could be clearly demonstrated in case of the hydroparagonite of Fenestrella.

4. In comparing the results of our investigations with the data obtained by other authors the existence of a new mica mineral, viz. hydroparagonite could be ascertained with certainty.

5. The mineral described under the name brammallite must be considered as hydroparagonite and not as natronillite. The existence of natronillite does not seem to be confirmed.

О НОВОМ СЛЮДЯНОМ МИНЕРАЛЕ ГИДРОПАРАГОНИТЕ, А ТАКЖЕ О ЕГО ОТНОШЕНИЯХ С ГИДРОМУСКОВИТОМ, НАТРОНИЛЛИТОМ И БРАММАЛЛИТОМ

Й. ЭРДЕЛЬИ, В. КОБЛЕНЦ и В. ТОЛЬНАИ

Резюме

1. Глинистый минерал, обнаруженный в районе с Надьбёржёнь, представляет собой близкий к мусковиту гидромусковит, формула строения которого на основании анализа № 1 может быть написана следующим образом:

$$^{2}_{\infty}(K_{0,70}Na_{0,05}Ca_{0,05})^{[12]}(Al_{1,76}Fe^{\cdots}_{0,06}Fe^{\cdot\cdot}_{0,10}Mg_{0,08})^{[6]}[(Si_{3,11}Al_{0,89})^{[4]}O_{9,83}](OH)_{2,17}.$$

2. Происхождение указанного гидромусковита, а также сопровожденной им жилы является мезотермальным. Гидромусковит с. Надьбёржёнь располагается ближе к мусковиту, чем месторождение эпитермального происхождения с. Огофау [9].

3. В гидромусковите место О-ионов тетраэдрового слоя занимает ОН-избыток, вследствие чего количество щелочно-метальных ионов, обладающих реакционной способностью, уменьшается. Количество О-ионов тетраэдрового слоя уменьшается настолько, насколько повышается эквивалентное количество НО-ионов.

Общая формула гидромусковита таким образом является следующей:

$$\overset{2}{\underset{\infty}{}}(K,Na,Ca)\underset{y-n}{}^{[12]}(Al, Fe^{\cdots}, Fe^{\cdot\cdot}, Mg)\underset{2}{}^{[6]}[(Si_{4-y}Al_y)^{[4]}O_{10-m}](OH)_{2+m}$$

При помощи дальнейших исследований и тщательных анализов необходимо установить, существует ли зависимость $n = m$, которая в связи с гидропарагонитом района Фенестрелла была четко обнаружена.

4. На основании сравнения результатов наших исследований с данными исследований других авторов существование нового слюдяного минерала — гидропарагонита было установлено без сомнения.

5. Минерал, описанный под названием браммаллита, следует считать не натронил-литом, а гидропарагонитом. Существование натрониллита пока не является доказанным.

ESSAI SUR LA DÉTERMINATION DES CHALEURS DE DISSOCIATION DES MINÉRAUX

Par

M. FÖLDVÁRI-VOGL et B. KLIBURSZKY

INSTITUT GÉOLOGIQUE DE HONGRIE ET UNIVERSITÉ EÖTVÖS, BUDAPEST

Nous avons déterminé des chaleurs de dissociation de quelques minéraux à l'aide de l'analyse thermique différentielle et par un microcalorimètre construit spécialement à cette fin. On a cherché un rapport théorique entre les résultats respectifs, obtenus par les deux méthodes de détermination et on a essayé de convertir mutuellement les deux séries de résultats. Nous espérons que, par le développement de nos résultats calorimétriques, nous pourrons obtenir la mesure de la force de liaison du radical OH des minéraux.

Les analyses thermiques différentielles permettent de déterminer les changements produits dans la quantité de chaleur lors de la dissociation des minéraux, ce qui est bien démontré dans les articles de M. WITTELS, I. BARSHAD et G. SABATIER [1, 2, 3, 4]. Notamment le crochet thermique indiquant la dissociation du minéral est en fonction, outre de la quantité présente du minéral en question, de la chaleur produite (ou absorbée). Quand même, on est d'avis que cette question est encore indécise. En effet, il y a des différences remarquables entre les résultats des mesures, donnés par les divers auteurs. P. e. il est frappant que la valeur de 600° C environ de la chaleur de dissociation, mesurée lors de l'altération de la kaolinite, correspond selon la détermination de BARSHAD à 253 cal/g, tandis que selon SABATIER à 111 cal/g. La contradiction est souvent très considérable, même dans le cas d'autres minéraux.

Nous avons soumis à une investigation systématique l'examen des facteurs et des sources d'erreurs qui peuvent influer sur les déterminations de chaleur de dissociation, accomplies à l'aide de l'analyse thermique différentielle.

Les erreurs sont bien connues, pour la plupart, en connexion avec l'examen de l'applicabilité de l'analyse thermique différentielle aux déterminations quantitatives. Ce sont les mêmes facteurs qui influent aussi sur la forme et l'étendue de l'aire du crochet. En premier lieu, la forme de l'aire du crochet dépend de la vitesse de chauffage du four de l'appareil d'analyse thermique différentielle. Théoriquement, on pourrait supposer que par l'augmentation de la vitesse de chauffage, on n'obtienne qu'un crochet à plus grande amplitude qui soit proportionnellement plus étroite, et que, par conséquent, l'aire du crochet ne dépende pas de la vitesse du chauffage, mais,

malheureusement, cette supposition ne fut pas entièrement prouvée par l'expérience. WITTELS (1. c.) a examiné en détail ce problème et il a tracé une relation graphique entre la vitesse de chauffage et l'aire du crochet. La forme et, quelque peu, même l'étendue de l'aire du crochet dépendent des grandeurs granulométriques du minéral en question. Quand même, la question se pose si l'aire du crochet change avec la grandeur granulométrique parce que la valeur de la chaleur de dissociation soit dépendante, dans une certaine mesure, des grandeurs granulométriques du minéral.

La mesure de l'aire du crochet peut devenir erronée s'il n'est pas possible de délimiter l'aire du crochet sans équivoques, par le prolongement de la ligne de base. Cela arrive quand, après le crochet, la ligne de base ne retourne

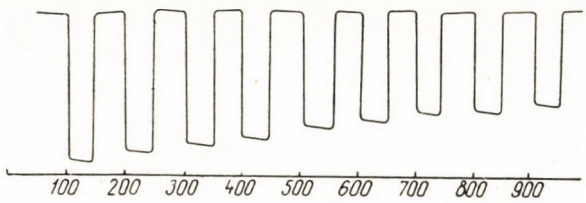


Fig. 1

pas précisément à sa place initiale. Même en dépit de l'application des solutions graphiques recommandées pour ces cas-là, on peut commettre une erreur relative de 5 à 10% lors de la mesure des quantités de chaleur.

SABATIER attire notre attention sur un fait très important ; notamment il faut reconnaître que la relation entre l'aire du crochet et la quantité de chaleur, c'est-à-dire la valeur cal/aire du crochet n'est pas indépendante de la température où la dissociation s'accomplit. Pour cette fin, SABATIER a choisi des substances qui se dissocient à températures diverses et dont la chaleur de dissociation est bien connue de la littérature et il a obtenu une courbe d'étalonnage pour déterminer la valeur de cal/aire du crochet en fonction de la température.

Sa courbe d'étalonnage est presque linéaire et elle prouve qu'au fur et à mesure qu'on élève la température, les aires de crochet appartenant à la même quantité de chaleur, deviennent plus petites.

Avant d'aborder le problème des déterminations de la quantité de chaleur, nous voulons traiter en détail les points de vue quantitatifs de ce dernier facteur. Pour examiner cette question, on a employé la solution suivante :

Dans chacun des creusets du porte-échantillon de notre appareil d'analyse thermique différentielle, nous avons placé de la substance inerte. D'ailleurs, le fonctionnement et le branchement de notre installation étaient

ceux qu'on emploie habituellement [5]. Nous avons chauffé le four à une vitesse de 100° C/6 minutes, de la température ambiante à 1000° C. Dans la substance inerte placée dans l'un des creusets, nous avons noyé un filament spiral de chauffage (5,6 Ω de résistance) et nous avons fait passer par ce petit filament spiral un courant de 0,68 A d'intensité, à des intervalles réguliers à chaque 100° C environ, pour une durée de 3 minutes exactes. Après 3 minutes, nous avons interrompu le courant du petit filament spiral et nous l'avons fermé de nouveau après l'élévation suivante de 100° C de la température. Le galvanomètre branché sur les couples thermiques différentielles placées dans les deux creusets a enregistré les chaleurs produites dans le filament spiral et il a tracé des aires de déviation (v. fig. 1.).

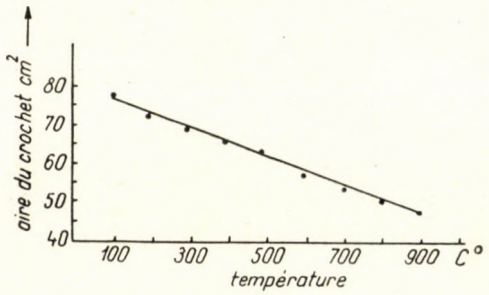


Fig. 2

Comme on voit clairement à la figure, les aires limitées par les déviations du galvanomètre diminuent vers les températures élevées. C'était sur cette diminution d'aire que nous avons calculé la proportion entre la calorie et l'aire du crochet, à une température donnée (fig. 2).

Sur la base de ces considérations, nous avons calculé les chaleurs de dissociation de quelques minéraux, sur l'aire du crochet d'analyse thermique différentielle et nous avons obtenu les résultats suivants :

Minéral	Chaleurs de dissociation mesurées cal/g des aires des crochets
Gypse (pro anal.)	170
Kaolinite (Zettlitz)	106
Hydrargyllite (Istrie)	220
Carbonate de magnésium (pro anal.)	320

Ces résultats s'accordent en gros avec les valeurs données par SABATIER aussi [4], mais la précision ne peut pas être considérée comme suffisante, ni par rapport aux données trouvées dans la littérature, ni par comparaison avec nos déterminations parallèles.

Vu ces difficultés, nous avons essayé de mesurer les chaleurs de dissociation à l'aide d'une méthode différente. A cette fin, nous avons construit une petite installation calorimétrique. En substance, notre installation consiste à chauffer le minéral par la voie électrique, dans un système calorimétrique calorifugé et mesurer la quantité de chaleur récupérée durant le processus de refroidissement. La différence entre les deux valeurs d'énergie donne la quantité de chaleur consommée au cours de la dissociation thermique du minéral (en cas d'un processus endothermique). Naturellement la chaleur de dissociation obtenue de cette façon-là n'est pas identique à la quantité de chaleur représentée par le crochet thermique. On reconnaît facilement ce fait si l'on suit de pas à pas les processus thermiques qui se déroulent dans le calorimètre pendant un cycle entier de chauffage-refroidissement et, d'autre part, durant la formation du crochet de la courbe thermique différentielle. D'abord, on examinera ce processus en connexion avec la dissociation d'un minéral contenant du radical OH.

Après avoir placé la poudre du minéral dans un petit four électrique, on la met dans le calorimètre. (V. la description de l'installation, plus bas.) On réchauffe le minéral à l'aide du courant électrique jusqu'à la température où le processus de la dissociation thermique se sera sûrement accomplie. On mesure d'une manière précise la quantité de chaleur Q, nécessaire au chauffage. Puis, on mesure la quantité de chaleur transmise par le minéral à son ambiance, dans le calorimètre. En général, les deux chaleurs ne sont pas égales ; notamment, en cas d'un processus endothermique, on récupère moins de chaleur après le refroidissement de la substance que la quantité de la chaleur dépensée au réchauffement, la différence étant consommée par le processus de la dissociation. En divisant le processus de réchauffement et refroidissement en processus partiels, on peut indiquer les pas suivants :

1°. Une quantité de chaleur q_1 est nécessaire à réchauffer le minéral non-altéré, de la température de départ (t_0) à la température initiale de l'altération thermique, cette quantité étant évidemment le produit de la multiplication de la chaleur spécifique et de la masse de la substance par la différence de température :

$$q_1 = m \cdot c_1 \, (t—t_0)$$

2°. Une partie du reste de la chaleur (q_2) est dépensée durant le processus de la dissociation thermique, à la libération des radicaux OH, sous la forme de vapeur, du lattis, puis au changement produit dans l'énérgie intérieure du lattis. Le chauffage est fini par là.

Les processus partiels du refroidissement sont les suivants :

3°. q_3 est la quantité de chaleur transmise par la substance déhydratée à son ambiance, pendant le refroidissement à la température ambiante: (Cette

quantité n'est pas identique à q_1, car la chaleur spécifique et la masse de la substance ont changé, par suite de la dissociation.)

$$q_3 = m_2 c_2 (t_1 — t_0)$$

4°. Le refroidissement de la vapeur produite par la dissociation du minéral, de la température t_1 à 100° C. On désigne par q_4 la chaleur libérée par ce processus.

5°. q_5 est la quantité de chaleur libérée lors de la condensation de la vapeur, à 100° C.

6°. Le refroidissement de l'eau liquide, de 100° C à la température ambiante ; la chaleur libérée pendant ce processus est désignée par q_6.

En résumant les processus partiels, la différence des quantités de chaleur transmises au système et récupérées peut être exprimée de la façon suivante :

$$Q — \Delta Q = Q — (— q_1 — q_2 + q_3 + q_4 + q_5 + q_6),$$

soit

$$\Delta Q = — q_1 — q_2 + q_3 + q_4 + q_5 + q_6.$$

Cependant, si la détermination est faite sur la base de la courbe thermique, la quantité de chaleur représentée par l'aire du crochet ne correspond qu'à q_2 de parmi les processus partiels que nous venons de décrire en détail. Pourtant, si l'on connaît la chaleur spécifique du minéral en question, les résultats obtenus à l'aide des deux méthodes sont mutuellement convertibles.

En ce qui suit, nous donnons la description de notre calorimètre, puis nous rendons compte de quelques résultats, et, en connexion avec ceux-ci, nous employons notre considération théorique à des cas concrets.

On place la substance examinée dans un petit four électrique cylindriforme, de 10 mm de diamètre et 16 mm environ de hauteur. Le filament de chauffage du four se trouve à la surface intérieure du four et ainsi il est en contact direct avec l'échantillon soumis à l'examen, par là le réchauffement rapide de l'échantillon est assuré. La matière du filament est *Kanthal A.*, de 0,8 mm de diamètre. Le four est réchauffé par un courant alternatif dont le voltage est de 12 V, l'intensité étant de 5 A. De l'extérieur, la bobine de chauffage est entourée par un isolateur en asbeste qui, à son tour, est supporté par un manchon extérieur en nickel. Une couple thermique Pt-Pt rhodié est centrée dans le petit four, à l'aide d'un tube de porcelaine à double forure.

Notre four électrique est placé au milieu d'un petit vase dévissable en forme de bombe calorimétrique. Nous avons plongé notre bombe calorimétrique dans 200 ml d'eau contenue dans un vase en cuivre rouge ; le système entier a été multiplement calorifugé de dehors, selon la manière habituelle des mesures calorimétriques. Un mince capillaire en cuivre s'avance dans l'espace intérieur de la bombe calorimétrique ; ce capillaire long de 50 cm

environ fut ployé en filets multiples, le long du paroi de la bombe calorimétrique. C'est ce capillaire en cuivre qui conduit vers l'extérieur les gaz produits durant la dissociation, mais vu que le gaz doit suivre un cours long dans l'eau du calorimètre, on obtient que le gaz sortant est refroidi à la température de l'eau et ainsi il ne cause pas de perte de calorie par son départ. Le départ des gaz assure que la dissociation soit accomplie à une pression de l'atmosphère. On observe la température de l'eau dans le calorimètre de la manière habituelle, par un thermomètre Bockman, à chaque demi-minute ou minute.

La détermination est faite de la façon suivante : après avoir observé une période antérieure convenable, on ferme le circuit du four et on mesure la quantité du courant par un compteur. Le circuit sera fermé jusqu'à ce que l'instrument de la couple thermique noyée dans l'échantillon soumis à l'examen indique une température où le processus de dissociation à examiner se soit sûrement accomplie. L'observation de cette température est d'autant plus facile que l'instrument de la couple thermique s'arrête à la température de la dissociation, jusqu'à l'accomplissement total de la dissociation et puis il recommence à s'élever très rapidement. La dose de l'échantillon était en général de 0,6 à 0,8 g. Le réchauffement ne prend que 1 ou 2 minutes, au fur et à mesure de la température de dissociation. Puis, en interrompant le courant du four, on observe le réchauffement de l'eau du calorimètre et, après l'accomplissement de la compensation thermique, on mesure la période ultérieure, de la manière habituelle.

Si, au lieu de l'échantillon à examiner, on place une substance thermiquement inerte dans notre petit four, en cas d'un chauffage par le même wattage, le réchauffement de l'eau du calorimètre atteint évidemment une valeur plus élevée que lors de l'examen d'une substance dont la dissociation est accompagnée d'un processus endothermique. Sur la base de la différence entre les deux valeurs, on peut déterminer, de la façon décrite plus haut, la quantité de chaleur consommée par la dissociation, désigné plus haut par ΔQ.

Après avoir surmonté les difficultés initiales, nous avons réussi à diminuer l'erreur maximum de nos déterminations à 2 ou 3 calories. Ayant accompli les déterminations, nous nous sommes efforcés de contrôler — par la détermination de l'éventuelle diminution de poids, produite par le réchauffement répété de l'échantillon retiré — si le processus de la dissociation s'est véritablement déroulé dans le calorimètre. Chacun de nos résultats est la moyenne d'au moins 5 ou 6 déterminations parallèles.

Comme premier essai, nous avons principalement examiné des minéraux à hydroxyle (kaolinite, hydrargyllite, boehmite, diaspore), mais, à titre de comparaison, nous avons aussi mesuré la chaleur de transformation du gypse, en outre nous avons cherché un exemple de la dissociation des carbonates, par la détermination de la chaleur de dissociation de la magnésite.

Voici un tableau synoptique des moyennes des résultats de nos examens :

Échantillon	Perte de chaleur, mesurée dans le calorimètre : ΔQ cal/g
Kaolinite	98
Diaspore	73
Boehmite	68
Hydrargyllite	80 à 100
Gypse	34
Carbonate de magnésium	319

Parmi ces échantillons-là, le gypse et le carbonate de magnésium sont des produits chimiques de qualité «pro analysi». Dans le cas des autres minéraux, nous sommes partis des occurrences aussi pures que possible, p. e. de la kaolinite de Zettlitz, de l'hydrargyllite d'Istrie, du diaspore de Banská Bela. En chaque cas, nous avons déterminé par la voie chimique la teneur en minéral pur de l'échantillon examiné pour y rapporter les résultats. C'est la boehmite qui a causé le plus de difficulté. A cette fin, nous avons choisi un échantillon de bauxite dont la teneur en kaolinite était insignifiante mais dont le minéral bauxitifère dominant était la boehmite et qui — d'après l'analyse thermique différentielle et l'examen aux rayons X — ne contient d'hydrargyllite qu'en traces ; la teneur en fer n'étant pas représenté par la limonite mais par l'hématite. Ainsi, outre la boehmite, l'échantillon ne contient pas d'autre minéral dont la dissociation est accompagnée de déhydratation. C'était un échantillon de bauxite de Halimba-Tamáskút (pris par Gy. Bárdossy) qui nous a semblé le plus propre à cette fin. Nous avons dosé la teneur en boehmite de l'échantillon.

Parmi les valeurs de ΔQ ce sont celles d'hydrargyllite qui sont les plus dispersées. On a supposé que la grande quantité de vapeur se soit produite si rapidement que son départ par le capillaire ait été accompli avant d'être refroidie à la température de l'eau du calorimètre. On traitera plus tard l'investigation de cette source d'erreur.

Quant à l'évaluation des résultats de nos examens, nous voulons insister sur les conclusions tirées de la comparaison entre les résultats calorimétriques et ceux d'analyse thermique différentielle. Il s'ensuit des considérations théoriques mentionnées plus haut que les valeurs de chaleur mesurées sur l'aire du crochet thermique et celles enregistrées par le calorimètre ne peuvent pas être identiques en cas d'un minéral dont la dissociation est accompagnée de dégagement de vapeur, car les résultats mesurés dans le calorimètre sont diminués par la quantité de chaleur nécessaire à la condensation de la vapeur durant le refroidissement. En effet, les valeurs ΔQ mesurées par le calori-

mètre sont plus basses que celles qu'on obtient par l'analyse thermique différentielle. Il n'y a qu'une exception, notamment le cas de $MgCO_3$ où les deux résultats concordent. Nous avons fait figurer $MgCO_3$ parmi nos mesures justement pour prouver que la différence entre les deux sortes de résultats était due à la précipitation de la vapeur.

Sur la base des considérations que nous venons d'exposer, il est également évident que, si l'on veut tirer des conclusions quant à la force de liaison des radicaux OH dans le minéral, les résultats obtenus par calorimétrage sont plus proches de la réalité, car l'énergie d'évaporation de l'eau libérée n'y figure plus.

Dans cet ordre d'idées, la valeur calorimétrique basse ΔQ du gypse n'est pas frappante, celle-ci indique, d'ailleurs, que la majeur partie de la chaleur de déhydratation du gypse, connue de la littérature, est consommée par l'évaporisation de l'eau cristalline libérée et ce n'en est qu'une partie insignifiante qui est nécessaire à la libération de l'eau cristalline du lattis.

Enfin, dans le cas de deux minéraux, nous avons essayé de calculer, à partir de la valeur ΔQ obtenue par calorimétrie, en tenant compte des considérations théoriques exposées plus haut, la valeur à attendre de la chaleur de dissociation mesurée sur la base de l'aire du crochet thermique. De parmi nos examens, nous avons choisi ces deux minéraux dont on trouve des constantes physiques authentiques dans la littérature.

Dans le cas du gypse, la valeur ΔQ, obtenue par calorimétrie est de 34 cal. On a supposé que la température de dissociation était 200° C, la teneur en eau 21%, la chaleur spécifique du gypse 0,25, celle de l'anhydrite 0,18.

De la formule

$$\Delta Q = q_1 + q_2 - q_3 - q_4 - q_5 - q_6 :$$

$\Delta Q = 34$

$q_1 = 1 \times 0{,}25 \times 180 = 45$ cal.

$q_2 =$ la chaleur mesurée par l'analyse thermique différentielle, en ce cas-ci c'est la valeur à calculer

$q_3 = 0{,}79 \times 0{,}18 \times 180 = 25{,}5$ cal.

$q_4 = 0{,}21 \times 0{,}48 \times 100 = 10{,}1$,,

$q_5 = 0{,}21 \times 540 = 113{,}5$,,

$q_6 = 0{,}21 \times 80 = 16{,}7$,,

Par la substitution de ces valeurs :

$$q_2 = 150{,}8 \text{ cal.},$$

ce qui s'accorde bien avec la chaleur de déhydratation connue de la littérature.

En effectuant les calculs d'une manière semblable, pour la kaolinite,

$$q_2 = 192 \text{ cal/g}.$$

Cette valeur est plus haute que celle qu'on obtient par l'analyse thermique différentielle, et par comparaison avec les données publiées dans la littérature, elle s'intercale entre la valeur donnée par BARSHAD et celle de SABATIER et elle ne diffère pas beaucoup de la valeur de 213 cal/g de la chaleur de dissociation, donnée par «Gmelin's Handbuch».

Il est difficile de soumettre notre méthode d'examen à une critique réelle tant qu'il y aura des différences si considérables entre les données disponibles des divers auteurs.

En ce qui concerne le développement de nos examens, nous sommes d'avis qu'il faut augmenter la précision des mesures calorimétriques et nous espérons de pouvoir donner, par là, des résultats pratiques informatifs sur la force de liaison des radicaux OH des minéraux.

BIBLIOGRAPHIE

1. WITTELS, M.: The differential thermal analyser as a micro-calorimeter. Am. Mineral. **36,** 615—621, 1951.
2. WITTELS, M.: Some aspects of mineral calometry. Am. Mineral. **36,** 760—767, 1951.
3. BARSHAD, I.: Temperature and heat of reaction calibration of the differential thermal analysis apparatus. Am. Mineral. **37,** 667—694, 1952.
4. SABATIER, I.: La mesure des chaleurs de transformation a l'aide de l'analyse thermique différentielle. I—II. Bull. Soc. Franc. Min. et Crist. **77,** 953—968, 1077—1083, 1954.
5. FÖLDVÁRI-VOGL, M.—KLIBURSZKY, B.: Neue grundsätzliche Gesichtspunkte zur Theorie und Praxis der Differentialthermoanalyse. Acta Geol. **2,** 215—229 (1954)

VERSUCH DER BESTIMMUNG DER ZERSETZUNGSWÄRME VON MINERALEN

M. FÖLDVÁRI-VOGL und B. KLIBURSZKY

Zusammenfassung

Die Bestimmung der Zersetzungswärme von Mineralen wurde mit dem DTA-Verfahren und mit einem besonders zu diesem Zwecke konstruierten Mikrokalorimeter durchgeführt. Es wurde versucht, zwischen den bei der Anwendung der zweierlei Bestimmungsverfahren erzielten Resultate einen theoretischen Zusammenhang zu finden und die beiden Resultate ineinander umzurechnen. Durch Weiterentwicklung der kalorimetrischen Resultate hoffen wir für die Bindungsstärke der OH-Radikale von Mineralen eine Maßzahl erhalten zu können.

ПОПЫТКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОТЫ РАЗЛОЖЕНИЯ МИНЕРАЛОВ

М. ФЁЛЬДВАРИ-ФОГЛ и Б. КЛИБУРСКИ

Резюме

При помощи дифференциально-термического анализа и применением сконструированного для этой цели микрокалориметра была определена теплота разложения минералов. Между результатами, полученными при определении, проведенном двумя указанными способами, авторы искали теоретическую зависимость и пытались перевести результаты двоякого рода одни из других. От дальнейшего развития калориметрических результатов можно надеяться, что будут получены параметры связочной мощности OH-радикалов различных минералов.

ON THE PETROLOGY OF VOLCANIC ROCKS AND THE INTERACTION OF MAGMA AND WATER

By

E. Szádeczky-Kardoss

EÖTVÖS UNIVERSITY, BUDAPEST

In connection with recent investigations carried out in the Tertiary volcanic belt of the Carpathians, the author has pointed out the quite considerable effect of the coal and of moist sandy-clayey, marly and pyroclastitic country rocks upon the magma. This effect, called transvaporization, fundamentally changes the chemical composition and trend of differentiation even of large magma bodies. Some rocks, as certain kinds of propylites, analcite-basalts, analcite-diabases, crinanites, teschenites, weilburgites, Lahn-keratophyres, alkali pegmatites, lugarites, analcite-syenites, further perlites, pitchstones, pumices, etc. are partly or entirely formed by the effect of this process. These rocks are not normal orthomagmatites but they are produced by considerable extension of the temperature interval of crystallization, up to the hydrothermal stage. It is proposed to denominate such rocks as hypomagmatites.

There are systematically described, on the other hand, subsequent alterations of volcanic rocks, and further, some new types of rocks of this kind, e. g. oxymetavolcanites, leucovolcanites, chlorovolcanites, hydrovolcanites and pseudoagglomerates.

The formation of these rocks is closely connected to the development of different joint systems of volcanic rocks. Thus the author attempts to describe the genesis of the latter ones.

The evaluation of these new concepts concerning the classification of magmatic rocks is also briefly described.

As this paper is an introduction to a synthetic interpretation of the complex investigation of (sub)volcanic mountains, it finally deals with the subsidence structure of volcanic mountains, as well as with the application of a new method to structural investigation of the same.

Contents

Introduction 197
I. Relation between magma and water. The phenomenon of transvaporization 198
II. Considerations concerning the system of igneous rocks 201
III. Hypovolcanites so far examined (analcite-basalt, perlie, pitchstone, weilburgite, teschenite, analcite-syenite, carbo-, sulfo-, hydrovolcanites, ore-peridotite, hypovolcanitic propylite, etc.) 203
IV. Metamagmatites (oxy-volcanite, leuco-volcanite, opacitized metavolcanite, metavolcanitic propylite, hydrovolcanite, lava breccia, mono- and polymikt pseudoagglomerates). Silicon, descendent ore deposits, etc. 216
V. The origin of magmatic provinces 223
VI. Tectonical investigation and structure of volcanic mountains 226

In connection with our complex geological and geochemical investigations in the volcanic chain of the Carpatians, several problems related to the genesis of volcanic rocks were studied from the double point of view of the interaction of magma and water, viz. of igneous rock and water. These problems are connected with some difficulties of the interpretation of volcanic mountains partly elucidated by Vadász, Sergeyevsky and Török [1, 2, 3]. Such difficulties may be arranged as follows :

1. The comparative description of volcanic mountains is impeded by the lack of uniform concept, classification and nomenclature of the so-called

decomposed igneous rocks. 2. Observations concerning many "hydrated" igneous rocks can hardly be brought into accord with the generally accepted endogenetic derivation of magmatic water. 3. In many cases, the correlation between the rocks of volcanic mountains and the products of active volcanoes is doubtful. 4. The possibility of dip measurements, in volcanic mountains, is mostly lacking because of the large mass of lava-rocks and the frequently unstratified appearance of pyroclastites, consequently, the structure of volcanic mountains and its connection with the structure of active volcanoes are also often unsettled.

The present paper is a brief preliminary report on more extensive investigations concerning the elucidation of these difficulties. Particular results relating to special rock and ore types will be exposed in separate papers.

The present paper was elaborated on the basis of data collected partly by the author during his former, partly unpublished, investigations in the Hargita, Gutin, Avas and Szinyák Mountains and, on the other hand, in the course of recent surveys carried out in the company of his collaborators, principally with V. Széky-Fux, further on J. Kiss, F. Kaszanitzky, I. Kubovics, L. Pesty, Cs. Ravasz, in the Tokaj, Mátra, Börzsöny and Dunazug Mountains. The main results were expounded at a conference of the Geochemical Committee of the Hungarian Academy of Science (November 4th and 5th, 1957), where the valuable remarks of E. Vadász, A. Földvári, S. Koch, L. Tokody, F. Horusitzky, G. Kertay G. Pantó, E. Nemetz, E. Scherf, K. Balogh, B. Jantsky, J. Erdélyi, M. Herrmann, Gy. Varju, A. Vidacs, Gy. Marton also contributed to this work.

I. Relation between magma and water

The phenomenon of transvaporization

The mutual effect of the two phases, water and magma, is a problem of migration of elements. As for the migration of elements, we previously recognized two principal factors [4, 5]. In the case of slow processes the ionic density (Ionenwichte) and the bond strength [7] was found decisive for the migration of elements. These effects are traceable probably in the separation of some alkaline igneous provinces, further in the zoning of crystalline schists, and, according to recent investigations carried out by P. Eskola, in the process of granitization [6].

The interaction of magma and water belongs to the rapid processes. In this respect, the relation of the migrating phases may be expressed practically as follows. Volatile elements migrate from places of higher pressure towards those of lower pressure, i. e. from systems of higher tension and concentration of the migrating component towards those of lower tension and

concentration. Briefly, the migration of volatile elements takes place in the direction of the pressure slope. Therefore the migration of elements of lower potential and bond strength i. e. those of higher volatility is the most intense.

The contact of magma with water or water-containing country rocks, respectively, produces high-pressure vapour. After filling up the cavities and fissures of the country rocks, the water penetrates into the still liquid, consequently permeable and originally mostly lower-pressure magma, which partly resorbes it, in the shape of steam bubbles, and then gradually dissolves the vapour content of the latter ones. The melting temperature and viscosity of the magma are decreased thereby, consequently the physical condition of vapour resorption becomes more favourable and the duration of the whole process is increased.

This sort of hydratation of the magma may be called *transhydratation*, or, taking into consideration other volatile substances, *transvaporization*. At higher pressure i. e. at greater depth, water being in the critical state, the increase in pressure becomes lower, consequently migration will become slower. However, the process is generally the same in the fluid phase as in the vapour phase.

Thus the migration of water chiefly does not take place in the direction of the temperature slope but on the contrary, from the cooler towards the higher-temperature medium. Temperature only activates this process.

Transvaporization takes place if 1. lava directly flows into water, or 2. it forms submarine eruptions, further, 3. when it flows upon moisture-containing (chiefly sedimentary) rocks or 4. it breaks through such rocks and, principally, 5. when it crystallizes between moist rocks.

If the average water content of clay, the most frequent kind of sedimentary rock, is estimated at 6,1% and that of the contact schists produced by its transvaporization at 3%*, the maximum moisture resorption of a

* These figures are supported by the following averages [8, 9, 10]:

	H_2O^+		H_2O^-
Blue mud (CLARKE)		7,2	
Blue and green mud (STEIGER)	5,86		4,73
Red coastal mud (NIGGLI)	6,02		
Red clay (CLARKE)		7,04	
Red clay (STEIGER)	5,93		3,28
Clayey Globigerina ooze (CLARKE)		7,90	
Molasse clays (SWITZERLAND, NIGGLI)	3,4—8,4		1,7—5,6
Mezozoic and Cenozoic clays and shales	3,45		2,11
Palaeozoic shales (CLARKE)	3,82		0,89
Lower Alsatian shale (ROSENBUSCH)		3,9	
Lower Alsatian Garbenschiefer (ROSENBUSCH)		3,5	
Lower Alsatian andalusite-hornfels (ROSENBUSCH)		1,75	
Lower Alsatian tourmaline-hornfels (ROSENBUSCH)		0,64	
Albany (USA) shale, at 30 m from granite (ROSENBUSCH)		4,09	
Albany hornfels beside granite (ROSENBUSCH)		1,31	

square pyramid-like magmatic body will be 3,0%, supposing that the total breadth of the contact zone of the clay is equal to 1/5 of the breadth of the magma pyramid.* One has to take into consideration, that the actual zone ol water supply is wider than that of contact metamorphism, which is macroscopically observable (see below).

The amount of water and other moistures reserved in the interstices of sandy rocks can also be considerable. In his contribution to the discussion of this paper, Prof. A. FÖLDVÁRI pointed out that sandy country rocks, being good conductors, increase the possibility of transvaporization.

Geologically, the effect of transvaporization of pyroclastites on younger igneous eruptions is especially important. Pyroclastites are originally loose rocks *in situ*, accumulating considerable amount of water, which is released on magmatic effect.

The relatively most intensive effect of transvaporization is produced by coals, being the richest in volatiles. In the case of contact-metamorphism, coals alter easily — sometimes totally — into volatiles, and even at a relatively small increase in temperature they produce a large amount of it, namely, besides water, principally carbon dioxide. A similar effect can be observed in other rocks, containing carbonaceous matter, e. g. in bituminous limestones, black shales, etc.

Other, p. e. older igneous rocks may also produce transvaporization if their water content is sufficient. Some igneous rocks of higher water content have just been produced by transvaporization (see Chapter III) ; the effect of transvaporization exerted by such rocks on the subsequently intruded magma may be called secondary transvaporization.

On the effect of magma, a certain part of the volatiles penetrates through the country rock surrounding the magmatic mass, and through the fissures, even to the atmospheric surface. However, the percentage of this outwards

* Andesite of average composition changes in case of resorption of 3% additional water as follows (initial weight percentages are andesite averages of DALY).

	Original		After resorption of 3% water	
	Weight %	Mol %	Weight %	Mol %
SiO_2	59,6	63,9	57,8	56,8
TiO_2	0,8	0,6	0,8	0,6
Al_2O_3	17,3	11,0	16,8	10,1
Fe_2O_3	3,3	1,3	3,2	1,2
FeO	3,1	2,6	3,0	2,4
MnO	0,2	—	0,2	—
MgO	2,8	4,5	2,7	4,1
CaO	5,8	6,4	5,6	5,9
Na_2O	3,6	3,9	3,5	3,6
K_2O	2,0	1,3	1,0	1,2
H_2O	1,3	4,5	4,3	14,2
P_2O_5	0,3	—	0,3	—

Thus the significance of resorption of 3% water may be valued by the fact that it represents 14,2 mol%.

escaping volatiles is mostly small, as overlaying impermeable rocks affect volatiles as a trap (here using this petroleum geology term after A. FÖLDVÁRI). Obviously, such are argillaceous rocks. The escape of vapour cannot easily take place through the rock interstices of loose sediments filled with water. Moreover, the interstices and fissures of the country rock are filled up and soon closed, on the effect of volatiles by newly formed minerals. Consequently, the trap-effect quite generally appears.

The migration of high-pressure water into the magma is considerably facilitated by the decrease in water viscosity taking place at increase of temperature (E. NEMETZ). The decrease in water viscosity being quite considerable, even at a small difference in temperature, this factor considerably promotes the flow of water towards higher-temperature magma, even by a small increase in temperature, i. e. at a greater distance from the magmatic body. Thus a broad zone of country rocks, showing no other proper contact effect, yields water for the process of transvaporization.

Thus the water-resorbing effect of the magma, produced by the formation of the pressure slope, acts upon the whole environment, not only laterally and downwards but also upwards, within the zone of the trap-effect.

Transvaporization has a wide and intensive effect on magmatic processes and gives in many respects a completely new aspect of our concept about magmatism and contact-metamorphism. Some of these effects are treated in the following two chapters.

Obviously, one has to take also some related factors into consideration, e. g. the effect of constituents dissolved from country rock, the heat content of the magmatic mass, the heat conductivity of the country rocks, the depth of intrusion, etc. Considering the phenomenon of transvaporization, a comparative study of country rock will be indispensable, for the petrology of igneous rocks.

II. Considerations concerning the system of igneous rocks

The above-mentioned phenomena of interaction of magma and water concern some problems of rock classification too. The system of magmatic rocks was hitherto based on the assumption of its own juvenile endogenous water content. Such originally mostly small amount of profound water can be accumulated mostly only after the main crystallization to such a degree that it could take an important part in the process of crystallization. This conception is reflected in the current classification of magmatic rocks by temperature, distinguishing liquid-magmatic, pegmatitic, pneumatolytic, and hydrothermal phases.

However, according to the foregoing chapter, water of transvaporizational origin can often play an important role in the crystallization of intruded

magma from the very beginning of the process. Consequently, many rocks exist which cannot be graded among the above-mentioned four categories of magmatic rocks. Because of an early abundance of transvaporizational water, these rocks are characterized by a considerable extension in the range of crystallization temperature. The crystallization of these rocks is not completed at liquid-magmatic temperature but it goes on in the pegmatitic, pneumatolytic and, even often in the hydrothermal phase. We propose to denominate *hemiorthomagmatites* those rocks, the crystallization of which takes place from liquid-magmatic to pneumatolytic temperature, and *hypomagmatites* those, the crystallization of which goes on from liquid-magmatic to hydrothermal temperature.

The characteristics of hypomagmatites in many respects are similar to those of rocks decomposed by subsequent hydrothermal alteration. Accordingly, one has to distinguish from hypomagmatites those rocks, the crystallization of which was completed at liquid-magmatic temperature, and which, as common orthomagmatites, were later hydric or hydrotermally altered or disaggregated. We propose the term "*metamagmatite*" for these rocks, and especially the term "*endometamagmatite*", in the case of hydrothermal alteration taking place in the earth's crust — mainly along fissures — and the term "*exometamagmatite*" in case of rocks disaggregated on the surface, dry or covered by water. Naturally, these denominations can only be applied to altered or disaggregated rocks the dominant characteristics of which are still undoubtedly igneous. Thus — using the principial tripartite classification of rocks into igneous, metamorphic, and sedimentary rocks — these are still to be classed among igneous rocks. Therefore, this classification does not concern e. g. the different sorts of soils formed during weathering, i. e. the products of the horizons *A* and *B* used in pedology. However, according to the proposed nomenclature, the rocks of horizon *C* represent exometamagmatites.

While the formation of hypomagmatite represents a real magmatic process, the formation of metamagmatites belongs to the range of epigenesis.

The term metamagmatite cannot be confounded with orthometamorphites and parametamorphites, or more accurately with plutometamorphites, volcanometamorphites and sedimento-metamorphites. The latter are easily distinguishable from the two groups of metamagmatites: *metaplutonites* and *metavolcanites*.

By transvaporizational hypomagmatism, the concept and geological importance of the so-called *endogenous contact* processes are considerably widened. The data enumerated in the following chapter prove that the role of the so-called endogenous contact rocks is considerable in the earth's crust. They are, however, not real "contact metamorphic" rocks, not being metamorphic products of solid rocks, but represent igneous rocks issued of transvaporized magma. Because of the overwhelming majority of hypomagmatic

origin, one has to class them mostly in the new, independent igneous rock group, called hypomagmatite.

However, hemiorthomagmatic or hypomagmatic rocks, and the effect of transvaporization, are *not always* observable in the rock veins and chimneys breaking through the originally moist rocks. Namely, if a large amount of magma migrates through such channels, the effect of transvaporization of the water-containing country rock is exhausted by the magmatic mass at first passing through these rocks. A transvaporization of the subsequent vein-filling magma by the country rock already dried and contact-metamorphosed is not possible any more. On this basis, the principal chimneys and dikes are probably distinguishable from ephemeral veins and secondary chimneys.

As moist country rock is much more frequent in the subvolcanic than in the plutonic conditions, hypovolcanites are more frequent than hypoplutonites.

The above-exposed classification of magmatites, expressed by approximate temperatures of crystallization, can be summarized as follows :

1200 to 700°C=orthomagmatite
700 to 500°C=pegmatite
550 to 400°C=pneumatolyte
400 to 50°C=hydrothermalite
1200 to 400°C=hemiorthomagmatite
1200 to 50°C= hypomagmatite
1200 to 700 and 400 to 50°C=endometamagmatite
1200 to 700 and lower than 50°C=exometamagmatite

It is unnecessary here to touch upon the well-elaborated system of orthomagmatites. In the present paper we also do not treat the problem of hemiorthomagmatites, nor that of hypoplutonites and metaplutonites.

First of all, we here treat hypovolcanites and metavolcanites, the petrological relations of which we have already thoroughly studied.

III. Hypovolcanites so far examined

The most important among transvaporizing volatiles of exogenous origin, migrating into the magma, is water. On the *effect of water*, various kinds of rocks are formed, depending on temperature, pressure, pH and oxidation-reduction values of the environment. Let us see first some general trends of these processes.

If the overwhelming majority of water penetrates into the magma in the initial phase of solidification and its effect is mainly exerted at relatively high temperature, volcanic rocks with *biotite* and *epidote* (zoisite) — belonging for the most part to hemiorthomagmatites — can be produced at relatively low pH. This neutral or weakly acid reaction is probably due to the initial high concentration of water vapour, alkalis dissolved from the magma

or from the feldspars of the crystallizing rock not being sufficient to produce higher pH values of such a greater quantity of suddenly escaped transvaporizational water.* (See No. 7. p. 211—212)

If moisture is gradually resorbed by the magma during the course of the long interval of crystallization, it exerts a considerable effect, even at hydrothermal temperature. In this case e. g. chlorite and serpentine-bearing rocks : *chlorovolcanites* e. g. hypovolcanitic propylite (see below) are formed in a more or less neutral medium. (See No. 3, 8a and 9.)

If the effect of moisture is mainly exerted in the advanced phase of the crystallization, feldspars are decomposed in the pneumatolytic phase, whereby the solution may become alkaline on the effect of the alkalis of the feldspar, especially in the case of lower water quantities. From this solution, zeolites can be produced at a lower temperature, by the hydratation of the decomposed feldspars. A type of *analcite-basalt* is one of the principal products of such a crystallization. (See Nos. 1 and 4)

Consequently it may be assumed that, by decreasing temperature, decomposition gradually advances from dark silicates to feldspars. Dark silicates and many other iron minerals are not stable at higher temperatures, in the presence of water, in acid reducing medium ; the solution so produced crystallizes but at a lower temperature, as biotite, chlorite, etc.

Among volatiles of exogenous origin, migrating into the magma, *carbon dioxide* can also play an important part, especially if the magma penetrates into sedimentary rocks containing organic matter. In the presence of water, the carbonate minerals of the country rock can be dissolved too. Thus in the igneous rock, carbonates are formed on the effect of carbon dioxide immigrating into the magma. In this way siderite and spherosiderite are produced from the alteration of iron silicates, and calcite from calcium silicates. The term *carbovolcanite* (e. g. carboandesite, carbodolerite, etc.) may be employed for such rocks. (See Nos. 3, 5, 7, etc.)

In the surrounding sedimentary rocks containing organic substances, the magmatic heat effect may also release *sulfur*, which produces pyrite, with the iron of decomposed iron minerals in the igneous body. We call *sulfovolcanites* the rocks so formed. (See No. 5).

Observations made on contact rocks at Nagybátony show that carbovolcanites are produced rather in the high-temperature parts of the coal contact, while sulfovolcanites in the low-temperature parts of the contact nearer to the sedimentary rocks. At the coldest margin, a thin montmorillontic hydrovolcanite zone is also present. These relations are shown by the analytical measurements of our pupil T. PÓKA, summarized in Fig. 5.

* A special study on country rocks is needed to elucidate whether the hydrothermal feldspar-muscovite zoisite paregeneses of abyssal rocks, pointed out by ERDMANNSDÖRFFER [57] are partly the products of transvaporazation or not.

The most important, so far recognized, types of hypovolcanites will be described in the order of increasing water content and rock acidity :

A) *The lava flows on moist (sedimentary or other) rock.* This is principally important in case of basaltic magmas forming large lava covers. It is less significant in more acidic and viscous magmatic body of lower temperature, covering the substratum to a smaller extent and thus permitting a more intense lateral escape of vapour.

1. If basaltic lava flows on a moist, e. g. argillaceous, rock, the high-pressure vapour produced by the effect of lava takes part particularly in the

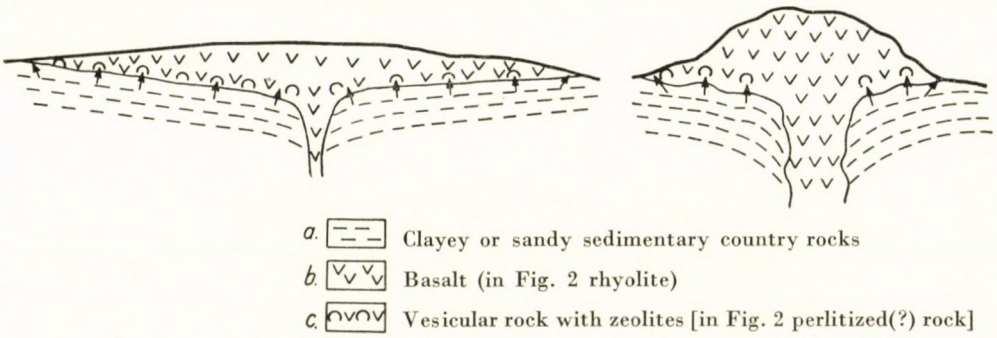


Fig. 1. Transvaporization of basic lava flow

Fig. 2. Transvaporization of acidic lava (plug dome)

last phase of the relatively rapid crystallization of the basic lava. Feldspars are decomposed at pneumatolytical temperature and the solution formed thus, later hydrothermally crystallizes at about 100° C, as zeolite. So *analcite-basalts* containing zeolite in their matrix, and basalts containing cavities with zeolitic mineral associations are formed. Occurrences of such rocks in the vicinity of Lake Balaton described by B. MAURITZ [12, 13], seem to be good examples for this process and were recently investigated by us, together with J. ERDÉLYI [14] (Fig. 2).

It follows from this genesis that zeolitic basalts are not formed on a substratum of moisture-free rocks. This is also observable in Mount Kabhegy of the Balaton-country and in the majority of the basalts of Nógrád, in the North of Hungary.

According to KLÜPFEL [15], the formation of zeolites requires higher pressure, therefore it chiefly characterizes the "intrusive basalts". However, as we have described, higher vapour pressure is also produced by lava flowing on moist rock, and zeolitic basalts are therefore present in lava flows too.

Some other ways of the formation of zeolite are below described.

2. In the case of more acidic magma, the effect of transvaporization of the sedimentary basement is generally less considerable, according to the above-mentioned principles. It is most likely that members of the *perlite-pitchstone* group (see No. 11, p. 214.) and, on the other hand, — in consequence or more intense leaching by the lateral escape of vapour — under such circumstances *leucovolcanites* and *hydrovolcanites* are formed too. (See chapter IV.) (Fig. 2).

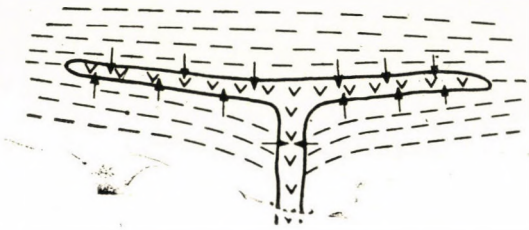


Fig. 3. Transvaporization of basic sill

B) *Subvolcanic magmatic mass is consolidated as intrusion in moist rocks*

3. Thin-liquid, basic magma consolidates as sill, between moist strata. The speed of cooling decreases in the presence of overlying rocks, consequently the rock thus formed is coarser-grained, doleritic. In accordance with slower crystallization, the moisture of transvaporization already affects the earlier products of crystallization. Depending on the composition of country-rock, chloritic dolerites *(chlorodolerites)* are formed or, in sedimentary rocks containing organic matter, *carbodolerites* often with siderite or spherosiderite (see Fig. 3).

One may range among chlorovolcanites and carbo(chloro)volcanites produced by transvaporization such rocks as *weilburgites* of the Lahn-Dill iron ore district, further the carbodolerites and weilburgite-like chlorodolerites found under 2000 m in the deep-boring near Szany (Little Hungarian Plain). In both cases, there also appear mixed igneous-sedimentary rocks (mictites), called "*Schalstein*", showing the marks of weak assimilation too. Considering the formation of more acid alkaline rocks in connection with the transvaporization of basic subalkaline rocks, described below (No. 4), it seems possible that the formation of the so-called *keratophyres* of the Lahn-Dill-Mulde containing chlorite, muscovite and carbonates represents carbohydrovolcanites [17] derived from doleritic magma by transvaporizational processes.

4. There is another type of sills of basic rocks, formed by transvaporization. This one may be called *zeolite sill type*, and it is characterized by its considerable thickness (for the most part 25 to 150 m), complex composition, and a concentric structure. The country rock on direct contact mainly consists of contactized sedimentary rock, which is followed inwards by a fine-grained basaltic margin, then by a zone of *analcite-dolerite*, or *teschenite* or analcite

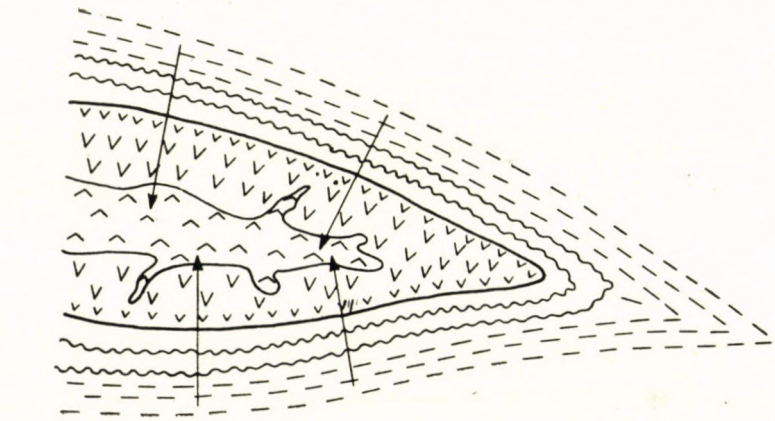


Fig. 4. Thick basic sill with a core of alkaline rock

olivine diabase *(crinanite)*, and eventually also of *picrite*; the central part is mostly formed of an *analcite syenite*-core with or of veins of *alkaline pegmatite* and analcite-aplite (e. g. *lugarite*). Thus the crystallization of the basic sub-alkaline zone, is succeeded, in the centre by the formation of alkaline rocks. The two main types of these rocks are partly separated by a sharp border, and partly by gradual transition (Fig. 4).

The most characteristic examples of this type are described from Scotland and the Hebrides. The Lugar sill, the Howford Bridge sill and the adjacent ones of Ayrshire, described by TYRELL, those of Shiant Isles, described by WALKER, belong to this type. Similar magmatic bodies are known of Utah (GILLULY) and Corea. The peridotite sill of Kaersut (Greenland), traversed by alkaline pegmatite veins and nests, described by DRESCHER-KADEN is

closely related to this type too. The complex "pine-like" structures inwards becoming ultrabasic, described in the following passage, also show some transitions to this type [58—63].

The above-mentioned authors agreed on the high water content and ability to the particular differentiation of the parent magma of these sills. It has also been assumed that the magma of the basic rock at first erupted and it was followed, in the course of its solidification, by the alkaline-magmatic intrusion. The "auto-intrusion" theory of BOWEN has also been applied; according to this, the alkaline rock core and veins are produced from the residual alkaline magma pressed out of the interstices of the crystal lattice. The displacement of residual magma is attributed to a tectonical effect by BOWEN, to roof pressure by TYRELL, to the pressure of volatiles by BAYLEY. DRESCHER-KADEN derives the Kaersut alkali pegmatite from peridotite by the assumption that lateral secretion takes place after the solidification of the magma.

The problem of the particularly high water content of the magma of sills, however, has remained insolved by this descriptions. Being sills no apices of the magma body, they are not suitable for the accumulation of volatiles. On the other hand, one could hardly imagine a consistent intrusion of both kinds of magma in the same sill, or even the cause for the continuous pressing of alkaline residual magma into the centre of such sills.

The formation of this type of sills becomes, however, plausible by the principle of transvaporization. All sills of this type have been solidified in a sedimentary country rock. The neighbouring moist sedimentary rock necessarily exerts an effect of transvaporization on the magma. This is proved directly by the contact metamorphism of the marginal zone of these rocks. Thus the crystallization, differentiation and other characteristics of these sills are fundamentally determined by transvaporization. At first such a characteristic is the extraordinarily high water content of their magma, which may not be the result of any unknown abyssal process, but it is of exogenous origin, deriving from the sedimentary country rock. The formation and separation of alkaline rocks from non-alkaline basic rocks in the centre of the sill necessarily results from the high-pressure transvaporization vapour too. Upon this effect the residual magma — becoming less viscous — is gradually pressed from the crystal mesh of the solidifying magma towards the interior of the sill. The amount of alkalis in the hydrated residual magma may be increased by the alkalis dissolved from the surrounding sediments. Thus there is segregated a particular analcite-syenite core or alkaline pegmatite veins in the interior of the subalkaline (ultra-)basic magma body.

The basic margin towards the interior sometimes becomes ultrabasic; this may also be a result of transvaporization, as will be shown, in connection with pine-like magmatic bodies described below (No. 6).

The question, however, may be raised why these zeolitic rocks are

sometimes formed in the transvaporized basic sills by a partial decomposition of the feldspars, whereas, at other times, chlorodoleritic rocks described in the foregoing passage are produced by a chloritic substitution of dark silicates. Probably this fact results from the differences in pH concentration of transvaporizational water. It is known that a high-alkaline medium is required for the formation of zeolites, while chlorites and sericite for the most part are produced in a neutral or a weakly acidic medium. In thin sills a given volume of magma has a comparatively large boundary surface, thus it gets a larger amount of transvaporizational water, than a thicker, more isometrical body. In the case of the thin sills the comparatively large amount of water remains roughly neutral, not being greatly changed by the alkalis dissolved from the magma or from their feldspars, respectively. Thus thin sills are more favourable for the formation of chloritized dolerites. On the contrary, in thick sills, the amount of transvaporizational water per unit volume of the larger magmatic mass will be smaller. This smaller amount of water may become more alkaline by the alkalis dissolved from the feldspars of the crystallizing magma, consequently, thick sills produce a medium suitable for zeolite formation. As a matter of fact, zeolite sills known up to the present are all of considerable thickness. Similarly, lava flows on moist sedimentary rocks getting only a small amount of water from the bottom of the lava flow, produce zeolitic basalts, thus proving it as alkaline medium.

5. Carbovolcanites and chlorovolcanites are not attached exclusively to doleritic-basaltic composition, nor to the sill. In the former passages it was pointed out that similar rocks may develop with much more acidic composition too. (Analcite-syenites, lugarites, alkali pegmatites, Lahn-Dill keratophyres.) Carbovolcanites and chlorovolcanites can, on the other hand, appear, also in magmatic dikes. *Carbovolcanites* are especially produced on contact of magma with coal, on the effect of carbon dioxide and other high volatiles derived from coal. We have to consider, as such a *carbotrachydolerite*, the endogenous contact product of the trachydolerite veins of Komló, Hungary, occurring beside bituminous coal, described *by Széky-Fux* [35], and as *carboandesite*, *sulfoandesite* and *hydroandesite* the contact rocks of lignite in the environments of Nagybátony, Hungary, recently studied by T. Póka (Fig. 5).

6. If the basic magma penetrates to greater depths — particularly in a folded orogenic territory, — into argillaceous rocks viz. shales, it can produce a complex, "laccolith-like" magmatic body branching out in several horizons forming a pine-like structure. In this case, the moisture content deriving from the sediments may almost exert its effect according to the slow cooling of the magma during the whole process of crystallization and, thereby, the magma becomes greatly differentiated. As iron and titaniferous minerals are not produced in the presence of moisture at high temperatures, feldspars are crystallized first, especially on the more rapidly cooling margins of the magma

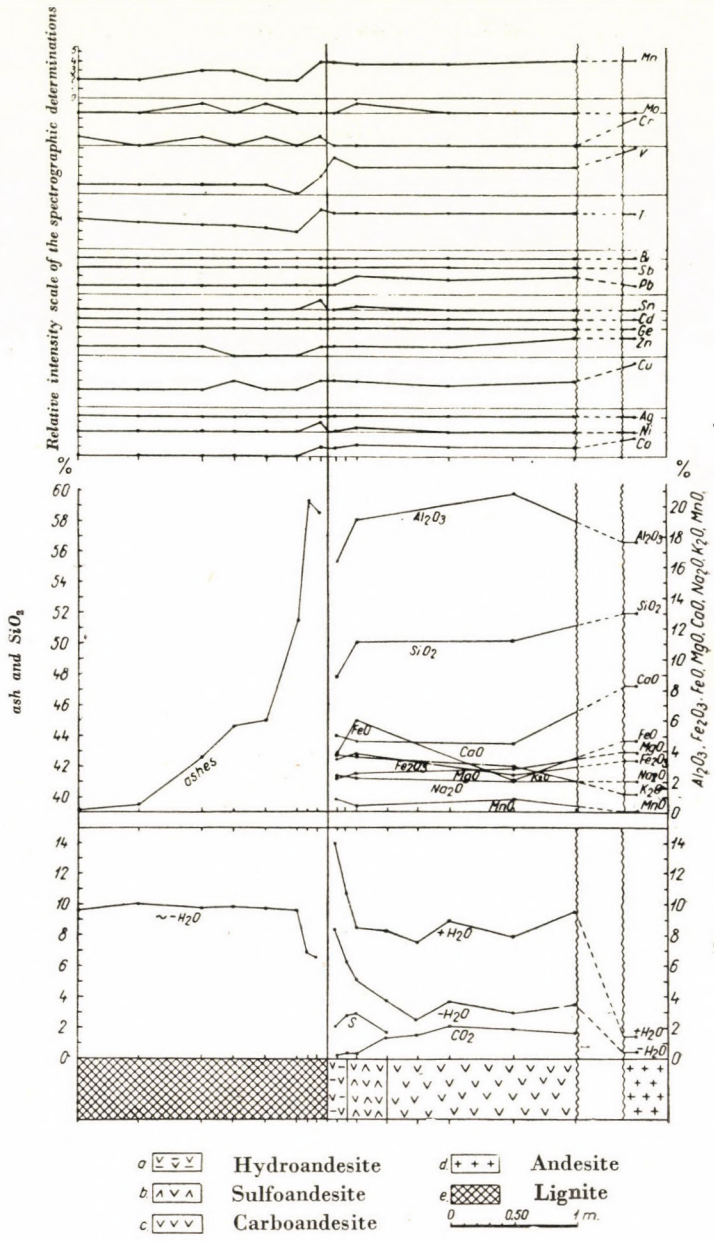


Fig. 5. Contact of a tertiary lignitic coal with andesite dyke at Nagybátony, Hungary
Chemical analysis by T. PÓKA ; spectrographic determination by I. KUBOVICS

body. Consequently, the rocks formed on the margins are richer in feldspar, and more acidic. The iron and titanium compounds, the potential of which decreases on the effect of the hydroxyl content, pressed by the vapours of transvaporization into the warmer interior of the igneous body crystallize later, after dehydratation. They produce ultrabasic rocks of a higher Fe—Ti concentration. Such bodies together with many other kinds of peridotitic rocks (*wehrlite*, *peridotites* rich in titanium ores, *hornblendites*) of the Bükk Mountains, are described in detail by SZENTPÉTERY [36] and LENGYEL [37]

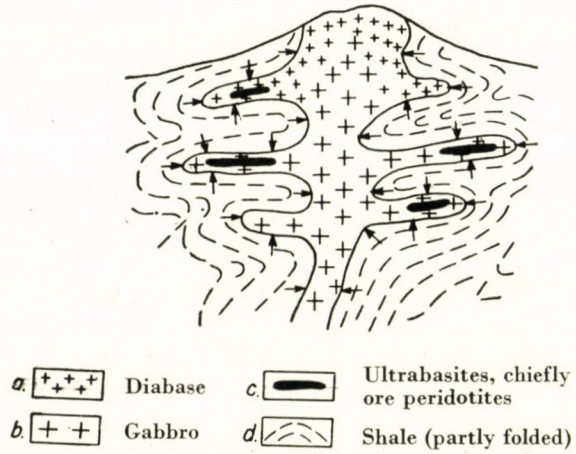


Fig. 6. (Ultra-)basic "pine-structure" (partly according to E. LENGYEL)

(see Fig. 6). LENGYEL pointed out that titaniferous ultrabasites are also known in other shaly environments. However, shale country rock is not to be expected always in the environment of these rocks, for the very reason that shale can subsequently be transformed into crystalline schist. On the other hand, other moist rock than clay and shale may exert transvaporization too.

Thus, the order of crystallization of the basic magmas may considerably change and even become nearly opposite, this fact in some measure elucidates the formation of *ophitic texture* of diabasic rocks.

7. If a neutral, i. e. more viscous and therefore more slowly moving and wider magma mass penetrates — generally near the surface — into a complex of moist (mostly clayey) rocks, a vapour-cap is produced over the magmatic chimney between the magma mass and the moist country rock. On route laterally cut by the vapour-cap, the magma penetrates between the strata and, bending up the overlying rocks, forms the laccolith (Fig. 7). The vertical advancement of the igneous body, thus widened like a nail head by the vapour

cap, is hampered by the backward pressure of the overlying strata. This mechanism — the details of which are not mentioned here — sufficiently elucidates the widely discussed, unsolved problem of the formation of laccoliths and is in accordance with a still unnoticed phenomenon, namely, that the rocks surrounding laccoliths are chiefly of sedimentary, mostly clayey origin, originally rich in volatiles. The details of this question are expounded in a paper on Mount Csódi (Dunabogdány), written by the author and his collaborators I. KUBOVICS, L. PESTI, and Cs. RAVASZ [16].

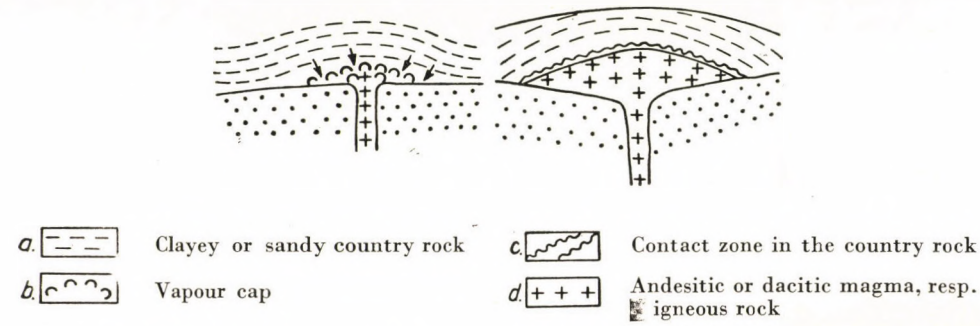


Fig. 7. The beginning and the end stage of the formation of a laccolith

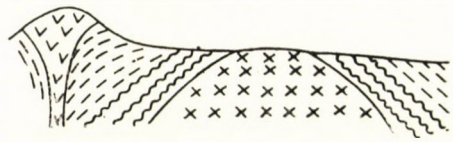
The high-pressure vapour-cap produced at the beginning of the process, principally effects the initial phase of the consolidation of laccolith. After the development of the vapour-cap, no considerable moisture can subsequently be released from the country rock, at lower temperature, consequently crystallization is mostly completed in the hemiorthomagmatic state. The vapour-cap, with silicic acid and alkalis leached from the clay, may produce biotite and, with the calcium of feldspar, on the margin of the magmatic body, zoisite. The *biotitic-zoisitic-marginal* andesite or dacite thus formed is rather an hemiorthomagmatite. On the contrary, the main central part of such laccoliths is mostly characterized by nearly normal andesitic, dacitic or similar rocks.

8*a*. If a neutral and more viscous magma penetrating into moist country rocks is blocked at a greater depth, there is produced, in accordance with the higher pressure of this depth, a supercritical fluid solution instead of a vapour-cap. The magma forms a less regular subvolcanic body, namely chonolith. In this case the fluid solution is not so rapidly pressed into the magmatic body as the high-pressure vapour-cap, but diffuses more slowly in it, consequently the solution effects the crystallization process during a longer period, at lower temperatures too : there are formed chlorite, eventually serpentine, epidote, sericite and carbonates. *Hypovolcanitic propylite* bodies

forming independent subvolcanic masses, generally with a broad contact zone, in preponderantly clayey country rock, are formed in this way (Fig. 8).

Hypovolcanitic propylitization roughly corresponds to the process of propylitization described by RICHTHOFEN [19], PÁLFY [20], BÜRG [21], SCHNEIDERHÖHN [22]. However, it is not produced by autohydratation caused by the own endogenous volatiles of the magma (autometamorphism) but by volatiles of the country rocks penetrating into the magma by transvaporization.

However, there is another way of propylitization, namely the metavolcanitic propylitization, described in the following chapter (p. 218.)



a Clayey, sandy and pyroclastitic country rock
b Contact zone in the country rock
c Propylite
d Andesite

Fig. 8. Hypovolcanitic propylite-body (from a section of Visk described in [18]).

It may be assumed that the border between the formation of laccolith and that of propylitic chonolith is to be drawn at a depth of more than 800 m, the critical pressure of water (218,5 atmospheres) corresponding to about this depth. The water being namely confined in the pores of the rock, the pressure is there less than the rock-pressure.

8*b*. The intrusion of acidic magma into moist rocks probably produces the members of the perlite-pitchstone group (see No. 11) or, at a greater depth, muscovitic-chloritic hypovolcanites similar to the above-mentioned keratophyres of the Lahn-district. This is probably also valid for submarine eruptions at greater depths.

C) *The lava flows into water.* The effect of transvaporization is the highest in such cases.

9. If the basic lava erupts in abyssal sea-floor, e. g. in the geosynclinal phase representing initial volcanism, there is no formation of vapour, in accordance to the high pressure of the deep ocean. Chlorite is produced from or instead of augite, amphibole, biotite. Instead of basic plagioclase, albite is partly produced on the effect of the sodium-rich sea-water, and, besides this,

epidote and perhaps calcite. This is the process for the formation of *spilites* and *ophiolites* recently studied by AMSTUTZ [23].

10. If the basic magma forms submarine eruption in a not very deep sea, besides lava rock it probably produces some pyroclastites, due to the explosion by the intensive vapour development. Probably, the formation of *pillow lava* belongs partly to this process too. On the other hand, pillow lava with a clayey matrix — called globular basalt by KLÜPFEL — seems to correspond to a volcanite of globular (spherical) joint, which we shall treat in Chapter VI. (pp. 227—228).

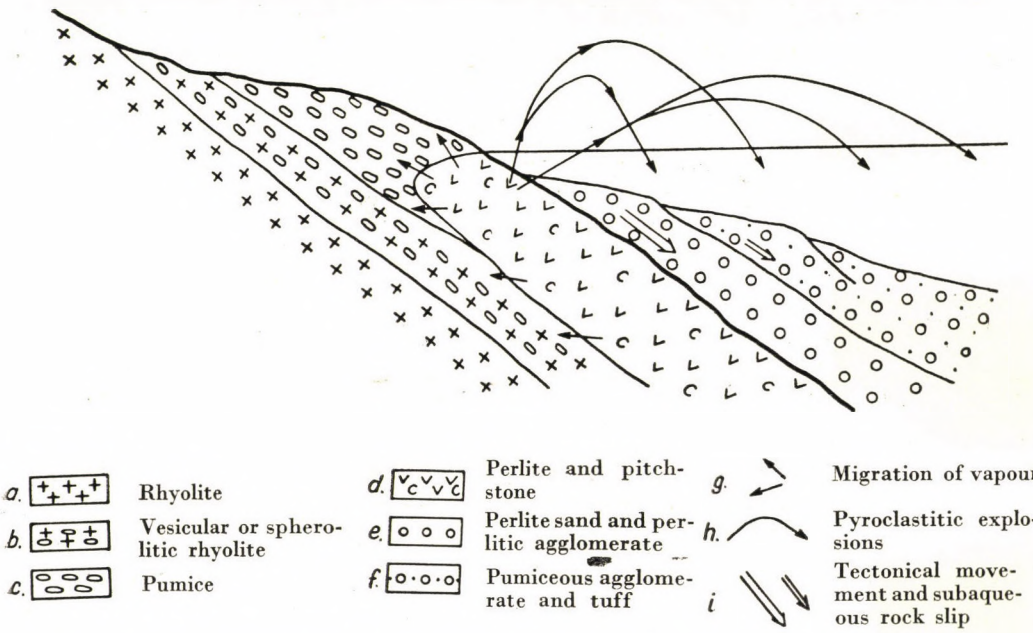


Fig. 9. Relation among rhyolite, perlite, pitchstone, pumice and their pyroclastites

(Migration of vaprs from seavater into qerlite-piichstone is not represented.)

11. Acidic lava flowing into shallow water produces vapour of high pressure, stirring up the lava and even pressed into it. At the same time the viscosity and melting point of the lava decreases, the vapour also penetrates in it by diffusion and is dispersed. In less turbulent phases of the magma-water contact this process is also facilitated by the Leidenfrost-phenomenon. In this way *perlite* and *pitchstone*, often alternating in a banded form, are produced on the effect of a syneresis-like separation of two immiscible phases of different water contents. In those parts where the lava is richest in vapour, e. g. at the top of the lava-body, containing ascendant vapour, the lava blows up (Fig. 9) and alters into *pumice*. From the perlitic, pitchstone-bearing and

pumiceous zone, vapour penetrates towards the interior of the lava mass too and there produces a *scoriaceous* and *spherolitic* rhyolite type. The formation of vapour accompanied by explosions also produce pyroclastites, forming *perlitic rhyolite tuff (agglomerates)*, and further *pumiceous tuff (agglomerates)*, chiefly on the external side of the perlitic lava front (Fig. 9). On the steep side of the lava flow, a zone of subaqueous slidings in loose deposits develops too. Perlite sand, mostly appearing on the border between the solid rhyolite-perlite complex and the loose pyroclastite series, is mostly suitable for structural movements ; such effects may play a considerable role in the formation of perlite sand. This possibility is also confirmed by the observation of E. SCHERF and E. KUBOVICS. Naturally, tuffs and pyroclastitic agglomerates are formed in many other ways too.

12. Neutral lava flowing into water is probably accompanied by perlitization, and perhaps bentonitization and, at greater depths, by propylitization. CHESTERMAN [24] has recently pointed out the existence of perlitic andesites and dacites. Montmorillonitization of andesite lava flows in shallow paludal water was observed by the author in the Szinyák Mountains, near Užgorod.

While the initial submarine eruption of basaltic lava and the subaquatic eruption of rhyolitic lava belong to the normal course of geological evolution, neutral andesitic eruption does not have such a close causal relation to the subaquatic eruptions. Therefore, subaquatic, hypovolcanitic formation of andesitic lava is relatively scarcer.

*

Summing up the most important hypovolcanites, we may establish a certain transition from greater depths of intrusion towards the smaller ones, and from basic magmas towards acidic magmas. I. e. the degree of crystallinity is decreasing more or less by the decreasing depth of crystallization, further by increasing rock acidity and by the increasing water content of the rock. This is partly obvious, for it is well-known that the degree of crystallinity is higher in the depth, cooling slowly, and in less viscous basic lavas. However, supposing an endogenous magmatic origin of water, it is hardly understandable why hypovolcanites of high water content show a low degree of crystallinity, whereas volatiles should rather increase the degree of crystallinity. On the contrary, if water is derived from an exogenous source, the contradiction disappears, for crystallinity is decreased on the cooling effect of exogenous water.

This description is naturally far from establishing any complete system. Further investigations will evidently prove a much greater variability of hypovolcanites. Different relations to metavolcanites may be pointed out too, according to the connection of fissuring formation with the crystallization of hypovolcanites. A preliminary synopsis is however, given in Tab. I and fig. 13, p. 224.

IV. Metamagmatites

According to the nomenclature of Chapter II, the formation of endometamagmatites is due to the decomposition in the crust of orthomagmatic rocks, while exometamagmatites are produced by surface weathering. The former process becomes more intensive, and takes the character of leaching along fissures, dikes, and zones of structural movements. The increase in leaching is accompanied by the dissolution of silicon and — in order of intensity — starting from feldspars, it produces the series of clay and other Al-minerals : feldspar → illite → montmorillonite → kaolinite → bauxite minerals. The solutions, basic at lower water concentration (formation of montmorillonite), become later — in consequence of the leaching ont of alkalis by increasing water concentration — gradually more acidic (formation out of kaolinite). Further on, oxidizing effects becoming prevalent, an increasing formation of bauxite minerals may take place.

Thus hypovolcanites and metavolcanites are principally often different in chemical constitution. Hypovolcanites are characterized by the *admixture of exogenous substances*, i. e. by the infiltration of transvaporizing volatiles, while in the case of metavolcanites selective *exsolution of substances* by subsequent leaching is preponderant. Therefore, in the metavolcanites the original proportions of magmatic constituents may often become considerably changed, while these proportions remain nearly unchanged in hypovolcanites.

A. *Exometavolcanites*

Before attaining the soil phase— besides the common *C*-horizon rocks — some peculiar exometavolcanites are also formed by particular surface effects.

1. The formation of exometavolcanite in *continental environment*, in a highly oxidizing medium, e. g. in or near volcanic craters, results in an oxidic transformation of minerals containing multivalent iron, by which, a kind of *oxy-volcanite* with red hematite is produced. We observed Miocene occurrences of oxyandesites e. g. in the Mátra, Börzsöny and Dunazug Mountains in Hungary, while recent formations of the same have been observed, around the fumaroles of the Paricutín, e. g. by G. Pantó [25]. Superheated water vapour affects evidently often this process.

Presumably, the formation of such rocks may also be possible at some depth under the surface around the fumarolic craters. Occurrences at the top of some crater-like hills in the Börzsöny mountains observed by M. Cseszkó seem to belong to this class of rocks.

2. The submarine halmyrolitic decomposition of volcanites in aerated water, may similarly produce *oxy-volcanites* which extend on the effect of infiltrated water. We have pointed out such a case, with V. Széky-Fux, K. Balogh and M. Herrmann, in connection with the andesite of Komló [26]. In contrast to the foregoing type of oxy-volcanites, this type seems to be rather a limonitic rock (limonitic oxyandesite).

The formation of oxy-volcanites becomes more frequent with the increasing geological age. Presumably, *oxy-porphyrites* are therefore not rare either.

3. More intensive subaqueous decomposition, and perhaps also surface weathering, produce pale whitish *leucovolcanites*, principally by leaching a certain part of the iron compounds being the most mobile, because of the presence of a multivalent element [26]. Most frequently we found leucoande sites. They are sometimes more „acid" while oxyandesites are sometimes more „basic" then fresh andesites. Some leucovolcanites may also be of transvaporizational, hypovolcanitic origin.

4. By a more prolonged and more intensive leaching, the removal of silicic acid begins, forming montmorillonite and thus a considerable part of *halmyrolitic bentonites* from andesitic, as well as from dacitic and rhyolitic rocks are formed.

B) *Endometavolcanites*

Endometavolcanites are partly formed along fissures conducting solutions — frequently in connection with the formation of ore veins — and, on the other hand, along structural crushed zones.

We treat ore veins and crushed zones, as two extremes, though in reality a gradual transition exists between them and they generally appear together. At the broadening of structural zones, endometavolcanites may considerably develop, forming wide zones of such rocks.

a) Profound fissures of ore veins during the course of geological ages obviously are not uniformly open, but they become narrower or even closed, partly at higher, partly at deeper levels. If the fissure is closed from above, the vein will be affected by ascending solutions and vapours. On the contrary, when it is closed in the depth, the effect of descending solutions will be predominant (Fig. 10). Thus, ascendant and descendant effects alternate in the ore veins.

The formation of the endometavolcanites shows certain graduation. In the following points the new rock types are arranged according to the increasing intensity of rock-alteration.

5. Minimum moisture effect only results in a superficial decomposition of minerals containing multivalent iron.E. g. in such a way, the small magnetites of the matrix of andesites disaggregate into fine-grained, magnetite-like soot and the rock darkens. At the same time, a fine-grained magnetitic margin is also formed around coloured silicates. Consequently, this phenomenon is very similar to the so-called opacitization taking place in connection with magmatic resorption, this phase is, therefore, called *metavolcanitic opacitization.*

6. In the following phase, the moisture begins to dissolve alkalis from silicates. In the alkaline solution thereby produced, even without any particular increase in oxidation-reduction potential, iron minerals are partly transformed into minerals containing iron of higher valency. Obviously, this sort

of oxidation can be intensified near the surface, by the increase in oxidation-reduction potential. The red or brownish oxyvolcanites produced in this way, by limonitization or by formation of hydrohematite, are called — in order to distinguish them from the above-mentioned similar exometavolcanitic rocks — *endooxyvolcanites.*

7. If the degree of leaching is sufficient for removing a certain part of the alkalis, the solution becomes neutral or even acidic. In such a medium iron silicates alter into chlorite, even also into epidote, i. e. the rock is propylitized. This type of rock my be called *metavolcanitic propylite* (chlorovolcanite phase). This kind of propylite — contrary to the hypovolcanitic propylite described in the foregoing chapter — does not form independent subvolcanic masses but

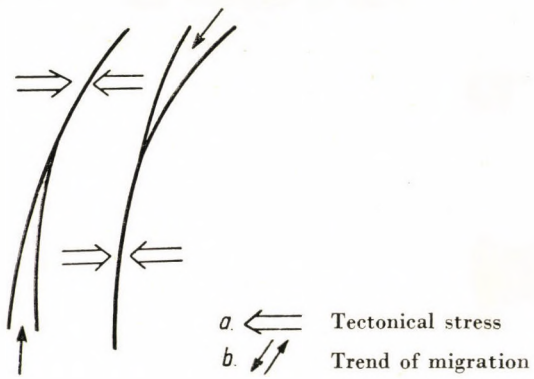


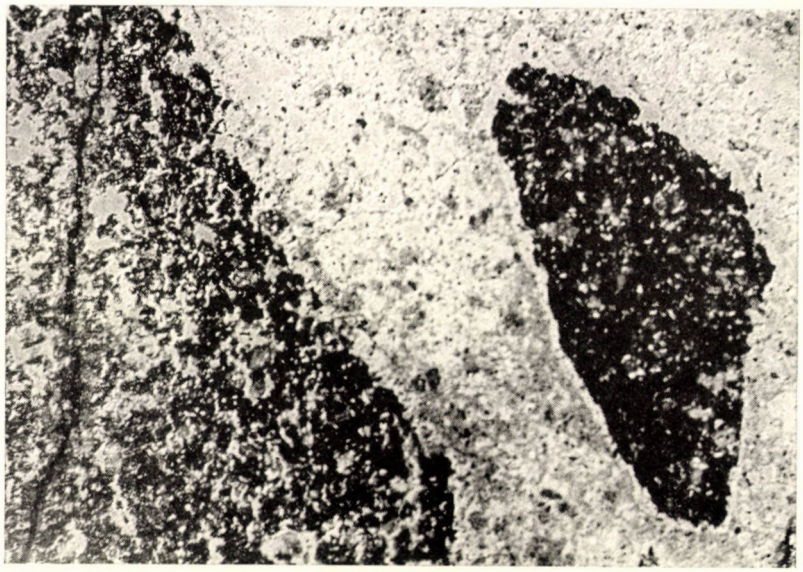
Fig. 10. Closing of fissures and trend of migration
Left: the ascending, right: the descending stage in the fissure

it appears along dikes and fissured zones, as more or less narrow strips, often without sharp borders. J. SZABÓ [27], later ROSENBUSCH [10], H. BÖCKH [28], NAKOVNIK [29], BÁNYAI [30] and J. TREIBER [30] investigated and described this kind of the propylites, as generally characteristic for propylitization. While hypovolcanitic propylite for the most part appears between moist sediments and is surrounded by a considerable contact zone (e. g. in the Transsylvanian Erzgebirge and Gutin Mountains, see [53]), metavolcanitic propylite is often to be found in metamorphic areas (see e. g. [54, 55]). Propylites are mostly connected with *carbovolcanites.*

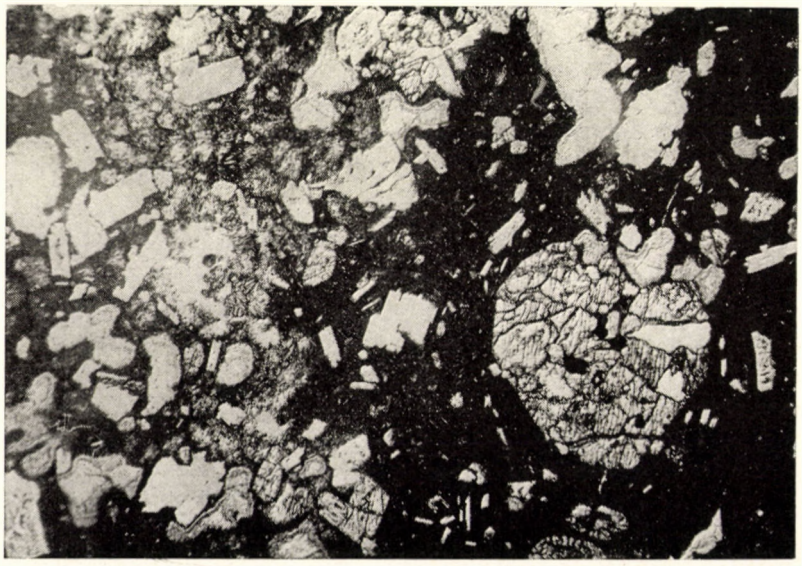
The long discussion on propylitization can be solved by distinguishing these two types of propylite.

8. Sometimes a partial dissolution of iron compounds also begins before the oxy-volcanitic and chlorovolcanitic phases, whereby pale, clear leuco-volcanites are formed which are called — in order to distinguish them from the above-mentioned exometamagmatic rocks — *endoleucovolcanites.*

Plate I



a) Andesite-pseudoagglomerate with large opacitic andesite pseudogravel, surrounded by thin leucoandesite margin, in hydroandesitic pseudo-matrix (actual size)



b) Opatitic augite-hypersthene andesite and its hypersthene leucoandesite margin (magnification 60×)

In such a case, the less stable augite may be first decomposed among the pyroxenes, while hypersthene remains. In this way a primary augite-hypersthene andesite alterates into hypersthene andesite as shown in Plate I, b. In other respects this sort of *hypersthene andesite* is like a fresh undecomposed rock. Thus several kinds of volcanites differing in coloured silicates, are not exclusively formed by endogenous magmatic differentiation, but sometimes they are exogenous products of a partial decomposition or due to different degrees of crystallinity.

9. Now the process of leaching gradually passes by exsolution of silicon, into different kinds of *hydrovolcanites* with clay minerals.

The first member of the hydrovolcanites is *hydrothermal bentonite* still formed in an alkaline medium. Such rocks from the Tokaj-Mountains and Komlóska described by V. Széky-Fux [32] and K. Kulcsár [33] may be ranged among the first group of hydrovolcanites. V. Széky-Fux pointed out that hydrothermal bentonite could be formed not only from rhyolite but from andesite too. Important data on such rocks have been published by A. Földvári too [34].

10. In case of more intensive leaching, the total escape of alkalis produces a distinctly acidic environment where kaolin is formed by further exsolution of silicon. The kaolinization, well-known in many places along ore veins, belongs to the range of these *endometavolcanitic kaolinites* (see e. g. the descriptions by M. Pálfy, [20]).

b) By the crushing effect which takes place in structural zones, irregular *lava breccia* is formed. Volcanite with a globular joint (see p. 227 and fig. 17) is regionally produced by the development of a more regular system of lithoclases representing three main directions, which are perpendicular to each other. From such rocks — as well as from true agglomerates — the above-mentioned phases of opacitic volcanite, leucovolcanite, oxy-volcanite, chlorovolcanite, carbo-volcanite, montmorillonitic and kaolinitic hydrovolcanite can develop on the increasing effect of solutions.

11. In structural zones the described kinds Nos. 5—10 of metavolcanites are often observable *beside each other* within the same mass. They are formed by the chemical changes produced by the solutions migrating along the joints and irregular cracks. In such cases, larger parts of the original rock are still fresh or darkened into the opacite stage, while the smaller ones are altered into oxy-volcanite, or chlorovolcanite carbovolcanite, and leucovolcanite stages, the smallest into the hydrovolcanitic stage. In this way, the primary lava rock (and even original pyroclastitic agglomerates too) may alter, by the decrease of grain size of the apperent rock fragments into *pseudoagglomerate*. This at first is like a coarse-grained *monomikt* pyroclastitic agglomerate, later like a typical *polymikt* agglomerate (Plate I. a and Fig. 11). Its resemblance to true agglomerates is increased by the delimitation of the parts being in

different stages of alteration by sharp borders according to their distinct qualitative leaps by a series of alternations, and can even be separated by reaction rims, appearing particularly in the initial phases. Oxydated and reduced phases show syneresis-like separation.

However this borders are not equally sharp on all sides, they even vanish completely. The successive stages of the alteration are thus spreading in the rock as blots in the blotting paper.

Therefore, pseudoagglomerates even in fragments torn out of their geological connections, are distinguishable from true agglomerates. Pseudoagglomerates are often characterized 1. by a blot- or finger-like ramification of the grain borders, 2. by the prolongation of the direction of the hypoparallelly oriented feldspar microlites (flow-texture) through different grains, and 3. by partly fractured plain, partly globular, convex borders of the fresh parts of the rock protruding from the decomposed rock matter showing different stages of alteration (Fig. 17, p. 229.)

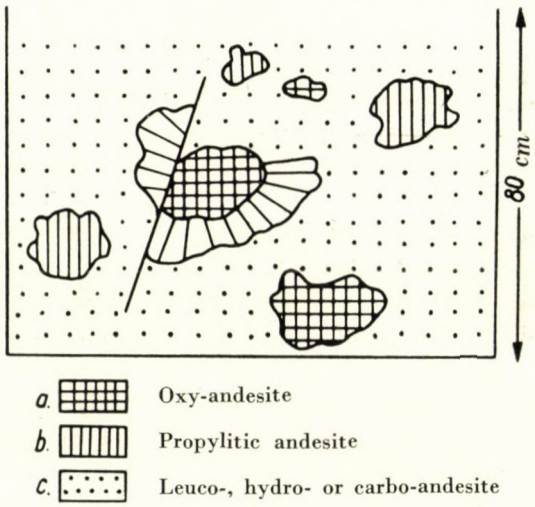
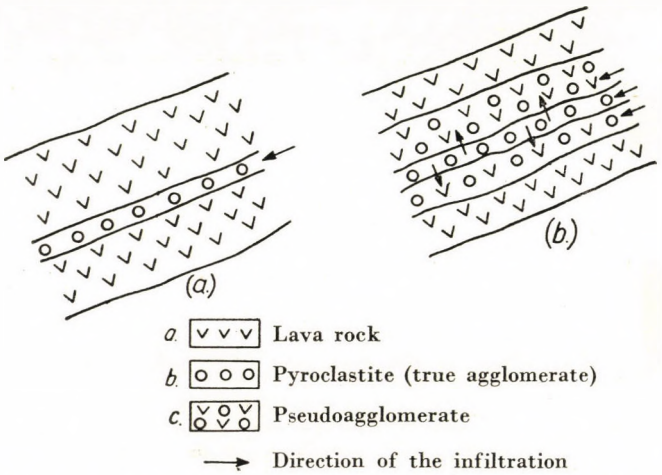


Fig. 11. Relation between propylite and oxy-andesite in pseudoagglomerates

This tectonical pseudoagglomerate is clearly distinguishable also from *pyroclastitic agglomerates* with a lava-matrix. Such lava-matrix agglomerates or agglomeratic lavas [52] can be characterized, according to G. PANTÓ, as follows : 1. The agglomerate blocks and grains falling into the lava have a fluidal arrangement. 2. Agglomerate in some places is resorbed by the lava, and therefore shows concavities on the border line. 3. The blocks and grains of the agglomerate are weathered and form hollows in the harder lava cement. (On the contrary, in tectonical pseudoagglomerate, the greater, fresh, agglomerate-like parts are protruding from the soft, cement-like part.)

In a further stage of alteration, the apparent grain size may decrease to the degree of a *pseudotuff*. In accordance with G. PANTÓ, we are inclined to consider certain so-called ignimbrites, often described in many countries, as such pseudotuffs too :

According to the above-exposed concept, at least 5 kinds of pseudoagglomerates exist, namely structural lava breccia, flow lava breccia, pyroclastitic agglomerate with a lava-matrix, pyroclastitoide deposits of lava- and other rock fragments, and the above-described metavolcanitic pseudoagglomerate. In our nomenclature, only the metavolcanitic pseudoagglomerates are called pseudoagglomerates, in the strict sense of the word.



12. Fig. Transformation of a pyroclastite horizon between two lava-banks *(a)* into pseudoagglomerate *(b)*

As structural movements are generally produced mostly along rock borders even originally showing great differences in rock solidity, the formation of pseudoagglomerates often takes place along the original pyroclastitic tuff-agglomerate horizons intercalated among the broad benches of lava rocks. In this way, true agglomerate and pseudoagglomerate are often connected in space, whereby the recognition of agglomerate formation becomes difficult (Fig. 12). During the development of the volcanic subsidence structure, to be treated in Chapter VI, water-bearing pyroclastite horizons can be transformed into planes of structural movements and the development of pseudoagglomerate along these planes are considerably facilitated.

The identification of pseudoagglomerate even permits the determination of the main directions of postvolcanic structure, particularly the analysis of subsidence structure (see Chapter VI).

Some till now hardly understandable "irregular intrusions and blocks of effusive rocks in volcanic agglomerates and tuffs" represent evidently unal-

Table I

Magma ↓	Hypovolcanites						Metavolcanites					
	Subvolcanic				Volcanic		Endometavolcanites			Exometavolcanites		
	crystallization	in clayey-sandy rock		in rocks with organic substances or in carbonate rocks	on moist rock	in water	Decomposition	along tectonical zones and fissures, dikes		subaquatic	continental: on volcanic	continental: on other
		at high	low	at high / low							surface	
	temperature						short ⟵⟶ long			short	long	short	long
Basaltic	Basic rocks with ore-peridotite	Chloro-dolerite	Carbo-dolerite	?	Analcite-basalt	Spilite ophiolite	Effusive rock with globular-joint (Lava breccia)			Oxy-volcanites Leucovolcanites	Halmyrolitic bentonite	Oxy-andesite	Soil formation
Andesitic	Effusive rocks with zoisitic-biotitic marginal facies	Hypovolcanitic propylite	Carbo andesite	Sulfo- and hydro-andesite			Opacitic metavolcanite						
Dacitic			Carbo-dacite	Sulfodacite hydrodacite			Endo-oxyvolcanite					Oxy-dacite	
Rhyolitic			?	?	(Perlite-pitchstone-pumice?)	Perlite-pitchstone-pumice	Endo-leucovolcanite						
							Chloro-metavolcanite (meta-volcanitic propylite)	Hydrovolcanite: Hydrothermal bentonite					
								Hydrothermal kaolinite + Silification					
								Descendent ore deposits					
							Pseudoagglomerate-Pseudotuff						

tered remainder of effusive rocks otherwise dominantly altered into pseudo-agglomerates or pseudotuffs. (Illustration e. g. in [64] and [65]).

12. The formation of hydrovolcanites accompanies the release of a considerable amount of *silicon*. Up to the present, opal, chalcedony, jasper, as well as quartzitized metavolcanites and hypovolcanites, and even some quartz dikes for the most part were considered as deriving from ascendant endogenous silicic solutions. As the overwhelming majority of these rocks are observable along meta- and hydrovolcanitic structural zones or dikes, it is obvious that they were for the most part formed exogenously, near the surface in connection with the formation of meta- and hydrovolcanites.

Thus the silicon released from feldspar-rocks by the formation of hydrovolcanites containing montmorillonite, illite and especially kaolinite is redeposited in the *silicified rocks* and *veins of jasper, chalcedony* and *quartzite*. Hence the areal connection of deposits of ceramic minerals with silicified rocks and silica mineral veins, e. g. in the Mátra and Tokaj-Mountains.

13. In connection with hypovolcanitic phenomena of transvaporization, as well as with metavolcanitic metamorphism taking place along structural zones and dikes, heavy metal ions can also be dissolved from the country rocks of the environment. Such dissolved metallic elements of near-surface origin contribute to the formation of ore deposits too, as well as ascendant heavy-metal ions, bound incongruently in silicate magma and mobilized by their activation. In the case of precious metals, the near-surface exsolution process is considerably facilitated by oxidation (cf. the formation of a cementation zone). Trace-element concentration of some metals, e. g. that of gold, is higher in sedimentary rocks containing organic substances than in average igneous rocks. Therefore, a relatively large amount of precious metals can be dissolved from near-surface country rocks wherefrom they migrate, laterally or descending in the hypovolcanites and metavolcanites. Finally, they may precipitate around the crystal germs of ore minerals present in the ore veins. Therefore, some "*magmatic*" *ore veins* are not considered, at least partly, as monogenous formations of pure magmatic origin but as *polygenous ore deposits*, containing endogenous and exogenous ore substances. This conception is supported by our geoenergetical investigations too [39].

The above-described process may be efficient, especially in case of the so-called "young" or propylitic gold-silver formations.

The system of hypovolcanites and metavolcanites so far recognized, is shown in Table I, its position as function of water and silicium content, in Fig. 13.

V. The origin of magmatic provinces

In the cases examined in the foregoing chapters the overwhelming majority of the water content of igneous rocks was proved as exogenous.

In turn it was impossible to detect in the same rocks any considerable quantity of internal magmatic water content.

Tests (e. g. by GORANSON [40]) on the water content of magma, do not give also the actual quantity of water present in the magma. They determine only the maximum of the possible hydratation of the magma under different conditions.

JAGGAR [41] in one of his excellent papers on Hawaiian volcanism recently pointed out that the water present in lava does not represent any original plutonic product, but it is produced by the oxidation of hydrogen present in magma near to the surface.

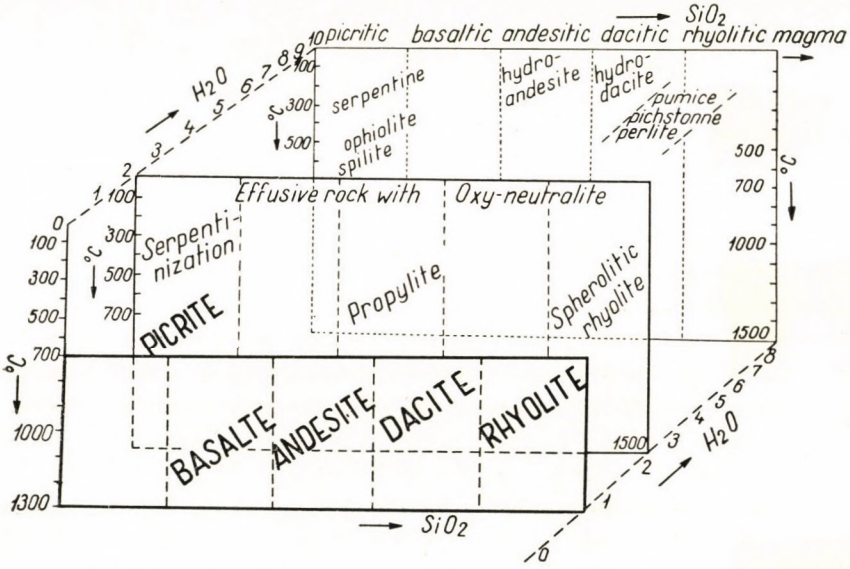


Fig. 13. The system of calc-alkaline, hypo- and metavolcanites

It is unlikely, even geoenergetically, that low-potential hydrogen forming weak bonds, might surpass silicium and other high-potential ions in taking in considerable amounts of oxygen anions. OH-bonds and water can be principally produced, if the oxygen content of the magma increases chiefly near the surface, mostly by exogenous contaminations.

G. PANTÓ pointed out that, in the case of the Paricutín Volcano (Mexico) one had to take into consideration such an enormous amount of escaped water (44 000 000 t volatiles to 970 000 000 t lava) which could not be derived in a „juvenile" way from endogenous source [25].

Based on all these investigations, it seems probable that the majority of so-called "magmatic" water is of exogenous origin. This conception is also supported by geological considerations pointed out in the "Ver-

schluckungstheorie" of STAUB and in the concept of F. HORUSITZKY on the origin of so-called "internal water"[50].

Accordingly, we must return to a certain degree, to the assumption of "water-free" magma of BRUN, which was given up when the presence of water in the lava was proved. By the derivation of the water content of the lava from the transvaporization and from exogenous oxidation of hydrogen, a new light is thrown on the question and some passages of BRUN's argumentation become valid anew.

We briefly mention here also that in our opinion a partly exogenous derivation of the majority of other important volatiles of the magma — particularly that of carbon dioxide and sulphur compounds — is assumable too. In this respect we quote some references e. g. GERMANOV [42], besides the above-described features of carbovolcanites and metavolcanites.

In the present highly differentiated state of the earth's crust, it is quite unlikely that any considerable amount of volatiles might normally ascend from the depth in the (sub)volcanic belt of the orogenic regions. According to the conception elsewhere exposed [38], young magmas can hardly be derived from the residue of the primordial magmatic matter of the earth's crust, consequently young magmas are not of juvenile, but for the most part of anatectic origin. Accordingly, the majority of their volatile content is not of endogenous but of exogenous origin.

Thus, the development and the differentiation of the magma is considerably affected by the volatiles and other substances of exogenous origin. The silicic acid and alkalis in the course of transvaporization entering from the country rock into the magma, play a decisive part in the formation of the typical "pacific" andesite-rhyolite magmatic provinces of the folded zones, as well as in that of the biotite dioritic trondjemitic rock-series described by GOLDSCHMIDT as the differentiation series in moist environments. In this process, the role of real rock assimilation is less important than that of transvaporization.

Similarly in the development of alkali provinces, advanced by the assimilation of limestone, carbon dioxide transvaporization takes place first, and then leads to a real assimilation.

As for the formation of alkaline magmas by transvaporization, from subalkaline magmas we may quote the above-mentioned examples of spilitization, as well as that of the analcite-syenites, teschenites, alkali pegmatites, lugarites intercalated in diabase and peridotite sills, further the keratophyres of the Lahn district.

The potash trachyte of Telkibánya [55] may perhaps also be derived from a subalkaline rhyolitic magma, by particular exogenous transvaporization.

Thus the development and chemical composition of the magma is not predestined in the depth, but is considerably affected by the last environ-

ment in the stage of crystallization. The magma receives many characteristic components from its environment. This new conception points out that in the course of crystallization the magma not only gives off some substances to the country rocks but chiefly resorbes important components from the environment.

VI. Tectonical investigation and structure of volcanic mountains

Physical changes taking place in volcanic rocks after the intrusion of magma, in consequence of cooling and on the effect of necessary tectonical processes are even more general, than the above-mentioned exogenous chemical changes of the same rocks.

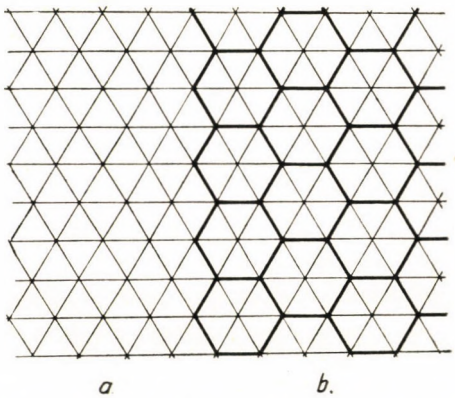


Fig. 14. Formation of a hexagonal columnar joint system by interruption of the three-direction fissuring

A) In connection with the cooling of magma (lava) a system of very fine contraction fissures is formed which, for the most part, is only subsequently activated into well-observable joints, on the effect of surface oxidation and hydratation (weathering).

1. The extensive flows of basic, thin-liquid lavas, tend to contract in the principal direction of its extension, i. e. mainly horizontally, in consequence of bilateral cooling, acting on it from below and from above. Thus, a *vertical columnar joint* system with chiefly three-direction fissuring is formed. The formation of this system requires a minimum energy consumption, if it is developed by regular interruptions as shown in Fig. 14. In this way $^1/_3$ as many fissures are produced as if the same fissures were continuous and, on the other hand, instead of 60°-edge-angle trigonal columns with six-pointed joint stars, there is produced a system of 120°-edge-angle hexagonal columns with only three-pointed joint-stars. In accordance with earlier suppositions,

cooling "centres" are really formed in plains normal to the columns, however, they are — at least partly — not the causes, but the consequences of columnar jointing.

Sometimes, a columnar jointing is observable in volcanic chimneys too. This can partly be parallel to the direction of the chimney, according to the observations of GY. VARJU and A. VIDACS. This can be the consequence of an intensive en-masse contraction of the chimney magma. The chimney is affected by the pressure of ascending magma in the active volcanic state, whereas, at cooling, not only this pressure ceases but a decrase in volume of the magma takes place too.

KLÜPFEL [15], on the other hand, has generally observed columnar joints normal to the surface (Fig. 15) thus he represented a system of horizontal columns in vertical chimneys (Fig. 16). This is presumably formed by a less intense contraction due to the cooling of the chimney-magma.

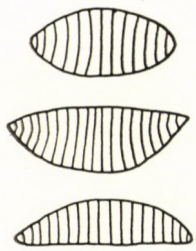


Fig. 15 Columnar joint of intrusive pillow-lava bodies, acco rding to KLÜPFEL

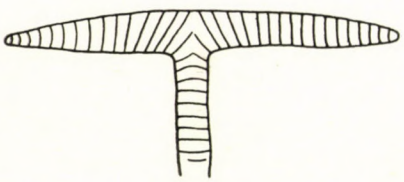


Fig. 16. Columnar joint of intrusive basalt sill, according to KLÜPFEL

The columnar jointing of the chimneys and lava flows is not exclusively connected to basic lava. It can also appear in acid rocks becoming upon the effect of exogenous volatiles less viscous. (Plate II shows columnar-joint perlite of Pálháza. I thank Prof. L. TOKODY for this photograph.)

2. Viscous neutral magmas forming more isometrical masses than basalt-lavas are unidirectionally cooling. In the course of cooling, the marginal, cooler lamellae — parallel to the surface — segregate from the internal hotter parts. ***Banked joints*** of thicker andesitic lava flows, and on the upper margin of laccoliths are formed in this way. As unidirectional cooling is dominant on the margins of basic lava flows too, a margin of banked jointing may be produced in the latter, around the main columnar zone.

3. If the banked joint system is accompanied by a structural tensile stress, two systems of joints are formed, resulting in a ***horizontal or oblique columnar jointing.*** (E. g. andesite of Kopaszhegy near Tállya, Hungary.)

4. If the banked joint of cooling of the neutral lava is accompanied by the formation of two further systems of lithoclases circa normally to each other, produced in consequence of structural compression, the directions of

lithoclases, roughly normal to each other, result in a *cubic jointing*. The corners of the intersections of these three lithoclases are less stable than the edges of intersection of only two lithoclases. By the loosening of these corners, *spherical*



Plate II. Columnar joint of perlite

jointing is gradually developed, in consequence of hydratation and variation in oxidation-reduction potentials, starting from the lithoclases. This was described previously in coal [43], but is also valid for effusive rocks. In many cases, such volcanites of spherical joint were interpreted and mapped as pyroclastic agglomerates. The increased chemical effect accompanying spherical jointing often results in the formation of pseudoagglomerate as described on p. 220, see also fig. 17. The assumption of multiple eruption cycles e. g. in the Tokaj—Eperjes Mts. [45, 46, 47] is for the most part due to the fact that such pseudoagglomerates have been interpreted as horizons of true pyroclastites.

5. According to GY. VARJU, a system of *vertical fissures*, parallel to the direction of flow, can be formed in rhyolitic rocks, in accordance with the flow structures of viscous lava. It is likely that the partial evaporation of the moisture content on the surface contributes to the formation of such joint too. Vertical joints parallel to the direction of flow may also be developed in andesite, according to the observation of L. PESTY (e. g. Mount Sárhegy, near Gyöngyös).

B) On the basis of genetical interpretation of the lithoclases of igneous rocks, we have elaborated a *method permitting to replace dip measures in volcanic rocks.* As already mentioned, the banked jointing formed by cooling is originally parallel to the surface, i. e. it is roughly as "horizontal" as the strata of sedimentary rocks. (According to the maximum 33° slope of volcanic

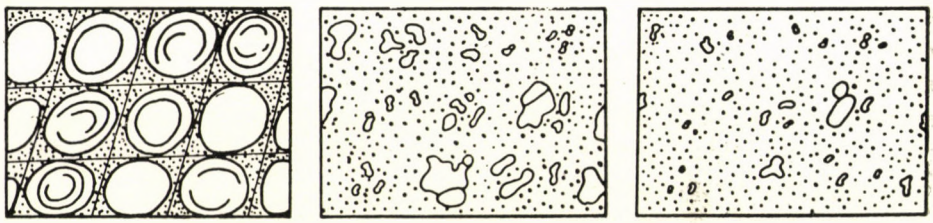


Fig. 17. Phases of the formation of pseudoagglomerate

cones, their dip remains, for the most part, below this value.) After the development of the tectonical structures of the territory, the slope of banked joints in lava rocks are determined by two components : the direction parallel to the original surface and the "structural" direction produced by subsequent dislocation. In the same way, as structure may be determined on the basis of the dips of sedimentary strata, the structure of volcanic mountains and the mutual relation of its lava formations may be traced to the slope directions of lava-rocks showing banked joints.

For a systematic application of this method, it was necessary to elucidate the genesis of different volcanic lithoclases, to distinguish banked joints from other kinds of lithoclases, to examine the oscillation of the slope directions of banked joints, as determined by the original surface, and to compare these directions with the adjacent true dips, measured on sedimentary strata. On an average, we have found a maximum $\pm 45°$ variation in the joint direction of lava banks, whereas the agreement of their averages with the true dips of sedimentary strata was measured within $\pm 15°$. On the basis of all these, the measure of banked jointing is applicable with sufficient accuracy for the evaluation of structural relations.

The measurement of slope directions of banked jointing of lava rocks give dynamic data, permitting a rapid and reasonable geological mapping of

volcanic mountains, and the determination of their structure. This method giving good results was repeatedly employed by us and our collaborators.

C) By this new method we have succeeded in determining the outlines of the structural relations of three volcanic mountains in Hungary. In all three cases we found negative structures, contrary to the structure of active volcanoes.

Such structures may be interpreted as *subsidence structures*. The negative pressure resulting from the exhaustion of magma in the chamber, produces a major depression structure. The volcanic subsidence is sometimes observable on the surface, as caldera. Mostly a single, abrupt, high-matter-supply eruption, with abundant gas content and not too deep magma chamber is required for the formation of calderas. The classification of such volcanic basins was given by R. A. DALY [11]. However, the collapse of a deep chamber appears for the most part later on the surface, its effect being upwards gradually decreasing. Because of the synchronous volcanic refilling of the surface, the subsidence character of such a structure is observable only after some denudation. Similarly, slow caldera formation according to repeated or almost continuous eruptions does not strikingly appear on the surface (Hawaii, Vesuvius) [49]. Deep, short-living volcanic activity from deep magma chambers can also produce subsequent depressions without any caldera formation.

Consequently, the volcanic-subsidence structure seems to be a quite general phenomenon — much more general than the caldera-structure — and results in an intensive metavolcanitic alteration of the volcanic rocks. "Magmatic" mineralization i. e. the formation of subvolcanic ore deposits may obviously be related to the formation of such structures.

REFERENCES

1. VADÁSZ, E.: Magyarország földtana. (The geology of Hungary). Budapest, 1953.
2. SERGEYEVSKI, V. M.: Effusive rocks and tuffs (in Russian) Moscow, 1954.
3. TÖRÖK, Zs.: Problemele teoretice şi practice ale metodei faciesurilor complexe. Acad. Rep. Pop. Romîne Filiala Cluj, **VII**, 1956, 71—86.
4. SZÁDECZKY-K. E.: Studien über die geochemische Migration der Elemente. I. Teil. Die Ionenwichte und ihre geochemische-geologische Rolle. Acta Geol. **II**, 1953, 135.
5. SZÁDECZKY-K. E.: Studien über die geochemische Migration der Elemente. II. Teil. Die Absonderung der Magmaprovinzen. Acta Geol. **II**, 1953. 145.
6. PENTTI, ESKOLA: Postmagmatic potash metasomatism of granite. C. R. Soc. Geol. Finlande. **XXIX**, 1956.
7. SZÁDECZKY-K. E.: Studien über die geochemische Migration der Elemente. III. Teil. Über die Rolle der Oxydationsgrade, der Ionenwichten und der Ionenpotentiale in der Gesteinmetamorphose. Acta Geol. **II**, 1954, 269.
8. CLARKE: Data of Geochemistry, 5th. ed. 1924.
9. NIGGLI, P.: Gesteine u. Minerallagerstätten, **II**, Basel, 1952.
10. ROSENBUSCH, H.: Elemente der Gesteinslehre, Stuttgart, 1910.
11. DALY, R. A.: Igneous rocks and the depth of the earth. N. Y. London 1933.
12. MAURITZ, B.: Die Zeolithmineralien der Basalte des Plattenseegebietes in Ungarn. N. Jb. F. Min. B. B. **64**-A. 1931. 477.
13. MAURITZ, B.—HARWOOD, H. F.: Die basaltischen Gestein der Tátikagruppe im Plattenseegebiet Ungarn. Min. Petr. Mitt. **48**, 1936. 373.

14. Szádeczky-K. E.—Erdélyi, J.: Über die Zeolithbildung der Basalte der Balatongegend· Földtani Közlöny **87,** 1957. 302.
15. Klüpfel, W.: Basaltgeologie, Zeitsch. d. deutschen Geol. Ges. **104,** 1952. 326—353.
16. Szádeczky-K. E.—Kubovics, I.—Pesty, L.—Ravasz Cs.: Die Lakkolitbildung des Csódiberges, Ungarn. A csódihegy lakkolitja. Under print. Földtani Közlöny **1958.**
17. Lehmann, E.: Eruptivgesteine und Eisenerze im Mittel- u. Oberdevon der Lahnmulde, Wetzlar, 1941.
18. Szádeczky-K. E. : A Visk környéki bányaföldtani vizsgálatok. Les recherches des gîtes minéraux dans les environs de Visk. Földtani Intézet Évi Jel. **1941—42,** 70—73.
19. Richthofen, F.: Die natürliche Gliederung und der innere Zusammenhang der vulkanischen Gesteine. Zt. d. deutschen Geol. Ges. **20,** 1865. 685.
20. Pálfy, M.: Az erupciós kőzetek zöldkövesedése. Über die Propylitisierung der Eruptivgesteine. Földtani Közlöny **46,** 1916. 73.
21. Bürg, G.: Charakteristik der grünsteinartigen Andesitfazies, ihre Ursachen und Beziehungen zur Kaolinisierung und Verkieselung. Zt. f. Prakt. Geol. **39,** 1931. 161—187.
22. Schneiderhöhn, H.: Lehrbuch der Erzlagerstättenkunde. Jena. 1941.
23. Amstutz, G. C.: The spilite-problem. XX. Intern. Geol. Congr. Mexiko 1956. Résumenes, 130.
24. Chesterman, Ch. W.: Volcanic lightweith aggregates of Western United States. 20. Congr. Geol. Int. Mexico, 1956. Resumenes
25. Pantó, G.: Paricutín földtani tanítása. The geological instruction of Paricutín. (Under print. Földtani Közlöny **1958**).
26. Szádeczky-K. E.—Balogh, K.—Hermann, M.—Székyné Fux V.: A komlói andezit. Der Andesit von Komló. Under print. Földtani Közlöny **1958.**
27. Szabó, J.: A trachytok makrográfiai osztályozása. Földtani Közlöny **11,** 1871.
28. Böckh, H.: Geologia. **I.** 1903. **II,** 1909. Selmecbánya.
29. Nakovnik A.: The genesis, the practical importance and the mineral facies of the propylitic rocks. (Russian) Zapiski V. Miner. Obschestva. **83,** 1954.
30. Bányai, J.: A Hargita metamorfizált zónái. Erdélyi Múzeum **42/2,** 1937.
31. Treiber, J.: Adatok a Kelemen—Görgényi havasok eruptív kőzeteinek vulkáni utóműködések révén történő átalakulási folyamataihoz. Földtani Közlöny, Under print. **1958.**
32. Széky-Fux, V.: A komlóskai bentonit keletkezése. Die Entstehung des Bentonits von Komlóska. Földtani Közlöny **87,** 1957. 135.
33 Kulcsár, L.: Komlóska környékének földtani viszonyai. Conditions géologiques des environs de Komlóska. Acta Univ. Debrecen Vol. **III/2** 1956.
34. Földvári, A.: Jelentés Sima, Erdőbénye és Szegilong között az 1937 évben végzett kaolinkutatásról. Bericht über die zwischen Sima, Erdőbénye und Szegilong im Jahre 1937 durchgeführten Kaolinforschungen. Földtani Intézet Évi Jel. **1936—38. III,** 1259.
35. Széky-Fux, V.: Die Rolle der magmatischen Gesteine im Steinkohlenkomplex von Komló. Acta Geol. **I,** 1952. 269.
36. Szentpétery, Zs.: A déli Bükkhegység diabáz és grabbró tömege. Le massif de diabase et de gabbro de la partie méridionale de la montagne Bükk. Földtani Intézet Évk. **41,** 1953.
37. Lengyel, E.: A Szarvaskő környéki Ti, V, Fe érckutatás újabb eredményei. Résultats récents de la recherche de minerai de titane-vanadium-fer des environs de Szarvaskő. Földtani Intézet Évk. **46,** 1957.
38. Szádeczky-K. E.: Geokémia (Geochemistry). Budapest 1955.
39. Szádeczky-K. E.: Über die Energetik der magmatischen Gesteins u. Erzgebilde. Acta Geol. **III,** 1955. 163.
40. Goranson, R. W.: The solubility of water in granite magmas. Am. Journ. Sci. **22,** 1931. 481.
41. Jaggar, T. A.: Origin and development of craters. Geol. Soc. Amer. Mem. **21,** 1947.
42. Germanov, A. I.: The role of underground waters in hydrotermal ore- formation. Izv. Ak. Nauk. U. S. S. R. Ser. Geol. **1953,** 6 (in Russian).
43. Szádeczky-K. E.: Szénkőzettan (Kohlenpetrographie). Budapest 1952.
44. Láda, Á.: A komlói kőszénösszlet. Der Steinkohlenkomplex von Komló. Földtani Int. Évk. **45,** 1956.
45. Hoffer, A.: Geológiai tanulmány a Tokaj hegységből. Geologische Untersuchung im Tokajgebirge. Mitt. der Komm. f. Heimatkunde. **2,** 1925—26.
46. Pálfy, M.: Adatok a Tokaj hegység harmadkori erupcióinak korviszonyaihoz. Beiträge zur Reihenfolge de tertiären Eruptivgesteine des Tokajer Gebirges. Földtani Közlöny **57,** 1928.
47. Liffa, A.: Telkibánya környékének földtana és kőzettana. La géologie et la pétrographie des environs de Telkibánya. Földtani Intézet Évk. **40,** 1953.

48. WOLFF, F.: Der Vulkanismus. I—II. Stuttgart 1914—1931.
49. RITTMANN, A.: Vulkane und ihre Tätigkeit. Stuttgart 1936.
50. HORUSITZKY, F.: A víz a föld belsejében (Das Wasser im Inneren der Erde). Hidrológiai Közlöny **XXII,** 1942. 123.
51. PANTÓ, G.: A gyöngyösoroszi magmadifferenciáció és ércképződés. La différenciation des magmas et la formation des minerais de Gyöngyösoroszi. Acta Geol. **I,** 1952. 159.
52. PANTÓ, G.: Az eruptívumok földtani helyzete Diósgyőr és Bükkszentkereszt között. La situation géologique des masses éruptives entre Diósgyőr et Bükkszentkereszt. Földtani Közlöny **84,** 1951. 137—145.
53. PÁLFY, M.: Magyarország arany-ezüst bányáinak geológiai viszonyai és termelési adatai. Földtani Intézet Gyak. Füz. 1919.
54. PAPP, S.: A Gyalui havasok . . . közötti részének kőzettani és geológiai viszonyai. Dokt. Ért. Kolozsvár 1909.
55. TÜSKE, B.: Ofenbánya környékének geológiai és petr. viszonyai. Dokt. Ért. Kolozsvár 1909.
56. SZÉKY-FUX, V.: —HERMANN, M.: Telkibánya—Alsókéked környékének petrogenezise. La pétrogenèse des environs de Telkibánya—Alsókéked. Földtani Közlöny **1951,** 250—261.
57. ERDMANNSDÖRFER, O. H.: Hydrothermale Zwischenstufen im Kristallisationsablauf von Tiefengesteinen. Chemie der Erde **15,** 1943. 283.
58. DRESCHER—KADEN: Zur Kenntnis der Peridotits von Kaersut (Grönland) und seines Gangefolges. Min. Petr. Mitt. **43,** 1932. 208.
59. TYRELL, G. W.: The picrite-teschenite sill of Lugar (Ayrshire). Quart. Journ. Geol. Soc. London, **72,** 1916. 84.
60. TYRELL, G. W.: On some dolerite sills containing analcite syenite in central Ayrshire. Quart. Journ. Geol. Soc. London, **84,** 1928. 540.
61. TYRELL, G. W.: A boring of the Lugar sill. Geol. Soc. Glasgow Trans. **21,** 1948. 157.
62. WALKER, F.: The geology of the Shiant Isles. Quart. Journ. Geol. Soc. London, **86,** 1930, 355.
63. GILLULY, J.: Analcite diabase and related alkaline syenite from Utah. Am. Journ. Sci. **14,** 1928. 193.
64. VÍGH, GY.: Geologische Beobachtungen am Rand des Alföld . . . Jahresber. Ung. Geol. Anstalt **1933—1935,** 1939. 657 (Figs. 1—2—3), 659 (Fig. 5.)
65. FAVORSKAYA, M. A.: Secondary alterations of the acid effusive rocks of the Southern See-shores (russian). Izv. Akad. Nauk. Ser. Geol. **1956.** 72.

ÜBER DIE PETROLOGIE DER VULKANITE UND DIE WECHSELWIRKUNG VON MAGMA UND WASSER

E. SZÁDECZKY-KARDOSS

Zusammenfassung

Neue Untersuchungen in der tertiären Vulkanzone der Karpaten führten zur Erkenntnis einer sehr verbreiteten Rückwirkung der sandig-tonigen, mergeligen und pyroklastischen Nebengesteine sowie Kohlen auf das Magma. Diese Rückwirkung, die als *Transvaporisation* bezeichnet wird, vermag die chemische Zusammensetzung und Differentiationsrichtung sogar von mächtigen Magmakörpern grundsätzlich ändern. Gesteine, wie gewisse Propylite, Analzimbasalte, Analzimdiabase, Crinanite, Teschenite, Weilburgite, Lahn-Keratophyre, Alkalipegmatite, Lugarite, Analzimsyenite, sowie Perlite, Pechsteine, Bimssteine u. a. m. entstehen teils oder gänzlich unter Mitwirkung dieses Prozesses. Sie stellen keine gewöhnliche Orthomagmatite, sondern Gesteine dar, die durch eine starke Ausbreitung der Kristallisationstemperatur bis ins hydrothermale Bereich entstanden sind. Sie werden als *Hypomagmatite* bezeichnet.

Andererseits werden systematische nachträgliche Umwandlungen der Vulkanite besprochen und dabei neue Gesteinstypen, wie Oxymetavulkanite, Leukovulkanite, Chloro- und Hydrovulkanite, sowie Pseudoagglomerate usw. — insgesamt *Metamagmatite* — beschrieben.

Die Bedeutung dieser neuen Begriffe bezüglich der Systematik der Magmatiten wird kurz ebenfalls erörtert.

Die Enstehung dieser Gesteine steht in enger Beziehung zur Entwicklung verschiedener Kluftsysteme der Vulkanite, deren systematisch-genetische Beschreibung ebenfalls versucht wird.

Da diese Arbeit als Einleitung zur neuartigen Untersuchung der (sub)vulkanischen Gebirge bestimmt ist, wird schließlich der Einsenkungsbau der Vulkangebirge besprochen und eine neue Methode zur tektonischen Untersuchung solcher Gebirge vorgeschlagen.

О ПЕТРОЛОГИИ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ПОРОД И О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ МАГМЫ И ВОДЫ

Э. САДЕЦКИ-КАРДОШШ

Резюме

Исследования, проведенные в последнее время в третичной вулканической зоне Карпат, привели к познанию широкораспространенного противодействия песчано-глинистых, мергелистых и пирокластических боковых пород и угля на магму. Это противодействие, названное автором «трансвапоризацией», может принципиально изменять химический состав и направление дифференциации даже громадных магматических тел. Некоторые горные породы, как напр. отдельные пропилиты, анальцимовые базальты, анальцимовые диабазы, кринаниты, тешениты, вейльбургиты, лан-кератофиры, щелочные пегматиты, лугариты, анальцимовые сиениты, а также перлиты, смолистые камни, пемзы и др. частью или полностью образовались при содействии указанного процесса. Они не представляют собой обычные ортомагматиты, а горные породы, возникшие вследствие значительного распространения кристаллизационной температуры до гидротермальной области. Они называются гипомагматитами.

В дальнейшем обсуждаются систематические последовательные превращения вулканитов, причем описываются новые типы горных пород, как напр. оксиметавулканиты, лейковулканиты, хлоро- и гидровулканиты, а также псевдоаггломераты и пр. — в общем метамагматиты.

Вкратце также излагается значение этих новых понятий в отношении систематики магматитов.

Возникновение указанных горных пород находится в тесной связи с развитием различных трещинных систем вулканитов, систематическое генетическое описание которых также попытается.

Так как настоящая статья представляет собой ввод к новым исследованиям (суб)-вулканических гор, в заключении обсуждается прогибное строение вулканических гор и описывается новый метод тектонического изучения таких гор.

MICROSEISMICAL EVALUATION OF THE EARTHQUAKE OF JANUARY 12, 1956, AND THE CRUSTAL STRUCTURE OF THE HUNGARIAN BASIN

By

E. BISZTRICSÁNY and D. CSOMOR

EÖTVÖS UNIVERSITY, BUDAPEST

The shock originated at Dunaharaszti on the 12th of January, 1956, permitted the determination of the crustal structure below the Hungarian Basin. According to results, the "granitic" layer lying below the sedimentary strata extends to a depth of 20,2 km, whereas the bottom of the "gabbroic" layer lies at a depth of 33 km. The velocities computed for the waves of the shock are in good agreement with the internationally used values determined elsewhere. The agreement is especially good for the P_n wave. The focus depth of 3,31 km indicates that the shock was not generated in the crust itself but rather in the sedimentary basement of the basin consisting of massive limestones; most probably as a consequence of the rejuvenation of a fault line. This process is generally characteristic of the Hungarian basin.

The earthquake originated at $0{,}6^h\ 46^m\ 09{,}3^s$ (C. E. M. T.) in the morning of the 12th of January, 1956 at Dunaharaszti, S of Budapest, was registered by seismic stations at distances as great as 2000 km. The European stations gave good registrations. A magnitude of 5,6 was computed from the seismogram of the Prague Anderson—Wood instrument. The preliminary macroseismical evaluation gave for the epicenter a strength of 7,5 according to the Mercalli—Sieberg scale.

In the following an attempt is made to determine the structure and dimensions of the crust below the Hungarian Basin with the aid of this shock.

As the most intense effect was restricted to a very small area, the macroseismically determined epicenter is regarded as the true one. The center of the most severely shocked area is characterized by the geographical coordinates 47°21′ N, 19°04′ E. This is the very epicenter. The distance of the stations evaluated was computed by the formula

$$\cos \triangle_n^\circ = X_0 X_n + Y_0 Y_n + Z_0 Z_n ,$$

$\triangle_n^\circ$ signifying the epicentral distance, and the further symbols being given by

$$X_n = \cos \varphi_n \cos \lambda_n$$

$$Y_n = \cos \varphi_n \sin \lambda_n$$

$$Z_n = \sin \varphi_n$$

φ_n is herein the geographical latitude, λ_n the longitude of the station. The zero index refers to the epicenter (Fig. 1).

The equation

$$\sqrt{\triangle_n^2 + h^2} = V_{\bar{P}} (t_n - t_0) \tag{1}$$

was applied to determine the relation of the speed of propagation of the direct wave, ($V_{\bar{P}}$), to origin time, (t_0), focus depth (h) and arrival time (t_n).

The data of seven of the available seismograms were utilized. Thus seven equations were obtained for three unknowns. Because of this, the determination



Fig. 1. Distribution of the stations whose data were utilized in evaluating the shock of January 12, 1956. The cross indicates the epicenter

of the unknowns was not unequivocal and the correct values had to be determined by compensation computation. Equation (1) can be written into the form

$$F_n = \frac{1}{V_{\bar{P}}} \sqrt{\triangle_n^2 + h^2} + t_0 - t_n = 0\,, \tag{2}$$

F_n being a quadratic function of three variables that can be linearized by evolution into a series, in order to permit the application of the method of least squares. Let us note the approximate values of velocity, depth and time with $V'_{\bar{P}}$, h' and t'_0, and the corrections with

$$\zeta = h - h'$$

$$\tau = t_0 - t'_0$$

$$\nu = v_{\bar{P}} - v'_{\bar{P}}$$

then

$$F_n = F_{n_0} + \frac{\partial F_{n_0}}{\partial v_{\bar{P}}} \nu + \frac{\partial F_{n_0}}{\partial h} \zeta + \frac{\partial F_{n_0}}{\partial t_0} \tau = 0, \tag{3}$$

the zero index indicating the value of the function at the approximated point. Introducing the abbreviations

$$\frac{\partial F_{n_0}}{\partial v_{\bar{P}}} = c_n, \quad \frac{\partial F_{n_0}}{\partial h} = b_n \quad \frac{\partial F_{n_0}}{\partial t_0} = a_n \qquad n = 1 \ldots 7$$

$$F_{n_0} = l_n$$

(3) obtains the form

$$F_n = a_n \tau + b_n \zeta + c_n \nu + l_n \tag{4}$$

The partial derivatives of (2) are

$$a_n = \frac{\partial F_{n_0}}{\partial t_0} = 1 \qquad b_n = \frac{\partial F_{n_0}}{\partial h} = \frac{1}{v'_{\bar{P}}} \frac{h'}{\sqrt{\triangle_n^2 + h'^2}}$$

$$c_n = \frac{\partial F_{n_0}}{\partial v_{\bar{P}}} = -\frac{1}{v'^2_{\bar{P}}} \sqrt{\triangle_n^2 + h'^2} \qquad \text{and}$$

$$l_n = \frac{1}{v'_{\bar{P}}} \sqrt{\triangle_n^2 + h'^2} + t'_0 - t_n \qquad n = 1 \ldots 7$$

The error equation system can be derived out of (4):

$$v_n = a_n \tau + b_n \zeta + c_n \nu + l_n \qquad n = 1 \ldots 7$$

Applying the method of least squares, the normal equation system is obtained. With the notations of Gauss,

$$[a\,a]\,\tau + [a\,b]\,\zeta + [a\,c]\,\nu + [al] = 0$$
$$[a\,b]\,\tau + [b\,b]\,\zeta + [b\,c]\,\nu + [bl] = 0$$
$$[a\,c]\,\tau + [b\,c]\,\zeta + [c\,c]\,\nu + [cl] = 0$$

The solution of the equation system yields the corrections to be applied to the approximated values. The middle errors of the individual corrections and consequently the errors of the shock parameters are then

$$m_\tau = \sqrt{\frac{[v\,v]}{(n-m)}}\, Q_{11} \; ; \; m_\zeta = \sqrt{\frac{[v\,v]}{(n-m)}}\, Q_{22} \; ; \; m_\nu = \sqrt{\frac{[v\,v]}{(n-m)}}\, Q_{33}$$

n denoting the number of stations, m that of unknowns. Q_{11}, Q_{22} and Q_{33} are the solutions of the weighting equations.

For the first compensation of the direct wave the authors used the V_p velocity value 5,5 km/sec on the basis of literature data, the h value 10 km by preliminary macroseismic evaluation, and the value 9,3 sec as an approximation of origin time, as obtained by compensating the equation

$$S_n - P_n = (K - 1)(P_n - t_0')$$

on the basis of the data of the stations listed below.

Station	P_n	S_n	$S_n - P_n$
Jena	06 47 40,1	06 48 53,7	73,6
Zagreb	46 53,3	47 26,9	33,6
Beograd	46 53,0	47 30,4	37,4
Câmpulung	47 23,8	48 17,1	53,3
Bacâu	47 32,5	48 31,3	58,8

The coefficients of the normal equation thus become

$$[a\,a] = 5 \quad [a\,b] = 256{,}7 \quad [a\,l] = 382{,}7 \quad [b\,b] = 14243{,}0; \quad [b\,l] = 21046{,}0.$$

The value $t_0' = 9{,}3$ sec was obtained for the solution of normal equations.

The compensation of h, $V_{\bar{P}}$ and t_0 values was performed by utilizing the data of the stations listed in the following table.

Station	Δ_n(km)	t_n
Budapest (W)	16,3	06 46 12,3
,, (Kr)	20,0	13,0
Kecskemét	69,1	21,3
Hurbanovo	86,7	25,4
Kalocsa	89,2	25,6
Wien	240,8	52,5
Câmpulung	495,3	47 39,9

The arrival times of the stations within the Carpathian Basin were corrected with 0,6 sec because of the loose sediments of 1,3 km average thickness and 2,2 km/sec seismic velocity determined by practical seismic investigations. The Câmpulung data were, however, left uncorrected, as this station is built on the basement of the Carpathians.

The first compensation yielded too great a correction for focus depth ($\zeta = -7{,}6$ km). Therefore the compensation was performed again with the

approximate values $h' = 3$ km, $t_0' = 9{,}3$ sec and $V_P = 5{,}5$ km/sec. The coefficients thereby obtained are seen below.

Station	a_n	b_n	c_n	l_n
Budapest (W)	1	0,0319540	— 0,56430	0,1038
„ (Kr)	1	0,0263250	— 0,68497	0,0673
Kecskemét	1	0,0078870	— 2,28630	0,5750
Hurbanovo	1	0,0062877	— 2,86780	— 0,3270
Kalocsa	1	0,0061116	— 2,95050	— 0,0010
Wien	1	0,0022650	— 7,96100	0,5870
Câmpulung	1	0,0010936	— 16,37300	— 0,5420

The normal equation system thus becomes

$$\begin{aligned} 7\,\tau + 0{,}81924\,\zeta - 33{,}688\,\nu + 0{,}4631 &= 0 \\ + 0{,}0018688\,\zeta - 0{,}12622\,\nu + 0{,}0082974 &= 0 \\ + 354{,}4\,\nu + 3{,}7231 &= 0 \end{aligned}$$

Its solution will be

$$\zeta = (-0{,}99 \pm 1{,}10) \text{ km}$$
$$\nu = (-0{,}012 \pm 0{,}024) \text{ km/sec}$$
$$\tau = (-0{,}01 \pm 0{,}03) \text{ sec}$$

Consequently, focus depth is $h = (3{,}31 \pm 1{,}10)$ km

origin time $t_0 = (9{,}29 \pm 0{,}03)$ sec

propagation velocity of the direct wave $V_P = (5{,}49 \pm 0{,}024)$ km/sec.

To be able to compute the depth of discontinuity surfaces it is further necessary to know the speed of propagation of the P^* and P_n waves in the corresponding layers, as determined from the travel-time curve. P_n is the wave refracted at the Mohorovičič discontinuity, P^* that refracted at the Conrad surface.

The data utilized to compensate the wave are as follows :

Station	Δ_n	t_{P^*}
Wien	240,8	06 46 48,6
Bacău	607,7	47 40,5
Jași	646,6	47,4

The normal equations become

$$3b + 1495{,}1\ m + 256{,}5 = 0$$

$$+ 845375{,}5\ m + 142221{,}6 = 0$$

The solutions are

$$V_{P*} = -\frac{1}{m} = (6{,}975 \pm 0{,}003)\ \text{km/sec},$$

$$b = (-13{,}99 \pm 1{,}07)\ \text{sec}.$$

The compensation data for the P_n wave were :

Station	Δ_n	t_{Pn}
Szeged	156,6	06 46 34,8
Wien	240,8	45,6
Zagreb.....	287,7	53,3
Beograd	300,0	53,0
Câmpulung	495,3	47 23,8
Bacău	607,7	32,5
Jași	646,6	35,7
Jena.....	674,4	40,1

The system of normal equations was

$$8b + 3409{,}1\ m + 558{,}8 = 0$$

$$+ 1745807{,}8\ m + 274757{,}9 = 0$$

The solutions were

$$V_{P_n} = -\frac{1}{m} = (8{,}182 \pm 0{,}005)\ \text{km/sec}$$

$$b = (-18{,}01 \pm 2{,}26)\ \text{sec}.$$

The travel time of the wave refracted at the Conrad discontinuity from the focus to the station is given by

$$t_{P*} - t_0 = \frac{2\,d_1 - (h - 1{,}3)}{V_{\bar{P}} \cos i} + \frac{\triangle_n - [2\,d_1 - (h - 1{,}3)]\ \text{tg}\ i}{V_{P*}}$$

The travel time of the wave refracted at the Mohorovičič discontinuity is

$$t_{P_n} - t_0 = \frac{2\,d_1 - (h - 2{,}6)}{V_{\bar{P}} \cos i_1} + \frac{2\,d_2}{V_{P^*} \cos i_2} + \frac{\triangle_n - 2\,d_2 \operatorname{tg} i_2 - [2\,d_1 - (h - 2{,}6)] \operatorname{tg} i_1}{V_{Pn}}$$

On substituting the computed values one obtains

$$d_1 = (18{,}9 \pm 3{,}7)\ \text{km}$$

$$d_2 = (12{,}8 \pm 1{,}2)\ \text{km}.$$

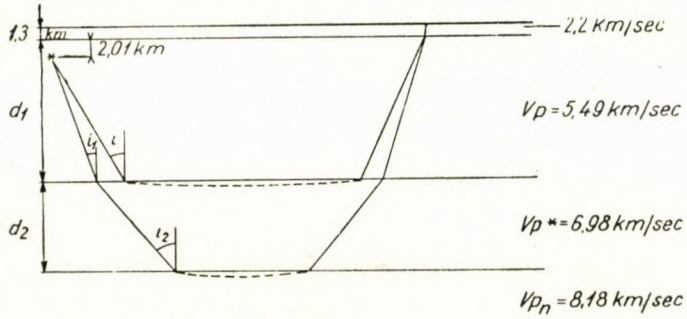


Fig. 2. The path of the refracted waves

The compensation of the transversal $\bar{S}$ wave was based upon following data:

Station	Δ_n	$t_{\bar{S}}$
Beograd	300,0	06 47 47,0
Câmpulung	495,3	48 42,7
Jași	674,4	49 32,3

The normal equations are

$$3b + 1469{,}7\ \text{m} + 481{,}0 = 0$$

$$+ 790137\ \text{m} + 255186 = 0$$

Hence

$$V_{\bar{S}} = -\frac{1}{m} = (3{,}586 \pm 0{,}002)\ \text{km/sec}$$

$$b = (-23{,}7 \pm 1{,}1)\ \text{sec}.$$

No S^* wave was observed in the seismograms and consequently no wave velocity was computed.

The compensation of the S_n wave:

Station	Δ_n	t_{S_n}
Zagreb.....	287,7	06 47 26,9
Beograd	300,0	30,4
Câmpulung	495,3	48 17,1
Bacău	607,7	31,3
Jena.....	674,4	53,7

Normal equations:

$$5b + 2365{,}1\,\mathrm{m} + 339{,}4 = 0$$

$$+ 1242207\,\mathrm{m} + 187211{,}8 = 0.$$

Hence

$$V_{S_n} = -\frac{1}{m} = (4{,}62 \pm 0{,}003)\ \mathrm{km/sec}$$

$$b = (-25{,}5 \pm 4{,}73)\ \mathrm{sec}.$$

The equations of the travel-time curves are

$$\bar{P}\ \text{wave}: t_{\bar{P}} = \frac{1}{5{,}49}\sqrt{\triangle^2 + 3{,}31^2} + 9{,}29$$

$$P^* \quad ,, \quad t_{P^*} = \frac{\triangle}{6{,}98} + 13{,}99$$

$$P_n \quad ,, \quad t_{P_n} = \frac{\triangle}{8{,}18} + 18{,}01$$

$$\bar{S} \quad ,, \quad t_{\bar{S}} = \frac{\triangle}{3{,}59} + 23{,}7$$

$$S_n \quad ,, \quad t_{S_n} = \frac{\triangle}{4{,}62} + 25{,}5$$

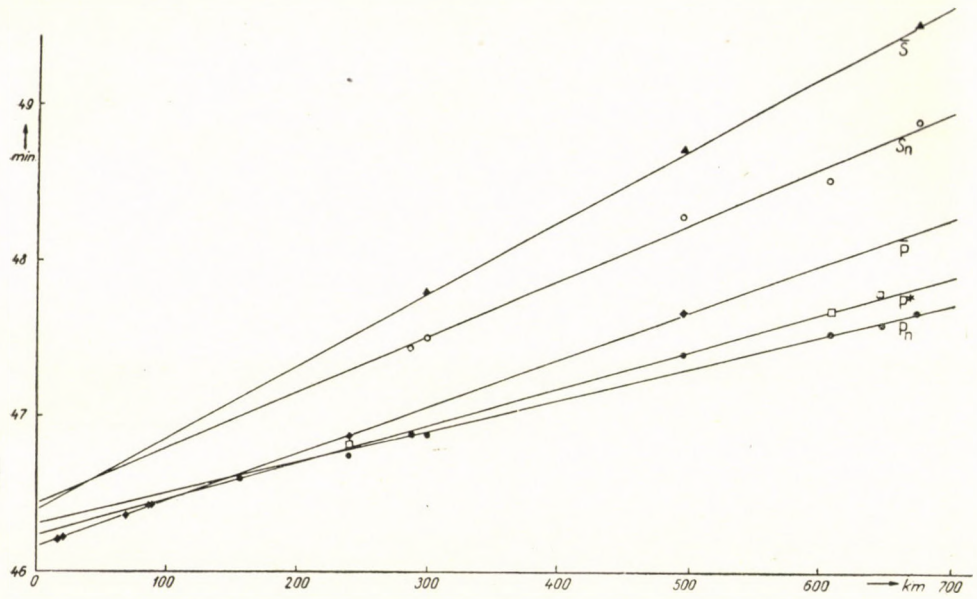


Fig. 3. Travel-time curves of the shock of January 12, 1956

The table below gives opportunity for comparing our results with those obtained at the Heligoland and Haslach blasts.

	Carpathian Basin	Heligoland	Haslach
$V_{\bar{P}}$	5,49 km/sec	5,60 km/sec	5,9— 6,0 km/sec
V_{P^*}	6,98 ,,	6,40 ,,	6,55 ,,
V_{P_n}	8,18 ,,	8,20 ,,	8,20 ,,
$V_{\bar{S}}$	3,59 ,,	2,94 ,,	
V_{S_n}	4,62 ,,	4,40 ,,	
Conrad surface	20,20 km	10,70 km	20,00—22,00 km
Mohorovičič surface	33,00 ,,	27,40 ,,	29,00—33,00 ,,

A thickness increase from Heligoland towards Haslach was established on the basis of the Germany blasts. This thickening seems to continue towards the Carpathian Basin as well.

REFERENCES

1. EGYED, L.: Geofizikai alapismeretek (Textbook of Geophysics). In Hungarian. Tankönyvkiadó, Budapest, 1955.
2. GÁLFI, J. and STEGENA, L.: Deep-reflections in the environment of Hajduszoboszló. Acta Geologica **IV**, 1956.
3. SCHMERWITZ: Ausgleichung der besten Stationsbeobachtungen der europäischen Erdbeben. Z. f. Geophysik, **14**, 1938.

MIKROSEISMISCHE BEARBEITUNG DES ERDBEBENS VOM 12. JANUAR 1956 UND DIE STRUKTUR DER ERDKRUSTE IM GEBIETE DES UNGARISCHEN BECKENS

Von

E. BISZTRICSÁNY und D. CSOMOR

Zusammenfassung

Das am 12. Januar 1956 in der Umgebung von Dunaharaszti stattgefundene Erdbe ben ermöglichte die Bestimmung der Struktur der Erdkruste im Gebiete des Ungarischen Beckens. Auf Grund der erzielten Ergebnisse reicht die unter der sedimentären Hülle gelagerte "Granitkruste" bis zu einer Tiefe von 20,2 km herab, während sich das Liegende der "Gabbrokruste" in einer Tiefe von 33 km befindet. Die aus dem Erdbeben für die seismischen Wellen berechneten Geschwindigkeitswerte stimmen mit den in anderen Gebieten gemessenen und international angewendeten Angaben gut überein. Besonders gut ist die Übereinstimmung im Falle der P_n-Welle. Die 3,31 km betragende Tiefe des Herdes weist darauf hin, dass das Erdbeben nicht der Erdkruste selbst, sondern den den Beckenboden bildenden massiven Kalksteinen entsprang, u. zw. aller Wahrscheinlichkeit nach als Folge der Erneuerung einer Störungslinie. Dieser Vorgang ist für das Ungarische Becken allgemein bezeichnend.

МИКРОСЕЙСМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ЗЕМЛЕТРЯСЕНИЯ 12 ЯНВАРЯ 1956 г И СТРОЕНИЕ КОРЫ ВЕНГЕРСКОГО БАССЕЙНА

Э. БИСТРИЧАНЬ и Д. ЧОМОР

Резюме

Землетрясение, имевшее место 12 января 1956 г. в окрестности с. Дунахарасти, допустило определение строения коры на территории Венгерского бассейна. По полученным данным «гранитовая» кора под осадочным слоем распространяется до глубины 20,2 км, в то время как подошва «габбровой» коры находится на глубине 33 км. Величины скоростей, рассчитанные из землетрясения, хорошо совпадают с международными данными, измеренными в других областях. Особенно хорошим является совпадение в скорости волны P_n. Глубина очага землетрясения, располагающегося на глубине 3,31 км, указывает на то, что землетрясение выскочило не из самой коры, а из подошвы бассейна, построенной карбонатными породами, по всей вероятности вследствие возобновления одной из сбросовых линий.

GEOTHERMIC INVESTIGATIONS IN THE HUNGARIAN PLAIN

By

T. Boldizsár,

POLYTECHNICAL UNIVERSITY, SOPRON

The statistical interpretation of the outflow temperatures of 431 wells scattered on the Hungarian Plain and the correction of temperatures, made it possible to ascertain the average gradient of temperature of this territory. The average gradient was found to be $4{,}76 \cdot 10^{-4}$ deg. C/cm. The temperature survey in ten wells reaching 2000 m in depth showed that this gradient seems to be rather the lower limit as the average gradient values were between 5 and $7 \cdot 10^{-4}$ deg. C/cm. Assuming the average value of conductivity of the Tertiary strata building up this basin 0,004 cgs, the average terrestrial heat flow is at least $1{,}9 \cdot 10^{-6}$ cal/cm^2, sec and it is probable that the average value is higher and can be taken about $2{,}4 \cdot 10^{-6}$ cal/cm^2, sec.

As it is well known, the Hungarian Plain may be considered as a basin surrounded mainly by Mezozoic and Palaeozoic mountains. The bottom of the basin is formed by primary Mezozoic, but in some places Paleozoic rocks, gradually sunk to a depth of 3000 m, and in some places even deeper, was filled up by Tertiary sedimentary formations, mainly Miocene and Pliocene clays, marls, sand- and limestones, moreover there are, chiefly in its Northern part, Eocene and Oligocene strata (Fig. 5.) This basin has been well known since the second part of the last century for its small geothermic gradient.

But up to now there have been no measurements concerning the value of the terrestrial heat flow, i.e. the quantity of heat streaming from the interior of the earth to its surface. Though we are in possession of numerous data of temperature measurements, the thermal conductivity of the strata has not been measured up to now.

Sümeghy in the 'twenties of this century measured on the Hungarian Plain (Fig. 1) the temperature of the water flowing out of 431 artesian wells and in 1929 published the data of measurement and their interpretation [1]. The same series of measurements were interpreted in 1953 by Scheffer and Kántás too [2]. The fundamental error of both interpretations is that in the calculation of the temperature gradient of the wells, bored to a depth of 20—460 m, the depth of the so-called neutral stratum (about 20 m under the surface) was deduced from the depth of the water supplying stratum, and therefore the values of the gradient of temperature, especially when calculated for wells of small depth, were too high and considerably differ from their true value.

Furthermore, the cooling down of the water flowing upward in the wells has not been taken into consideration and therefore smaller value swere calculated for the gradient of temperature. In 1956 I investigated the temperature distribution of flowing wells, and the correction of temperature for virgin rock temperature [3] and applied the results to obtain the geothermic correction of one of the wells on the plateau of the Colorado [4]. With the aid of the result, the virgin rock temperatures can be calculated from the temperature

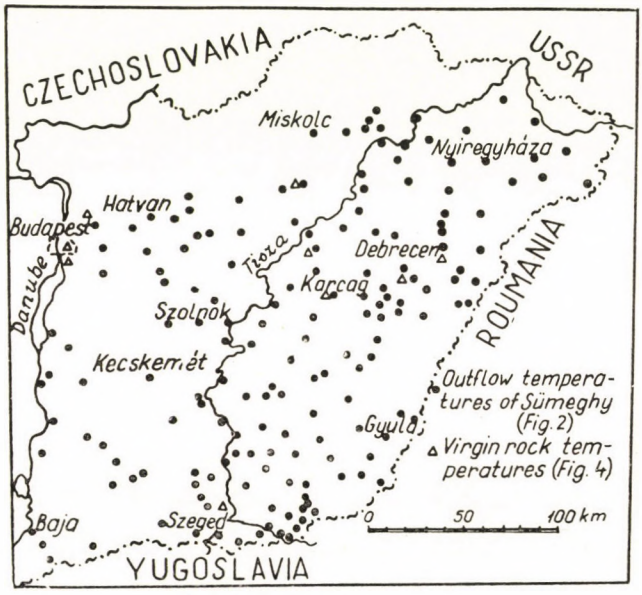


Fig. 1

of the outflowing liquid. According to it, the true temperature gradient from the differences in temperature (τ) between the liquid and the rock, measured on the surface, is

$$\sigma = \frac{\lambda \cdot F(\psi)\,\tau}{V \cdot c\left[1 - \exp\left(-\frac{\lambda F(\psi) H}{V \cdot c}\right)\right]} \tag{1}$$

where V is the quantity of liquid flowing in the well ; c is the specific heat of the liquid ; H the depth of the water-supplying stratum ; λ is the equivalent thermal conductivity of the rocks.

$$F(\psi) = \frac{8}{\pi}\int_0^{\infty} \frac{e^{-\psi\beta^2}}{J_0^2(\beta) + Y_0^2(\beta)} \frac{d\beta}{\beta} \tag{2}$$

where $\psi = \frac{at}{R^2}$; a is the thermal diffusivity ; t is the time elapsed from the start of the liquid flow ; R is the radius of the borehole ; β is the variable of the integral, J_0 and Y_0 are Bessel-functions of the first and second kinds of zero order ; the value for $F(\psi)$ can be made up from the charts [5].

To compute the correction of the original measurements carried out by SÜMEGHY, some necessary data are lacking, as for instance : the thermal con-

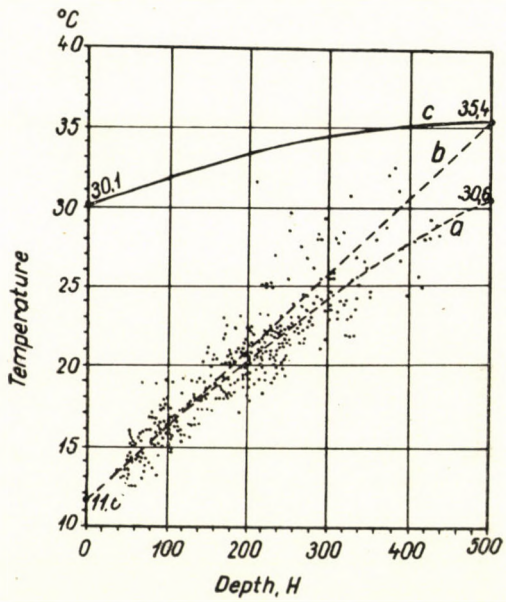


Fig. 2

ductivity of the strata, the quantity of water, the time elapsed from the start of the liquid flow and so on, therefore the geothermic correction for each individual well cannot be made.

The outflow temperature data given by SÜMEGHY have been recently statistically treated by STEGENA [6]. On the basis of the data of measurement the best fitting cubic parabola was calculated (Fig. 2"*a*") further the gradient of temperature (σ) as a function of depth. It was found that its value extrapolated to the surface is $4{,}76.10^{-4}$ °C/cm, while it decreasing in depth of 500 m to $3{,}71.10^{-4}$ °C/cm. The value of the so-called geothermical gradient (gg) is of 21,0 and 27,0 m/°C, respectively. The relation of the gradient to the depth is parabolical (Fig. 3). The values gained in this way are average values, and can be considered as average values for the whole of the Hungarian Plain.

The authors [1, 2, 6] we referred to, interpreted the change of gradient in such a way that it decreases with the depth, and they came to the conclusion

that there must be "geothermal zones" and "geothermal anomalies". There is no need for these assumptions.

Assuming that the decrease of the gradient appears as a consequence of the lack of correction it may be concluded that the calculations are not based on real, but on apparent gradients i. e. on the temperature of the water flowing out which may considerably differ from that of virgin rock. With the help of this assumption it is possible to make the correction. Quoted from my work

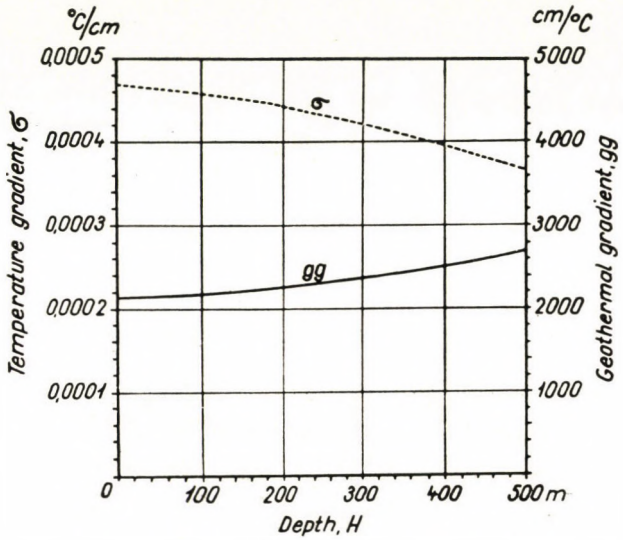


Fig. 3

[3] the value of the correction of the gradient of temperature can be calculated from the apparent gradient σ_{app}, relative to the depth of the inflow of water on the basis of the following relationship

$$\Psi = \frac{\lambda \cdot F(\psi) \cdot H}{V \cdot c \left[1 - \exp\left(-\frac{\lambda \cdot F(\psi) H}{V \cdot c}\right)\right]} \tag{3}$$

where $\Psi = \frac{\sigma}{\sigma_{app}}$ and the true gradient is

$$\sigma = \psi \cdot \sigma_{app}. \tag{4}$$

It can be assumed from these results that theoretically the true gradient can be measured, where there is no correction caused by the cooling down

of the water, i. e. on the surface, and it is obvious that the true value of the gradient is the extrapolated value of the σ-curve on the surface. As the value of σ_{app} is known from Fig. 3, the value for Ψ in a depth of 500 m is :

$$\Psi = \frac{4{,}76 \cdot 10^{-4}}{3{,}71 \cdot 10^{-4}} = 1{,}283$$

On this basis from Eq. 3 the value of $\varepsilon = \frac{\lambda \cdot F(\psi)}{V \cdot c}$ may be calculated :

$$\varepsilon H = \Psi \left[1 - \exp\left(-\varepsilon H\right)\right] \tag{5}$$

Eq. 5 cannot be solved with ε, but its value can be calculated by the way of approximation. Its value is :

$$\varepsilon = 0{,}00106.$$

From this value an average quantity of liquid can be calculated, if we possess some basis for the values of λ and t. It must be remembered that the average quantity of liquid — on the basis of STEGENA's calculations — is the quantity of liquid in an idealized well, bored through the thermal conducting stratum, typical of the average conditions for the Hungarian Plain. Accepting values for λ between 0,03 and 0,05 cgs, respectively, as upper and lower limiting values, furthermore, fixing the value for t with $3{,}6 \cdot 10^7$ and $3{,}6 \cdot 10^0$ sec as possible lower and upper limits, the value of the quantity of liquid in the ideal well can be computed with the following equation

$$V = \frac{\lambda \cdot F(\psi)}{\varepsilon \cdot c} \tag{6}$$

Table I gives the volume rate of water in cm^3/sec, taking finally into consideration the average radius of the casing equal to $R = 10$ cm.

Table I

λ / t	0,003	0,005
	cal/cm · sec · °C	
sec	V cm^3/sec	
$3{,}6 \cdot 10^7$	383	366
$3{,}6 \cdot 10^8$	381	288

According to Table I, the thermal conductivity is of little effect on the value of the quantity of water, while the presumed time (14 months, and 11,4 years, respectively) has a much greater effect on the results of the calculations. The probable quantity of water is about 330 cm^3/sec.

In Fig. 3 the exponential curve "c" represents the distribution of temperature in the ideal well, calculated with ε from Eq. 5. With the help of ε we get the distribution of temperature in the whole length of the ideal well, using Eq. 1 ($\tau = T - 11{,}6$ deg. C)

$$T = 11{,}6 + \frac{\sigma}{\varepsilon}[1 - \exp(-\varepsilon . z)] \tag{7}$$

where $z = 50\,000 - H$.

From the above-mentioned equation we get 30,1 °C, this being the value for the temperature of the liquid flowing out, where $H = 500$ m. Considering that SÜMEGHY measured the temperatures of the water flowing out, the average values calculated by STEGENA on that basis, give outflow temperatures. From this it becomes obvious that in depth of 500 m the not-corrected average temperature has to be same as the temperature of liquid flowing out, calculated from Eq. 7. According to the "a" curve of Fig. 2, the temperature, without correction, in depth of 500 m is 30,6 °C, while the Eq. 7 gives 30,1 °C. The difference is only 0,5 °C, which shows that the reasoning is correct and being sufficiently accurate for the calculation of the terrestrial heat flow.

The true average temperature gradient of the territory investigated being $\sigma = 4{,}76 \cdot 10^{-4}$ °C/cm, we get 35,4 °C as the average temperature of the virgin rock in the depth of 500 m, and the temperature of the surface is 11,6 °C. The true average virgin rock temperature is of course increasing linearly to the depth (Fig. 2"*b*").

My measurements of thermal conductivity performed in the Pliocene and Miocene sediments at Nagylengyel [7] where the conditions are similar to those of the Hungarian Plain, showed conductivity values between 0,00307 and 0,00643 cgs, and the average thermal conductivity was of 0,00439 cgs. The porosity of these sandstones, marls and sands was between 5 and 21 per cent 13,8 per cent on the average. The sediments building up the Hungarian Plain are very similar to those of Nagylengyel as far as geological and petrographic compositions are concerned. It may be concluded that the Tertiary formations building up the Hungarian Plain down to a depth of 500 m, the thermal conductivity of these porous and always moist formations varies between 0,003 and 0,006 cgs and its average value can be assumed at least with 0,004 as was the case in Nagylengyel. STEGENA counts with a value of 0,002—0,004, but the lower value stands for dry, porous sediments. Neither in the Hungarian Plain, nor elsewhere, are the porous sediments dry, they are wet and their porous volume is filled up by liquid. Therefore, the thermal conductivity of the wet rocks, in respect to the dry rocks, according to the volume of the pores, may be several times greater than has been proved by my investigations made on samples taken at Nagylengyel (e. g. the thermal conductivity of lower

Pannonian sandstone, the porosity of which is 21,56 per cent, is 0,00281 cgs in dry condition and 0,00643 cgs when saturated with water).

Taking into consideration all the above-exposed, the probable value of the terrestrial heat flow is, taking a gradient of $4{,}76 \cdot 10^{-4}$ °C/cm and a thermal conductivity of 0,004 cal/cm, sec. deg. C into consideration,

$$1{,}904 \cdot 10^{-6} \text{ cal/cm}^2\text{, sec.}$$

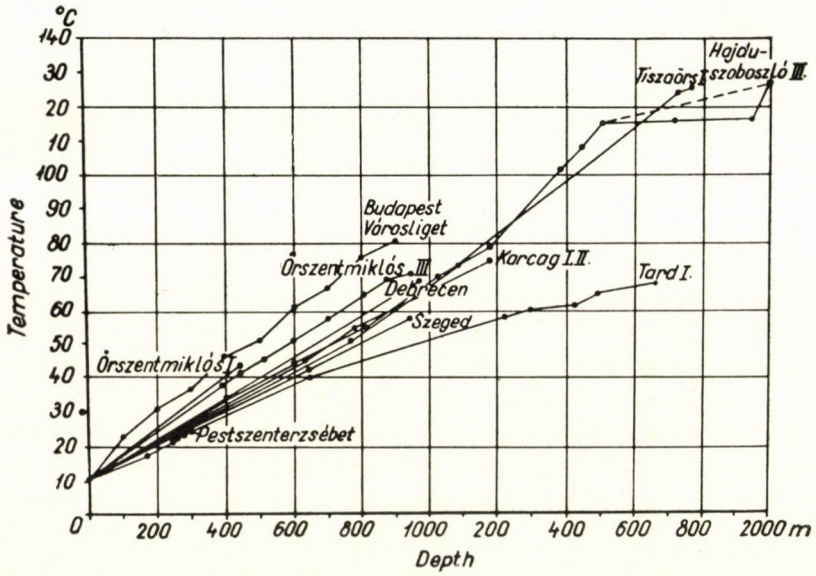


Fig. 4

This value is based on measurements made on 431 wells, plotted on Fig. 1 and therefore characterizes the average conditions of that part of the Hungarian Plain, which is situated inside the present boundaries of Hungary. Due to the great number of measurements it may be considered a quite good average value.

Since the measurements executed by SÜMEGHY, between 1930 and 1945, many deep bore-holes were sunk in the Hungarian Plain down to 2000 m depth [10], for the exploration of oil. The data of temperature measured in these bore-holes give a very good approximation of the original temperature of the formation (marked in Fig. 1 by small triangles). Unfortunately, measurements relative to thermal conductivity are not available. Fig. 4 shows the temperatures as functions of depth, which lead to the following conclusions :

1-st : Neither taking the Zsigmondy-bore-hole in the town park of Budapest, neither the bore-hole of Tard-1 into account which are situated on the border of the Hungarian Plain and show a relatively high, respectively low gradi-

ent of temperature, it can be ascertained by data from the other six bore-holes, that at the depth of 500 m, the virigin rock temperature is between 35 and 45°, that is to say, the corrected temperature of 35,4 °C for a depth of 500 m appears to be rather towards the lower limiting value, than the average. The gradients of temperature, calculated from these, are between $7 \cdot 10^{-4}$ and $5 \cdot 10^{-4}$ °C/cm. Calculating with a conductivity of 0,004 cgs, the value of the terrestial heat flow would vary between $2 \cdot 10^{-6}$ and $2{,}8 \cdot 10^{-6}$ cgs ; an average value of $2{,}4 \cdot 10^{-6}$ cgs may be taken into consideration. By all accounts it shows, that the original temperature of the formations corrected by my method

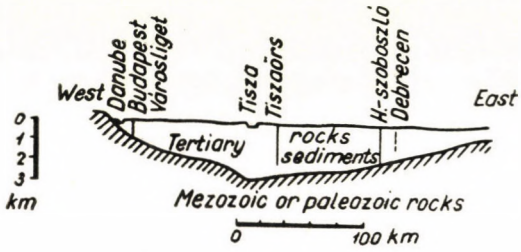


Fig. 5

on the basis of the measurements made by SÜMEGHY, and the assumption of an average thermal conductivity of 0,004 cgs cannot result in an exaggeratedly high heat flow. It is even probable that the $1{,}9 \cdot 10^{-6}$ cgs value for the heat flow has to be considered as rather the lower limiting value.

2-nd: Beyond 500 m, down to a depth of 1000—1200 m the temperature continues to increase in a fairly steadily and the gradient of temperature remains almost constant and the same as between 0—500 m. It may be assumed that conductivity does not substantially change.

3-rd: The data of only two bore-holes at a depth of more than 1180 m are available ; according to these, the temperature gradient suddenly increases towards the depth of 1500 and 1700 m, respectively. The values for the Hajdúszoboszló bore-hole are $11{,}2 \cdot 10^{-4}$ °C/cm, those for Tiszaörs $7{,}7 \cdot 10^{-4}$ °C/cm. The reason for this is certainly the lower thermal conductivity of the strata (0,0018 and 0,0024 cgs, respectively). The bore-hole of Hajdúszoboszló crosses between 1500 and 2000 m strata of good thermal conductivity and the temperature gradient diminishes to $2{,}2 \cdot 10^{-4}$ °C/cm. The thermal conductivity of these strata is of about 0,009 cgs. But it is quite possible that the strata of such high thermal conductivity do not in reality exist and presumably the measurements of temperature between 1200 and 1950 m were inaccurate, or were disturbed by some unknown effects.

Taking the more recent and more accurate measurements into consideration, which — though in a few places only — gave accurate original temperatures of the formations and extend down to a depth of 2000 m, it may be

pointed out that on the territory of the Hungarian Plain the terrestrial heat flow is at least $1{,}9—2{,}0 \cdot 10^{-6}$ cal/cm², sec, or even above this value and its average value is probably $2{,}4 \cdot 10^{-6}$ cgs. Its consequence is that the gradient of temperature in the strata of an assumed average conductivity 0,004 cgs (0,0018—0,006 cgs/ on the average varies between $4{,}5 \cdot 10^{-6}$ and $11{,}2 \cdot 10^{-6}$ °C/cm. Its average value is about $5{,}8 \cdot 10^{-4}$ °C/cm. As the Tertiary sediments of a thickness of 1000—3000 m on the whole, deposited on the primary mountain range [11] have normal thermal conductivities, the immediate cause of the relatively high temperature gradient has to be sought in the great terrestrial heat flow.

The reason, why the value of the terrestrial heat flow, observed in the Great Hungarian Plain is almost twice as high as its average value as far which was observed on the surface of the earth [12], has up till now not been explained.

REFERENCES

1. Sümeghy, J.: Die geothermischen Gradienten des Alföld. Jahrb. Kgl. Ung. Geol. Anst. Budapest **XXVIII,** 1929.
2. Scheffer, V.—Kántás, K.: Regionale Geophysik von Transdanubien. Acta Technica Acad. Sci. Hung. **I—III,** 1951. 1—22.
3. Boldizsár, T.: Temperature drop of fluids rising in bore holes. Acta Technica Acad. Sci. Hung. **XIX,** 1958. 371—378.
4. Boldizsár, T.: The distribution of temperature in flowing wells. Am. J. Sci. (under print).
5. Carslaw, H. S.—Jaeger, J. C.: Conduction of heat in solids. Oxford 1947. 183.
6. Stegena, L.: Dissertation at the Hung. Acad. of Sciences, Budapest 1957.
7. Boldizsár, T.: Heat flow in the oil field of Nagylengyel. Publications of Fac. Ming. Sopron. **XX,** 1957. (under print)
8. Boldizsár, T.: Measurement of the terrestrial heat flow in the coal mining district of Komló. Acta Technica Acad. Sci. Hung. **XV,** 1956. 219—228.
9. Boldizsár, T.: Terrestrial heat flow in Hungary. Geofisica pura e applicata. **34,** 1956. 66—70.
10. Schmidt, E. R.: Tiefbohrungen des Aerars nach Kohlenwasserstoffen. Mitt. Jbuch Kgl. Ung. Geol. Anst. Budapest **XXXIV,** 1939. 205—267.
11. Vadász E.: Magyarország földtana. Akadémiai Kiadó, Budapest 1953. 215—241.
12. Birch, F.: The present state of geothermal investigations. Geophysics, **XIX,** 1954. 645—65 9

GEOTHERMISCHE UNTERSUCHUNGEN IN DER GROSSEN UNGARISCHEN TIEFEBENE

T. BOLDIZSÁR

Zusammenfassung

Auf Grund der statistischen Interpretation des Ausflusswassers von 431 Brunnen und unter Berücksichtigung der Temperaturkorrektion konnten die durchschnittlichen geothermischen Verhältnisse der Grossen Ungarischen Tiefebene geklärt werden. Der Wert des durchschnittlichen Gradienten beläuft sich in diesem Gebiete auf $4{,}76 \cdot 10^{-4}$°C/cm. In zehn Bohrlöchern bis zu einer Tiefe von 2000 m durchgeführte Untersuchungen ergaben aber einen höheren Wert: 5 bis $7 \cdot 10^{-4}$ °C/cm. Wird der Wert der durchschnittlichen Wärmeleitfähigkeit der tertiären Schichten mit 0,004 cgs angenommen, ist der terrestrische Wärmestrom wenigstens $1{,}9 \cdot 10^{-6}$ cal/cm² · sec, wahrscheinlich aber noch höher und kann im Mittelwerte mit $2{,}4 \cdot 10^{-6}$ cal/cm² · sec angenommen werden.

ГЕОТЕРМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НА БОЛЬШОЙ ВЕНГЕРСКОЙ НИЗМЕННОСТИ

Т. БОЛЬДИЖАР

Резюме

На основании статистической интерпретации температуры воды, изливающейся из 431 колодцев и с учетом температурной коррекции делается попытка объяснить среднии геотермические условия Большой Венгерской Низменности. Величина среднего градиента на указанной территории составляет $4{,}76 \cdot 10^{-4}$ °C/см. Однако исследованиями, проведенными в 10 скважинах до глубины 2000 м, были предоставлены большие этого градиенты, а именно от 5 до $7 \cdot 10^{-4}$ °C/см. Принимая величину средней теплопроводимости третичных слоев равной 0,004 cgs, тепловой поток земли будет не меньше $1{,}9 \cdot 10^{-6}$ кал/см². сек, но вероятно больше этой величины и составляет в среднем $2{,}4 \cdot 10^{-6}$, кал/см². сек.

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója Műszaki felelős: Farkas Sándor
A kézirat nyomdába érkezett: 1958. III. 10. — Terjedelem: 13,25 (A/5) ív, 51 ábra (7 szines), 11 melléklet

Akadémiai Nyomda Budapest, V., Gerlóczy u. — 45072/58 — Felelős vezető: Bernát György

The *Acta Geologica* publish papers on geological and relative subjects in English, German, French and Russian.

The *Acta Geologica* appear in parts of various size, making up one volume yearly.

Manuscripts should be addressed to :

Acta Geologica, Budapest 62, Postafiók 440.

Correspondence with the editors and publishers should be sent to the same address.

The rate subscription to the *Acta Geologica* is 110 forints a volume. Orders may be placed with "Kultura" Foreign Trade Company for Books and Newspapers (Budapest, VI., Népköztársaság útja 21. Account No. 43-790-057-181) or with representatives abroad.

Les *Acta Geologica* paraissent en français, allemand, anglais et russe et publient des travaux du domaine des sciences géologiques.

Les *Acta Geologica* sont publiés sous forme de fascicules qui seront réunis en un volume par an.

On est prié d'envoyer les manuscrits destinés à la rédaction à l'adresse suivante :

Acta Geologica, Budapest 62, Postafiók 440.

Toute correspondance doit être envoyée à cette même adresse.

Le prix de l'abonnement annuel est 110 forints.

On peut s'abonner à l'Entreprise du Commerce Extérieur de Livres et Journaux «Kultura« (Budapest, VI., Népköztársaság útja 21. Compte-courant No. 43-790-057-181) ou à l'étranger chez tous les représentants ou dépositaires.

«*Acta Geologica*» публикует научные статьи из области геологических наук на русском, немецком, английском и французском языках.

«*Acta Geologica*» выходит отдельными выпусками разного объема. Несколько выпусков составляют ежегодно один том.

Предназначенные для публикации рукописи следует направлять по адресу :

Acta Geologica, Budapest 62. Postafiók 440.

По этому же адресу направлять всякую корреспонденцию для редакции и администрации.

Подписная цена «*Acta Geologica*» — 110 форинтов за том. Заказы принимает предприятие по внешней торговле книг и газет «Kultura» (Budapest, VI., Népköztársaság útja 21. Текущий счет № 43-790-057-181) или его заграничные представительства и уполномоченные.

40,— Ft

INDEX

MINERALOGIA — PETROGRAPHIA — GEOCHIMIA

BÁRDOSSY, GY.: The Geochemistry of Hungarian Bauxites, Part I. — Geochemie der ungarischen Bauxite I. — Геохимия бокситов Венгрии I. 103

CSAJÁGHY, G.—EMSZT, M.—SZEPESI, K.: The Chemical Composition of Montmorillonite. — Chemische Zusammensetzung des Montmorillonits — Химический состав монтмориллонита 157

ERDÉLYI, J.—KOBLENCZ, V.—TOLNAY, V.: Über Hydroparagonit, ein neues Glimmermineral, sowie über seine Beziehungen zum Hydromuskovit, Natronillit und Brammallit. — Hydroparagonite, a New Mica Mineral and its Relations to Hydromuscovite, Natronillite and Brammallite — О новом слюдяном минерале гидропарагоните, а также о его отношениях с гидромусковитом, натрониллитом и браммаллитом 169

FÖLDVÁRI-VOGL, M.—KLIBURSZKY, B.: Essai sur la détermination des chaleurs de dissociation des minéraux. — Versuch der Bestimmung der Zersetzungswärme von Mineralen — Попытка определения теплоты разложения минералов 187

SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: On the Petrology of Volcanic Rocks and the Interaction of Magma and Water. — Über die Petrologie der Vulkanite und die Wechselwirkung von Magma und Wasser — О петрологии вулканических пород и о взаимодействии магмы и воды 197

GEOPHYSICA

BISZTRICSÁNY, E.—CSOMOR, D.: Microseismical Evaluation of the Earthquake of January 12, 1956, and the Crustal Structure of the Hungarian Basin — Mikroseismische Bearbeitung des Erdbebens vom 12. Januar 1956 und die Struktur der Erdkruste im Gebiete des Ungarischen Beckens — Микросейсмическая обработка землетрясения 12 января 1956 г. и строение коры Венгерского бассейна ... 235

BOLDIZSÁR, T.: Geothermic Investigations in the Hungarian Plain. — Geothermische Untersuchungen in der Grossen Ungarischen Tiefebene — Геотермические исследования на Большьой Венгерской низменности 245

ACTA GEOLOGICA

(REM CRYSTALLOGRAPHICAM, MINERALOGICAM, PETROGRAPHICAM, GEOCHIMICAM, GEOPHYSICAM PALAEONTOLOGICAMQUE INCLUDENTIA)

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

REDIGIT

E. SZÁDECZKY-KARDOSS

TOMUS V FASCICULI 3—4

AKADÉMIAI KIADÓ BUDAPEST

1958

ACTA GEOLOGICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA FÖLDTANI KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTŐSÉG ÉS KIADÓHIVATAL: BUDAPEST, V., ALKOTMÁNY UTCA 21.

Az *Acta Geologica* német, angol, francia és orosz nyelven közöl értekezéseket a földtan és rokon tudományok köréből.

Az *Acta Geologica* változó terjedelmű füzetekben jelenik meg: több füzet alkot évenként egy kötetet.

A közlésre szánt kéziratok a következő címre küldendők:

Acta Geologica, Budapest 62, Postafiók 440.

Ugyanerre a címre küldendő minden szerkesztőségi és kiadóhivatali levelezés.

Az *Acta Geologica* előfizetési ára kötetenként belföldre 80 forint, külföldre 110 forint. Megrendelhető a belföld számára az Akadémiai Kiadónál (Budapest, V., Alkotmány utca 21. Bankszámla 05-915-111-44), a külföld számára pedig a „Kultúra" Könyv és Hírlap Külkereskedelmi Vállalatnál (Budapest, VI., Népköztársaság útja 21. Bankszámla 43-790-057-181 sz.) vagy annak külföldi képviseleteinél, bizományosainál.

Die *Acta Geologica* veröffentlichen Abhandlungen aus dem Bereiche der geologischen Wissenschaften in deutscher, englischer, französischer und russischer Sprache.

Die *Acta Geologica* erscheinen in Heften wechselnden Umfanges. Mehrere Hefte bilden jährlich einen Band.

Die zur Veröffentlichung bestimmten Manuskripte sind an folgende Adresse zu senden:

Acta Geologica, Budapest 62, Postafiók 440.

An die gleiche Anschrift ist auch jede für die Redaktion und den Verlag bestimmte Korrespondenz zu senden.

Abonnementspreis pro Band: 110 Forint. Bestellbar bei dem Buch- und Zeitungs-Aussenhandels-Unternehmen »Kultura« (Budapest, VI., Népköztársaság útja 21. Bankkonto Nr. 43-790-057-181) oder bei seinen Auslandsvertretungen und Kommissionären.

THE GEOCHEMISTRY OF HUNGARIAN BAUXITES

PART II

THE VARIATION OF THE MAIN ELEMENTS OF BAUXITE

By

GY. BÁRDOSSY

HUNGARIAN GEOLOGICAL INSTITUTE, BUDAPEST

In a previous paper the author has studied the quantity relations of the main elements of Hungarian bauxite. In the present paper the variations of the distribution of the main elements have been treated.

To determine the interrelation of the main elements, a two-variable correlation reckoning was carried out on 83,620 pairs of analysis values. It has been found that, as related to the variations of alumina content, the variations of the rest of the main components split up into three sections, the first one being connected with pre-bauxitization processes, the second one with bauxitization itself and the third one with processes subsequent to bauxitization.

Subsequently, the author has studied the variations of the main elements in function of the distance of the sample from bedrock and cover. In the course of this work, 87.405 pairs of analysis values were subjected to correlation reckoning. It was established that, on the hand of the variations of the main elements, several characteristic locality types may be distinguished. From the nature of the variations mentioned interesting inferences could be drawn as to the nature of the bauxitization process.

Finally, on the basis of correlation reckoning, the interrelation of the percentages of the main elements and the thickness of the bauxite body was determined.

The results of the investigations above described have shown that in Hungarian bauxite Al, Fe and Ti form a geochemically coherent group. Their enrichment and leaching shows a more or less parallel trend. The behaviour of silica is, on the other hand, opposite to that of the members of this group. The amount of combined water in bauxite is to some extent independent of the variation of the rest of the main elements. Its variations are mainly governed by the oxidative or reductive properties of the environment.

In Part I. of this paper we have determined the percentual distribution of the main elements of bauxite and analyzed this distribution from different points of view[4.] In the following we will investigate the laws governing the changes in the distribution of the main elements.

Investigation into this complex of problems is especially justified in the case of bauxite, for, as it is widely known, of all our sedimentary rocks bauxite has the most capriciously variable chemical composition.

1. Interdependence of the main elements

The interrelations of the main elements are studied by the method of correlation calculus used in mathematical statistics. This method permits the precise processing on uniform principles of the huge analysis material. The pertinent methodological problems of correlation calculus were treated in a separate paper [3].

The correlation computation carried out has involved 20,905 five component routine analyses, grouped into 83.620 pairs.

Aluminium being the most important element of bauxite, it was chosen as the basis to which all other constituents were related by a two-variable correlation reckoning.

a) *Interdependence of Al_2O_3 and SiO_2*

The interdependence named may be best characterized by determining the average SiO_2 percentage belonging to every one-per-cent interval of the

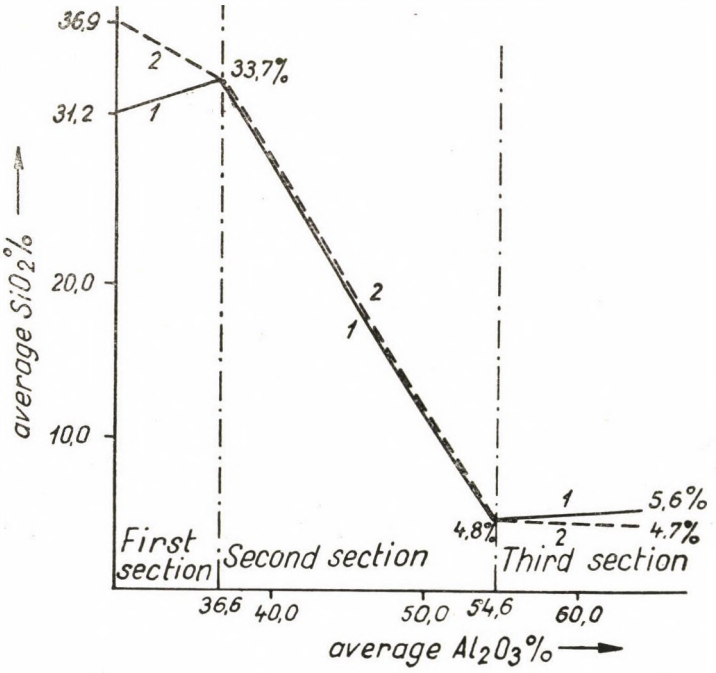


Fig. 1

Al_2O_3 percentage scale. The computations by which these relations were determined are given in separate correlation tables.

The average results of the correlation reckoning were represented in rectangular coordinates. The values of Al_2O_3 percentage were plotted on the horizontal axis, the corresponding values of SiO_2 percentage on the vertical axis.

The course of the SiO_2 graphs of the analyzed occurrences is summarized in the average graph of Fig. 1. The diagram is divided into three sections of

sharply diverging character. In the first one there is no unequivocal correlation between the percentages of Al_2O_3 and SiO_2. In the second section the SiO_2 content rapidly decreases with the increase of the Al_2O_3 content. Finally, in the third section there is an enrichment of SiO_2 with increasing alumina content on most of the occurrences, while some are characterized by a slight decrease of the SiO_2 content (Table I).

The first section reaches from the lowest extremes of alumina content to an alumina content of 36,6 per cent on the average. This limit practically coincides with the clayey bauxite-bauxitic clay boundary (36,7 per cent). This is one of the most cogent reasons for the delimitation of rock types as suggested in [4] (25 per cent of free Al_2O_3 or a silica ratio of 1,14). The positions of the first-to-second section limit found at the individual occurrences are not much different from the above given avarage : the right-hand extreme is at 39,5 per cent (Izamajor), the left-hand one at 33,5 per cent (Dorottya-Szárhegy) Al_2O_3.

In the first section the silica content has exhibited a decreasing trend in 8, an increasing one in 7 of the occurrences. The rates of both decrease and increase have been rather low: an average of + 0,49 per cent increase and — 0,35 per cent decrease respectively of SiO_2 per one per cent increase of alumina content.

The lower limit of the second section is given by the above mentioned alumina percentage of 36,6. Its upper limit lies on the average at 54,6 per cent. On the individual occurrences a maximum limit of 59,5 per cent (Bagolyhegy) and a minimum of 48,5 per cent (Malomvölgy and Dorottya-Szárhegy) has been found. The limit is generally lower with the occurrences of greater combined water (trihydrate) content (Darvastó, Félix II., Dorottya-Szárhegy, Malomvölgy, Kincses-József, Rákhegy, Nagyegyháza, Óbarok-Ujbarok ; 48,5 to 55,5 per cent.). In those of smaller combined water content (monohydratic composition) the upper limit of the second section is between 55,5 and 59,5 per cent (Izamajor, Táncsics II, Dült-Nyires, Cseres, Tormáskut, Városlőd, Bagolyhegy, Nagyharsány).

In the second section there is a particularly close relation between the variation of the two constituents : within this section, the average SiO_2 content decreases from 33,7 per cent to 4,8 per cent. One per cent increase in alumina content is equivalent to an average of 1,62 per cent decrease in SiO_2. The greatest rate of decrease of SiO_2 has been found at the Malomvölgy occurrence (2,26 per cent), the smallest one at Bagolyhegy (1,19 per cent). In general, decrease is more rapid with trihydratic occurrences (1,77 per cent on the average) than with monohydratic ones (1,43 per cent).

The third section extends from the upper limit of the second section to the upper extremes of alumina content. In this section the rapid decrease of silica content prevails no more. In six of the occurrences the decrease goes

Table I

The correlation of Al_2O_3 *and* SiO_2 *content in bauxite*

Occurrence	Variation of SiO_2 in first section %	Border value of first and second sections Al_2O_3 %	Variation of SiO_2 in second section %	Border value of second and third sections Al_2O_3 %	Variations of SiO_2 in third section %	Frequency distribution of bauxite in first sections %	second %	third %
Nyirád: Darvastó	+0,21	35,5	−1,96	51,5	+0,05	8,3	54,1	37,6
Nyirád: Deáki-hegy	−0,02	36,5	−1,51	57,5	+0,28	6,7	54,8	38,5
Nyirád: Táncsics II.	+0,46	36,5	−1,56	56,5	+0,30	14,1	69,4	16,5
Nyirád: Izamajor	+0,13	39,5	−1,64	58,5	+0,20	12,7	74,9	12,4
Szőc: Félix II.....	−0,08	34,5	−1,60	52,5	−0,02	4,5	89,1	6,4
Szőc: Dorottya-Szárhegy ..	−0,08	33,5	−1,93	48,5	+0,32	4,5	77,5	18,0
Szőc: Malomvölgy	−0,91	36,5	−2,26	48,5	+0,16	15,5	66,1	18,4
Halimba: Tormáskút	+0,46	35,5	−1,26	58,5	+0,25	1,8	90,3	7,9
Városlőd: Öreghegy	−0,30	36,5	−1,39	56,5	−0,21	12,3	75,1	12·6
Iszkaszentgyörgy: Kincses-József	+0,90	37,5	−1,70	53,5	+0,39	2,8	70,4	26,8
Iszkaszentgyörgy: Rákhegy	+0,50	35,5	−1,85	52,5	+0,04	1,0	34,2	64,8
Gánt: Bagolyhegy	−0.58	36,5	−1,19	59,5	−0,15	0,8	94,8	4,4
Nagyegyháza	+0,80	36,5	−1,45	54,5	−0,20	15,3	80,1	4,6
Óbarok–Újbarok–Vázsony psz.	−0,19	38,5	−1,43	55,5	−0,10	20,6	70,8	8,6
Nagyharsány	−0,60	39,5	−1,81	55,5	−0,56	10,1	23,0	66,9

on at a much reduced rate (Félix—II, Városlőd, Bagolyhegy, Nagyegyháza, Óbarok-Ujbarok, Nagyharsány), one per cent increase of alumina content being equivalent to a 0,02—0,56 per cent decrease in silica content. On the other hand, the rest of the occurrences features a slow increase of silica content. The rate of increase is none too high : 0,04 to 0,39 per cent of silica per one per cent of alumina.

The formation of so sharply defined sections of differing character by one and the same geochemical process is unimaginable. In our opinion the first section comprises those parts of the bauxite body which were hardly or not at all touched by the bauxitization process in the narrower sense. That is why the rock of the first section consists in its entirety of bauxitic clay.

The second section comprises the part of the bauxite series that has undergone more or less intense bauxitization. The process has in different parts of the bauxite body attained different stadia. This explains the differing concentrations of alumina, connected with decreasing concentrations of silica. In the course of bauxitization, the relative accumulation of alumina has clearly been made possible by the decrease (selective leaching) of the silica content. This is indicated by the close, almost function-like correlation of the two components.

Finally, the third section contains bauxites in which the bauxitization process has been completed. In these the further accumulation of alumina has — as will be shown — taken place at the expense of iron oxide rather than silica. In our opinion this phenomenon has to be interpreted by secondary processes subsequent to and not identical with bauxitization. The small-scale increase of silica content in some of the occurrences is indicative of a process of secondary resilification. On the other hand, a small-scale leaching of alumina in the course of secondary processes, involving a relative accumulation of silica, is also imaginable.

From the geochemical point of view it is essential to know how the bauxite of an occurrence is distributed among the three sections. For this reason we have constructed the frequency polygons of alumina content and joined them to the correlation graphs. Out of the data of the polygons we have computed the percentual shares of the individual sections. The pertinent data are likewise listed in Table I.

The second section covers the bulk, namely 55 to 95 per cent, of the bauxite body. The sole exceptions are the Rákhegy and Nagyharsány occurrences, with percentages of 34,2 and 23,0 respectively. Leaving these out of consideration, we may state that the second section characterized by the bauxitization process is most characteristic of our bauxites.

The percentage of the first section is rather variable. In a number of localities it has insignificant values of 0,8 to 8,3 (Darvastó, Dült-Nyires,

Félix-II, Dorottya-Szárhegy, Tormáskút, Kincses-József, Rákhegy, Bagolyhegy). In the rest it occupies a percentage of 12 to 21.

In general, 8 to 40 per cent of the baxite body belong to the third section. The importance of this section is due to the fact that it informs us on the extension of secondary processes. These must have been most intense with the Nagyharsány and Rákhegy occurrences, where the third section comprises 66,9 and 64,8 per cent respectively of the bauxite body. Their least intensity occurs in connection with the Bagolyhegy occurrence, with a frequency of no more than 4,4 per cent in the third section.

b) *Interdependence of Al_2O_3 and Fe_2O_3 content*

The interdependence mentioned in the title has been studied by a correlation reckoning similar to the one described in the foregoing chapter. Out

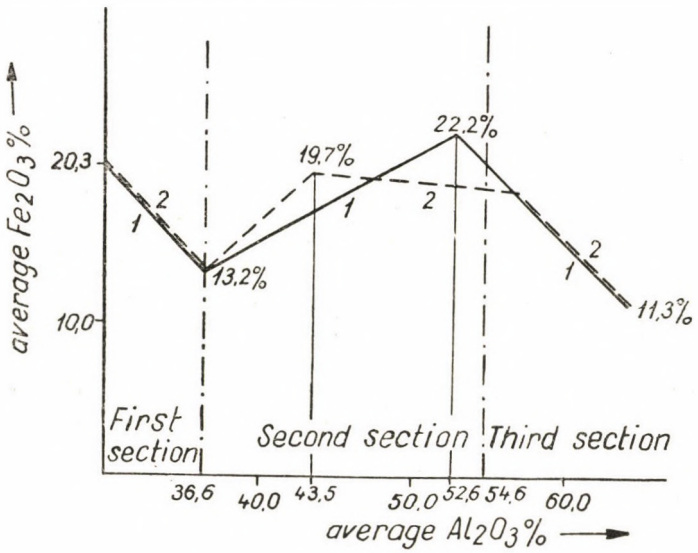


Fig. 2

of the data of the correlation tables we have constructed correlation graphs. The graphs of resembling character were condensed into the type graphs seen in Fig. 2.

Graph 1. represents the bulk of the occurrences. It is, similarly to the silica graph, subdivided into three sections ; the limit of the first one of these coincides with the first section of the silica diagram. In this section the iron content is inversely proportional to alumina content. This inverse relation passes over at the limit of the second section into a direct one ; and the diagram reaches a peak some per cents below the third section limit for silica.

From this point on there is another interval of inverse proportionality (third section).

Table II

Correlation of Al_2O_3 *and* Fe_2O_3 *content in bauxite*

Occurrence	Variation of Fe_2O_3 in first section %	Border value of first and second sections Al_2O_3 %	Variation of Fe_2O_3 in second section %	Border value of second and third sections Al_2O_3 %	Variation of Fe_2O_3 in third section %
Nyirád: Darvastó	−1,28	35,5	+0,71	51,5	−0,79
Nyirád: Dűlt-Nyíres	−0,80	36,5	+0,57	57,5	−1,90
Nyirád: Táncsics II.	−1,54	36,5	+0,67	54,5	−1,28
Nyirád: Izamajor	−1,32	39,5	+0,88	56,5	−1,40
Szőc: Félix II.	−0,88	34,5	+0,37	48,5	−0,58
Szőc: Dorottya-Szárhegy	−1,12	33,5	+0,34	48,5	−1,33
Szőc: Malomvölgy	−0,40	36,5	+0,52	48,5	−1,72
Halimba: Tormáskút	−1,46	35,5	+0,53	52,5	−0,98
Városlőd: Öreghegy	−0,80	36,5	+0,40	53.5	−0,97
Iszkaszentgyörgy: Kincses-József	−2,20	37,5	+0,30	52,5	−0,59
Iszkaszentgyörgy: Rákhegy	−1,35	35,5	+0,52	52,5	−0,91
Gánt: Bagolyhegy	−0,66	36,5	44,5 +0,66—0,13	59,5	−0,82
Nagyegyháza	−1,30	38,5	43,5 +1,42—0,22	54,5	−0,52
Óbarok—Újbarok—Vázsony psz.	−0,86	38,5	42,5 +1,50—0,05	55,5	−0,80
Nagyharsány	−0,57	39,5	+0,84	54,5	−0,54

The data characteristic of these three sections have been compiled in Table II, the structure of which is entirely analogous to that of Table I for SiO_2.

In the first section the decrease of iron content is quite rapid, with an average decrease of −1,1 per cent of Fe_2O_3 per one per cent increase in alumina.

This decrease occurs in all the localities without exception; it may be therefore considered to be of overall validity. It is most interesting that the turning point of the inverse and direct relation between iron and alumina should coincide with the first-to-second section limit of silica (36,7 per cent of alumina). It is at this point that iron content features a local minimum with an average Fe_2O_3 content of 13,2 per cent.

From here on, ferric oxide content shows an average increase of +0,55 per cent, per one per cent increase of alumina. This increase goes on steadily to an average alumina content of 52,6 per cent, where iron content attains a maximum of 22,2 per cent on the average.

It has to be stated, however, that somewhat different conditions prevail in the occurrences Bagolyhegy, Óbarok-Újbarok and Nagyegyháza, as summarized in Graph 2 of Fig. 2. In these occurrences the iron content shows a rapid increase from the section limit up to an alumina content of 42 to 44 per cent. From here on there is a hardly perceptible decrease (0,03 to 0,22 per cent per

one per cent increase of alumina) up to the upper limit of the second section. The fact that the three occurrences mentioned are situated in each other's close vicinity can hardly be considered accidental.

On the hand of the iron content the limit between the third and second section comes to lie at 52,6 per cent of alumina content. This value is 2 per cent less than the one obtained from silica (54,6 per cent). In the third section there is a decrease of ferric oxide content amounting to 1,07 per cent on the average per one per cent increase of alumina. This decrease goes on to the upper extremes of alumina content. At the upper limit iron content has an over-all minimum with an Fe_2O_3 percentage of 11,3.

As a final result, our investigation has revealed the remarkable fact that there exist two kinds of iron-rich as well as two kinds of iron-poor bauxite in the Hungarian occurrences.

The characteristic iron-poor bauxites are connected with alumina percentages of 34 to 38 and 60 to 70 respectively. At the same time, most of iron-rich bauxite occurs together with 25 to 32 and 48 to 55 per cent respectively of alumina.

The decrease of alumina content in the first section is explained by assuming the precipitation of primary bauxitic clay to have taken place in an acidic medium whose p_H was, however, steadily increasing. Considering that in an acidic medium $Fe(OH)_3$ is precipitated first ($p_H = 2{,}2$) and $Al(OH)_3$ only later on ($p_H = 3{,}8$), it is comprehensible that at the beginning of precipitation an iron-rich but alumina-poor clay should have been formed (coagulated). With the increase of p_H there has been a parallel enrichment of Al and a relative decrease of the iron content.

After the beginnings of bauxitization, *i. e.* in the second section, there occurs a parallel enrichment of iron and alumina. This parallel increase of alumina and iron content, characteristic of bauxite formation, has most probably taken place at the expense of silica ; so that it is a relative enrichment due to the leaching of silica rather than an accumulation in the stricter sense. This common enrichment has most probably occurred around a p_H of 7 to 9 (weakly basic). The secondary processes subsequent to the completion of the bauxitization process have led to the partial re-solution and leaching of the accumulated iron. The third section is characterized by this secondary iron loss, indicated by an unequivocal decrease of the iron content in each of the occurrences. The intensity of the secondary iron-leaching processes was variable according to local circumstances. In places where they have been most intense, the iron loss was also extended to the upper part of the second section. Consequently, in these occurrences there are bauxites having suffered leaching of iron prior to the conclusion of the processes of bauxitization and/or silica leaching. — We consider the main factor in iron loss to have been the oxidation of pyritic bauxite.

c) *Interdependence of the alumina and combined water content*

The correlation graphs computed for combined water may be condensed into two type graphs (Fig. 3).

To the first one belong the occurrences of monohydratic character, of small combined water content, in which the amount of combined water decreases very slightly up to the limit of the third section and increases somewhat more rapidly thence.

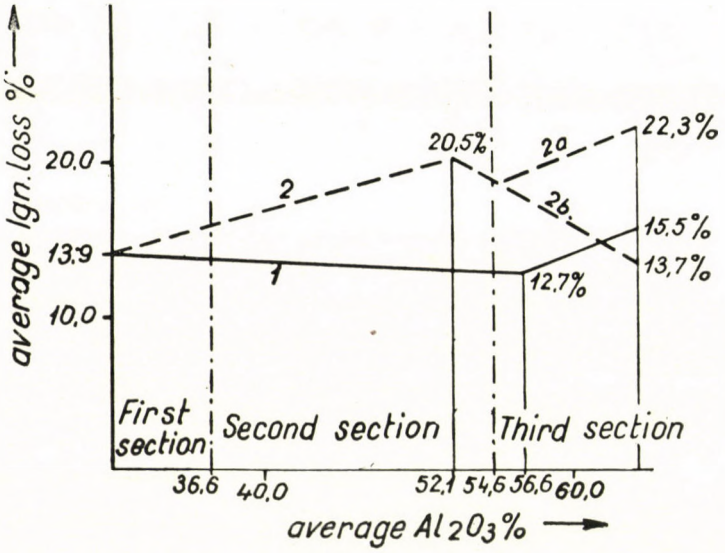


Fig. 3

To the second group belong the trihydratic occurrences of medium and high combined water content, in which the amount of combined water exhibits a steady increase throughout the first and second sections, with a steady decrease in the third section in part of the occurrences and a slight decrease succeeded by further increase in another part of the same.

The characteristic data of these two types are summarized in Table III, constructed analogously to Tables I and II.

To the first group belong 6 occurrences, namely Nyirád — Táncsics II, Dült-Nyires, Izamajor, Tormáskút, Városlőd, Nagyharsány. With these, the average combined water content at the lower limit of alumina content is 13,9 per cent. The subsequent decrease rate toward greater alumina percentages is 0,06 per cent per one per cent of increase in alumina, up to an average alumina content of 56,6 per cent. Thence the amount of combined water exhibits a slow gradual increase up to the upper extremes of alumina content. This increase is also very slow, averaging 0,31 per cent per one per cent

Table III

Correlation of Al_2O_3 and combined water content in bauxite

Occurrence	Variation of ignition loss in first and second sections %	Border value of third and second sections Al_2O_3 %	Variation of ignition loss in third section %	Average ignition loss %
Nyirád : Darvastó	+0,19	50,5	−0,38	17,9
Nyirád : Dült-Nyíres	−0,12	58,5	+0,58	13,2
Nyirád : Táncsics II.	−0,02	60,5	+0,25	13,3
Nyirád : Izamajor	−0,05	56,5	+0,43	13,2
Szőc : Félix II.	+0,35	52,5	−1,27 +1,00	17,7
Szőc : Dorottya-Szárhegy	+0,52	48,5	−0,74 +3,70	20,7
Szőc : Malomvölgy	+0,60	47,5	−0,76 +1,93	18,8
Halimba : Tormáskút	−0,10	56,5	+0,08	12,8
Városlőd : Öreghegy	+0,05	53,5	+0,38	13,7
Iszkaszentgyörgy : Kincses-József	+0,35	53,5	−0,83	20,0
Iszkaszentgyörgy : Rákhegy	+0,27	52,5	−0,55 +0,37	17,3
Gánt : Bagolyhegy	+0,05	65,5	−0,32	15,4
Nagyegyháza	+0,24	52,5	−0,61	16,0
Óbarok—Újbarok—Vázsony psz.	+0,41	45,5	−0,36	16,4
Nagyharsány	−0,02	54,5	+0,11	14,3

increase of alumina content. The two flanks of the diagram are not separated sharply, the decrease ceases gradually and as gradually passes into a slow rise. The average combined water content around the upper extreme of alumina content amounts to 15,5 per cent.

The second group may be divided into two sub-groups. The graphs of these are coincident in the first and second sections. At the lower extreme the average alumina content is 13,9 per cent and the mean increase is 0,37 per cent per one per cent increase of alumina content. The increase goes on to an average of 52,1 per cent of alumina. At this point combined water content reaches an over-all maximum of 20,5 per cent.

From here on the two groups diverge. In the one (2/a in the figure) there is an initial decrease of the combined water content, prior to the rise extending to the extremes of alumina content. This group comprises the Félix II, Dorottya-Szárhegy, Malomvölgy and Rákhegy occurrences.

In the other group (denoted 2/b) there is a monotonous decrease in the combined water content from the peak to the extreme alumina content. To this group belong the Darvastó, Kincses-József, Nagyegyháza, Óbarok-Újbarok and Bagolyhegy occurrences. Whereas in Group 2/a there occurs at the upper extreme of alumina content an average combined water content of 22,3 per cent, the same value for Group 2/b is but 13,7 per cent.

The common initial value of the graphs (13,9 per cent) is obviously due to the presence of kaolinite, the theoretical combined water percentage of which is exactly of the above amount. It is interesting to note that whereas with respect to silica and iron a close coincidence of the boundaries of the first and second sections was seen, the same was not at all to be demonstrated for combined water. This observation is indicative of the fact that the variations of combined water content were determined by external (oxidative) circumstances of bauxite formation rather than by the bauxitization process itself.

The limit of the third section is, if rather vague, yet somewhat better defined. This shows that the secondary processes have left their mark also on the combined water content ; they have resulted, according to local circumstances, in some instances in an increase, in others in a decrease of combined water content. The secondary processes do seemingly favour a medium combined water content, as they have tended to increase the amount of water in water-poorer (monohydratic) bauxite and vice versa. Thus secondary processes seem to possess a uniformizing tendency.

d) *Interdependence of alumina and titania content*

This problem was already treated by the author in an earlier paper [1]. At that time the evaluation of 7668 analyses from seven occurrences was carried out by correlation methods. The result obtained was that in bauxite the enrichment of titania goes on parallel to that of alumina. A similar rela-

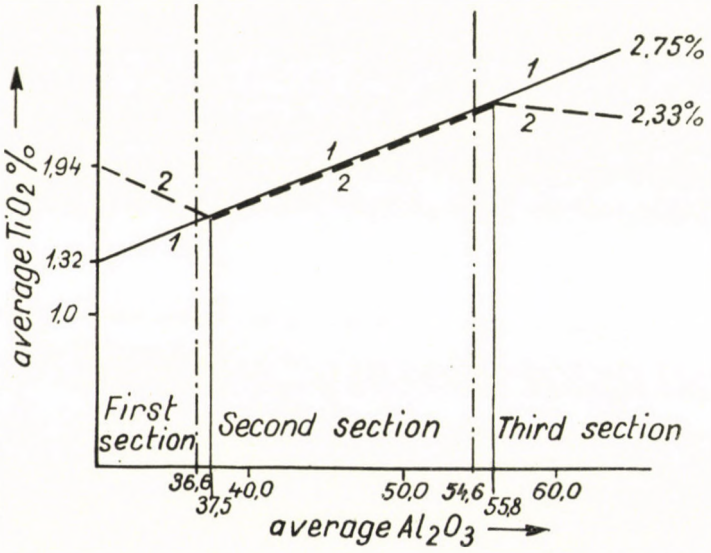


Fig. 4

tionship was established by DE WEISSE for bauxites of the Yugoslavian occurrence Rudopolje [14].

The establishments of that earlier paper were fully corroborated by the present computations based on a much greater number of analyses. Comparing the correlation graphs of the individual analyses we may construct two characteristic type graphs (Fig. 4).

In seven occurrences (Izamajor, Tormáskút, Kincses-József, Rákhegy, Bagolyhegy, Óbarok-Újbarok and Nagyharsány) the increase of titania content is monotonous throughout (graph 1).

The other occurrences are different inasmuch as in the third and first sections the titania content is constant or slightly decreasing. However, in the second section the increase prevails just as in the first type, and its rate is almost the same. With respect to these data we refer to Table IV, whose structure is analogous to that of the three foregoing ones.

Table IV

Correlation of Al_2O_3 *and* TiO_2 *content in bauxite*

Occurrence	Variation of TiO_2 in first section %	Border value of first and second sections Al_2O_3 %	Variation of TiO_2 in second section %	Border value of second and third sections Al_2O_3 %	Variation of TiO_2 in third section %
Nyirád : Darvastó	−0,03	35,5	+0,072		
Nyirád : Dűlt-Nyíres			+0,052	57,5	−0,016
Nyirád : Táncsics II.			+0,051	61,5	−0,086
Nyirád : Izamajor			+0,034		
Szőc : Félix II.	−0,018	40,5	+0,038		
Szőc : Dorottya—Szárhegy	−0,005	39,5	+0,045	48,5	−0,005
Szőc : Malomvölgy	± 0,000	36,5	+0,056		
Halimba : Tormáskút			+0,051		
Városlőd : Öreghegy	−0,001	36,5	+0,039		
Iszkaszentgyörgy : Kincses-József			+0,047		
Iszkaszentgyörgy : Rákhegy			+0,037		
Gánt : Bagolyhegy			+0,045		
Nagyegyháza	−0,270	36,5	+0,013		
Óbarok—Újbarok—Vázsony puszta			+0,025		
Nagyharsány			+ 0,057		

As stated, in the second section the increase of the titania content with that of alumina was demonstrated for all occurrences without exception.

The average increase amounts to 0,044 per cent per one per cent increase in alumina content. In our earlier paper this value was given at 0,06 per cent. Considering that the present datum is a result of a much greater number of analyses, the agreement may be considered good. A greater deviation was only found at the Óbarok-Újbarok and Nagyegyháza localities, with an increase as small as 0,013 and 0,025 per cent of TiO_2 per one per cent of alumina. Consequently, in these localities the interrelation of titania and alumina is less close than on the others.

It is, further, worthy of attention that in the Nagyegyháza bauxite the greatest titania percentages were found just in the lower reaches of alumina content, *i. e.* in bauxitic clay. This phenomenon is radically divergent from the general principle ; its explanation may be looked for in the fact that in this occurrence titania is present in a different mineralogical form (mostly ilmenite).

The parallelity of titania and alumina in most of the occurrences throughout the entire span of alumina percentages indicates the presence of a relationship more general than the bauxitization process in itself. This result was already reached at from a somewhat different point in our former paper [1]. The ceasing of the increase of titania content in four localities with the limit of the second to third section is due to secondary processes which have leached some of the titania of bauxite as well as part of the ferric oxide.

Considering the hypothesis that secondary processes are governed by the oxidation of pyrite, resulting in a p_H of 4 to 6, it is at once clear, that in certain cases there has existed the possibility of leaching of part of the titania content (dissolvable below a p_H of 4,5).

A more thorough study of the correlation graphs will reveal the similarity and sometimes coincidence of titania and ferric oxide curves. This circumstance draws our attention to the possibility of a geochemical interrelation between these components.

This relationship was, to be sure, already illustrated by the geochemical maps published in Part I of the present paper : these maps have shown that the areas of enrichment of alumina, titania and ferric oxide were, with the exception of smaller details, coincident [4]. The same circumstance was underlined by the enrichment factors computed on the basis of the average composition of Hungarian bauxite, where TiO_2 was seen to occupy a medium position between Al_2O_3 and Fe_2O_3 :

$$\begin{aligned} Al_2O_3 &= + 3{,}08 \\ TiO_2 &= + 2{,}75 \\ Fe_2O_3 &= + 2{,}62. \end{aligned}$$

Considering all the above said we may conclude that the titanium content of bauxite is dependent on the Fe_2O_3 content as well as on the alumina

content. For the sake of more exact results, the variance of Al_2O_3 and Fe_2O_3 in function of the titania content was computed for four of the occurrences.

The relationship is indicated by the numerical data given as follows :

Nyirád-Izamajor: 0,1 per cent increase of TiO_2 is equivalent to an increase of + 1,12 per cent of Al_2O_3 and + 0,54 per cent of Fe_2O_3.

Halimba-Tormáskút: 0,1 per cent increase of TiO_2 is equivalent to + 1,53 per cent increase of Al_2O_3 and to + 0,23 per cent of Fe_2O_3.

Iszkaszentgyörgy, Kincses-József: 0,1 per cent increase of TiO_2 is equivalent to + 1,45 per cent increase of Al_2O_3 and to + 0,43 per cent of Fe_2O_3.

Nézsa: 0,1 per cent increase of TiO_2 is equivalent to + 1,72 per cent increase of Al_2O_3 and to + 0,69 per cent of Fe_2O_3.

In two further occurrences we have applied a graphic modification of three-variable correlation reckoning. The value of the average titania content belonging to each square of the field of Al_2O_3 and Fe_2O_3 percentages was plotted in diagrams (Figs. 5 and 6). In the case of the Nagyharsány (Fig. 5) locality titania content is seen to be connected in the first place with Al_2O_3 : the greatest amount of titania occurred with the greatest alumina percentage, in connection with rather small percentages of Fe_2O_3 (4—6 per cent). No parallel enrichment of iron and titanium could be demonstrated anywhere.

On the other hand, a covariance of titania content with iron was encountered at the Óbarok-Ujbarok-Vázsonypuszta locality. In this occurrence the titania content of the bauxites richest in iron was greatest, parallel with a relatively small alumina content. Within a set of samples of constant iron content the amount of titania was found to increase slightly with the alumina percentage, but at a much lower rate than with iron content (Fig. 6).

Summarizing the above said we may state that with the exception of the Nagyharsány locality there is a geochemical connection between titania and both alumina and ferric oxide. In most of the occurrences the relation of titania to alumina is about thrice as close as to ferric oxide. However, on the Óbarok-Ujbarok and Nagyegyháza occurrences the connection to iron is closer. In our opinion, the reason for this is that here titanium occurs in iron minerals (ilmenite), whereas with the rest of the occurrences titanium is either present in independent minerals (rutile, anatase) or finely distributed in the Al-Fe base gel (doelterite?). The geochemical reason for the covariance of these three elements is thought to lie in their similar ionic potential and similar solubility under different conditions of p_H [1].

The remarkably great titanium content of bauxites was lately also studied by A. P. VINOGRADOV too [13]. He has established a similar co-

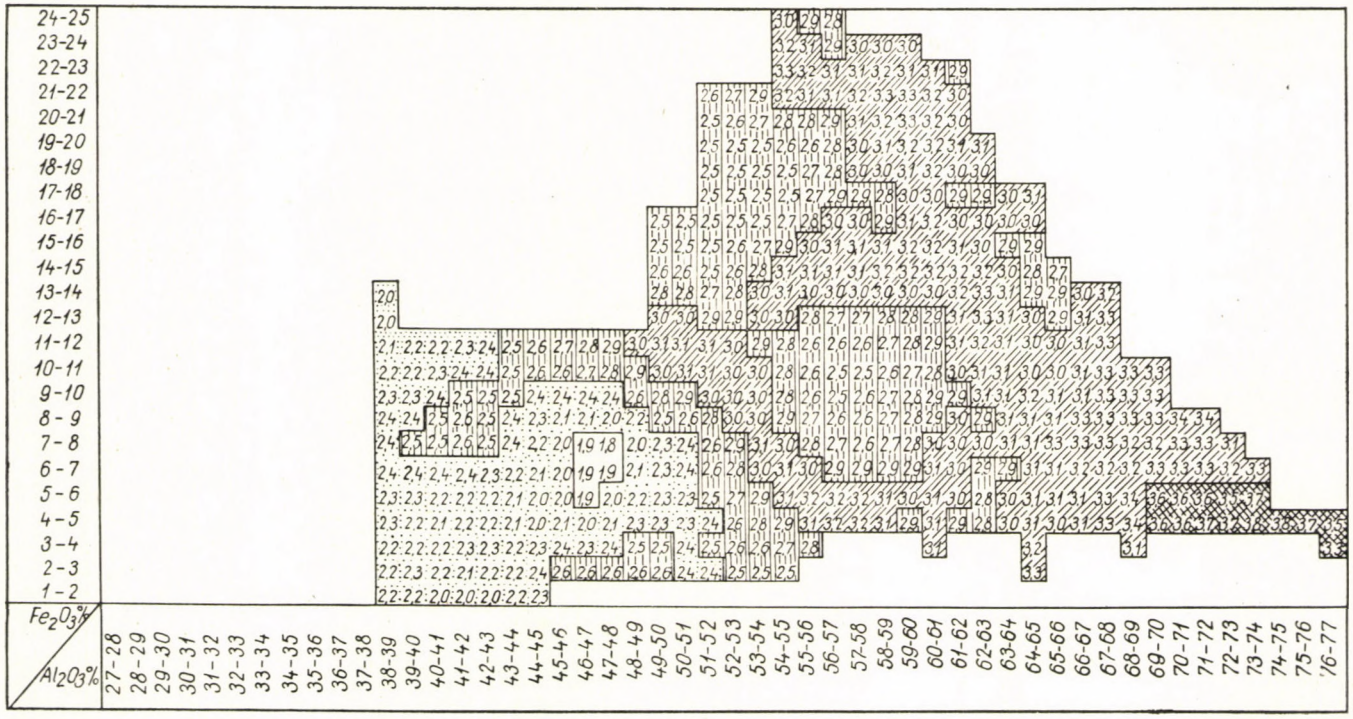


Fig. 5. Smoothed correlation diagram of Al_2O_3, Fe_2O_3 and TiO_2 content for the Nagyharsány locality

Fig. 6. Óbarok—Újbarok—Vázsonypuszta

variance of Al and Ti for Soviet bauxites. This result also corroborates the general validity of our earlier [4] and present statements concerning the geochemical behaviour of titanium.

e) *Summary of the interdependent variations in the quantity of the main elements*

Summarizing what has been said in the above paragraphs we may state that in the course of the increase of alumina content the variations of the greatest order of magnitude are suffered by silica. This is followed by ferric oxide and combined water, while titania exhibits the smallest variation.

The three-section sequence of variations was most clearly prominent in the case of silica and ferric oxide. In the case of titania the three sections were discernible in part of the occurrences only. Combined water has exhibited no more than two sections, the lower one comprizing the first and second ones of the other constituents.

The fact that the variation of silica was of the same trend in the second section of all the occurrences indicates an approximately identical development of the bauxitization process independently of their geographical location. The same is valid for titania content. The second section of the iron graph has also shown an identical trend in all the occurrences, save the Bagolyhegy, Óbarok-Ujbarok and Nagyegyháza ones. Considering the close vicinity of these, one may think of a set of circumstances having affected the enrichment of iron in a special manner. These circumstances have, however, not been demonstrated as yet. In any case, these local differences must absolutely be taken into consideration when analyzing bauxite genesis.

The variation of combined water content has taken place, in contradiction to that of the other components, according to two different schemes, most probably in dependence on the mono- or trihydratic nature of the bauxite affected. This kind of differentiation is independent of the process of bauxitization proper, this being indicated by the identical trend of the combined water content in the first and second sections.

2. The variation of the main elements in function of the depth

The experience of several decades of Hungarian bauxite mining has shown that there often exists a regular variation in the chemical composition of bauxite in accordance with the distance from the cover or bedrock.

This has induced us to carry out a detailed study of the distribution of the five main components in function of depth. Theoretically it would have been correct to consider the component of depth at right angles to the plane of stratification. However, this has not been possible as prospecting

wells are of course drilled vertically, independently of the dip of the strata. In accordance with this fact, we have made our evaluation in the vertical sense throughout. Fortunately, most of our bauxite deposits are approximately horizontal or gently dipping (5 to 15 degrees). Consequently, in our opinion the data obtained by an evaluation along the vertical will be geologically correct.

Evaluation was carried out by a two-variable correlation reckoning and has covered 12 of the most important localities having yielded a sufficient number of dependable analyses. The material covered consisted of 87,405 items of 17,481 routine analyses.

Practical experience has shown the variation of the chemical composition of the bauxite body to be most intense at its top and bottom. Some investigations on this point concerning the bauxites of the SW Bakony Mountains have already been carried out by the author and the results published in this periodical [2].

Because of this we have organized our research so as to obtain the greatest possible number of data from these most changeable parts of the bauxite body, while a smaller number of analyses was deemed sufficient for the more homogeneous central part. Consequently, we have chosen the greatest thickness of each occurrence as the reference depth interval. We have then divided the analysis material of each well in two by halving the thickness of the bauxite body in that particular well. In correlation reckoning, we have established one-half metre depth intervals along the reference depth interval : into the uppermost interval were grouped the analysis data of samples no more than one-half metre away from the top of the bauxite body, and so on. The same procedure was applied from the bottom up. In this manner most of the analyses were grouped at the two extremes of the reference interval, while around the centre there were only a smaller number of analyses originating from the thickest part of the bauxite body. The average values obtained from the correlation tables were plotted into graphs.

a) *The variation of* Al_2O_3 *content*

The variation of alumina content with depth is illustrated by three characteristic type graphs. (Fig. 7.) The first group comprises four occurrences (Óbarok-Ujbarok, Bagolyhegy, Rákhegy, Tormáskút). Average alumina content of bauxite is lowest at the boundary of the bedrock (46,1 per cent). From here on it shows an increase which is rapid at first and becomes more gradual later, up to the centre of the bauxite body. It is here that the greatest average concentration of alumina (54 to 55 per cent) is encountered. In the upper part of the bauxite body there is a gradual decrease with an average concentration of 48,1 per cent on the boundary of the cover. Con-

sequently, the depth distribution of alumina in these four occurrences is almost symmetrical.

In the five occurrences of the second group (Darvastó, Táncsics II, Izamajor, Városlőd, Nagyegyháza) the maximum enrichment of alumina occurs in the upper third of the bauxite body with average values of 53 to 54 per cent. Towards the top the concentration of alumina is subject to a rash drop. Along the cover boundary the average alumina content is no more than 44 per cent. The depth distribution of alumina is, consequently, to a certain extent asymmetrical.

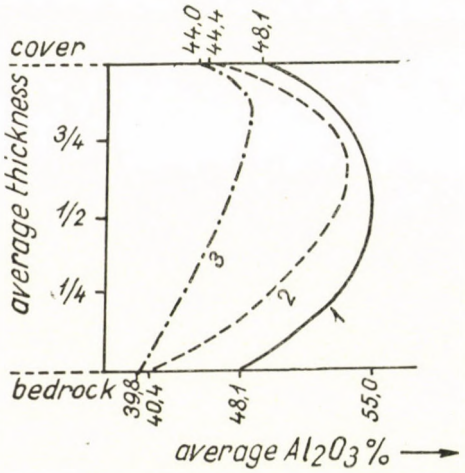


Fig. 7

In the third group of occurrences the asymmetry is still more pronounced. Starting from the bottom (39,8 per cent of alumina) there is a gradual increase upwards, the maximum being situated but 1,5 to 2,0 metres below the top (46 to 48 per cent of alumina). Above, the alumina content decreases just as in the two former groups, yet not so abruptly. The average on the boundary of the cover is 44,4 per cent. The localities concerned, three in number, are Félix II, Dorottya-Szárhegy and Malomvölgy.

b) *The variation of* SiO_2 *content*

The variation of silica content is much more extreme than that of alumina: however, the above triple grouping is likewise recognizable (Fig.8.).

The first group comprises the same four occurrences as above (Óbarok-Ujbarok, Bagolyhegy, Rákhegy, Tormáskút). Average SiO_2 content is high along the bedrock boundary: 20,6 per cent, rapidly decreasing upwards.

Later on the decrease becomes less pronounced, but goes on up to the centre of the bauxite profile.

The minimum silica content occurs around the centre of the profile, with an average of 6 per cent. Further upwards there is an increase up to an average of 15,4 per cent on the cover boundary.

In the occurrences of the second group the decrease of silica concentration goes on even in the upper part of the bauxite body. The minimum lies around the upper quarter of the profile with an average concentration of 6 per cent. Further upwards there is a rapid increase attaining an average of 20,3 per cent around the top.

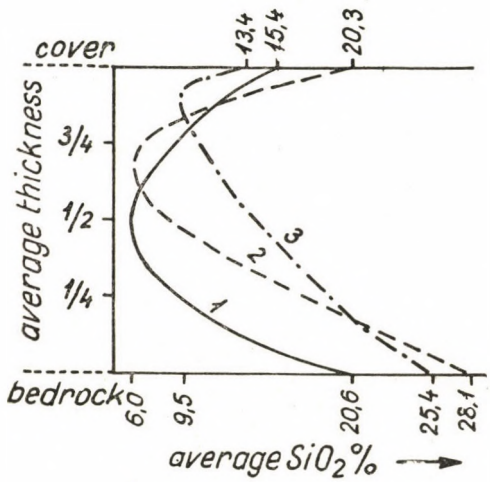


Fig. 8

Finally, on the three occurrences of the Szőc area (Dorottya-Szárhegy, Félix II and Malomvölgy) there is a monotonous decrease of silica content from the bottom up. The minimum occurs some 1,5 to 2,0 metres below the top, the average silica concentration amounting to 9 per cent. In Dorottya-Szárhegy and Malomvölgy the minimum is succeeded by a rapid increase, while in Félix II an initial increase is succeeded by a slight decrease in the uppermost part. The average silica concentration at the top amounts to 13,4 per cent.

c) *The variation of iron content*

The variation of iron content is more or less analogous to that of alumina and the validity of the three typical groups also prevails. (Fig. 9.)

In the first group the lowest average iron concentration occurs at the

boundary of the bedrock (16,7 per cent of ferric oxide). Towards the top the concentration shows at first a rapid, later on a more gradual increase.

The maximum ferric oxide percentage of the Rákhegy and Óbarok-Ujbarok occurrences lies somewhat below the centre of the profile (averaging 22,3 and 23,5 per cent, respectively). For Tormáskút and Bagolyhegy it is situated close to the center (with an average Fe_2O_3 content of 26,0 and 18,5 per cent respectively).

Iron content in the upper part of the profile shows a rising decrease rate with an average of 17,4 per cent along the top. Similarly to the distribution of alumina, that of iron is likewise most symmetrical on these occurrences.

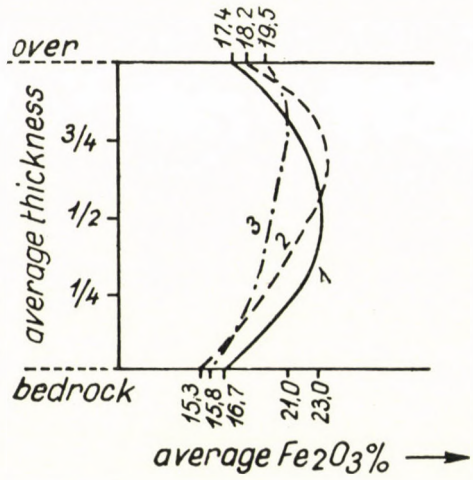


Fig. 9

Beside the five occurrences mentioned in connection with the second group, the Malomvölgy locality has also to be classified here. This locality has, as regards the distribution of silica and alumina, belonged to Group 3. The average ferric oxide content of Group 2. along the bottom is 15,3 per cent, monotonously rising to a maximum in the upper third of the profile with average percentages of 23,5 to 25,0. Towards the top there is a gradual decrease whose rate is almost equal for all the occurrences concerned, with a concentration of ferric oxide amounting to 18,2 per cent on the cover boundary.

Finally, the greatest asymmetry is exhibited by the occurrences Félix II and Dorottya-Szárhegy of Szőc. The average ferric oxide content on the bottom is 15,8 per cent. The maximum percentage of 19 to 23 per cent occurs in the uppermost part of the bauxite body and there is no significant decrease towards the top (19,5 per cent).

d) *The variation of combined water content*

Considering the variation of combined water content we find that the triple grouping observed above fails to apply here. The occurrences may be more adequately grouped according to the magnitude of average combined water content. (Fig. 10.)

To the first group belong the Táncsics II, Izamajor, Tormáskút and Városlőd occurrences of small combined water content. Considering the nature of the concentration changes the Bagolyhegy occurrence of medium

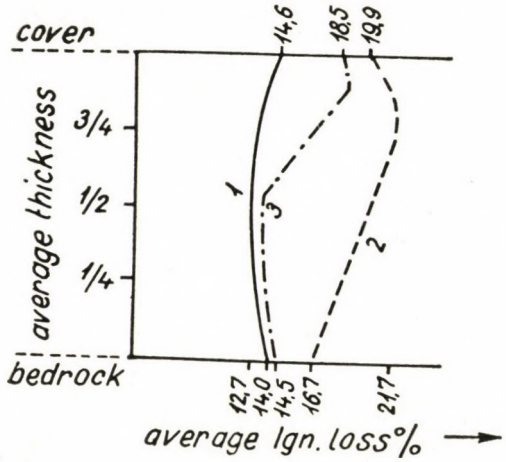


Fig. 10

combined water content may also be relegated here. On the boundary of the bedrock there occurs an average combined water content of 14,0 per cent. From here on there is a gradual decrease to a minimum around the centre of the profile. The average amount of combined water is 12,7 per cent here. Towards the upper part of the bauxite body there is a very slight concentration rise, going on to the top. Along the cover boundary the average combined water content is 14,6 per cent. This group is characterized by variations of small amplitude : the difference between maximum and minimum average combined water content scarcely attains 2—3 per cent.

In the second group the Félix II, Dorottya-Szárhegy, Malomvölgy, Darvastó and Rákhegy occurrences of high combined water content may be named. In these the percentage of combined water exhibits a monotonous increase from the bottom upwards. The average bottom percentage is 16,7. In Rákhegy and Félix II the increase goes on to the top. In the two remaining occurrences there is a maximum 1,5 to 3,0 metres below the top, with an average combined water content of 21,7 per cent. From here on, up to the boundary

of the cover, there is a slight decrease of 1—2 per cent. The average combined water content along the top amounts to 19,9 per cent.

The greatest combined water content of all the bauxites considered occurs, consequently, around the top of the profile of these five occurrences.

A transitory position between these two groups is occupied by the bauxite deposits of Óbarok-Ujbarok and Nagyegyháza. A likeness to the monohydratic occurrences consists in the decrease of combined water content in the lower part of the bauxite body. The minimum occurs below the centre of the profile with a combined water percentage of 12,5 and 13,6 respectively. Further upwards there is, however, a rapid increase up to a maximum, situated some 2 to 3 metres below the cover, with combined water percentages of 19,4 and 18,4 respectively. This amount becomes almost constant in the uppermost part of the bauxite body, with slight decrease of some tenths of a per cent. Consequently, these two occurrences resemble in their lower parts the monohydratic, in their upper parts the trihydratic occurrences.

e) *The variation of titania content*

De Weisse, in his study of Central European bauxites, remarked that according to his experiences there is a monotonous decrease of titania content

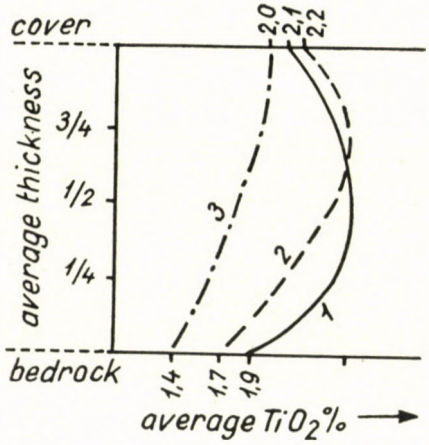


Fig. 11

from the top to the bottom of the bauxite body. In his opinion, there is an average decrease from 2,5 to 1,5 per cent of titania content from cover to bedrock in the Bakony Mountains bauxites [14]. Our present statistical investigations have shown the situation to be not quite so simple. We have found that this component is covariant partly with alumina, partly with ferric oxide. The above triple grouping was accordingly found to be valid also for titania. (Fig. 11.)

In the first group average TiO_2 content is smallest at the bedrock boundary (1,9 per cent). There is a subsequent rise to a maximum of 2,5 per cent around the centre of the bauxite profile. Further upwards there is a gradual decrease up to the cover, where average titania percentage amounts to 2,1. The second group features an asymmetric titania distribution, inasmuch as the maximum occurs in the upper third of the profile, with an average percentage of 2,5. The amount of titania at the bottom is 1,7 per cent on the average, while above the maximum there is a decrease towards the top to an average of 2,2 per cent at the cover boundary.

It has to be mentioned that on the Izamajor and Városlőd occurrences there is no significant decrease in titania content above the level of the maximum, not even in the vicinity of the cover.

Finally, for titania as well as for the other components, asymmetry is most pronounced in the occurrences Félix II, Dorottya-Szárhegy and Malomvölgy, in which the concentration of titania monotonously increases from the bottom to the top. In the vicinity of the bedrock an average percentage of 1,4 prevails, while there is a concentration of 2,0 per cent around the top.

f) *Synopsis of the variations with depth*

For the sake of summarizing the results of the analysis carried out above separately for each of the main elements, we have studied the distribution of the main types of bauxite rocks in function of depth.

On this basis the occurrences may be relegated to four groups (Fig.12).

The first group consists of the Bagolyhegy occurrence in itself. Here bauxite in the stricter sense is situated at the central and lower part of the profile and is bordered upwards by a wider, downwards by a narrower band of clayey bauxite.

In the second group the distribution is almost symmetrical. The purest bauxite occurs around the centre, over- and underlain by a symmetrical sequence of bauxites with increasing clay content. Symmetry is disturbed by nothing but the width of the bauxite type situated farthest from the centre (which is mostly clayey bauxite) being less thick at the top than at the bottom. The occurrences concerned are Óbarok-Ujbarok, Rákhegy, Tormáskút.

In the third group the highest-grade bauxite zone is shifted somewhat upwards, occupying about the second quarter of the profile. There is likewise a symmetrical sequence of types of increasing clay content : however, the low-grade bauxite zone at the bottom is markedly thicker than that at the top. There are five occurrences belonging to this group, namely Városlőd, Izamajor, Darvastó, Táncsics II, Nagyegyháza.

The structure of the fourth group shows the greatest asymmetry. A thin clayey stratum below the cover is immediately underlain by purest bauxite.

From here downwards there is a sequence of increasingly clayey bauxites. The group comprises three occurrences : Malomvölgy, Dorottya-Szárhegy, Félix II.

The above classification was based upon the grade distribution of bauxite, *i. e.* on the distribution of alumina and silica. The distribution of ferric oxide and titania is remarkably similar to that of alumina, so that these two components are entirely adaptable to the above classification. Least comparable is the distribution of combined water content. There is no correlation, except that Group 4 consists of exclusively trihydratic occur-

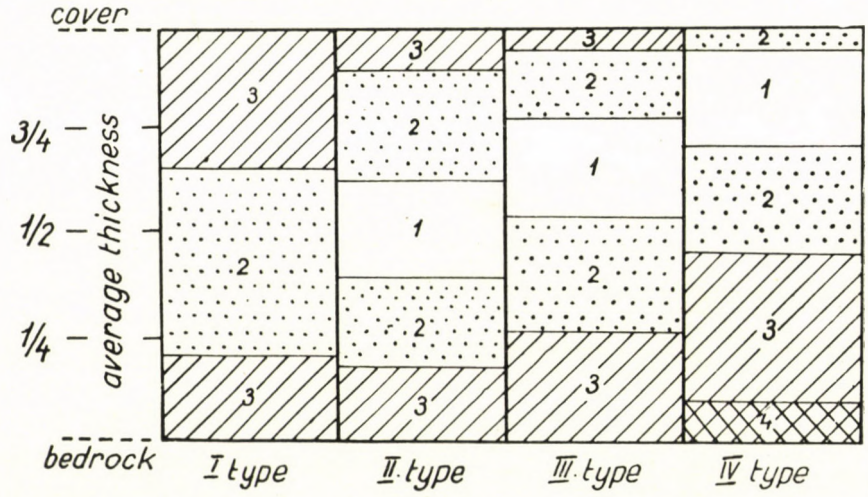


Fig. 12

rences. In the first group — the Bagolyhegy occurrence — bauxite is partly mono-, partly trihydratic, with no significant changes of combined water content with depth (see graph). Groups 2 and 3 contain a mixed assortment of mono- and trihydratic and transitory types of bauxite.

The importance of information about the vertical structure of the bauxite body is that it gives a certain possibility of studying the process of of bauxitization as well as the role of the secondary processes having affected bauxite.

The regularities of the distribution of bauxite grades, as described above, are, in our opinion, no primary features : on the contrary, they must have developed during the bauxitization of an originally homogeneous, argillaceous rock body.

The results described above indicate a downward expansion of the bauxitization process within the bauxite sequence. This statement is especially well illustrated by the upward asymmetry of the position of most of high-

grade bauxite. It is somewhat more difficult to explain by this process the distribution shown in groups 1. and 2. We have to introduce the hypothesis that bauxitization has already commenced synchronously with the deposition of primary material and that circumstances have gradually become less and less favorable for bauxitization.

At any rate, the regular variation of bauxite grade with depth disproves the hypotheses which regard the bauxite deposits as an accumulation of bauxite agglomerate, repeatedly redeposited under terrestrial circumstances. In this

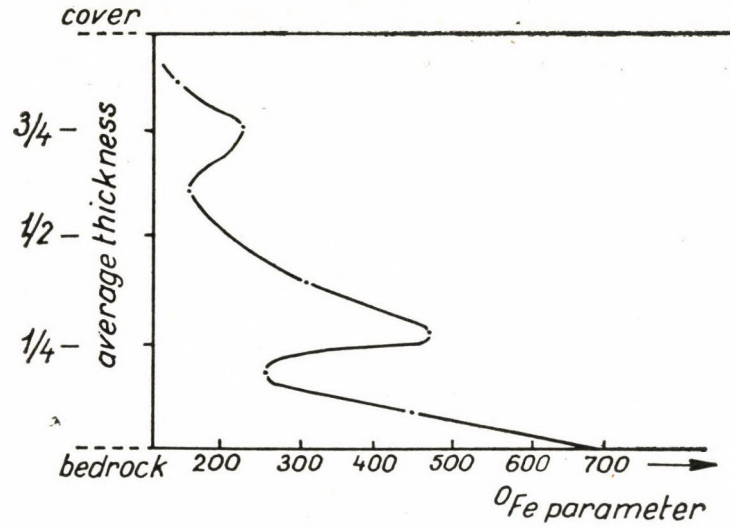


Fig. 13

case there should exist an irregular variation of bauxite grade from grain to grain of the detritus : however, such a phenomenon could not be demonstrated in connection with any of Hungarian bauxite bodies. On the other hand, the degraded quality of the upper part of the bauxite sequence of some occurrences can be due to local redeposition. This may be especially valid for the Bagolyhegy, Nagyegyháza and Óbarok-Ujbarok occurrences where, at the top of the bauxite body, according to our geological observations, the intensity of redeposition has been greatest.

The variations of bauxite quality with depth has been studied by J. Kiss [6] along a profile of the Gánt-Harasztos open-work bauxite pit. His results do, with the exception of smaller details, corroborate the statements derived from our statistical investigation. Apart of the routine procedure, his samples have been subjected to a separate test concerning the FeO content. On the basis of these, Kiss has computed the O_{Fe} parameters of the samples and plotted these in a diagram (Fig. 13).

The O_{Fe} parameter is seen to increase downwards, disregarding some smaller fluctuations. This was interpreted by KISS as a proof for the distribution of the O_{Fe} values being contemporaneous with bauxite deposition. Considering the intense and complicated secondary processes this is thought to be rather improbable by the present writer. He considers the opinion of E. SZÁDECZKY-KARDOSS more to the point, according to whom the upward decrease of the O_{Fe} parameter is due to the subsequent reducing effect of descending solutions from the overlying coaly-pyritic strata[7].

The regularity in the depth distribution of bauxite composition possesses a practical as well as a genetical significance. Indeed, from the point of view of bauxite exploitation the knowledge of grade distribution is of primary importance, and the investigation material proffered above gives a reliable basis for solving problems of this kind.

3. The relation of chemical composition to the thickness of the bauxite body

It has been long ago recognized by bauxite-prospecting experts that there is a certain relationship between the thickness and chemical composition of bauxite. It has been generally found that in the profiles of greatest thickness, alumina content was high and silica content low, and vice versa.

For the sake of checking these results a two-variable correlation reckoning was carried out for four of the Hungarian bauxite occurrences.

The results of the computations were condensed in correlation tables and graphs (Fig 14). The existence of the relationship defined above is unequivocally established. In all of the four occurrences there is an increase of Al_2O_3 and a decrease of silica content, parallel with the increase of section thickness. Iron content increases similarly to alumina, yet at a somewhat lower rate.

The covariance of thickness with chemical composition was most celose in the first five metres. In this section a relatively small (1—2 metres) incr ase in thickness leads to a significant change in chemical composition. In the thicker parts of the bauxite body (above 10 metres) the covariance has been much less close. Moreover, in the parts above 10 metres' thickness of the Dorottya-Szárhegy occurrence of the Szőc environment, a total lack of correlation was observed.

In our opinion, the correlation between the chemical composition and thickness of the bauxite profiles may be retraced to the observation that in the bauxite body the thickness of the upper and lower clayey bauxite zones is most stable. If consequently we traverse the bauxite body from the central, thickest part towards the rim, we shall in general find that the thickness of the upper and lower zones remains constant or shows but an insignificant decrease, while the central high-grade bauxite zone gradually thins out.

Finally, on the marginal parts of the bauxite body the upper and lower low-grade zones will immediately contact each other (Fig. 15). This phenomenon is reflected by the above-described thickness-composition relation.

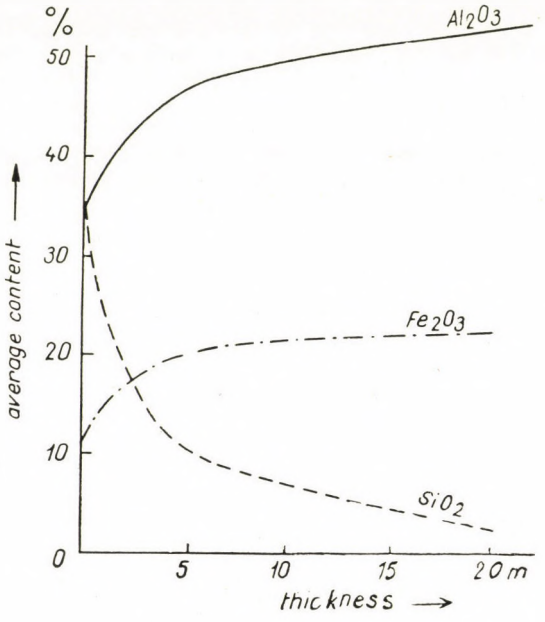


Fig. 14

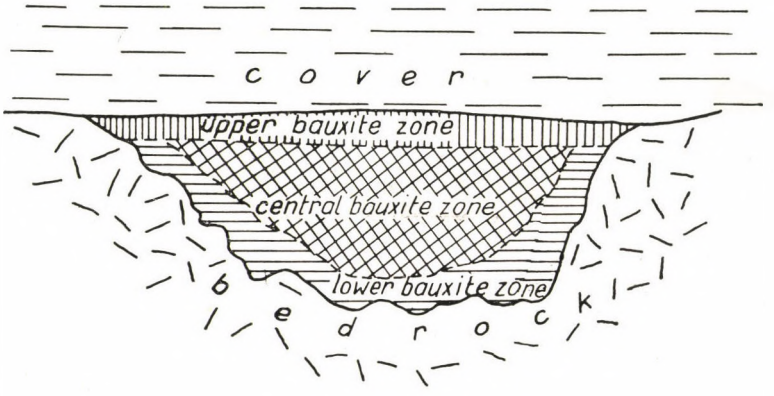


Fig. 15

When interpreting this observation from the point of view of the depth-composition relation, we find that on the decrease of bauxite thickness the upper and lower extremes of the diagram will tend to be unchanged, while

the central part will gradually shrink in height. In case of very small thickness only the two extremes of the diagram will remain, with the maximum silica and the minimum alumina, ferric oxide and titania content.

This fact also enhances the correctness of our method of correlation, *viz.* that the analyses were considered in dependence of their distance from bedrock and cover, so that the central part of the reference profile was only populated by analyses from the thickest parts of the bauxite body.

It has, however, to be pointed out that the thickness-quality relation above obtained is of course but statistical. Thus, although most of the profiles of 1 to 3 metres' thickness are clayey indeed (with great percentages of silica and small ones of alumina), there are some wells in which the reverse is true for bauxite sections of quite small thickness. Data of so sharply divergent character will of course be found in all of our correlation tables.

In connection with the variation of iron content let us note that this is another form of the above-stated geochemical covariance of alumina and ferric oxide. This covariance was repeatedly demonstrated in the course of studying the interdependence of the components and their relation to depth.

4. Synoptic evaluation of variations

In the above changes of the chemical composition of bauxite have been analyzed from three different points of view. Well-defined regularities and relations governing these changes have been demonstrated.

However, these relations and laws are statistical in nature, *i. e.* they are only valid for the entire bulk of the studied material. Consequently, when considering individual samples or profiles, the changes will be found to be much more capricious and irregular.

The three methods of analysis have yielded, independently from each other, the following interrelations between the main components of bauxite : Al_2O_3, Fe_2O_3 and TiO_2 form a coherent group, with a distinct covariance of the individual members. The counterpart to this group is silica, contravariant to these three components. The accumulation of alumina, ferric oxide and titania on the one hand and the deconcentration of silica on the other are aspects of one well-defined process : the process of bauxitization itself. The results of our statistical investigations are in complete agreement with the theoretical statements of E. Szádeczky-Kardoss concerning the geochemical mechanism of bauxitization [7]. He also considers bauxitization as having taken place by the intense leaching of the originally argillaceous material under intensely oxidizing circumstances in an alkalic medium. This leaching process has most affected silica while the Al, Fe and Ti components have remained *in situ* and undergone a relative enrichment (pp. 334 and 584).

The processes prior and subsequent to bauxitization are, especially as regards iron, but to a smaller extent also concerning titanium, of a somewhat different nature. To recognize these processes and to distinguish them from the process of bauxitization is a complicated and hard task.

Combined water content exhibits a variance somewhat differing from that of the elements just described. There is no unequivocal correlation either with the elements of the aluminum group, or with silica. The variation in combined water content seems to be governed rather by the oxidation-reduction circumstances of the environment.

The amount of combined water content is, all in all, indicative of the monohydratic or trihydratic nature of bauxite minerals. From this it follows on the strength of the above statements that the evolution of a monohydratic or trihydratic mineralogical composition was in the first place determined by the oxidative-reductive circumstances of the environment. These processes will be dealt with in more detail in our next paper.

REFERENCES

1. BÁRDOSSY, GY. and MRS. BÁRDOSSY, GY.: Contributions to the geochemistry of titanium. Acta Geol. Acad. Sci. Hung. **2.** 191—203. 1954.
2. BÁRDOSSY, GY.: New data on bauxite occurrences of the SW Bakony Mountains (Hungary). Acta Geol. Acad. Sci. Hung. **3.** 1—14. 1955.
3. BÁRDOSSY, GY.: Statisztikai módszerek alkalmazása a földtanban (The application of statistical methods in geology). Földtani Közlöny, **87.** 325—342. 1957.
4. BÁRDOSSY, GY.: The Geochemistry of Hungarian Bauxite, Part I. Acta Geol. Acad. Sci. Hung. **5.** 103—155. 1958.
5. BOGÁRDI, J.: Korrelációszámítás és alkalmazása a hidrológiában (Correlation calculus and its applications in hydrology). Budapest 1952.
6. KISS, J.: Recherches sur les bauxites de la Hongrie, I (Gánt). Acta Geol. Acad. Sci. Hung. **3.** 45—88. 1955.
7. SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: Geokémia (Geochemistry). Budapest 1955.
8. VADÁSZ, E.: Bauxitföldtan (Bauxite geology). Budapest 1951.
9. VADÁSZ, E.: Magyarország földtana (The geology of Hungary). Budapest 1953.
10. MASON, B.: Principles of Geochemistry. New York 1952.
11. RANKAMA, K. and SAHAMA, TH. G.: Geochemistry. Chicago 1949.
12. Страхов, Н. М.: Методы изучения осадочных пород. Moscow 1957.
13. Виноградов, А. П.: О причинах высокого содержания титана в боксите. (On the reasons for great titanium content in bauxite). Izv. AN. SSSR, Ser. geol., **1957.**
14. DE WEISSE, J. G.: Les bauxites de l'Europe centrale. Mem. Soc. Vaud. Sci. Nat. Vol. **9.** No. 58. Lausanne 1948.

GEOCHEMIE DER UNGARISCHEN BAUXITE. II. TEIL

GY. BÁRDOSSY

Zusammenfassung

In seinem vorangegangenen Aufsatze hat der Verfasser die quantitative Verteilung der hauptsächlichsten Elemente (Al, Si, Fe, Ti, O, H) der ungarischen Bauxite untersucht. In seinem vorliegenden Aufsatze unterzieht er die Veränderungen dieser Hauptelemente einer Untersuchung.

Zur Feststellung der zwischen den Hauptelementen bestehenden Wechselbeziehungen hat er an 83,620 analytischen Paaren eine zweivariable Korrelationsrechnung durchgeführt. Es hat sich ergeben, dass im Verhältnis zum Aluminiumgehalt die Veränderungen der übrigen Komponenten den Charakter einer Dreiphasigkeit tragen. Diese Phasen können mit den der Bauxitisation vorangehenden Prozessen, den Vorgängen der Bauxitisation und der nachträglichen Umwandlungen erklärt werden.

Danach hat der Verfasser die Veränderungen der Hauptelemente in Funktion der Entfernung vom Hangenden und Liegenden untersucht. Im Laufe dieser Untersuchung hat er mit zweivariabler Korrelationsrechnung 87,405 analytische Angaben aufgearbeitet. Es hat sich ergeben, dass die Änderungen der Hauptelemente in bezeichnende Vorkommenstypen zusammengezogen werden können. Aus dem Charakter der Veränderungen konnten bezüglich des Bauxitisationsvorganges einige wichtige Schlüsse gezogen werden. Schliesslich hat er mit einer der vorangehenden ähnlichen Korrelationsrechnung den Zusammenhang zwischen der Bauxitmächtigkeit und der Hauptelemente bestimmt.

Die Ergebnisse der nach dreierlei Gesichtspunkten durchgeführten Untersuchungen haben übereinstimmend nachgewiesen, dass die Elemente Al, Fe und Ti in den ungarischen Bauxiten eine geochemische Gruppe bilden. Ihre Anreicherung oder ihre Abnahme geht im grossen und ganzen in derselben Weise vor. Den Gegenspieler dieser Gruppe stellt das Silizium dar. Der gebundene Wassergehalt des Bauxits ändert sich bis zu einem gewissen Grade unabhängig von den erwähnten Elementen. Die Zunahme bzw. Abnahme dieses Wassergehaltes wird in erster Linie durch die Oxydations-Reduktionsverhältnisse des Milieus bestimmt.

ГЕОХИМИЯ БОКСИТОВ ВЕНГРИИ. ЧАСТЬ II.

ДЬ. БАРДОШИ

Резюме

В своей предыдущей статье автор исследовал количественное распределение основных элементов (Al, Si, Fe, Ti, O, H) венгерских бокситов. В настоящее время предметом его изысканий служат изменения основных элементов.

Для определения взаимосвязей основных элементов был исполнен двухпеременный корреляционный расчет на 83 620 аналитических пар. Было выявлено, что в отношении содержания алюминия изменения остальных компонентов показывают характер тройной фазы. Эти фазы могут быть объяснены процессами, предшествующими бокситизации, бокситизацией и процессами епигенетических превращений.

Автор затем изучал изменения основных элементов в зависимости от расстояния от кровли и подошвы. В ходе этих исследований при помощи двухпеременных корреляционных расчетов были обработаны 87 405 аналитических данных. Выявляется, что изменения основных элементов могут быть сведены в характерные типы месторождений. Из характера изменений могли быть сделаны несколько значительных выводов относительно процесса бокситизации. Наконец с помощью корреляционных расчетов, подобных вышеуказанным, была определена зависимость мощности боксита от содержания основных элементов.

Результаты исследований, проведенных по трем точкам зрения, единогласно указали на то, что элементы Al, Fe и Ti в венгерских бокситах образуют одну геохимическую группу. Обогащение и обеднение указанных элементов в общем происходит идентичным образом. Антиподом этой группы является кремний. Содержание связанной воды в бокситах изменяется до некоторой степени независимо от указанных элементов. Повышение и уменьшение содержания воды главным образом определяются окислительно-восстановительными условиями среды.

"HYDROAEROLITIC", ROCKS IN THE QUATERNARY DEPOSITS OF HUNGARY

By

A. FÖLDVÁRI

KOSSUTH UNIVERSITY, DEBRECEN

As one of the members of a co-operative, the author examined the quaternary material collected by H. HORUSITZKY and P. TREITZ. He determined the mechanical composition of the various loesses of the Hungarian Plain and suggests a new nomenclature for the designation of the deposited blown dust. At the same time he compares the various analytical methods.

In the course of the geological investigation of the Quaternary period of Hungary, there has been recognized from the earliest times a rock variety, introduced into literature by H. HORUSITZKY as "moor loess". Later on it was called by F. HORUSITZKY "loess of infusion" or flood-plain loess. Under the leadership of Prof. A. VENDL a co-operative of the Institute of Mineralogy and Geology of the Budapest Technical University was engaged in the investigation of loess. Within the scope of these investigations it was our intention to examine also the classical material collected by H. HORUSITZKY and P. TREITZ. Unfortunately both the material itself and the results of its examination had been destroyed by air-raids. On the basis of my notes I wish to publish, for the sake of future investigations, the data concerning the rock prototype in question.

With regard to the considerable quantity of the small-grained calcium carbonate content of these rocks, in the course of their mechanical analyses I made a trial with silting in alcohol, proposed for the investigation of cements but, as it can be seen from the analytical table, absolutely without success. I made also an attempt at the joint application of sodium oxalate and ammonium hydroxyde, but with certain grain sizes this also brought about coagulation (see the analytical table). Thus in the case of a material of this type it was again silting in a 0,005 n solution of sodium oxalate that best warranted dispersity. ATTERBERG's silting method also supplied entirely wrong results, as the fine-grained and considerable calcium carbonate content dissolved and "migrated" into the finest-grained fraction. Therefore ATTERBERG's method did not prove to be suitable for the determination of the original granulometric composition. On the basis of the measurements it could be ascertained that the granulometric composition of the loess pairs of Kecskemét and Szabadka, deposited in water and on land respectively,

is identical. Consequently the sediments of identical granulometric composition can be distinguished only on the basis of the structural and faunistic differences.

In the proceedings of the Alföld Congress, held in 1952, beside the maximum of the loess fraction, which is considered to be characteristic of the aeolian rocks deposited in water, there appears in the curves of the "moor loesses" of Szeged and Törökbecse also a secondary maximum. In connection with the loess pairs of Kecskemét, however, this secondary maximum of the granulometric curve appears not only in the case of a "moor loess" but also in that of a typical continental loess. This, too, demonstrates that in connection with the detailed determination of the conditions of formation the granulometric composition does not represent a decisive factor. The determination can only be attained by the criteria of stratification, the occasional fauna and index minerals. According to the data obtained, the quantity of heavy minerals reveals no difference between the aeolian sediments deposited in water or on land.

The colour or more exactly the colour distribution of aquatic sediments differs from that of the sediments deposited on land. On the prototypes, the colour of the aquatic sediment was always greyer and did not show the typical "loess yellow" colouration. In this grey prime colour there appeared, however, limonitic stains of a vivid yellow colour, almost as concretions. Taking into consideration the rich *Planorbis* fauna found in the prototype samples, one must reckon with a considerable organic content at the period of sedimentation. This decaying organic matter was capable of reducing the inorganic material and it is probable that the grey colour of the rock is due to this fact. In my opinion the yellow limonitic colouration centres were formed secondarily. It is possible that in the original sediment the iron precipitated in another form, under the influence of organic matters perhaps as a sulphide. After the drying up of the region, the primary iron mineral may have been oxydized into limonite. This may be considered as a possible explanation of the grey reduction colour and of the limonitic stains characterizing oxydation.

F. Horusitzky and the Alföld Congress discussed the nomenclature of the sediments formed from blown dust. Unfortunately the proposed denominations can indicate the rock names with the nesessary exactitude only by paraphrases.

I wish to propound the following nomenclature. Let us denominate the rocks deposited in water from blown dust, in a comprehensive way, as "hydroaerolites". On the analogy of tuffites, representing the transition from eruptive to sedimentary rocks, this denomination wishes to include "hydroaerolites" formed under the joint influence of aerial and aquatic forces into a separate group. If in connection with such rocks the particular nature (facies) of the aquatic medium can be established by specific investigations, then the following denominations can be applied :

The blown dust deposited in river-water is "fluvial or potamoaerolite".

The blown dust deposited in a lake is called "lacustrine or limnoaerolite."

In the same manner one can speak of "palustrine or stagnoaerolites", occasionally of "pool or lacunoaerolites" and of "prataerolites" deposited on wet meadows.

The examined rock types represent : 1. Szabadka, land loess ; 2. Szabadka, "moor loess" = hydroaerolite ; 3. Kecskemét, land loess ; 4. Kecskemét, "moor loess" = hydroaerolite ; 5. Törökbecse, "moor loess" = hydroaerolite ; 6. Szeged, "moor loess" = hydroaerolite ; 7. Berzászka (Lower Danube), "moor loess" = hydroaerolite.

Mechanical analyses with a KÖHN *pipette.* A = in distilled water, B = in 95% alcohol, C = in 0,1 n ammonium hydroxyde, D = in a solution of 0,1 n ammonium hydroxyde + 0,005 n sodium oxalate, E = in 0,005 n sodium oxalate. The values represent weight percentages.

Sample No.	1. A	2. A	1. B	2. B	1. C	2. C	1. D	2. D
Grain diameter, mm								
>0,1	0,0	9,0	0,0	0,0	4,7	0,0	0,0	0,0
0,1 —0,05	18,7	9,9	16,5	16,0	14,7	16,0	18,5	16,4
0,05 —0,02	46,5	48,4	70,1	72,6	44,0	50,0	42,9	46,4
0,02 —0,01	15,6	15,2	10,5	7,7	16,7	15,7	17,8	19,7
0,01 —0,005	5,9	6,7	3,4	2,0	6,0	7,7	4,5	4,1
0,005—0,002	7,5	6,5	0,4	1,3	5,2	3,8	11,4	9,5
0,002—0,001	4,6	4,1	1,3	0,4	2,0	2,8	5,3	2,0
<0,001	0,1	0,1			6,6	4,0		3,9

Sample No.	1. E	2. E	3. A	4. A	3. B	4. B	3. C	4. C.
Grain diameter, mm								
>0,1	0,9	6,3	8,7	6,7	6,0	2,0	5,8	0,1
0,1 —0,05	17,8	9,4	13,6	19,5	17,3	18,2	17,3	17,3
0,05 —0,02	45,0	47,0	39,7	39,3	42,5	60,5	34,9	45,4
0,02 —0,01	16,4	16,2	14,7	16,5	17,9	12,7	14,1	17,0
0,01 —0,005	6,1	8,7	15,9	10,8	7,0	3,6	8,9	7,9
0,005—0,002	4,5	3,5	5,0	4,6	7,3	2,0	6,5	4,8
0,002—0,001	4,4	1,2	2,4	2,6			4,2	1,8
<0,001	4,7	7,7	0,0	0,0	2,0	1,0	8,4	5,7

Sample No.	3. D	4. D	3. E	4. E	5. A	6. A	5. B	6. B
Grain diameter, mm								
>0,1	6,8	2,4	2,6	1,6	0,9	1,4	2,5	1,0
0,1 —0,05	11,0	14,7	17,0	13,3	6,4	14,8	6,0	15,3
0,05 —0,02	35,0	42,4	35,3	45,4	37,0	41,5	79,3	68,3
0,02 —0,01	18,8	20,0	14,9	17,2	30,6	21,2	8,0	10,9
0,01 —0,005	6,8	13,9	1,8	6,0	20,5	10,0	1,1	2,7
0,005—0,002	17,5	3,3	18,9	12,3	2,0	6,7	2,1	0,7
0,002—0,001	0,3	0,9	8,3	2,0	1,7	2,4	1,1	1,1
<0,001	3,9	2,5	1,2	1,6	1,0	2,5		

Sample No.	5. C	6. C	5. D	6. D	5. E	6. E	7. A	7. E
Grain diameter, mm								
>0,1	4,4	0,8	0,0	2,0	0,0	3,6	4,7	2,5
0,1 —0,05	4,6	15,1	6,6	11,6	9,6	11,7	10,9	7,4
0,05 —0,02	36,0	40,3	32,7	37,3	31,2	40,3	25,6	27,2
0,02 —0,01	20,3	22,3	22,9	21,4	18,8	18,0	30,1	20,1
0,01 —0,005	13,6	7,9	8,9	4,8	6,8	7,8	15,9	16,4
0,005—0,002	5,5	9,2	25,8	16,0	20,4	11,6	8,5	12,8
0,002—0,001	5,4	1,4	2,1	2,0	10,3	5,2	2,6	3,8
<0,001	10,2	3,0	3,4	4,9	2,8	1,7	0,7	9,8

Results of silting by ATTERBERG*'s method*

Sample No.	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Grain diameter, mm						
>0,2	0,1	0,0	0,1	0,2	0,0	0,1
0,2 —0,02	61,9	63,9	51,9	60,0	39,0	54,6
0,02—0,002	23,9	23,5	23,8	24,0	29,2	24,4
<0,002	14,2	13,5	24,2	15,0	31,7	20,9

As regards the determination of the quantity of heavy minerals, the measurements were executed by taking as a starting point 80 g of loess. After the grains exceeding 0,02 mm have been separated in a bromoform solution of a specific weight of 2,9, the following results were obtained :

Sample No.	Weight of the grains > 0,02 mm, g	Quantity of the grains of a specific weight exceeding 2,9		
		in g	in weight percents of the original loess	in weight percents of the grains > 0,02 mm
1.	55,8	0,3435	0,43	0,61
2.	55,4	0,3863	0,48	0,69
3.	49,6	0,3701	0,62	1,33
4.	55,6	0,2430	0,33	0,43
5.	39,4	0,0525	0,06	0,13
6.	48,4	0,1951	0,24	0,40
7.	38,6	0,0943	0,11	0,24

These measurements do not differ from the values obtained for the previously examined land loesses, thus the quantity of the heavy minerals occurring in the loess material deposited in water does not contribute to the separation of the types, either. The optical determinations of the heavy minerals having been destroyed, I cannot establish anything regarding the probable modifications of the mineralogical composition.

BIBLIOGRAPHY

1. Alföldi Kongresszus, MTA Földtani Bizottsága 1952. évi ankétja munkálatai.
2. Földvári, A.: Über die Wirkung einiger Tonstabilisatoren. Kolloid-Beihefte, **44**, 1936
3. Gessner, H.: Die Schlämmanalyse. Leipzig 1931.
4. Horusitzky, F.: A „mocsárlösz" terminológiájáról. Földtani Közlöny, **62**, 1932.
5. Kádár, L.: A lösz keletkezése és pusztulása. Az MTA Társadalom- és Történelem Tudományok Osztályának Közleményei, **4**, 1954.
6. Kriván, P.: A közép-európai pleisztocén éghajlati tagolódása és a paksi alapszelvény. M. Á. Földtani Intézet Évkönyve, **43**, 1955.
7. Scheidig, A.: Der Löss. Dresden—Leipzig 1934.
8. Vendl, A.—Takáts, T.—Földvári, A.: A Budapest környéki löszről. Mat. Term. tud. Ért., **52**, 1934.
9. Vendl, A.—Takáts, T.—Földvári, A.: Újabb adatok a Börzsöny-hegység ismeretéhez. Mat. Term. tud. Ért. **54**, 1935.

HYDROAEROLITISCHE GESTEINE IM UNGARISCHEN QUARTÄR

A. FÖLDVÁRI

Zusammenfassung

Als Mitglied einer Arbeitsgemeinschaft untersuchte der Verfasser das von H. Horusitzky und P. Treitz gesammelte quartäre Material. Er hat die granulometrische Zusammensetzung der verschiedenen Lössarten der Ungarischen Tiefebene bestimmt und schlägt zur Benennung der aus fliegendem Staube in Wasser abgelagerten Bildungen eine neue Nomenklatur vor. Gleichzeitig gibt er auch einen Vergleich der verschiedenen Methoden der mechanischen Analyse.

ГИДРОАЭРОЛИТИЧЕСКИЕ ГОРНЫЕ ПОРОДЫ В ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ВЕНГРИИ

А. ФЁЛЬДВАРИ

Резюме

В качестве члена научного коллектива, автор принимал участие в изучении четвертичных материалов, собранных Х. Хорушицки и П. Трейцем. Был установлен механический состав разновидностей лёсса Венгерской Низменности. Для обозначения выпавшей и отложенной пыли предлагается новая номенклатура. В статье сопоставляются различные методы механического анализа.

DIE VERÄNDERLICHKEIT DER KOMPLEX-ANIONEN-POTENTIALE IN ANISODESMISCHEN UND MESODESMISCHEN STRUKTUREN*

(VORLÄUFIGE MITTEILUNG)

Von

GY. GRASSELLY

MINERALOGISCH-PETROGRAPHISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT, SZEGED

In Verbindung mit der Untersuchung der von E. SZÁDECZKY-KARDOSS eingeführten Komplex-Anionenpotentiale weist der Verfasser nach, dass in den verschiedenen anisodesmischen bzw. mesodesmischen Strukturen die Komplex-Anionenpotentiale sogar im Falle ein und desselben Komplex-Anions nicht als Werte beständigen Charakters betrachtet werden können. Die Veränderung des Potentialwertes hängt in anisodesmischen Strukturen vorwiegend mit der von einer chemischen Verbindung zur anderen möglichen Veränderung des Ionenabstandes innerhalb des Komplex-Anions ab. Der Verfasser erörtert die Notwendigkeit, die im festen Kristallgitter als Komponenten auftretenden, in physikalischem Sinne betrachteten Komplex-Anionen und die nur formellen, in geometrischem Sinne genommenen Komplex-Gruppen voneinander vom Gesichtspunkte der Berechnung des Verbindungspotentials bzw. der Gitterenergie zu unterscheiden. Er weist nach, dass in Silikaten mesodesmischer Struktur das Komplex-Anionenpotential sich mit dem Ionenabstand ebenfalls verändert, doch ist die mit dem Silifikationsgrade zusammenhängende Veränderung des Komplex-Anionenpotentials sowohl kraft ihres numerischen Wertes, als auch ihrer geochemischen Bedeutung viel wesentlicher. Die vom Masse der Tetraederverknüpfung abhängende Veränderung der Eigenschaft des SiO_4-Tetraeders, dieses fundamentalen Bauelementes der verschiedenen Silikate, kann durch die vom strukturellen Typus und vom Silifikationsgrade abhängenden Variationen der von den Nesosilikaten zu den Tektosilikaten eine abnehmende Tendenz aufweisenden SiO_4^{4-} Komplex-Anionenpotentiale gekennzeichnet werden. Zwischen den Ergebnissen der infraroten reflexionsspektroskopischen Untersuchung der Silikate und der Veränderlichkeit der SiO_4 Komplex-Anionenpotentiale weist der Verfasser ebenfalls Zusammenhänge nach. Schliesslich erörtert er die Grundsätze der Berechnungsmethode von veränderlichen ψ/SiO_4-Potentialen.

I. Einleitung

Eine der hauptsächlichsten Bestrebungen der Geochemiker besteht in der womöglich vollständigen und quantitativen Interpretation der sich in der Natur abspielenden Vorgänge. Hinsichtlich der Reihenfolge des Ausscheidens, der Ablaufrichtung der verschiedenen möglichen Reaktionen, der Verteilung der Elemente und der Stabilität der Minerale könnte im allgemeinen eine prinzipiell quantitative Interpretation auf thermodynamischer Grundlage gegeben werden, da auch in der Natur sich jene Vorgänge abspielen, die zur Bildung einer Phase von minimaler freier Energie führen. Dieserart könnten die verschiedenen geochemischen Vorgänge in Kenntnis der möglichen Reaktionen, sowie der Werte der freien Energie oder zumindest (in einem gewissen Tem-

* Vorgetragen in der am 30. April 1958 gehaltenen Sitzung der Ung. Geologischen Gesellschaft in Budapest.

peraturbereich) der Enthalpie der entstehenden oder sich umwandelnden chemischen Verbindungen in quantitativer Hinsicht interpretiert werden und gerade diese Werte würden in allererster Linie die in Frage stehenden Vorgänge bestimmen.

Ungeachtet der zur Verfügung stehenden zahlreichen thermochemischen Angaben, stösst ihre allgemeine und systematische Anwendung zur Interpretation von geochemischen Vorgängen trotzdem auf Schwierigkeiten. Die vorhandenen Angaben beziehen sich nämlich vorwiegend auf den Standardzustand, dagegen spielen sich die magmatischen und metamorphen Vorgänge im allgemeinen unter von diesem Zustande abweichenden Umständen ab. Umsonst ist es bekannt, dass KIRCHHOFFs Gesetz den Zusammenhang zwischen den Energieänderungen und Temperaturänderungen angibt, wenn die Temperaturverhältnisse (und Druckverhältnisse) nicht bekannt sind, unter welchen die in Frage stehenden Vorgänge stattfinden und dadurch keine Möglichkeit besteht, die Standardangaben auf gegebene Temperaturverhältnisse umzurechnen.

Wir könnten versuchen, die Vorgänge mit allgemeinen Zustandsgleichungen — ohne Einsetzung von numerischen Angaben — darzustellen, wie es auch VERHOOGEN [11] in seinem die Thermodynamik der magmatischen Gasphase behandelnden Werke getan hat, wodurch wir theoretisch tatsächlich auf das Wesen der Vorgänge, auf die Bedeutung und die Zusammenhänge der den Vorgang bestimmenden Faktoren hinweisen würden ; diese Beschreibung, diese Charakteristik würde aber einen vollkommen allgemeinen Charakter tragen und würde zur Vergleichung dem Wesen nach ähnlicher, in ihren Einzelheiten aber voneinander abweichender Vorgänge gerade in Ermangelung numerischer Werte keine Möglichkeit bieten.

Die obenerwähnten Schwierigkeiten haben notwendigerweise die Geochemiker veranlasst, verschiedene Annäherungsverfahren anzuwenden, die zur mit numerischen Werten durchgeführten Interpretation zumindest qualitativen Charakters der verschiedenen geochemischen Vorgänge auch in allen jenen Fällen geeignet wären, in denen der exakteste Weg, die auf thermodynamischer Grundlage durchgeführte Interpretation, sich in Ermangelung entsprechender Angaben oder der erforderlichen Kenntnis der die Vorgänge begleitenden Umstände als ungangbar erweisen würde.

Wir haben nicht vor, uns mit den verschiedenen Annäherungsverfahren, bzw. deren kritischer Gegeneinanderstellung zu befassen, wir wollen lediglich kurz darauf hinweisen, dass im allgemeinen sowohl das eine, wie das andere Verfahren — da es sich ja oft um erste Annäherungen handelt — gewisse Faktoren und deren Wirkung notwendigerweise unberücksichtigt lässt und die gegebenen Verfahren schon deshalb nur eine oder andere Seite, eine oder andere Einzelheit der stattgefundenen geochemischen Vorgänge mehr oder weniger allgemein beleuchten. Gleichzeitig können aber die ver-

schiedenen Annäherungsverfahren — oft an dasselbe Problem von verschiedenen Seiten herankommend — gemeinsam die womöglich vollständige Erschliessung und darauffolgende Lösung des Problems heranbringen.

Das weiter oben über die Annäherungsverfahren gesagte galt anfangs auch für die CARTLEDGEschen Ionenpotentiale, hauptsächlich solange es sich nur um Kationenpotentiale handelte. Den Begriff des Ionenpotentials hat bereits GOLDSCHMIDT angewendet und eben auf Grund der Ionenpotentiale konnte er z. B. die für die Sedimente bezeichnenden drei grossen Gruppen der Kationen voneinander absondern. Zur Charakterisierung der verschiedenen Kationen war aber das Kationenpotential im allgemeinen noch nicht geeignet, so war es u. a. auch zur Vergleichung der Kationen des Edelgas-Typus und des Nichtedelgas-Typus nicht brauchbar, worauf RAMBERG [5] hingewiesen hat.

Die umfassende und allgemeingültige Anwendung der Ionenpotentiale in verschiedenen Gebieten der Geochemie wurde aber nur möglich, als die Untersuchungen von SZÁDECZKY-KARDOSS [8, 9, 10] einerseits durch Einführung des Atompotentials die Vergleichung von Kationen verschiedenen Typus auf Grund der Kationen- und Atompotentiale, andererseits aber durch Einführung des einfachen und Komplex-Anionenpotentials, sowie des Verbindungspotentials die Ausbreitung der Potentialberechnung auf die einfachen und Komplex-Anionen und sogar auf Verbindungen ermöglicht haben. Im Gegensatz zu den meistens nur mit Beschränkungen anwendbaren übrigen Annäherungsverfahren hat SZÁDECZKY-KARDOSS die umfassende und allgemeine Gültigkeit seiner Potentialanschauung durch die in seinen einschlägigen Werken veröffentlichten Ergebnisse erwiesen.

Der bereits zur Erscheinung gekommene umfassende Charakter der Potentialanschauung von SZÁDECZKY-KARDOSS lässt die Verfeinerung der Potentialberechnungen als begründet erscheinen, worauf übrigens SZÁDECZKY-KARDOSS selber schon in seinem den Begriff des Komplex-Anionenpotentials zuerst erwähnenden Werke die Aufmerksamkeit gelenkt hat. Je ausdrucksfähiger die Potentialberechnung ist, desto mehr kann sie zufolge ihres umfassenden Charakters ein Verbindungsglied zwischen den mit verschiedenen Parametern arbeitenden, aber auf dasselbe Problem gerichteten Annäherungsverfahren werden.

Im weiteren werden eben mit Rücksicht darauf die Komplex-Anionenpotentiale — im Falle einiger wichtiger, für die anisodesmischen bzw. mesodesmischen Strukturen bezeichnenden Komplex-Anionen — in erster Linie aus jenem Gesichtspunkte untersucht, ob das Komplex-Anionenpotential bei einem Komplex-Anion als ein beständiger Wert betrachtet werden kann oder nicht, und wenn nicht, welche Faktoren die Veränderung des Komplex-Anionenpotentials beeinflussen. Mit besonderer Rücksicht auf die Wichtigkeit der Silikate wollen wir auch jenes Problem untersuchen, ob bei den Silikaten die für diese so bezeichnende Verknüpfung der SiO_4-Tetraeder und deren

Mass durch das Komplex-Anionenpotential gekennzeichnet und ausgedrückt werden könne.

II. Begriff und Berechnung des Komplex-Anionenpotentials. Veränderlichkeit der Komplex-Anionenpotentiale und deren Ursache besonders in anisodesmischen Strukturen. Formelle und in physikalischem Sinne genommene Komplex-Anionen

Das CARTLEDGEsche Ionenpotential ist der Quotient der Ionenladung und des Ionenradius. SZÁDECZKY-KARDOSS [8] hat nachgewiesen, dass analog zu dem auch das Potential von einfachen und sogar Komplex-Anionen berechnet werden kann und dass der in dieser Weise erhaltene Wert für das betreffende einfache oder Komplex-Anion ebenso bezeichnend ist, wie das Kationenpotential für das einfache Kation. Dementsprechend ist das Komplex-Anionenpotential nichts anderes, als der Quotient der freien Ladung und des Radius des Komplex-Anions.

Bei der ersten Berechnung der Komplex-Ionenpotentiale hat SZÁDECZKY-KARDOSS noch die in der Geochemie von SAUKOW [6] veröffentlichte FERSMANsche Anionenradienwerte angewendet. Diese FERSMANschen Werte stellen aber eher auf Grund der einfachen Additivität der Ionenradien berechnete, und nicht auf Grund der im betreffenden Komplex-Anion tatsächlich vorhandenen Ionenabstände angegebene Radien dar.

Damit im Zusammenhange kann folgendes festgestellt werden. SZÁDECZKY-KARDOSS hat den Begriff des Komplex-Anionenpotentials in erster Linie als einen für das Komplex-Anion selbst bezeichnenden Wert eingeführt, dann hat er aus den einfachen Kationen- und Anionenpotentialen, sowie den Komplex-Anionenpotentialen die Verbindungspotentiale abgeleitet, welche Werte für die Eigenschaften und das Verhalten der ganzen chemischen Verbindung bezeichnend sind und mit welchen u. a. das Nacheinander der Minerale der magmatischen Kristallisation, die Ausscheidungsfolge — im Gegensatze zu den z. B. bei der Anwendung der Gitterenergie zu ähnlichen Zwecken auftretenden Widersprüchen — umfassend und einheitlich interpretiert werden kann.

Dementsprechend können also die Werte der Komplex-Anionenpotentiale für die allgemeine Vergleichung verschiedener Komplex-Anionen — irgendeine Eigenschaft betreffend — in solchen Fällen dienen, in denen das Komplex-Anion in sich selbst und nicht als eine Komponente eines festen Kristallgitters betrachtet wird. Es ist bekannt, dass gewisse Komplex-Anionen, u. zw. die tetraedrischen MO_4^{x-}-Oxyanionen der ein höchstes Ionenpotential besitzenden Kationen sich bereits zu Anfang der magmatischen Kristallisation im Magma bilden, es ist auch bekannt, dass bei der Auflösung, Verwitterung von gewissen chemischen Verbindungen die im Gitter vorhandenen Komplex-

Anionen unverändert in die wässerige Lösung übergehen, auch dort als Komplex-Anionen existieren und nicht in ihre Ionen dissoziieren.

Wenn es sich um die Vergleichung der Eigenschaften von in einer derartigen Schmelze oder wässerigen Lösung vorkommenden selbständigen Komplex-Anionen handelt — wenn z. B. der Vergleich der relativen Stabilität der verschiedenen möglichen tetraedrischen Komplex-Oxyanionen erwünscht ist — kann bei der Berechnung des Komplex-Anionenpotentials unserer Ansicht nach ein einheitliches Ionenmodell angewendet und der Radius des Komplex-Anions tatsächlich auf Grund der Additivität der Ionenradien angegeben werden, bzw. kann das Komplex-Anionenpotential auf dieser Grundlage berechnet werden. In diesem Falle ist das Komplex-Anionenpotential

$$\psi_{komplex} = \frac{z_k - n \cdot z_a}{2\,r_a + r_k},$$

in welcher (da es sich um Oxyanione handelt) n die Anzahl der Oxygene und z_k, z_a, r_k, r_a die Ladung bzw. den Radius des zentralen Kations bzw. Anions darstellt.

Die derart erhaltenen Werte sind im Falle in sich selbst untersuchter Komplex-Anionen zu Vergleichungen allgemeinen Charakters geeignet. Wesentlich anders ist aber die Lage, wenn wir die Komplex-Anionen als Komponenten irgendeines festen Kristallgitters betrachten und aus den Komplex-Anionenpotentialen, sowie aus dem Kationenpotential der im Gitter vorhandenen Kationen die für die Gänze der Verbindung bezeichnenden Verbindungspotentiale von SZÁDECZKY-KARDOSS abzuleiten trachten.

In diesem Falle gelten folgende Erwägungen. Bezüglich der Komplex-Anionen erhaltenden Strukturen wurde nachgewiesen, dass es sich innerhalb des Komplex-Anions um keine Bindung rein ionischen Charakters handeln kann, so kann der Radius des Komplex-Anions nicht einfach auf additivem Wege aus den Radien des zentralen Kations und des Oxygens angegeben werden. So nimmt z. B. in der Reihe SiO_4^{4-}, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, ClO_4^{1-} fortschreitend mit der Abnahme des Radius und der Zunahme der Ladung des zentralen Kations der ionische Charakter der Bindung ab und dementsprechend tritt der kovalente Charakter stärker hervor. Infolge der zunehmenden Polarisationswirkung des zentralen Kations steigert sich die Polarisation des Oxygens, das Oxygen wird in immer grösserem Masse deformiert, was sich in der zunehmenden Verminderung des Ionenabstandes offenbart.

Gegenüber der obengeschilderten und zufolge der Polarisation die Verkürzung des Ionenabstandes herbeiführenden Wirkung des zentralen Kations muss in festen Gittern auch die kontrapolarisierende Wirkung der ausser dem Komplex-Anion im Gitter vorhandenen Kationen in Betracht gezogen werden. Die Kontrapolarisation kann gerade die Zunahme des Ionenabstandes

ergeben und kann im gegebenen Falle sogar die Radikalbildung verhindern. Zur Veranschaulichung des Phänomens führt HILLER [1] folgendes Beispiel an: im Komplex-Anion PO_4^{3-} ist der Abstand P—O durchschnittlich gleich 1,56 Å und nach PAULING besteht die Resonanz der einfachen und doppelten kovalenten, sowie der ionischen Bindung. Im Falle von Ag_3PO_4 verhindert der kovalente Charakter der Bindung Ag-O kraft der starken kontrapolarisierenden Wirkung des Silbers die Entwicklung von doppelten kovalenten P—O-Bindungen innerhalb des Komplexes, als Ergebnis dessen sich der P—O-Abstand auf 1,61 Å und im Falle von YPO_4 sogar auf 1,71 Å erhöht.

Die Veränderlichkeit des Ionenabstandes innerhalb des Komplex-Anions hängt also von der Koordinationszahl und der Kontrapolarisationsfähigkeit des ausserhalb des Komplexes vorhandenen Kations, sowie von der Polarisationsfähigkeit des zentralen Kations des Komplexes ab.

Der Ionenabstand innerhalb des Komplex-Anions kann also sogar im Falle ein und desselben Komplex-Anions von Verbindung zu Verbindung variieren, demzufolge kann sich auch der Wert des Komplex-Anionenpotentials ändern. Wenn es sich also um Komplex-Anionen des festen Kristallgitters handelt, muss im Falle exakter Untersuchungen der Radius von Komplex-Anionen auf Grund der in der betreffenden Verbindung auf röntgenographischem Wege ermittelten Ionenabstände berechnet werden, wodurch die auf die Veränderung der Ionenabstände ausgeübte gemeinsame Wirkung der obenerwähnten Faktoren implizite in Betracht gezogen wurde. Auf die Notwendigkeit der in dieser Richtung durchzuführenden Verfeinerung der Berechnungen hat SZÁDECZKY-KARDOSS in folgendem hingewiesen: »Bei der Berechnung von Tabelle III wurden übrigens die allgemein gebräuchlichen Ionenradien angewandt. Diese Zahlen können und müssen aber später verfeinert werden, u. zw. mit den von dem kovalenten bzw. heteropolaren Verbindungstyp, ferner mit den von der Koordinationszahl usw. abhängenden tatsächlichen Ionenabmessungen . . .«.

Bei Berücksichtigung des tatsächlichen Ionenabstandes kann das Komplex-Anionenpotential aus folgender Gleichung berechnet werden:

$$\psi_{komplex} = \frac{z_k - n \cdot z_a}{2a - r_k},$$

in welcher z_k, z_a die Ladung des Kations und Anions, r_k den Kationenradius und a im Falle des betreffenden Gitters den röntgenographisch ermittelten, innerhalb des Komplexes bestehenden Ionenabstand bezeichnet.

Solange wir also die Komplex-Anionen nur im allgemeinen behandeln oder die verschiedenen Komplex-Anionen von den Verbindungen abstrahiert, in sich selbst auf Grund der Komplex-Anionenpotentiale irgendeiner ihrer Eigenschaften entsprechend vergleichen wünschen, kann die Gegenüber-

stellung auf Grund der Additivität der Ionenradien, mit aus dem Ionenmodell ausgehend berechneten Komplex-Anionenpotentialwerten durchgeführt werden. Dies kann geschehen, wenn es sich z. B. um einen in einer Schmelze oder einer wässerigen Lösung vorkommenden Komplex-Anion handelt. Wenn wir aber das Potential eines im festen Gitter existierenden Komplex-Anions ermitteln wünschen, wenn wir die Verbindungen selbst untersuchen und auf Grund der Komplex-Anionenpotentiale bzw. der aus diesen abgeleiteten Verbindungspotentiale die Eigenschaften, Ähnlichkeiten und Abweichungen dieser Verbindungen zu deuten trachten, dann müssen wir zur Erreichung einer erhöhten Genauigkeit in allen Fällen auf Grund der Veränderlichkeit der Komplex-Anionenpotentiale unter Berücksichtigung der in der betreffenden Verbindung bestehenden Verhältnisse mit bestimmten Komplex-Anionenpotentialen rechnen und das Komplex-Anionenpotential auf Grund der letztangeführten Formel berechnen.

In der Tabelle No. 1 wurden einige sich auf die für anisodesmische und mesodesmische Strukturen bezeichnenden Komplex-Anionen beziehende Angaben, u. zw. der Komplex-Anionenradius und der diesem entsprechende Komplex-Anionenpotential zusammengefasst. In der Tabelle sind die von SZÁDECZKY-KARDOSS [8] angegebenen Werte, sowie die aus dem Ionenmodell ausgehend, auf Grund der AHRENSschen — auf Viererkoordination korrigierten — Kationenradien berechneten Komplex-Anionenradien und Potentialwerte angeführt. Die Minimal-, Maximal- und Durchschnittswerte der auf

Tabelle I

Die Veränderlichkeit der Radien bzw. der Komplex-Anionenpotentiale einiger Komplex-Anionen

Komplex-Anionen	Werte[1] nach SZÁDECZKY-KARDOSS		Werte[2] auf Grund der Ionenradien-additivität		Unter Berücksichtigung der Veränderung der Ionenabstände berechnete neue Werte[2]						Anzahl der untersuchten Verbindungen
					r			ψ			
	r	ψ	r	ψ	min.	max.	durchschn.	min.	max.	durchschn.	
AlO_4^{5-}	3,15	1,59	3,28	1,52	2,82	3,08	2,92	1,62	1,77	1,70	10
SiO_4^{4-}	2,90	1,38	3,20	1,25	2,82[3]	3,15[3]	2,94[3]	1,24[3]	1,41[3]	1,35[3]	13[3]
BO_3^{3-}	2,68	1,12	3,01	0,99	2,29	2,67	2,50	1,12	1,31	1,19	11
AsO_4^{3-}	2,95	1,02	3,23	0,92	2,83	3,07	2,93	0,97	1,06	1,02	13
PO_4^{3-}	3,00	1,00	3,13	0,95	2,55	3,09	2,79	0,97	1,17	1,07	15
CO_3^{2-}	2,57	0,77	2,95	0,67	2,31	2,49	2,40	0,80	0,86	0,82	8
SO_4^{2-}	2,95	0,68	3,08	0,64	2,60	2,92	2,76	0,68	0,77	0,72	16
CrO_4^{2-}	3,00	0,67	3,29	0,60	2,71	2,85	2,74	0,70	0,73	0,72	6
NO_3^{1-}	2,57	0,39	2,92	0,34	2,30	2,38	2,34	0,42	0,43	0,425	4

[1] Auf Grund der Kationenradien nach GOLDSCHMIDT und der Komplex-Anionenradien nach FERSMAN.
[2] Auf Grund der Kationenradien nach AHRENS und des Oxygenradius nach PAULING.
[3] Die Werte beziehen sich nur auf Nesosilikate.

Grund der variierenden Ionenabstände in verschiedenen Verbindungen ein und desselben Komplex-Anions berechneten Anionenradien bzw. Komplex-Anionenpotentiale sind in der Tabelle ebenfalls angeführt. Diese Werte wurden auf Grund der in der Literatur angeführten Angaben ermittelt. Die Angaben haben wir den Jahrgängen der »Zeitschrift für Kristallographie« und »Structural Reports«, sowie dem Werke »Crystal Structures« von WYCKOFF entnommen.

Es wurde bereits erwähnt, dass SZÁDECZKY-KARDOSS die Eigenschaften der Verbindungen mit Verbindungspotentialen charakterisiert hat und auf Grund der Verbindungspotentiale die Reihenfolge der einzelnen Glieder der magmatischen oder metamorphen Mineralassoziation einheitlich zu deuten vermochte, wobei er daraus ausging, dass soweit das Kationenpotential bzw. das Anionenpotential für die entsprechenden Komponenten bezeichnend sind, soweit ist auch das Verbindungspotential für jene Verbindungen charakteristisch, die entweder ein aus einfachen Kationen und Anionen aufgebautes einfaches Koordinationsgitter, oder ein aus Kationen und Komplex-Anionen aufgebautes, also auch im physikalischen Sinne genommene Radikale enthaltendes Gitter haben. Es ist offensichtlich, dass die Verbindungspotentiale — die aus den Potentialwerten der Komponenten der Verbindung, unter Berücksichtigung der Anzahl der Komponenten additiv aufgebaut sind — nur dann für die Verbindung tatsächlich bezeichnend sind, wenn die in der betreffenden Verbindung tatsächlich geltenden Verhältnisse im Laufe der Berechnung ebenfalls in Betracht gezogen werden. Wie es aus den in der Tabelle No. 1 angeführten Angaben zu entnehmen ist, kann z. B. das PO_4^{3-} Komplex-Anionenpotential (wenigstens in den untersuchten chemischen Verbindungen) zwischen 0,97 und 1,17 variieren und dieser Minimal- bzw. Maximalwert weist im Verhältnis zum Durchschnittswert von 1,07 eine Abweichung von $\pm 9\%$ auf; oder z. B. im Falle des SiO_4^{4-} ist der minimale Potentialwert von 1,24 im Verhältnis zum Durchschnittswert von 1,35 um 8% niedriger oder im Falle des BO_3^{3-} ist das maximale Komplex-Anionenpotential von 1,31 im Verhältnis zum durchschnittlichen Potentialwert von 1,19 um 10% höher, usw. Die Anzahl der untersuchten Verbindungen ist zu gering um verallgemeinern zu können, diese wenigen Angaben genügen aber dazu, um darauf hinweisen zu können, dass es bei der Berechnung von Komplex-Anionenpotentialen, insbesondere wenn späterhin auch Verbindungspotentiale berechnet werden sollen, zweckmässig ist, die Berechnung auf Grund des tatsächlichen Ionenabstandes des in der betreffenden Verbindung vorhandenen Komplexes durchzuführen. Das dieserart erhaltene Komplex-Anionenpotential wird für das Komplex-Anion und somit auch für das daraus abgeleitete Verbindungspotential bezeichnender, als wenn wir die Berechnung auf Grund eines durchschnittlichen Ionenabstandes durchgeführt hätten, obzwar die Berechnung auch in diesem Falle bis zu einem gewissen

Grade einen Annäherungscharakter tragen wird, da bei der Berechnung des Radius das Komplex-Anion annähernd als kugelsymmetrisch betrachtet und seine vermutliche Deformation nur dahingehend in Betracht gezogen wird, dass z. B. bei einem tetraedrischen Komplex-Anion, in welchem der Abstand zentrales Kation—Oxygen in Richtung aller vier Ecken verschieden, d. h. der Tetraeder mehr oder minder deformiert ist, die Durchschnittswerte der viererlei Ionenabstände in Betracht gezogen werden.

Die mit den tatsächlichen Ionenabständen durchgeführte Berechnung stellt aber — besonders vom Gesichtspunkte der Berechnung von Verbindungspotentialen aus — nur einen Teil der Berücksichtigung der im Gitter geltenden Verhältnisse dar. Von nicht geringerer Bedeutung ist auch die Feststellung dessen, ob der in der chemischen Formel der Verbindung eventuell zum Ausdruck gelangende »Komplex-Anion« im Kristallgitter tatsächlich als ein in physikalischem Sinne genommener Komplex-Anion zugegen ist, oder es sich eventuell um eine lediglich formelle, eher in geometrischem Sinne genommene Gruppe handelt.

So hat z. B. GOLDSCHMIDT noch angenommen, dass in der Struktur des Spinells (Al_2MgO_4) ein loses Komplex-Anion, MgO_4^{6-}, vorhanden ist. Auf Grund der Untersuchung der Struktur des Spinells hat aber MACHATSCHKI [3] nachgewiesen, dass »Die geringere Raumbeanspruchung und höhere Wertigkeit des Ions Al^{3+} gegenüber dem Ion Mg^{2+} macht eine kräftige Kontrapolarisation unter Bildung eines neuen Radikals MgO_4 im Gitter ohnehin unwahrscheinlich«. Wenn wir das Verbindungspotential des Spinells bei Voraussetzung des in der chemischen Formel figurierenden, scheinbaren Komplex-Anions berechnen, so ist

$$\psi_{\text{Verbindung}} = \frac{1 \times 5{,}88 + 1 \times 1{,}75}{3} = 4{,}5\,,$$

wenn wir aber den Spinell nach MACHATSCHKI als ein Koordinationsgitter ohne Komplex-Anion betrachten, wie es bereits bei der Berechnung des Verbindungspotentials auch SZÁDECZKY-KARDOSS getan hat, und das Verbindungspotential dementsprechend berechnen, so ist

$$\psi_{\text{Verbindung}} = \frac{2 \times 5{,}88 + 1 \times 3{,}22 + 4 \times 1{,}51}{7} = 3{,}0\,.$$

LEUTWEIN und DOERFFEL [2] haben in ihrem Werke bezüglich verschiedener Komplex-Anionen die EK-Werte berechnet. So haben sie u. a. im Falle der Verbindungen $NaNbO_3$, $CaTiO_3$, $CaSiO_3$ und KJO_3 auch die EK-Werte der »Komplex-Anionen« NbO_3^{1-}, TiO_3^{2-}, SiO_3^{2-} bzw. JO_3^{1-} berechnet. In den erwähnten Verbindungen wären wir auf Grund der Formel wenigstens auf den ersten Blick geneigt, auch in der Struktur das Vorhandensein der obenangeführten Komplex-Anionen vorauszusetzen. Diese Voraussetzung

würde aber der Wirklichkeit nicht entsprechen. Im Gitter des $CaSiO_3$ ist es nicht ganz richtig von einem SiO_3^{2-}-Anion zu sprechen, nicht als ob nach dem Beispiel der Spinellstruktur in der Struktur Komplex-Anionen nicht tatsächlich vorhanden wären, die SiO_3^{2-} Komplex-Anionen können aber in der Tat nicht abgesondert werden, demnach ist in der Struktur nicht das in der Formel figurierende Anion, sondern in Wirklichkeit SiO_4^{4-}-Tetraeder vorhanden und das SiO_3 stöchiometrische Verhältnis ergibt sich nur kraft der Verknüpfung dieser Tetraeder. $NaNbO_3$, $CaTiO_3$ und KJO_3 stellen Strukturen des Perowskit-Typus dar, in welchen die Oktaederkomplexe NbO_6, TiO_6 bzw. JO_6 existieren, die aber mit den auf Grund der chemischen Formeln vorausgesetzten, aber in Wirklichkeit in der Struktur nicht existierenden Komplex-Anionen nicht identifiziert werden können. Die erwähnten Verbindungen stellen einfache Koordinationsstrukturen des Perowskit-Typus ohne Radikalbildung dar, in welchen aber in physikalischem Sinne genommene Komplex-Anionen nicht wie in den anisodesmichen und mesodesmischen Strukturen abgegrenzt werden können. Es ist fraglich, inwieweit ein für ein in der Struktur in Wirklichkeit nicht existierendes Komplex-Anion berechneter EK-Wert als ein richtiger und bezeichnender Wert angesehen werden kann, und in erster Linie, inwieweit ein aus derartigen EK-Werten abgeleiteter Gitterenergiewert ein richtiges Bild über die betreffende Verbindung geben kann.

Wenn wir z. B. im Perowskit das Vorhandensein des TiO_3^{2-} Komplex-Anions voraussetzen, dann erhalten wir aus den EK-Werten nicht die tatsächliche — der Definition der Gitterenergie entsprechende — Gitterenergie, sondern bloss jene Energie, die zur Zersetzung des $CaTiO_3$ in Ca^{2+}- und TiO_3^{2-}-Ionen benötigt wäre :

$$U'_{CaTiO_3} = EK_{Ca} + EK_{TiO_3} = 572 \text{ Kkal/Mol.}$$

Wenn wir dagegen das Vorhandensein des Komplex-Anions voraussetzend das Verbindungspotential des $CaTiO_3$ berechnen wünschen, dann würde sich dessen Komplex-Anionenpotential als 0,62 bzw. das auf dieser Grundlage berechnete Verbindungspotential als 1,25 ergeben.

Dagegen kann sowohl in Hinsicht der Berechnung des EK-Wertes und daraus der Gitterenergie, als auch betreffs der Berechnung des Verbindungspotentials ein richtiges Ergebnis nur dann erzielt werden, wenn wir die tatsächliche Lage berücksichtigen, d. h. den Perowskit als das auffassen, was es ist, also als ein einfaches Koordinationsgitter ohne Komplex-Anionen. In diesem Falle wird die Gitterenergie, die vermutlich schon als der richtige Gitterenergiewert betrachtet werden kann :

$$U_{CATiO_3} = EK_{Ca} + EK_{Ti} + 3\,EK_O = 3647 \text{ Kkal/Mol}$$

und das auf dieser Grundlage berechnete Verbindungspotential : 2,53.

Das Obengesagte nebeneinandergestellt kann es nur nach dem Studium der Struktur der verschiedenen Verbindungen und des innerhalb des in der Verbindung angenommenen — und in der chemischen Formel zum Ausdruck gelangenden — Komplex-Anions vorherrschenden Bindungscharakters festgestellt werden, ob der Komplex tatsächlich als ein Komplex-Anion im physikalischen Sinne des Wortes betrachtet werden könne oder ob es sich nur um einen formellen, in geometrischem Sinne genommenen Komplex (Strukturen ohne Radikalbildung) handle. In festen Kristallgittern ist also die Berechnung des Komplex-Anionenpotentials nur dann begründet, wenn das Vorhandensein des Komplex-Anions durch die Struktur, sowie den Bindungscharakter bestätigt wird. Vom Gesichtspunkte der Berechnung der Verbindungspotentiale aus ist die Berücksichtigung dieses Problems ebenso wichtig, wie die Überwachung der innerhalb der Komplex-Anionen auftretenden Variationen des Ionenabstandes.

III. Der Zusammenhang der Veränderung des SiO_4^{4-} Komplex-Anionenpotentials mit dem Silifikationsgrad

Auf Grund des Vorhergehenden ist also das Komplex-Anionenpotential variabel und diese Veränderlichkeit stellt ein Ergebnis der innerhalb des Komplexes auftretenden Variationen der Ionenabstände dar.

Eine durch ähnliche Ursachen hervorgerufene Fluktuation kann auch beim SiO_4^{4-} Komplex-Anionenpotential in verschiedenen Silikaten beobachtet werden. Nach den zur Verfügung stehenden Angaben variiert z. B. in Nesosilikaten der Abstand Si—O zwischen 1,61 und 1,81 Å und dementsprechend ändert sich auch der Wert des Komplex-Anionenpotentials zwischen 1,42 und 1,24. Der frühere, auf Grund des durch FERSMAN angegebenen SiO_4-Radius berechnete Wert ist 1,38.

Die durch die Änderung des Ionenabstandes verursachte Potentialänderung kann also auch bei den Silikaten beobachtet werden, unserer Ansicht nach ist aber eine mit den strukturellen Eigentümlichkeiten zusammenhängende andere Variation des Komplex-Anionenpotentials — u. zw. nicht nur zufolge ihres numerischen Wertes, sondern eher mit Rücksicht auf ihre geochemische Bedeutung — bedeutend wichtiger.

Als für die Silikate besonders bezeichnend gilt einerseits das Vorhandensein von SiO_4-Tetraedern in der Struktur, andererseits aber die Verknüpfungsart dieser Tetraeder, der Polymerisationsgrad.

Es kann vorausgesetzt werden, dass der SiO_4 Komplex-Anion in einer Struktur, in welcher nur selbständige, nur mit anderen Kationen verbundene SiO_4-Gruppen vorkommen, wie z. B. in den Nesosilikaten, andere physikalische Eigenschaften aufweist, als in einer Struktur, in welcher alle Oxygene

aller Tetraeder mit einem anderen Tetraeder gemeinsam sind, wie in den Tektosilikaten, um nur die beiden extremen Fälle zu erwähnen.

Wenn das Komplex-Anionenpotential die Eigenschaften des Komplex-Anions tatsächlich gut charakterisiert — und die von SZÁDECZKY-KARDOSS bisher erzielten Ergebnisse bestätigen dies — dann müssen wir mit den Variationen des numerischen Wertes des Komplex-Anionenpotentials auch jene Änderungen der Eigenschaften der SiO_4-Tetraeder, dieser fundamentalen Bausteine aller Silikate ausdrücken können, die sich aus der allmählich fortschreitenden Verknüpfung, der Polymerisation ergeben. Gleichzeitig müssen wir aber die Richtigkeit dieser Voraussetzung mit den Resultaten irgendeiner exakten physikalischen Untersuchung unterstützen.

SCHAEFER, MATOSSI, WIRTZ und KRÜGER [4, 7] haben die infraroten Reflexionsspektren verschiedenen strukturellen Typen angehörender Silikate untersucht, um festzustellen, ob aus dem Spektrum die Eigenschwingungen des SiO_4-Tetraeders nachgewiesen werden können, und im bejahenden Falle: welchen Einfluss auf diese die Polymerisation ausübt. Es wurde festgestellt, dass zwischen 8 und 12 μ bei allen Silikaten eine Reflexionsbande auftritt, deren Aufspaltung von einem Silikat zum anderen variiert, und dass diese Bande mit den Schwingungen des SiO_4-Tetraeders in Verbindung steht. Des weiteren wurde festgestellt, dass die Wellenlänge der Reflexionsmaxima sich bei zunehmender Verknüpfung der Tetraeder immer mehr gegen die kürzere Wellenlänge verschiebt. Die Wellenlänge der Reflexionsmaxima verschiebt sich von den Nesosilikaten zu den Tektosilikaten von 12 μ allmählich bis zu 8 μ. Aus den Ergebnissen der von diesen Verfassern durchgeführten Untersuchungen wurde die Abb. 1 zusammengestellt.

Somit ist ein Beweis dafür, dass die Eigenschaft des SiO_4-Tetraeders zufolge der Verknüpfung sich ändert, auf Grund einer exakten physikalischen Untersuchung gegeben. Jetzt müssen wir noch Mittel und Wege finden, um das Komplex-Anionenpotential zur Ausdrückung dieser Änderung geeignet zu machen.

Stellen wir in den Mittelpunkt unserer Betrachtungen den SiO_4-Tetraeder, der in Silikaten aller Typen gleichermassen vorkommt, sowie die Veränderung, die in den SiO_4-Tetraedern vom Masse der Verknüpfung d. h. vom Silifikationsgrade abhängend eintritt. Bei der Berechnung des für die in verschiedenen strukturellen Typen vorkommenden SiO_4-Tetraeder bezeichnenden Komplex-Anionenpotentials — welchen wir im folgenden als ψ/SiO_4-Potential bezeichnen, wodurch wir darauf hinweisen, dass jeder angeführte Wert sich auf eine einzelne SiO_4-Gruppe bezieht — wird also auch der Silifikationsgrad in Betracht gezogen, u. zw. mit Berücksichtigung der Anzahl der kraft der Verknüpfung gemeinsam gewordenen Oxygene. ψ/SiO_4 ist der Ausdruck des veränderlichen SiO_4 Komplex-Anionenpotentials.

Bei der Darstellung des Prinzips der Berechnungsmethode wird der

aus dem im Durchschnitt sich auf 1,62 Å belaufenden Si–O-Abstand berechnete Mittelwert 1,40 des Komplex-Anionenpotentials verwendet. Bei sich auf verschiedene Silikate beziehenden Berechnungen müssen diese naturgemäss auf Grund der in der betreffenden Verbindung geltenden Ionenabstände durchgeführt werden, wodurch auch die durch die Änderung des Ionenabstandes verursachte Potentialänderung berücksichtigt wird.

Bei *Nesosilikaten* beträgt das Komplex-Anionenpotential, da im Gitter selbständige SiO_4-Tetraeder existieren, 1,40.

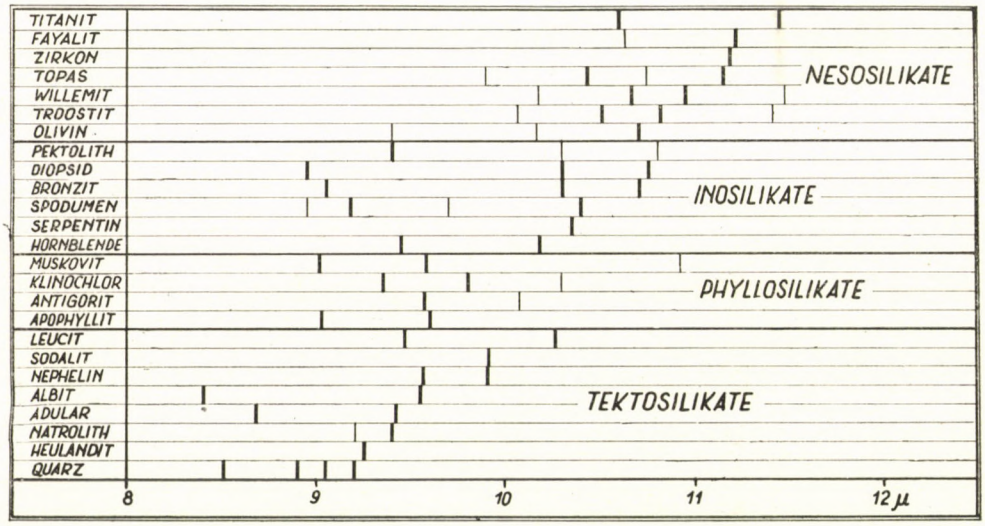


Abb. 1. Verschiebung der Wellenlänge der Reflexionsmaxima im infraroten Spektrum der Silikate in Funktion des Silifikationsgrades

Bei *Sorosilikaten* werden zwei Tetraeder mittels eines gemeimsamen Oxygens zu einem $Si_2O_7^{6-}$ Komplex-Anion verknüpft. Aus dem für den SiO_4-Tetraeder berechneten Komplex-Anionenpotential beläuft sich der auf ein Oxygen entfallender Potentialteil auf 0,35. Da zwei Tetraeder verknüpft werden, wird das Doppelte des Komplex-Anionenpotentials genommen und daraus der auf ein Oxygen entfallende Potentialteil in Abzug gebracht, d. h. $2 \times 1{,}40 - 1 \times 0{,}35 = 2{,}45$. Der dieserart erhaltene Wert stellt also das Potential des für die Sorosilikate bezeichnenden $Si_2O_7^{6-}$ Komplex-Anions dar. Da wir daraus ausgegangen sind, dass wir bei den verschiedenen Silikaten die durch Polymerisation hervorgerufenen Eigenschaftsänderungen des fundamentalen Bauelementes, des SiO_4-Tetraeders mit den Variationen des SiO_4 Komplex-Anionenpotentials auszudrücken trachten, müssen bei den Sorosilikaten, sowie bei anderen, durch die Verknüpfung mehrerer Tetraeder zustandegekommenen Komplex-Anionen ausser dem Potentialwerte der Komplex-

Anionen auch die für die einzelnen SiO_4-Tetraeder der Gruppe kennzeichnenden Potentialwerte berechnet werden. Im gegebenen Falle ist dies die Hälfte des aus der Verknüpfung zweier Tetraeder entwickelten Komplex-Anionenpotentials, d. h. 1,22.

Der Gang der Berechnungen ist bei den *Inosilikaten* und den übrigen Gruppen ähnlich. Gerade in Verbindung mit dem bei den Pyroxenen allgemein angenommenen $Si_2O_6^{4-}$ Komplex-Anion möchte ich darauf hinweisen, dass es bis zu einem gewissen Grade willkürlich ist, welchen Teil der aus SiO_4-Tetraedern zusammengesetzten Kette, Bande oder gar Schicht wir gerade bei den Pyroxenen, aber auch bei Amphibolen oder Phyllosilikaten hervorheben, als den für die Gruppe bezeichnenden Komplex-Anion betrachten und auch in der chemischen Formel ausdrücken. So könnten wir bei Pyroxenen auch SiO_3^{2-} oder bei Phyllosilikaten $Si_2O_5^{2-}$ anstatt des allgemeingebräuchlichen $Si_4O_{10}^{4-}$ schreiben. Gerade aus diesem Gesichtspunkte erscheint es als begründet, nicht den in der chemischen Formel zum Ausdruck gelangenden Komplex-Anion bzw. dessen Potentialberechnung, sondern eher den in allen Strukturen gegenwärtigen und dafür bezeichnenden SiO_4-Tetraeder bzw. dessen Potentialberechnung in den Mittelpunkt der Untersuchungen zu stellen, beziehungsweise als die Grundlage unserer Berechnungen zu betrachten.

Die Mittelwerte der für die in den einzelnen strukturellen Typen gegenwärtigen SiO_4-Tetraeder bezeichnenden ψ/SiO_4 Potentiale sind in der Tabelle No. 2 zusammengefasst, wobei gleichzeitig auch die auf Grund der Durchschnittswerte der innerhalb der einzelnen Gruppen tatsächlich bestehenden Si—O-Abstände berechneten ψ/SiO_4-Potentiale angeführt sind. Die Änderungen der in der letzten Spalte der Tabelle zusammengefassten und auf Grund der an 34 Silikaten und 5 SiO_2-Modifikationen für die einzelnen Gruppen festgestellten Si—O Ionenabstände unter Berücksichtigung der Tetraederverknüpfungen berechneten ψ/SiO_4-Potentiale geben eine gute Bestätigung jener Ausgangsannahme, dass bei Anwendung einer geeigneten Berechnungsmethode die Verknüpfung der Tetraeder, der Silifikationsgrad in Betracht gezogen werden müsse und diese auch mit den Potentialwerten ausgedrückt werden könne. Dies bedeutet, dass der Silifikationsgrad, sowie die in den Eigenschaften der SiO_4-Tetraeder durch die Polymerisation hervorgerufenen und durch die Ergebnisse der infraroten Spektroskopie bestätigten Änderungen durch ψ/SiO_4 Potentiale ausgedrückt und gekennzeichnet werden können.

Der in der Tabelle No. 2 bei den Tektosilikaten angeführte Wert von 0,70 ist eigentlich ein für einen einzigen Tetraeder des $Si_4O_8^0$ bzw. SiO_2^0 »Komplexes« bezeichnendes Potential, das gleichzeitig auch als das Verbindungspotential des Quarzes betrachtet werden kann. In einem seiner Aufsätze nimmt SZÁDECZKY-KARDOSS [8] unabhängig von diesem Gedanken-

gange an, dass das Verbindungspotential des Quarzes eventuell als 0,69 angegeben werden könne, obzwar er für dieses im allgemeinen den Wert von 1,38 anführt.

Bei wirklichen Tektosilikaten, in deren Struktur also auch AlO_4-Tetraeder zugegen sind, kann der Gang der Berechnungen schematisch im folgenden zusammengefasst werden. So ist z. B. im Falle des $AlSiO_4^{1-}$-Komplex-Anions, wenn wir das durchschnittliche Komplex-Anionenpotential des AlO_4^{5-} als 1,70 und daher den auf ein Oxygen entfallenden Potentialwert als 0,42, des weiteren das durchschnittliche Anionenpotential des SiO_4^{4-} als 1,40 und so den auf ein Oxygen entfallenden Potentialwert als 0,35 annehmen, das auf ein AlO_4-Tetraeder berechnete Potential: $1 \times 1{,}70 - 2 \times 0{,}42 = 0{,}86$, und das auf ein SiO_4-Tetraeder berechnete Potential: $1 \times 1{,}40 - 2 \times 0{,}35 = 0{,}70$. Da im erwähnten Komplex Al : Si = 1 : 1 ist, ist das $AlSiO_4^{1-}$-Komplex-Anionenpotential 1,56, bzw. der auf ein $(Al,Si)O_4$-Tetraeder entfallende Wert, das $\psi/(Al, Si)O_4$-Potential, dessen Hälfte, d. h. 0,78.

Tabelle 2

Die Veränderung des ψ/SiO_4 Potentials mit dem Grade der Silifikation

Si : O	Strukturtyp	Komplex-Anionen	ψ komplex	ψ/SiO_4^{4-} berechnet auf Grund	
				des durchschnittlichen Si—O Abstandes von 1,62 Å	des Durchschnitts der in den einzelnen Gruppen existierenden Ionenabstände
1 : 4	Nesosilikate	SiO_4^{4-}	1,40	1,40	1,35
1 : 3,5	Sorosilikate	$SiO_2O_7^{6-}$	2,44	1,22	1,20
1 : 3	Cyclosilikate	$SiO_3O_9^{6-}$	3,15	1,05	1,07
		$Si_6O_{18}^{12-}$	6,30		
1 : 3	Inosilikate — Pyroxene	$Si_2O_6^{4-}$	2,10	1,05	1,05
1 : 2,75	Inosilikate — Amphibole	$Si_4O_{11}^{6-}$	3,85	0,96	0,96
1 : 2,5	Phyllosilikate	$Si_4O_{10}^{4-}$	3,50	0,87	0,89
1 : 2	Tektosilikate bzw. SiO_2	$Al_2Si_2O_8^{2-}$	3,20	0,80	0,76
		$AlSi_3O_8^{1-}$	2,96	0,74	0,72
		$Si_4O_8^{0}$	2,80	0,70	0,72

Auf Grund der in der Tabelle No. 2 angeführten Angaben weist also ψ/SiO_4, d. h. das auf ein SiO_4-Tetraeder berechnete Komplex-Anionenpotential von den Nesosilikaten zu den Tektosilikaten eine fallende Tendenz auf, was in anschaulicher Weise durch die Abb. 2 dargestellt wird. In dieser Abbildung

bezeichnen die an der ausgezogenen Linie stehenden Punkte die für die Neso-, Soro-, Ino- und andere Gruppen charakteristischen, auf Grund des mittleren Si—O-Abstandes von 1,62 Å berechneten ψ/SiO_4-Potentiale, während die ausserhalb der Geraden stehenden Punkte die innerhalb der einzelnen Gruppen auf Grund des Mittelwertes der tatsächlichen Si—O-Abstände berechneten ψ/SiO_4-Potentiale angeben.

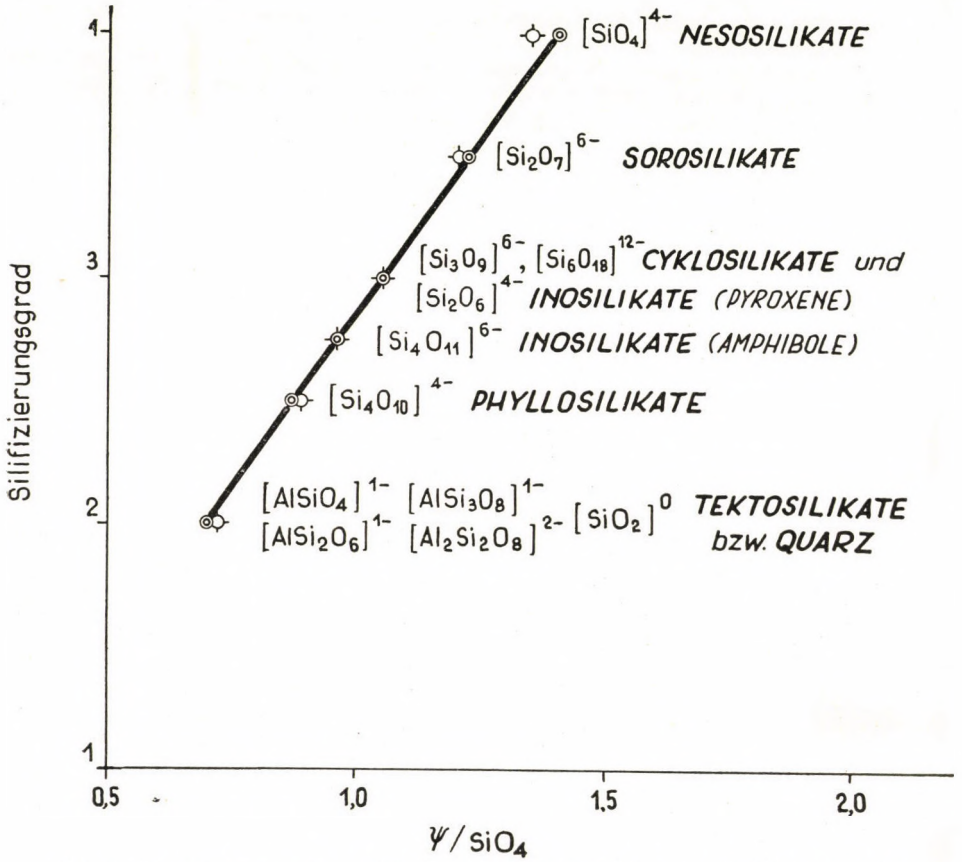


Abb. 2. Veränderungen der ψ/SiO_4-Potentiale in Funktion des Silifikationsgrades

Szádeczky-Kardoss [8] hat sich bereits mit dem Gedanken beschäftigt, dass bei den Silikaten zufolge der Tetraederverknüpfung der Potentialwert im Verhältnis zu dem von ihm für den selbständigen SiO_4 Komplex-Anion angegebenen durchschnittlichen Potential von 1,38 mutmasslich sich verringert, damals aber, bei der ersten Anregung der Frage hat er den Potentialabfall in Beziehung zu den in den verschiedenen Strukturen kennzeichnenden vollständigen Komplex-Anionen, also den Komplex-Anionen $Si_2O_7^{6-}$, $Si_2O_6^{4-}$, $Si_4O_{11}^{6-}$ und $Si_4O_{10}^{4-}$ erwartet. Die Resultate der gegenwärtigen Unter-

suchungen bestätigen aber die Richtigkeit jener Annahme von SZÁDECZKY-KARDOSS, wonach im Verlaufe der Verknüpfung das Komplex-Anionenpotential abnimmt, dieser Abfall aber nach den erzielten Angaben sich in den verschiedenen Strukturen bei den auf ein Tetraeder berechneten Komplex-Anionenpotentialen manifestiert, was durch das ψ/SiO_4-Potential ausgedrückt wird.

Aus der Vergleichung der Abb. 1 und 2 kann es festgestellt werden, dass der Wert der die Veränderlichkeit des SiO_4^{4-} Komplex-Anions ausdrückenden ψ/SiO_4-Potentiale von den Nesosilikaten zu den Tektosilikaten fortschreitend abnimmt und dass diese Veränderung als der Ausdruck der im Laufe der Verknüpfung eingetretenen Eigenschaftsänderungen der Grundbausteine aller Silikate, der SiO_4-Tetraeder aufgefasst werden kann und dass die Veränderungen der für die verschiedenen Silikattypen berechneten ψ/SiO_4-Werte mit den Ergebnissen der spektroskopischen Untersuchungen in vollem Einklang stehen. Die Resultate der exakten physikalischen Untersuchungen bestätigen die Richtigkeit der sich auf die Veränderlichkeit des SiO_4 Komplex-Anions beziehenden Anschauung, dagegen hat das SiO_4 Komplex-Anionenpotential in der Gestalt der durch die neue Berechnungsmethode erzielten ψ/SiO_4-Werte ein erhöhtes Ausdrucksvermögen gewonnen, was bei der Berechnung des Verbindungspotentials der Silikate, bei der Interpretation des Problems der Ausscheidungsfolge, sowie bei der auf Grund der Komplex-Anionpotentiale bzw. Verbindungspotentiale durchgeführten Untersuchung der Stabilität der Silikate eine besondere Bedeutung erhält. Das Studium der Probleme nach diesen Gesichtspunkten ist gegenwärtig im Gange.

Schliesslich wollen wir kurz darauf hinweisen, dass für die andere grosse Gruppe der mesodesmischen Strukturen, die Borate, die Verknüpfung der BO_3-Gruppe ebenso bezeichnend ist, wie bei den Silikaten jene der SiO_4-Tetraeder und dass bei der Berechnung des BO_3^{3-} Komplex-Anionenpotentials — nach der Analogie der Silikate — die einerseits durch die Variationen des Ionenabstandes und andererseits des Verknüpfungsgrades der BO_3-Gruppen auf die Potentialänderungen ausgeübte Wirkung ebenfalls in Betracht gezogen werden kann. Die derart berechneten ψ/BO_3-Potentiale weisen bei der zunehmenden Koppelung der Gruppen ebenfalls eine abfallende Tendenz auf. Die Polymerisation kann also auch bei den Boraten durch das Komplex-Anionenpotential ausgedrückt werden. Es wäre vorteilhaft zu wissen, inwieweit das infrarote Spektrum verschiedenen strukturellen Typen angehörender Borate mit der nachgewiesenen Potentialabnahme in Verbindung gebracht und ob auch hier ein solcher Zusammenhang beobachtet werden könne, wie bei den Silikaten zwischen der Änderung des Komplex-Anionenpotentials und der vom Polymerisationsgrade abhängenden Verschiebung der für die Gruppe bezeichnenden Bande.

SCHRIFTTUM

1. HILLER, J. E.: Grundriss der Kristallchemie. Berlin 1952.
2. LEUTWEIN, F. und DOERFFEL, K.: Über einige Verfahren zur theoretischen Klärung geochemischer Prozesse, unter besonderer Berücksichtigung der Gitterenergie. Geologie, **5**, 66. 1956.
3. MACHATSCHKI, F.: Zur Spinellstruktur. Z. f. Krist., Abt. A. **80**, 416. 1931.
4. MATOSSI, F. und KRÜGER, H.: Das ultrarote Reflexionsspektrum von Silikaten. Z. f. Phys., **99**, 1. 1936.
5. RAMBERG, H.: Relative stabilities of some simple silicates as related to the polarization of the oxygen ions. Amer. Min., **39**, 256. 1954.
6. SAUKOW, A. A.: Geochemie. Berlin 1953.
7. SCHAEFER, CL., MATOSSI, F. und WIRTZ, K.: Das ultrarote Reflexionsspektrum von Silikaten. Z. f. Phys. **89**, 210. 1934.
8. SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: Vorläufiges über Anionenpotentiale und Verbindungspotentiale. Acta Geol. Acad. Sci. Hung., **2**, 285., 1954.
9. SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: Das Verbindungspotential und seine Beziehungen zum Schmelzpunkt und zur Härte. Acta Geol. Acad. Sci. Hung., **3**, 105. 1955.
10. SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: Geokémia. Budapest 1955.
11. VERHOOGEN, J.: Thermodynamics of a magmatic gas phase. Univ. Calif. Pub. Bull. Dept. Geol. Sci. **28**, 91. 1949.

VARIABILITY OF THE COMPLEX ANIONIC POTENTIAL IN ANISODESMIC AND MESODESMIC STRUCTURES (PRELIMINARY REPORT)

GY. GRASSELLY

Abstract

In connection with the investigation of the complex anionic potentials, introduced by E. SZÁDECZKY-KARDOSS, the author demonstrates that in the various anisodesmic and mesodesmic structures the complex anionic potentials cannot be considered as values of permanent character even in the case of the same complex anion. The variation of the potential values depends in anisodesmic structures on the possible variation of the distance within the complex anion from one chemical compound to another. The author discusses the necessity of distinguishing the physically interpreted complex anions, appearing in the solid crystal lattice, from the geometrically interpreted formal complex groups, from the point of view of the calculation of the compound potential and the lattice energy, respectively. He demonstrates that in silicates of mesodesmic structure the complex anionic potential varies with the modification of the distance, yet in consequence of its numerical value as well as of its geochemical significance the variation of the complex anionic potential, connected with the degree of silification proves to be considerably more significant. The alternations, depending on the degree of tetrahedral connection, of properties of the SiO_4 tetrahedron, this fundamental structural element of the various silicates, can be characterized by the variations depending on the structural type and the degree of silification of the SiO_4^{4-} complex anionic potentials, showing from the nesosilicates to the tectosilicates a decreasing tendency. Between the results of the infra-red reflection spectroscopic examination of silicates and the variability of the SiO_4 complex anionic potentials the author discloses an interdependence. Finally he discusses the principles of the computation methods of variable ψ/SiO_4 potentials

ИЗМЕНЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСНОГО АНИОННОГО ПОТЕНЦИАЛА В АНИЗОДЕСМИЧЕСКИХ И МЕЗОДЕСМИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ

ДЬ. ГРАССЕЛЛИ

Резюме

В связи с изучением комплексного анионного потенциала, введенного *Э. Садецки-Кардошшем*, автор доказывает, что комплексные анионные потенциалы в различных анизодесмических и мезодесмических структурах даже в случае одного и того же аниона не могут считаться величинами постоянного характера. Изменение величин потенциалов в анизодесмических структурах главным образом зависит от возможных изменений ионных расстояний в пределах комплексного аниона от одного химического соединения к другому. Автор обсуждает необходимость различать рассмотренные в физическом понимании комплексные анионы, появляющиеся в твердой кристаллической решетке в качестве компонентов, и лишь формальные, рассмотренные в геометрическом понимании комплексные группы с точки зрения расчета потенциала соединения и энергии решетки. Он доказывает, что в силикатах мезодесмической структуры комплексный анионный потенциал изменяется вместе с изменениями ионного расстояния, однако изменение комплексного анионного потенциала, связанное с степенью силификации, благодаря своей численной величины, а также своего геохимического значения является намного более существенным. Изменение свойств тетраэдра SiO_4, этого основного структурного элемента различных силикатов, зависящее от степени связывания тетраэдров, может быть характеризовано зависящими от структурного типа и от степени силификации изменениями SiO_4^{4-} комплексных анионных потенциалов, показывающими уменьшающуюся от незосиликатов до тектосиликатов тенденцию. Между результатами инфракрасного рефлектоспектроскопического анализа силикатов и изменчивостью SiO_4 комплексных анионных потенциалов автор также обнаруживает соотношения. В закончении он излагает принципы методов, применяемых для расчета изменчивых ψ/SiO_4 потенциалов.

DIE PHYSIKALISCHEN GRUNDLAGEN DER GEOCHEMISCHEN POTENTIALBERECHNUNG

Von

B. KLIBURSZKY

EÖTVÖS-UNIVERSITÄT, BUDAPEST

Bei der Untersuchung der physikalischen Realität und der Daseinsberechtigung der in der Geochemie gebräuchlichen Potentialbegriffe (Verbindungspotential und Redoxpotential) stellt der Verfasser fest, dass die Daseinsberechtigung des Begriffes Verbindungspotential besteht und dass dieses eine physikalische Realität hat. Die Daseinsberechtigung des Redoxpotentials besteht ebenfalls, obzwar es unter den aus extremen, durch Versuche nachweisbaren und sich in komplexer Weise verflechtenden Faktoren zusammengesetzten Umständen des geologischen Milieus ihre physikalische Realität bis zu einem gewissen Grade verlieren kann.

Wenn wir die Geochemie zeitgemäss, durch Abänderung der bisherigen Bestimmungen derart definieren, dass sie jene Wissenschaft ist, die die Verteilung und die Kombinationen aller in der Natur vorkommenden Isotope in der Erde und im Kosmos pragmatisch verfolgt, dann müssen wir jene physikalischen und chemischen Gesetzmässigkeiten suchen, die die einzelnen Isotope in ihren gegenwärtigen Zustand gebracht haben.

Im Laufe der letzten Jahre hat sich eine ganze Reihe von Forschern mit der Bestimmung der zwischen den Atomen bestehenden Bindungskraft durch exakte theoretische Methoden oder auf empirischem Wege befasst. Zweck dieser Bestrebungen bestand darin, zur Beschreibung der zwischen den Atomen bestehenden Bindungskraft eine exakte theoretische Formel zu finden, sowie die aus der Grösse der Bindungskraft hervorgehenden praktischen physikalischen und chemischen Vorgänge zu verfolgen.

Bei der Lösung wissenschaftlicher Probleme prinzipiellen Charakters besteht die Bestrebung, dem Naturvorgang womöglich genau folgen zu können. In solchen Fällen wird zur Lösung der Probleme auch die höhere Mathematik herbeigezogen, wobei die Anschaulichkeit und die Möglichkeit einer einfachen praktischen Berechenbarkeit unbetrachtet gelassen werden. Im Falle einer praktischen Anwendung ist es aber zweckmässig, eine einfache mathematische Formulierung zu suchen, die selbstverständlich kein exaktes Naturgesetz darstellt, sondern nur eine gute praktische Approximation der realen Naturfakta bietet bzw. diese in einfacher Form ausdrückt.

In der theoretischen Physik tritt im allgemeinen die vorstehende Bestrebung hervor. Es wird danach getrachtet, die Naturerscheinungen auch dann genau, meistens mit Differentialgleichungen zu beschreiben, wenn diese Differentialgleichungen nicht immer eine einfache Lösung haben.

Die Geochemie sucht die praktischen Auswirkungen der physikalischen und chemischen Vorgänge unter extremen, auf experimentalem Wege oft gar nicht verfolgbaren Umständen. Die Geochemie trachtet deshalb nach einfachen, annähernden Lösungen, sie macht selten von Differentialgleichungen Gebrauch und macht sich an die Erscheinungen meistens mit algebraischen Zusammenhängen ersten Grades heran.

Eines der sehr zeitgemässen und bedeutsamen Probleme der Geochemie besteht darin, was bei der Kristallisation des Magma die Ausscheidungsfolge bestimmt. Die Lösung muss selbstverständlich in mechanistischem Sinne gesucht werden, darum müssen als grundlegende Ursache die zwischen den Ionen oder Atomen tätigen Energien, Kräfte oder das auftretende Potential bezeichnet werden. Bei der Entscheidung dieses Problems sind die angeführten Lösungen ausnahmslos mehr oder weniger massgebend, im Grunde genommen ist aber keine von ihnen dermassen exakt, dass gegen die Anwendung irgendeines der Begriffe jemand, der einen anderen Begriff anwendet, die Anklage der »Unexaktheit« erheben könnte. Vom Gesichtspunkte der Exaktheit aus können die erwähnten Begriffe auch darum nicht unterschieden werden, weil sie, wie wir es weiter unten darlegen werden, voneinander abgeleitet werden können.

Nach der theoretischen physikalischen Anschauung ist die Beschreibung irgendeiner Erscheinung durch eine mehrvariable Differentialgleichung im allgemeinen dann möglich, wenn deren Lösungen willkürlich ausgewählte Funktionen mit den zur Lösung des Problems geeigneten Randbedingungen darstellen. Die in der Biochemie gebräuchlichen Gleichungen können wir erhalten, wenn wir obenerwähnte Differentialgleichungen vereinfachen und jene Glieder weglassen, die nach unserem Ermessen bei der Beschreibung des Phänomens praktisch nicht in entscheidender Weise in Betracht kommen.

Die erste empirische Tatsache, die sich auf die zwischen den Ionen auftretenden Kräfte bezieht, besteht darin, dass diese Kräfte bei erster Approximation COULOMBsche Kräfte darstellen. Für das unter der Einwirkung dieser Kräfte entstandene Kraftfeld ist es bezeichnend, dass es wirbelfrei ist, demnach kann die Feldstärke in welchem Punkte immer mit dem nach dem Abstand berechneten negativen Differentialquotienten der Potentialfunktion ausgedrückt werden.

Demnach besteht zwischen der Feldstärke (E) d. h. der auf die Einheitsladung (e) wirkenden COULOMBschen Kraft und dem Potential (φ) folgender Zusammenhang (punktartige Ladungen vorausgesetzt):

$$E = \frac{e}{r^2} = \frac{\partial \varphi}{\partial r}. \tag{1}$$

Dieselbe Gleichung auf das Potential gelöst:

$$\varphi = \int_{\infty}^{r} \frac{c}{e^2} dr = \left[\frac{c}{r}\right]_{\infty}^{r}, \tag{2}$$

was bedeutet, dass das nach dem Wege berechnete Integral der Feldstärke mit der Potentialdifferenz gleich ist.

Definitionsartig wird als Potential jene Arbeit bezeichnet, die wir an der Einheitsladung durchführen, um diese aus der Unendlichkeit in den Abstand r von dieser Ladung zu bringen (s. Gleichung 2).

Die ganze Feldenergie vom Abstand r bis zur Unendlichkeit erhalten wir dadurch, dass wir das Potential mit der Hälfte der Ladungsmenge (e/2) multiplizieren.

Der erste negative Differentialquotient des Potentials gibt nach dem Abstand die Feldstärke, während der zweite Differentialquotient des Potentials ebenfalls nach dem Abstand die Elektronendichte angibt. Die durchschnittliche Dichte ist in einer Kugel mit dem Radius r:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} = \frac{ce}{r^3}. \tag{3}$$

$\frac{ce}{r^3}$ entspricht dem Begriffe der Elektronendichte, da es nichts anderes ist, als die in einer Kugel mit Einheitsvolumen vorhandene Ladungsmenge.

Die aus der COULOMBschen Anziehungskraft durch Differenzierung bzw. Integration erhaltenen Gleichungstypen sind in der Geochemie für die Charakteristik der zwischen den Ionen bestehenden Kohäsionskraft bzw. Energie alle gebräuchlich. Die Energiewerte $\frac{e^2}{2r}$ wurden mit verschiedenen Modifikationen von FERSMAN, KAPUSTINSKY, DOERFFEL u. a., die Potentialwerte $\frac{e}{r}$ von SZÁDECZKY-KARDOSS und die Elektronendichte $\frac{ce}{r^3}$ von SANDERSON angewendet. Alle diese Werte hängen von zwei Veränderlichen, u. zw. von der Ladung bzw. Wertigkeit und vom Abstand ab, wobei r überall den Ionenradius bezeichnet.

Die Feldstärke wird in der Geochemie gewöhnlich nicht angewendet, da sie im Gegensatze zu den vorhererwähnten skalaren Grössen eine Vektorgrösse darstellt. Die Anwendung von Vektorgrössen ist unbequem, da es bei ihrer Summierung nicht möglich ist, ausschliesslich grössenmässige Operationen durchzuführen, sondern auch ihre Richtung berücksichtigt werden muss.

Das zwischen den Ionen liegende Kraftfeld kann aber durch die COULOMBsche Kraft allein nicht charakterisiert werden, da zwischen den Ionen ausser

der COULOMBschen Kraft auch VAN DER WAALSsche Kräfte auftreten ; ausserdem treten zwischen den Ionen, wenn diese zu nahe zueinander kommen, auch Abstossungskräfte auf. Betrachten wir nun die Frage, inwieweit der Geochemiker berechtigt ist, diese Kräfte unberücksichtigt zu lassen.

Die VAN DER WAALSschen Kräfte werden den COULOMBschen Kräften hinzugefügt. Die VAN DER WAALSschen Kräfte entstehen dadurch, dass die sich in den Ionen formenden Dipole einander anziehen (Induktionseffekt, Dispersionseffekt usw.). Diese Kraft steht aber nur mit der siebenten Potenz des Abstandes in umgekehrtem Verhältnis, d. h. das Potential der VAN DDR WAALSschen Kraft ist :

$$\varphi_w = -\int \frac{e}{r^7}\, dr = \frac{Ac}{r^6} \tag{4}$$

Das gesamte Potential des aus den zweierlei Anziehungskräften sich ergebenden Kraftfeldes erhalten wir also aus der Summe der zweierlei Potentiale :

$$\varphi = \frac{e}{r} + \frac{Ae}{r^6} . \tag{5}$$

Die zwischen den Atomen auftretende Abstossungskraft offenbart sich darin, dass zwei Ionen nicht näher als ein gewisser Abstand zueinander geraten können, denn sonst würden ihre Elektronenwolken ineinanderdringen, was im Sinne des PAULIschen Verbotsprinzips ohne Verwendung einer besonderen Arbeit nicht möglich ist. Im Grunde genommen bedeutet dies also, dass zu dem bisher aufgeschriebenen Potential sich noch ein entgegengesetztes Potential gesellt, das für das Kraftfeld der Abstossungskraft bezeichnend ist. Das Potential der Abstossungskraft wird auf empirischer Grundlage gewöhnlich in umgekehrtem Verhältnis zur 8-ten bis 12-ten Potenz des Abstandes angenommen.

Das resultierende Potential (ψ) gestaltet sich also folgendermassen

$$\psi = \frac{e}{r} + \frac{Ae}{r^6} - \frac{Be}{r^n} \tag{6}$$

Es ist offensichtlich, dass der Gleichgewichtszustand zwischen den beiden Ionen dort eintritt, wo das Gesamtpotential sein Minimum erreicht, wo also der erste Differentialquotient verschwindet. Der Differentialquotient von (6) ist also gleich Null.

$$\frac{d\psi}{ar} = -\frac{e}{r^2} - \frac{6\,Ae}{r^7} + \frac{n\,Be}{r^{n+1}} = 0 \tag{7}$$

Aus der Gleichung (7) kann der Abstand berechnet werden, bei welchem zwischen den beiden Ionen das Gleichgewicht eintritt.

Da im Falle von $\frac{e}{r}$ jene Glieder, bei welchen im Nenner höhere Potenzen von r vorkommen, bei praktischen Berechnungen ausser acht gelassen werden können (A und B können annähernd als gleich 1 angenommen werden), sind wir bei geochemischen Erwägungen berechtigt, den Wert des Potentials unter Weglassung der weiteren Glieder zu berechnen.

Der Umstand, dass neben den COULOMBschen Kräften die übrigen Kräfte praktisch vernachlässigt werden können, wird auch durch numerische Angaben in anschaulicher Weise nachgewiesen.

Tabelle I

(MAYER und MALTBIE, 1932)

Salz	Coulombsche Energie	van der Waalssche Energie	Abstossungs-energie	Nullpunkt-energie	Gesamtenergie	
MgO ...	−76,3	−0,1	+11,5	+0,3	−64,7	−939
CaO ...	−66,7	−0,2	+ 9,3	+0,2	−57,4	−831
SrO	−60,6	−0,2	+ 7,8	+0,1	−52,9	−766
BaO ...	−57,0	−0,3	+ 7,0	+0,1	−50,2	−727
MgS ...	−62,5	−0,2	+ 7,4	+0,2	−55,2	−800
	Erg/Mol × 10^{-12}					$\frac{\text{Kkal}}{\text{Mol}}$

Aus der Tabelle ist es ersichtlich, dass die Grössenordnung der Energie der Ionenbindungen 100 Kkal/Mol ist und dass sich die Energien der übrigen Bindungen höchstens auf 1—2 Kkal/Mol belaufen.

Der Vorteil der in der Geochemie üblichen Potentialberechnung scheint im Gegensatze zur Energieberechnung darin zu liegen, dass sie bedeutend einfacher zu handhaben ist, da sie aus der Berechnung der Bindungskräfte und nicht aus dem Energiegehalt ausgeht. Wenn es sich um experimentelle Messungen handelt, dann kann zwar der Energiegehalt einfacher verfolgt werden (wie z. B. beim HABER-BORNschen Kreisprozess), aber als Grundlage für theoretische Erwägungen scheint die Potentialberechnung zweckmässiger zu sein, da sie auf weniger Bedingungen beruht.

Nach der Analogie des CARTLEDGEschen Kationenpotentials hat SZÁDECZKY-KARDOSS den Begriff des Potentials zuerst auf die Anionen und Komplex-Anionen, dann auch auf die kovalenten bzw. metallischen Bindungen erstreckt und die Begriffe Anionenpotential, Atompotential und Verbindungspotential eingeführt.

Die physikalische Daseinsberechtigung dieser Begriffe ist aus folgendem ersichtlich :

Bei den typischen Ionenverbindungen ist es offenbar, dass die chemische Bindung durch die COULOMBsche Anziehung verursacht wird. Im Sinne des Vorhergehenden wird hier das Problem durch die Verbindungspotentialberechnung nach dem Begriffe des klassischen elektrostatischen Potentials geklärt.

Die Energie der kovalenten Bildungen kann nicht so einfach aufgeschrieben werden. Zum Beispiel für die einfachste kovalente Bindung haben HEITLER und LONDON bezüglich des Hydrogenmoleküls die ersten quantummechanischen Berechnungen durchgeführt, deren Befolgung einen grossen Aufwand an Wissen erfordert. Im Endergebnis ist ja die Bindungskraft auch hier eine elektrostatische Kraft, wenn auch nicht eine einfache COULOMBsche Kraft, wie bei den Ionenbindungen. »Indessen ist die oft diskutierte Frage, ob wir in ihm eine grundsätzlich neuartige Kraftwirkung vor uns haben, wohl zu verneinen : denn auch sie kann letzten Endes nur elektrostatischer Natur sein, da ja in der als Ausgang dienenden SCHRÖDINGER-Gleichung nur elektrostatische Kräfte auftreten. Freilich bedarf dann der Begriff „elektrostatische Kraft" einer Erweiterung und darf nicht auf die COULOMBsche Kraft beschränkt bleiben« (EUCKEN: Lehrbuch der chemischen Physik. 2. Auflage, Bd. I, S. 375, 1938).

Im Falle einer kovalenten Bindung ist die Gesamtenergie des Moleküls eine mit Hilfe der SCHRÖDINGER-Gleichung bestimmbare Funktion des Abstandes der Atomkerne. Obzwar die Derivierte der Energie nach dem zwischen den beiden Atomkernen liegenden Abstand in der Mechanik nicht als eine definierte kraftartige Grösse betrachtet wird, ist es doch formell zweckmässig, nach der Analogie der Ionenverbindungen das geochemische Potential auch im Falle von kovalenten Verbindungen mit dieser Energie zu deuten. Ein solches Verbindungspotential kann also bei der Untersuchung von geochemischen Vorgängen mit Erfolg angewendet werden.

Auf Grund ähnlicher Erwägungen kann auch die Zweckmässigkeit der sich auf metallische Bindungen beziehenden Verallgemeinerung des Begriffes des Verbindungspotentials anerkannt werden. Selbstverständlich ist bei metallischer Bindung die Berechnung des Verhältnisses des Ladungshalbmessers fraglich (z. B. Graphit), ausserdem ist auch die Abschätzung der in der Bindung figurierenden Ladungsmenge willkürlich. Wenn wir aber die Potentialberechnung folgerichtig durchführen, können wir doch eine für das Verhalten der Elemente bezeichnende und dem geochemischen Zwecke entsprechende Wertserie erhalten.

Den Begriff des Verbindungspotentials hat SZÁDECZKY-KARDOSS in der Annahme entwickelt, dass in einer Verbindung das Verhältnis von mehreren Ladungen und mehreren Radien mittelwertartig summiert wird. Die Ableitung gestaltet sich folgendermassen :

Wenn wir annehmen, dass es ein wirkliches Verbindungspotential gibt,

das wir mit ψ bezeichnen, dann werden die einzelnen Potentiale der die Verbindung bildenden Ionen von diesem Potential abweichen. Wenn wir die Summe dieser Differenzen mit A bezeichnen, dann ist

$$A = (\psi - \varphi_1) + (\psi - \varphi_2) + \ldots + (\psi - \varphi_n). \tag{8}$$

Dazu, dass diese Differenzen alle gleichnamig seien, müssen wir die Berechnung nicht mit den Differenzen, sondern ihren Quadraten durchführen :

$$B = (\psi - \varphi_1)^2 + (\psi - \varphi_2)^2 + \ldots + (\psi - \varphi_n)^2. \tag{9}$$

Nach dem GAUSSschen Gesetz liegt der wirkliche Wert im Minimum dieser Quadratsumme. Das Minimum des Ausdruckes liegt bekanntlich dort, wo sein Differentialquotient verschwindet, wir müssen also den vorangegangenen Ausdruck (9) differenzieren und mit Null gleichstellen :

$$0 = 2(\psi - \varphi_1) + 2(\psi - \varphi_2) + \ldots + 2(\psi - \varphi_n^2) \tag{10}$$

und daraus :

$$n\,\psi = \varphi_1 + \varphi_2 + \ldots + \varphi_n, \tag{11}$$

$$\psi = \frac{\varphi_1 + \varphi_2 + \ldots + \varphi_n}{n} \tag{12}$$

das heisst wir gelangen zum Begriffe des SZÁDECZKY-KARDOSS'schen Verbindungspotentials, als zum wahrscheinlichsten Potentialwert. Von der mathematischen Seite des Problems nun auf die physikalische Realität übergehend müssen wir erklären, dass auf Grund der obenangeführten Ableitung das SZÁDECZKY-KARDOSS'sche Verbindungspotential richtig ist, wenn es angenommen werden kann, dass die Atompotentiale sich mittelwertartig summieren.

*

Ein anderer, in der Geochemie häufig angewandter Potentialbegriff ist das GOLDSCHMIDTsche Redoxpotential. In der Abfassung von GOLDSCHMIDT kann das geochemische Redoxpotential als das Gewichtsverhältnis der oxydierten und reduzierten Form eines im Gestein oder im Mineral vorkommenden Metalls ausgedrückt werden. Dies ist eine dimensionslose absolute Zahl. Es versteht sich von selbst, dass diese Abfassung keine physikalische Realität hat und dass GOLDSCHMIDT durch die Anwendung der Definition nur den Oxydationsgrad des Gesteins auszudrücken wünschte. Bedauerlicherweise ist der Ausdruck als Potentialbegriff irreführend, da in der physikalischen Chemie mit diesem Ausdruck ein wirkliches und messbares elektrisches Potential bezeichnet wird, dessen Masszahl in Volt angegeben werden kann.

Prinzipiell wäre ja die Messung des im physikochemischen Sinne aufgefassten Redoxpotentials auch in der Geochemie erdenkbar. Wenn man nämlich ein Gestein in einen vollkommen ionischen Zustand bringen könnte, ohne dass es sich oxydieren oder reduzieren würde, dann würde ein Redoxpotential erscheinen, das auf Grund der NERNSTschen Formel aus den Konzentrationsverhältnissen der oxydierten und reduzierten Form seiner Ionen in Volt angegeben werden könnte. Im Falle von in Säuren löslichen Mineralen und Gesteinen können die Redoxpotentiale gelegentlich mittelbar oder unmittelbar gemessen werden, wodurch das GOLDSCHMIDTsche Redoxpotential eine physikalische Realität erhält.

Im Falle von unlöslichen Gesteinen und Mineralen kann diese physikalische Realität nicht verwirklicht werden. Dem Begriffe des GOLDSCHMIDTschen »Redoxpotentials« fällt aber in solchen Fällen trotzdem eine grosse Bedeutung zu, denn es stellt ein sozusagen erstarrtes Dokument jenes realen und messbaren Redoxpotentials dar, das zur Zeit der Bildung des Gesteins in der Umgebung vorhanden war, und ausserdem auch ein Dokument der in der Geschichte des Gesteins stattgefundenen sekundären Vorgänge (Verwitterung, oberflächliche Oxydation usw.) darstellt.

Das geochemische Redoxpotential verknüpft sich also derart mit dem im physikalischen Sinne genommenen wirklichen Redoxpotential.

SCHRIFTTUM

1. HEITLER, W.—LONDON, F.: Z. Physik, **44.** 455. 1927.
2. FERSMANN, A. E.: Dokl. Akad. Nauk, **1935.** 564.
3. KAPUSTINSKY, A.: Zs. f. phys. Chem. **22.** (B) 257. 1933.
4. SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: Acta Geol., **3,** 115. 1955.
5. CARTLEDGE, G. H.: J. Am. Chem. Soc., **50.** 2855. 1928.
6. DOERFFEL, K.: Freiberger Forschungshefte C. **20.** 1956.
7. SANDERSON, R. T.: Journ. Am. Chem. Soc., **74.** 4792, 1952.
8. GOLDSCHMIDT, V. M.: Skrift. Norske Videns. Akad. Oslo. Metm. naturv. Kl. **1922,** 1938.
9. MAYER—MALTBIE: Z. Phys., **75,** 19. 1932.

PHYSICAL BASES OF THE GEOCHEMICAL POTENTIAL COMPUTATIONS

B. KLIBURSZKY

Abstract

In examining the physical reality and the justification of the potential notions used in geochemistry (compound potential and oxydation-reduction potential) the author ascertained that the justification of the notion of compound potential exists and that this notion has a physical reality. The existence of the oxydation-reduction potential is justified, too, although under the circumstances of the geological environment, consisting of extreme, experimentally demonstrable and intricately interwoven factors, it may loose its physical reality to a certain extent.

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВЫЧИСЛЕНИЯ ГЕОХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

Б. КЛИБУРСКИ

Резюме

При изучении физической реальности и права на существование применяемых в геохимии понятий потенциалов (потенциала соединения и окислительно-восстановительного потенциала) автором устанавливается, что существование понятия «потенциала соединения» является обоснованным и что оно обладает физической реальностью. Существование понятия окислительно-восстановительного потенциала также является обоснованным, хотя он в сложенных крайними, доказуемыми опытами и сложно переплетенными факторами условиях геологической среды до некоторой степени может потерять свою реальность.

TUNDRENERSCHEINUNGEN MIT EISLINSEN UND EISBLÄTTRIGKEIT IN UNGARN

Von

P. KRIVÁN

EÖTVÖS-UNIVERSITÄT, BUDAPEST

Im Laufe der Untersuchungen von Tundrenerscheinungsformen in Ungarn wurde die Entstehung einer eigenartigen Tundra erkannt. Diese Erscheinungsform der Tundra mit Eislinsen und Eisblättrigkeit, ferner mit Limonitstreifen ist an lockeren, karbonatarmen Sandgebieten zu beobachten. Die einzige untersuchte, doch von genetischem Standpunkt viel umstrittene Erscheinung kam unter dem Namen »Kovárvány«-Sand in die Literatur. Bei der Entstehung des limonitgestreiften Sandes wurde an wiederholte holozäne Flugsandbewegung und Bodenbildung, und an — im Laufe der Debatte bis zur Unerkenntlichkeit verwickelte — Varianten dieser beiden gedacht.

Der limonitgestreifte Sand, der sich im Nyírség genannten Gebiet Ungarns, auf Flugsand gebildet hat, gehört jedoch zur Gruppe der immobilen Tundra mit Eislinsen und Eisblättrigkeit, ebenso, wie jene Bildungen mit Limonitstreifen, die auf Sandoberflächen verschiedensten Alters (doch nie aus dem Holozän stammend) und jedwelcher Entstehungsweise überall in ganz Ungarn, als *allgemeine* Erscheinung auftreten.

Charakterzüge der Bildung von Tundra mit Eislinsen und Eisblättrigkeit sind: 1. Die Limonitstreifen, die die Eislinsen und -Blätter umgeben, verlaufen im Zickzack oder wellig, der ehemaligen Oberfläche des Terrains folgend. 2. Die Limonitstreifen erscheinen bis zu einer Tiefe von 2—3 m und werden nach unten hin immer rarer. 3. Feinkörnige Schichten, die parallel oder fast parallel zur Oberfläche verlaufen, begünstigen die Limonitverfärbung, die Verbackung der Sandkörnchen mit Eisenverbindungen. 4. Der Verlauf der Streifen ist von den Schichtenflächen oder Bruchlinien, die mit der Oberfläche einen grösseren Winkel bilden, unabhängig. Der epigenetische Charakter der Verfärbung ist mit Sicherheit festzustellen. 5. Die Streifen entwickeln sich nur im Falle, wenn der sortierte Sand bis zur Tiefe, wo es noch Limonitstreifen gibt, homogen und ohne besondere Veränderung des Materials ist. In Einzelfällen können sie sich auch auf der Oberfläche von grobkörnigem Sand, schotterigem Sand bilden. 6. In der Nähe der Oberfläche abgelagerte wasserdichte Schichten verhindern die Bildung der Limonitstreifen; in solchen Fällen entstehen typische Kryoturbationserscheinungen an der Grenze der wasserdurchlässigen und der wasserdichten Schicht. 7. In Gebieten mit karbonathaltigem Sand ist die Bildung von Limonitstreifen unbekannt.

Erscheinungsformen der Tundra mit Eislinsen und Eisblättrigkeit können sich auch auf Lössoberflächen bilden, doch der Körnchenzusammensetzung, dem Karbonatgehalt und der urpsrünglichen Schichtungslosigkeit des Lösses zufolge, ohne Limonitstreifen. Diese sind, mit den Erscheinungen der auf sandigen Gebieten entstandenen Tundren mit Eislinsen und Eisblättrigkeit zusammen, wichtige Anzeichen gewisser klimatischen Phasen des Pleistozäns in Ungarn.

Die Debatte um den mit Limonitstreifen durchzogenen Sand (in der ungarischen Fachliteratur bisher mit dem lokalen Namen »Kovárvány«-Sand bezeichnet) im Nyírség genannten Gebiet Ungarns dauert nun schon fast 10 Jahre. Die verschiedenen Erklärungen seines Ursprunges [1, 2, 3, 4, 5, 6, usw.] sind jedoch von der Wahrheit so weit entfernt, daß wir die charakteristische limonitgestreifte Verfärbung der Flugsandprofile im — sensu lato — Nyírség mit den geläufigen Erklärungen nicht in Einklang zu bringen wünschen. In diesen genetischen Erörterungen wird der Komplex der gelben und braunen

Schichten im limonitgestreiften Sand als eine nach oben hin sich verdichtende, Standard-Schichtenfolge betrachtet. Das Prinzip des Nacheinanders der Stratigraphie nimmt an, dass sich Boden und Flugsand nacheinander bilden und schliesst die Annahme der gleichzeitigen und nach der Flugsandbildung eintretenden Entstehung der Limonitstreifen aus. Die aus dieser Betrachtungsweise folgenden Schwierigkeiten brachten stets modifizierte, gezwungene Erklärungen zustande, und leiteten die Möglichkeit der Erkenntnis des Ursprunges auf Irrwege.

Unserer Interprätierung zufolge sind die *Limonitstreifen* Erscheinungen, die *auf die Bildung des Flugsandes folgen*, die *gleichzeitig und zusammenhängend* sind. Ihre Superposition kann nicht mit einem zeitlichen Nacheinander erklärt werden, sie können nicht zum Ablesen einer Holozänchronologie verwendet und auch mit keiner Holozänchronologie in Einklang gebracht werden.

Hinsichtlich der chronologischen Wertung übte UNGÁR [2] von einer anderen Seite her Kritik über die Chronologie der Limonitstreifen (»Kovárvány«) [1]. Er stellte fest, daß die im Flugsand erscheinenden begrabenen Böden mit dem chronologischen Wert der im Löss zu beobachtenden einstigen Bodenschichten nicht zu vergleichen sind. Er berief sich auf die Beweglichkeit des Flugsandes und damit auf die beliebige Unterbrechung der Bodenbildung. Es genügt, wenn wir vor Augen behalten, dass die Zahl der übereinander liegenden Limonitstreifen in allen Profilen anders, dass der Charakter ihres Nacheinanders verschieden ist ; es ist sogar fraglich, ob die dünnen, limonithältigen Schichten überhaupt Böden sind.

Wir müssen also die — auf ersten Blick gefällige, gewissermassen an die Varvenchronologie erinnernde — Limonitstreifen-Chronologie infolge dieser Tatsachen aufgeben. Wenn wir jedoch die nach der Flugsandbildung eintretende, gleichzeitige und gemeinsame Entstehung der Limonitstreifen vor Augen halten, verfolgen wir diesen Gedankengang überhaupt nicht.

Der Umstand, dass die im Nyírség erscheinenden, in Zentimetern messbaren, braunen Limonitstreifen nicht für begrabene Bodenschichten gelten, bedeutet keinesfalls, dass es in Flugsandgebieten keine begrabene Böden gibt und dass sie ohne Bedeutung seien. Der holozäne Flugsand im Gebiet zwischen Donau und Theiss kann eben mit Hilfe einer auf Flugsand entstandenen, die Oberfläche bedeckenden oder mit Flugsand bedeckten Bodenschicht gegliedert werden.

Ein Hindernis der richtigen Erklärung für die Entstehung war neben der Annahme, die Limonitstreifen wären in stratigraphischer Reihenfolge entstanden, in erster Linie der Umstand, dass diese Erscheinung dem Anschein nach nur lokal entwickelt war. Es hatte den Anschein, dass der mit Limonitstreifen unterbrochene Sand eine eigentümliche, an den Flugsand gebundene Erscheinung des Nyírség sei, die sich lokal entwickelte ; der Umstand, dass in den Gebieten um den Nyírség herum auch solche Gebilde erkannt wurden,

änderte wenig an den lokalen Zügen und an der Auffassung hinsichtlich seiner Genese [6].

Auf die besondere Bedeutung der Gebundenheit an ein spezielles Gebiet wies KÁDÁR [6] hin. KÖPPEN—RÉTHLY [7] bzw. BACSÓ—KAKAS—TAKÁCS [8] pferchten alle bekannten Erscheinungen in je ein Bereich ihrer Klimakarten (Dbfx bzw. I a) ein, ohne die Beobachtungen von STEFANOVITS [5] in Flugsandgebieten des Komitats Somogy (Abb. 8) zu erwähnen. Das Flugsandgebiet im Komitat Somogy gehört in das Klimabereich Cbfxz bei KÖPPEN-RÉTHLY bzw. III b bei BACSÓ—KAKAS—TAKÁCS. Die auf Flugsand entstandene Erscheinung der Limonitstreifen, die in diametral entgegengesetzten Punkten Ungarns auftreten, können also nicht als spezielle Nyírséger, lokale Eigentümlichkeiten betrachtet werden. Eine Erklärung, die die Entstehung vom Klima des Nyírség abhängig machen wollte, ist also auf Sand gebaut.

Es könnte also zu erwarten sein, dass die Fazies der Limonitstreifen auch im Flugsandgebiet zwischen Donau und Theiss erscheint, das zwischen die zwei Klimabereiche fällt. Da — unseren bisherigen Beobachtungen zufolge — die Limonitstreifen zwischen Donau und Theiss nicht auftreten, wollen wir untersuchen, welche Umstände ausser den angenommenen klimatischen Gegebenheiten und der Verbundenheit mit dem Sand ihre Entstehung beeinflussen mochten.

Die Charakterzüge des mit Limonitstreifen unterbrochenen Sandes werden von den eigenartigen, gestreiften Eisenhydrokarbonat-Niederschläge verursacht. Die erste Voraussetzung ihrer Entstehung ist die Mobilität des Eisenhydrokarbonats. Bei säurigem p_H, in kalkfreien, wasserdurchlässigen Gesteinen, wie im kalkfreien, gut sortierten Flugsand, ist diese Gegebenheit vorhanden.

Der kalk- und magnesiumhaltige Flugsand zwischen Donau und Theiss entspricht dieser Anforderung nicht, es ist daher auch keine Limonitgestreiftheit zu beobachten.

Überall, wo sich Limonitstreifen im Sand bilden, sind diese Prämissen, nämlich die Abwesenheit von Kalk und die Wasserdurchlässigkeit, vorhanden. Diese Feststellung gilt auch umgekehrt: anhand der Beobachtungen von STEFANOVITS [5] und unseren eigenen können wir aussagen, dass *in den saueren Flugsandgebieten Ungarns die Entwicklung des limonitgestreiften Sandes als allgemeine Erscheinung zu erkennen ist.* In kalk- und magnesiumhaltigen Flugsandgebieten, wie zwischen Donau und Theiss, verhindert das alkalische p_H ihre Entstehung. Das Hindernis ist jedoch nur das alkalische p_H, da wir im Flugsandgebiet im Komitat Heves, das ebenfalls zwischen Donau und Theiss, in dessen nördlichem Gebiet liegt und das karbonatfrei ist (Abb. 8), die Limonitgestreiftheit wieder antreffen.

Die Erklärung für den Mangel an Karbonat liegt in den verschiedenen Deflationszonen der zwei Flugsandgebiete. Der zwischen Donau und Theiss

abgelagerte Flugsand zeichnet sich, wie die aus klastischem Donausediment defladierten Sandformationen allgemein, mit seinem Reichtum an Karbonat aus. Das Material des Flugsandgebietes im Komitat Heves stammt aus den Sedimenten des Tarna-Flusses, dessen Abtragungsgebiet die Gegend des Mátra-Gebirges ist.

Es kann also festgestellt werden, dass der limonitgestreifte Sand als Erscheinung *weder mit dem heutigen, noch mit dem* — in grossen Zügen ver-



Abb. 1. Die Limonitstreifen verfolgen die Oberfläche des grobkörnigen oberpannonischen Sandes wellig bzw. im Zickzack. Pécs. Aufschluss Danicz-Puszta

wandten — *Holozänklima in Verbindung zu bringen ist*, und dass sein Entstehen mit Hilfe anderer klimatischen Verhältnisse zu erklären ist.

Zur Erkenntnis der Entstehungsverhältnisse und der klimatischen Lage hilft uns der Umstand, dass diese Erscheinung weder in holozänem Flugsand, noch in holozänem Flusssand beobachtet wurde.

Wir erwähnen den Flusssand, da unseren Beobachtungen zufolge die typische Verfärbung der Nyírséger Limonitstreifen sich an der Oberfläche alljener Formationen bilden kann, in denen das Eisen, neben der Kalklosigkeit und der Wasserdurchlässigkeit des Gebildes mobil bleiben kann. Wir beobachten die Bildung von Limonitstreifen auf der Oberfläche von immobilen oberpannonischen und mittelmiozänem Sand ebenfalls ; ihr Erscheinen ist also wohl an äolischen Sand, doch nicht an die speziellen Verhältnisse des Nyírség gebunden.

Hinsichtlich der Identität dieser Erscheinungen, die wir auf der Oberfläche von Sand verschiedenen Alters und Herkunft und von schotterigem Sand beobachteten, besteht keinerlei Zweifel. In allen Fällen steht folgendes: 1. Der Verlauf der Limonitstreifen ist zickzackig oder wellig und folgt der Oberfläche des Terrains (Abb. 1). 2. Die Limonitstreifen erscheinen bis zu einer Tiefe von 2—3 m und werden nach unten hin immer rarer (Abb. 2). 3. Feinkörnige Schichten, die parallel oder fast parallel zur Oberfläche ver-



Abb. 2. Die Limonitstreifen werden nach unten hin immer rarer. Grobkörniger oberpannonischer Sand. Pécs, Aufschluss Danicz-Puszta

laufen, begünstigen die Limonitverfärbung, die Verbackung der Sandkörnchen mit Eisenverbindungen. 4. Der Verlauf der Streifen ist von den Schichtenflächen oder Bruchlinien, die mit der Oberfläche einen grösseren Winkel bilden, unabhängig (Abb. 3, 4). Der epigene Charakter der Verfärbung ist mit Sicherheit festzustellen. 5. Die Streifen entwickeln sich nur im Falle, wenn der sortierte Sand bis zur Tiefe, wo es noch Limonitstreifen gibt, homogen und ohne besondere Veränderungen des Materials ist. In Einzelfällen können sie sich auch auf der Oberfläche von grobkörnigem Sand, schotterigem Sand bilden. 6. In der Nähe der Oberfläche abgelagerte wasserdichte Schichten verhindern die Bildung der Limonitstreifen; in solchen Fällen entstehen typische Kryoturbationserscheinungen an der Grenze der wasserdichten und der wasserdurchlässigen Schichten (Abb. 5). Ein hinreissendes Beispiel finden wir in der zusammenfassenden Arbeit über das Pleistozän von

CHARLESWORTH [9, Bd. II, Taf. XXVI]. 7. In Gebieten mit karbonathaltigem Sand ist die Bildung von Limonitstreifen unbekannt.

Infolge der Lagerungsverhältnisse des Flugsandes erscheinen die unter 4. und 6. angeführten Charakteristika in den Nyírséger Profilen nicht, und so erweckte das gemeinsame Erscheinen der Limonitstreifen und der etwas feinkörnigeren Flugsandschichten den Anschein des gemeinsamen Ursprungs.



Abb. 3. Die Limonitstreifen verlaufen unabhängig von der Schichtenoberfläche. Oberflächliche Fragmente der mit Limonit zementierten Schichtenfläche wurden von der Solifluktionsbewegung in der einleitenden Phase der $Würm_1$-Vereisung verschleppt (obere linke Ecke des Bildes). Pécs, Aufschluß Danicz-Puszta

Der gemeinsame Verlauf der Schichten und der Verfärbung spricht gegen den epigenen Charakter der Limonitstreifen. Die Annahme einer epigenen Entstehung ist dennoch einfacher und beruhigender, als die Vorstellung, die die Flugsandbildung und die Entstehung der Limonitstreifen auf gezwungene und komplizierte Weise einem zeitlichen Nacheinander zuschreibt. Es ist zu bemerken, dass im Nyírség die wichtigsten Beweise des epigenen Charakters teils fehlen (Punkt 4), teils untergeordnet sind (Punkt 5).

KÁDÁR [1] beobachtete im Zusammenhang mit der Entwicklung der Limonitstreifen stellenweise auch Tundrenerscheinungen, die er jedoch im Lichte der neueren Auffassung — der Entstehung im Holozän — als ungerechtfertigt betrachtet [6]. Wir können die Tundrenerscheinungen kaum mit dem Holozän in Verbindung bringen. Umso eher jedoch mit den Limonitstreifen, da diese einerseits in unbezweifelbarem genetischen Zusammenhang

mit typischen Tundrenerscheinungen stehen (Abb. 5) ; sie deuten im Liegenden eines würmzeitlichen Komplexes, auf oberpannonischem Sand, jenen Tundrenabschnitt an, der der Lössbildung vorangeht (Abb. 7), andererseits



Abb. 4. Der Verlauf der Limonitstreifen ist unabhängig von der Richtung der Lithoklase. Grobkörniger Sand des Mittelmiozäns ; schottriger Sand. Budafok, Aufschluss Keresztheg y

weisen sie die strukturellen Eigentümlichkeiten der rezenten Tundrenerscheinungen mit Eislinsen und Eisblättrigkeit auf [10, 11, 12, 13]. Drittens : den gründlichen Studien von SCHENK [11, 12] zufolge benehmen sich Schichten mit gleichen Körnchenfraktionen dem Frost gegenüber einheitlich. Grobkörnigere Schichten gefrieren schneller, als die feinkörnigen. Die Gefrierung und die infolgedessen erscheinende Limonitverfärbung von Schichten feinerer Körnchenfraktionen und günstigerer Oberflächenverhältnisse folgen mit einiger Verspätung auf das Gefrieren der grobkörnigeren Schichten ; es scheint also, als ob die feinkörnigeren Schichten und die Limonitverfärbung

in Sedimenten, die mit der Oberfläche parallel verlaufen, syngenetisch entstanden wären.

Wenn in mit Wasser durchtränkten, schutthältigen Komplexen, die in der Zone der Tundrenerscheinungen liegen, in der Nähe der Oberfläche die Schichten häufig Veränderungen unterliegen und sich auch die Körnchenzusammensetzungen und das Porenvolumen oft verändern, bilden sich infolge des wachsenden Rauminhaltes der Pelitschichten bei wiederholtem



Abb. 5. Wo die feinkörnige wasserdichte Schicht in die Nähe der Oberfläche gerät, entsteht parallel mit der Bildung von Limonitstreifen eine typische Kryoturbationslagerung. Aus dem Aufschluss eines Mittelmiozänkomplexes: Budafok, Kereszthegy

Gefrieren und Auftauen Kryoturbations-Formelemente. In einheitlichen Komplexen ohne Veränderung des Materials aus Sand oder schotterigem Sand gehen mit dem Anschwellen des Rauminhaltes infolge der Gefrierung keine atektonischen-tundrenartigen Ablagerungsveränderungen Hand in Hand.

Da die Tundrenerscheinungen der allgemeinen Auffassung nach mit Störungen der Ablagerung im Zusammenhang stehen, wurde die Erklärung der Tundren mit Eislinsen und Eisblättrigkeit, die nicht von ihnen abhängen, bisher auf anderen Wegen gesucht.

Wir haben uns bisher kaum auf ausländische Analogien berufen. Die in Ungarn befindlichen Profile boten genügend viele und ausschlaggebende

Angaben zur Entscheidung der Frage des Ursprunges. Die richtige Erklärung ähnlicher Erscheinungen wurde im Ausland auch erst jetzt, mit Hilfe der Arbeit von WEIDENBACH [13], erkannt. Auch die rezenten Tundrenerscheinungen mit Eislinsen und Eisblättrigkeit sind uns von periglazialen Gebieten bekannt [10, 11, 12.]. Jene Streifen, die in Nordwest- und Norddeutschland



Abb. 6. Eisblättrigkeit im Löss. Die wellige Oberfläche des braunen, modifizierten Lösses im Liegenden entstand einer Solifluktionserscheinung zufolge. Pécs. Aufschluss Danicz-Puszta

auf Sandr-Sand beobachtet wurden, können als ihre fossilen Formen betrachtet werden ; sie werden von STEFANOVITS [3] nach HARTMANN [14] erwähnt.

Die Tundrenerscheinungen mit Eislinsen und Eisblättrigkeit haben sich auch auf Löss entwickelt. Wir verdanken ihre Kenntnis der Arbeit WEIDENBACHS [13]. Diese Erscheinung brachte der feineren Körnchenzusammensetzung des Lösses zufolge (dominierende Fraktion: 0,02—0,05 mm ∅),

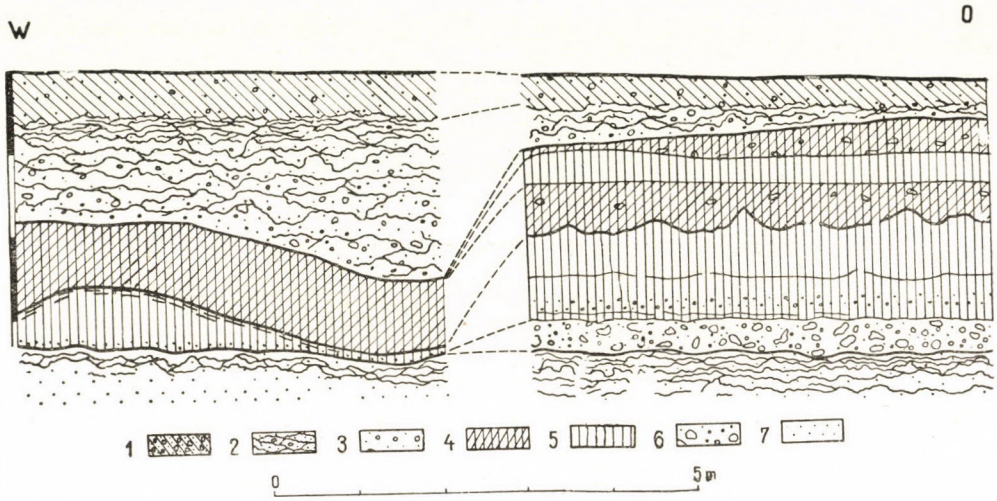


Abb. 7. Wiederholte Tundrenerscheinungen mit Eislinsen und Eisblättrigkeit vom Anfang und vom Ende der Würmvereisung. Die Tundra im Liegenden des würmzeitlichen Lösskomplexes entstand auf grobkörnigem oberpannonischem Sand, die im Hangendem hingegen in solchem oberpannonischen, grobkörnigen Sand, der durch Solifluktion umgelagert wurde. Pécs, Aufschluss Danicz-Puszta. — *Legende:* 1. Gegenwärtiger Boden ; 2. Tundrenerscheinung mit Eislinsen und Eisblättrigkeit ; 3. Durch Solifluktion umgelagerter grobkörniger oberpannonischer Sand ; 4. Modifizierter Löss ; 5. Löss : die wiederholte Abtragung durch Solifluktion (linker Teil des Profils) ist eine Erklärung für die Inkomplettheit der Schichtenfolge und die eigenartigen Ablagerungsverhältnisse ; 6. Durch Solifluktion abgelagerter sandiger Kiesel ; 7. Oberpannonischer grobkörniger Sand



Abb. 8. Die Verbreitung der Tundrenerscheinungen mit Eislinsen und Eisblättrigkeit in Ungarn

dem meistens vorhandenen Kalkgehalt und der ursprünglichen ungeschichteten Struktur entsprechend eine waagerechte, eisblättrige Gliederung ohne Limonitverfärbung zustande. Ähnliche Tundrenerscheinungen mit Eisblättrigkeit, wie unser Beispiel aus dem Mecsek-Gebirge (Abb. 6), sind im ungarländischen Löss ganz allgemein, manchmal erscheinen sie jedoch getarnt und leiten in die Solifluktionstundra über.

Die Erscheinungsform der Tundra mit Eislinsen und Eisblättrigkeit in Ungarn verändert unsere Vorstellungen hinsichtlich der Quartärerscheinungen der Oberfläche Ungarns und — nach induktiven Untersuchungen — hinsichtlich seines Paläoklimas [15, 16]. Wir wollen — in Einklang mit der Erkenntnis von bahnbrechender Bedeutung von E. Szádeczky-Kardoss [17] — den allgemeinen Charakter jener Tundrenerscheinungen betonen, die als Kuriosum und Ausnahme [18, 19] betrachtet worden sind. Die eingehende Analyse der Eiskeile und Taschenböden, wie auch der Solifluktionstundren soll in späteren Arbeiten folgen. Zugleich werden wir uns auch mit der chronologischen Eingliederung der Tundrenabschnitte befassen.

Die Tundra mit Eislinsen und Eisblättrigkeit ist von besonderem chronologischen Wert in den zweifelhaft datierbaren, im Quartär entstandenen Flugsandgebieten, so im Nyírség und im Komitat Somogy, wo das Flugsand-Terrain eigentlich als eine bestehende Pleistozänform betrachtet werden kann. Dieser Umstand vermindert im allgemeinen die Bedeutung der sog. »Haselzeit« des Holozäns als flugsandbildenden Faktor.

»Kovárvány«-Sand ist ein volkstümlicher Ausdruck. Dass er in die Praxis der Wissenschaft überging, bedeutete, dass die Entstehung des so bezeichneten Gesteins bei weitem nicht geklärt war. Ein weiterer Gebrauch des Ausdruckes wäre verwirrend und ebenso unmotiviert, wie der anderer Bezeichnungen lokaler Mundarten.

SCHRIFTTUM

1. Kádár, L.: A Nyírség geomorfológiai problémái (Geomorphologische Probleme im Nyírség). Földr. Könyv- és Térképtár Ért., **2**, 10—12. 1951.
2. Ungár, T.: Újabb adatok a Nyírség geológiájához (Neuere Angaben zur Geologie des Nyírség). Földr. Ért., **1**, 2. 1952.
3. Stefanovits, P.: A nyírségi kovárványos homok (Der sog. »Kovárvány«-Sand im Nyírség). MTA Agrártud. Oszt. Közl., **3**, 1953.
4. Urbancsek, J.: A Nyírség délkeleti része (Der südöstliche Teil des Nyírség). M. Áll. Földt. Int. Évi Jel., **1953**, 1955.
5. Stefanovits, P.: Magyarország talajai (Die Böden in Ungarn). Budapest 1956.
6. Kádár, L.: A kovárványos homok kérdése (Die Frage des sog. »Korvárvány«-Sandes). Földr. Ért., **6**, 1. 1957.
7. Réthly, A.: Magyarország éghajlata (Das ungarische Klima). Agrometeorológia. Ausg. d. Met. Inst. Budapest. 1948.
8. Bacsó, N., Kakas, J. und Takács, L.: Magyarország éghajlata (Das ungarische Klima). I—II—III. Földr. Könyv- és Térképtár Ért. **2**, 7—9, 10—12. 1951 ; Földr. Ért., **1**, 1. 1952.

9. CHARLESWORTH, J. K.: The Quaternary Era. I—II. London 1957.
10. CAILLEUX, A. und TAYLOR, G.: Cryopédologie. Paris 1954.
11. SCHENK, E.: Die Mechanik der periglazialen Strukturböden. Abh. hess. L.-Amt Bodenforsch., H. **13,** 1955.
12. SCHENK, E.: Die periglazialen Strukturbodenbildungen als Folgen der Hydratationsvorgänge im Boden. Eiszeitalter u. Gegenwart, **6,** 1955.
13. WEIDENBACH, F.: Über Frostblätterigkeit in Lössen und ihre Entstehung. Eiszeitalter u. Gegenwart, **7,** 1956.
14. HARTMANN, F. K.: Über die Auswertung von Bodenuntersuchungen für die forstliche Praxis. Mitt. aus Forstwirtschaft und Forstwissenschaft., Hannover 1936.
15. POSER, H.: Dauerfrostboden und Temperaturverhältnisse während der Würmeiszeit im nicht vereisten Mittel- und Westeuropa. Naturwiss., **34,** 1. 1947.
16. POSER, H.: Auftautiefe und Frostzerrung im Boden Mitteleuropas während der Würm-Eiszeit. Naturwiss., **34,** 9. 1947.
17. SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: Pleistozäne Strukturbodenbildung in den ungarischen Tiefebenen und im Wiener Becken. Földt. Közl., **66,** 7—9. 1936.
18. KEREKES, J.: Fosszilis tundratalaj a Bükkben (Der fossile Tundrenboden im Bükk-Gebirge). Földr. Közlemények, **66,** 1938.
19. KEREKES, J.: A pestszentlőrinci fosszilis tundraképződmények (Die fossilen Tundrengebilde in Pestszentlőrinc). Földt. Közl., **69,** 4—6. 1939.

TUNDRA PHENOMENA WITH ICE LENSES AND ICE FOLIATION IN HUNGARY

P. KRIVÁN

Abstract

In the course of the investigation of the manifestations of tundra in Hungary, there has been revealed the development of a particular tundra. This manifestation of a tundra with ice lenses and ice foliation, as well as with limonitic bands can be observed in areas of loose sands with a low carbonate content. The only examined manifestation, the origin of wich has been much discussed, has been quoted in literature under the name of »Kovárvány« sands. The formation of these sands with limonitic bands has been explained by reiterated movements of Holocene blown sands and by soil formation, as well as by the variants of these two factors, complicated in the course of the debate past recognition.

The limonite banded sand, which has been formed in the region of the so-called »Nyírség« of Hungary, belongs, however, to the group of the immobile tundra with ice lenses and ice foliation in the same way as the limonite banded formations, that appear in sandy areas of various (but never Holocene) age and mode of formation on the entire territory of Hungary as common phenomena.

The characteristic features of the tundra formation with ice lenses and ice foliation are as follows : 1. The limonitic bands surrounding the ice lenses and leaves run in a zigzaging or undulating line, pursuing the former surface of the terrain. 2. The limonitic bands appear up to a depth of 2—3 m and become downwards rarer. 3. Fine grained layers running parallelly or almost parallelly with the surface, contribute to the formation of limonitic colouration as well as to the cementation of the sand grains by ferrous compounds. 4. The course of the bands is independent of parting planes or fracture lines, forming a great angle with the surface. The epigenetic character of the colouration can be established with certainty. 5. The bands develop only in such cases, when up to a depth in which there are still limonitic bands, the graded sand proves to be homogeneous and the material does not show any alteration. In individual cases bands can develop also on the surface of coarse-grained sand or gravelly sand. 6. Impermeable layers deposited in the vicinity of the surface prevent the formation of limonitic bands ; in such cases there arise typical cryoturbidity phenomena at the boundary between the permeable layers. 7. In regions of carbonate bearing sands formation of limonitic bands is unknown.

Manifestations of the tundra with ice lenses and ice foliation can develop also on loess surfaces, but in consequence of the granulometric composition, the carbonate content, as well as of the original unstratified state of the loess — without limonitic bands. Together with the phenomena of tundras with ice lenses and ice foliation formed in sandy areas they represent important indications for some climatic phases of the Pleistocene of Hungary.

ТУНДРОВЫЕ ЯВЛЕНИЯ С ЛИНЗАМИ И ПОЛОСАМИ ЛЬДА В ВЕНГРИИ

П. КРИВАН

Резюме

В ходе изучения тундровых явлений Венгрии было обнаружено возникновение своеобразной тундры. Этот вид тундры, отличающийся линзами и полосами льда, а также лимонитовыми полосами, наблюдается в областях распространения рыхлых песков, бедных карбонатами. Его единственное, с генетической точки зрения спорное развитие приведено в литературе под названием песка «Коварвань». При обсуждении происхождения этих песков с лимонитовыми полосами предполагали повторяющиеся движения голоценовых сыпучих песков и почвообразование, а также осложненные до неузнаваемости в течение дискуссии варианты этих двух факторов.

Однако пески с лимонитовыми полосами, которые в области «Ниршег» Венгрии образовались над сыпучими песками, относятся к группе неподвижной тундры с линзами и полосами льда таким же образом, как образования с лимонитовыми полосами, которые на песчанистых поверхностях различного (но никогда не голоценового) возраста и происхождения появляются повсюду в Венгрии в виде всеобщего явления.

Характерными признаками образования тундры с линзами и полосами льда являются: 1. Лимонитовые полосы, окружающие линзы и полосы льда, проходят зигзагоили волнообразно, приспособливаясь к бывшей поверхности местности. 2. Лимонитовые полосы появляются до глубины 2—3 *м* и с увеличением глубины становлятся все более редкими. 3. Тонкозернистые слои, залегающие параллельно или почти параллельно с поверхностью Земли, благоприятствуют лимонитовой окраске, железистой цементации песчаных зерен. 4. Прохождение полос является независимым от плоскостей наслоения или линий разрыва, образующих большой угол с поверхностью. Эпигенетический характер окраски можно определить с уверенностью. 5. Полосы возникают только в том случае, когда сортированный песок до глубины, на который еще появляются лимонитовые полосы, является однородным и в нем не обнаруживаются значительные изменения материала. В отдельных случаях полосы могут образоваться также на поверхности грубозернистых или гравелистых песков. 6. Водонепроницаемые слои, залегающие близко от поверхности, препятствуют образованию лимонитовых полос; в таких случаях на границе водопроницаемого и водоупорного слоев появляются типические явления криотурбации. 7. В областях распространения карбонатных песков образование лимонитовых полос неизвестно.

Тундровые явления с линзами и полосами льда могут появляться также на лёссовых поверхностях, однако вследствие гранулометрического состава, карбонатности и первоначальной ненаслоенности лёсса — без лимонитовых полос. Наряду с тундровыми явлениями с линзами и полосами льда, образовавшимися в песчаных областях, они представляют собой важные признаки известных климатических фаз плейстоцена Венгрии.

EXPERIMENTAL STUDY OF THE PROCESSES OF ORE GENESIS

By

L. N. Ovchinnikov

INSTITUTE OF MINING AND GEOLOGY, ACADEMY OF SCIENCES OF THE USSR, URAL BRANCH, SVERDLOVSK, USSR

In the brief paper presented here the author wishes to describe some general results of experimental studies carried out at the Mineralogical and Geochemical Laboratory of the Institute of Mining and Geology of the Ural Branch of the Soviet Academy of Sciences, in connection with the complex investigation of Uralian ore deposits, mainly of contact metasomatic origin.

I.

According to the up-to-date point of view, shared by most of the interested scientists, the formation of so-called contact metasomatic deposits is due to the interaction of magmatic emanations and solutions with limestones or some other rock which have come into direct contact with the magmatic body. It is further supposed that the gaseous emanations and liquid solutions are deriving from the same magma melt which has given rise to the magmatic rock body, in contact with which the ore body occurs, and which is consequently called mother intrusive.

The detailed study of a great number of Uralian contact-metasomatic deposits, and the geological facts obtained thereby have permitted the assumption that the differentiation of iron, and other metals accompanying it, out of the silicatic melt of the magma to form an independent phase, as well as their concentration into ore bodies in the surrounding rocks, is a consequence of assimilation processes. The above view was checked and entirely corroborated by laboratory experiments.

It was found that on fusing some igneous rock, granite, basalt or porphyrite, with limestone, and cooling the melt gradually, iron separates, as a rule with the beginning of slow recrystallization, from the silicate melt and is transported upwards. Thus it may reach the upper and lateral surfaces of the melt and even is carried beyond its limits. This process is so regular that, even when limestone is alloyed with an expressedly leucocratic rock of no more than one per cent iron content, there accumulates iron in considerable quantity — as related to the bulk of

the entire melt, — at the models of ore bodies. In the course of limestone assimilation by the magma the strong calcium cation expels iron from the bonds it usually occurs in : thus assimilation brings about the separation and transport of ore forming compounds.

According to experimental results, this process can be outlined as follows : in the course of fusing the mix of limestone and magmatic rock, iron is separated in the form of very small droplets evenly distributed in the

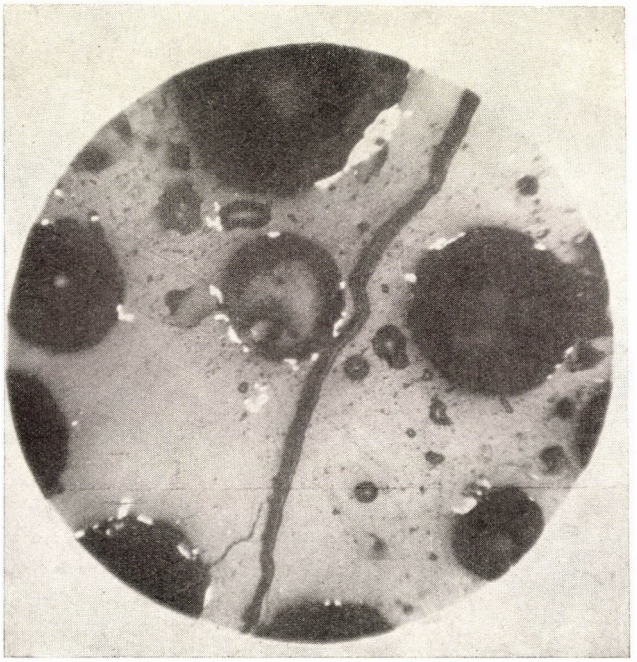


Fig. 1. Segregation of metallic iron (white) arounds gas bubbles (black). Reflected light, 63×

melt. These droplets then accumulate and are trapped by gas bubbles, in a manner reminding of ore flotation. At the same time, the droplets begin to gain size. This process is illustrated by the photographs of Figs. 1—5 ; in the first one, sporadic iron droplets occur on the surface of the bubble in Fig. 2, these form already an almost continuous shell, in Fig. 3, this shell has an increased thickness, in Fig. 4 the drop of iron appears within the bubble, by which it is transported upwards ; after the crystallization of the melt, these drops form globules, as seen in Fig. 5.

These small iron globules, having a diameter up to 2 millimetres, were in most cases situated above the surface of the crystallized melt, *i. e.* they were transported outwards. Because of their weight, the drops occupy small depressions on the surface of the slowly cooling melt (Fig. 6). In the concentra-

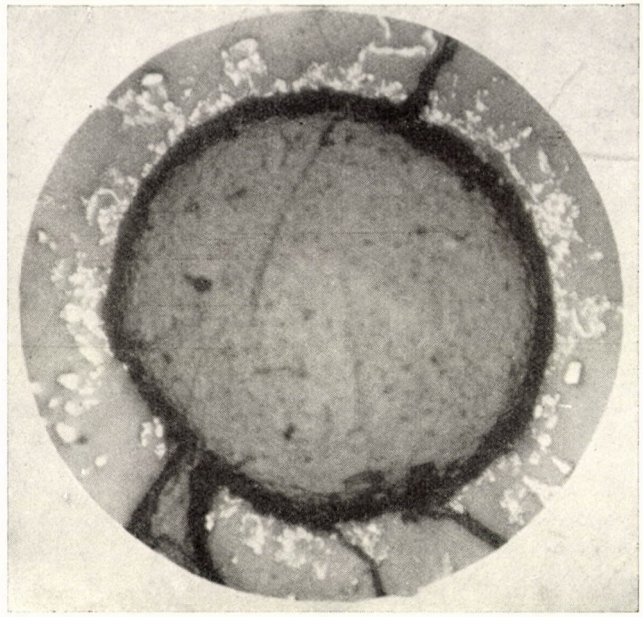


Fig. 2. Accumulations of metallic iron (white) around gas bubble. Reflected light, 86×

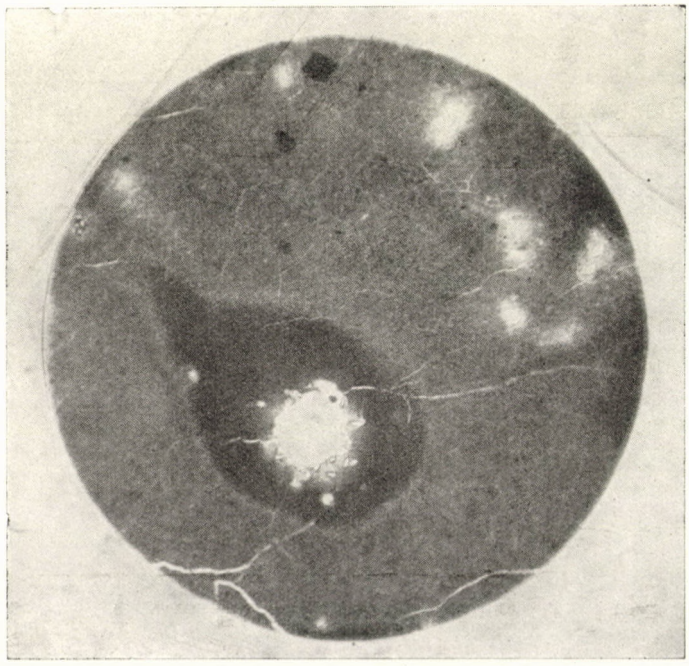


Fig. 3. Concentration of ore matter (black) around gas bubble (white). Transmitted light, 60×

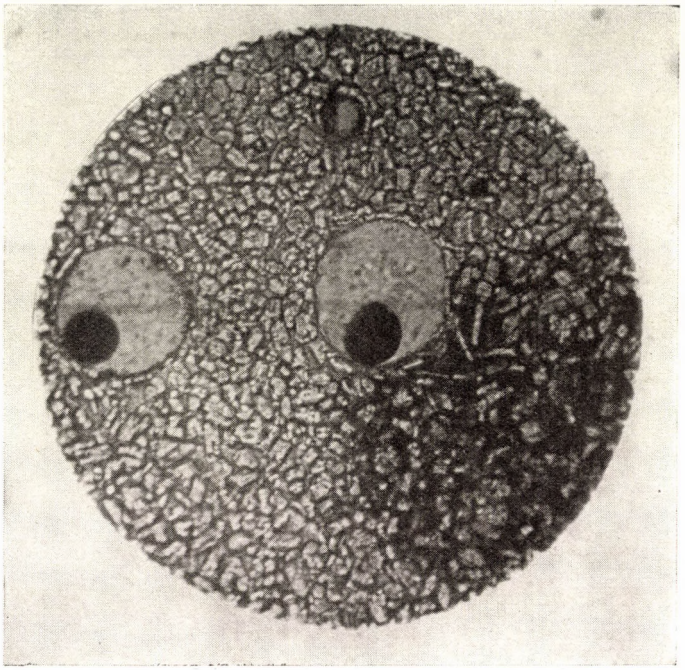


Fig. 4. Ore drops (black) in gas bubbles (white). Transmitted light, 63×

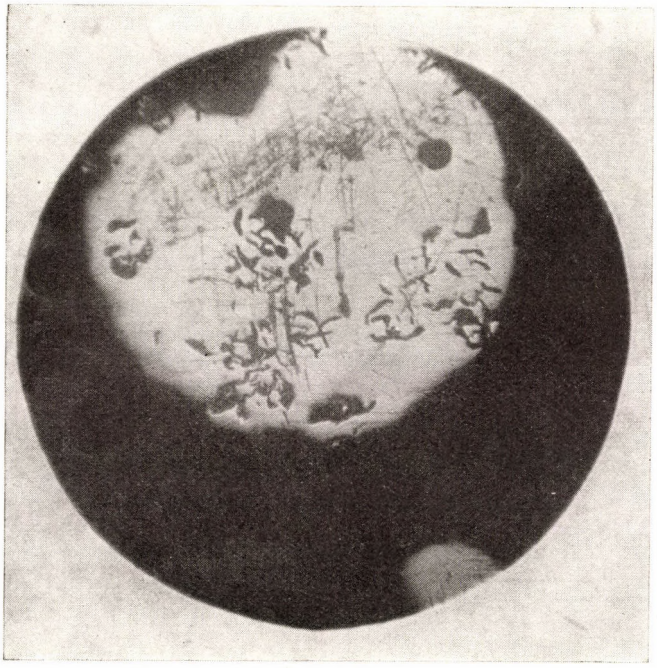


Fig. 5. Cross section of globule of metallic iron. Reflected light, 63×

tion of the iron droplets surface tension plays an important part, just like in the well-known process of accretion of mercury droplets. The importance of gases in this process is indicated by the occurrence of upgrown chrome-magnetite crystals on the wall of the crucible, some centimetres above the surface of the melt (Fig. 7). In case the fusion experiment was carried out in an oxidizing medium, a thin veneer of magnetite instead of iron drops was observed on the surface of the crystallized melt. The structure of this



Fig. 6. Metallic iron globules developed at the surface of a crystallized melt of a granite-limestone mixture. 4,5×

veneer is much resembling that of natural massive magnetite (Fig. 8). In other cases the secretion of minute hematite flakes could be observed (Fig. 9).

We call attention to the fact that the separation of iron was observed not only on mixing limestone with an igneous rock but also when granite was mixed with some calcium-rich igneous rock such as porphyrite or basalt.

Further experiments concerning the fusion of magmatic rocks have shown that the part played by limestone is not restricted to separating, transporting and depositing iron ore. In cases where limestone pieces are put into a basalt or porphyrite melt, or even when these melts arrive in contact with powdered limestone, the latter attracts to itself the iron occurring in the melt. After the crystallization of the melt it is readily observed that there is a zone of lighter colour surrounding these pieces. This is caused by the extraction of the iron content of the surroundings and its accumulation

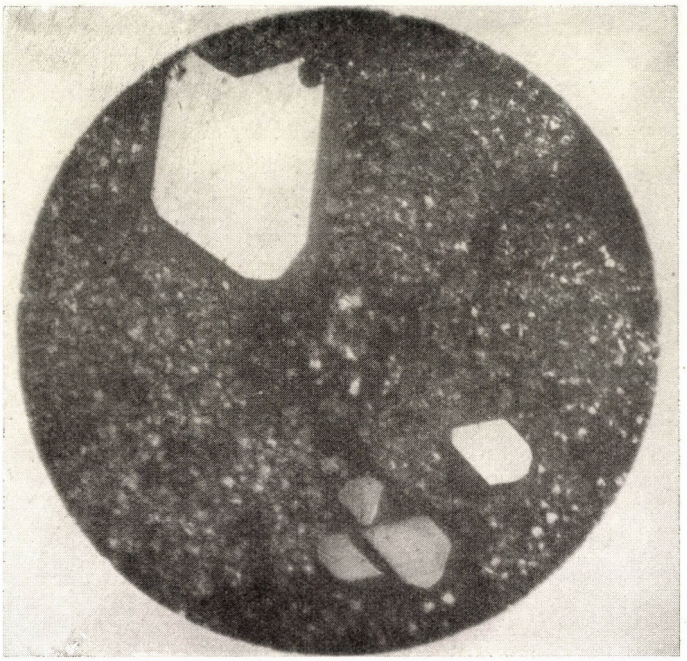


Fig. 7. Chrome-magnetite crystals on the wall of the crucible. Reflected light, 86×

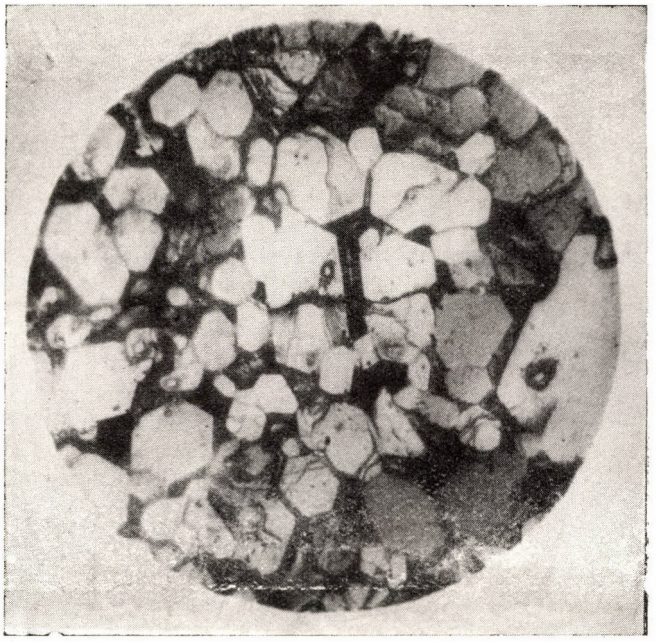


Fig. 8. Massive panidiomorphic magnetite ore on the surface of a granite and limestone melt. Reflected light, 190×

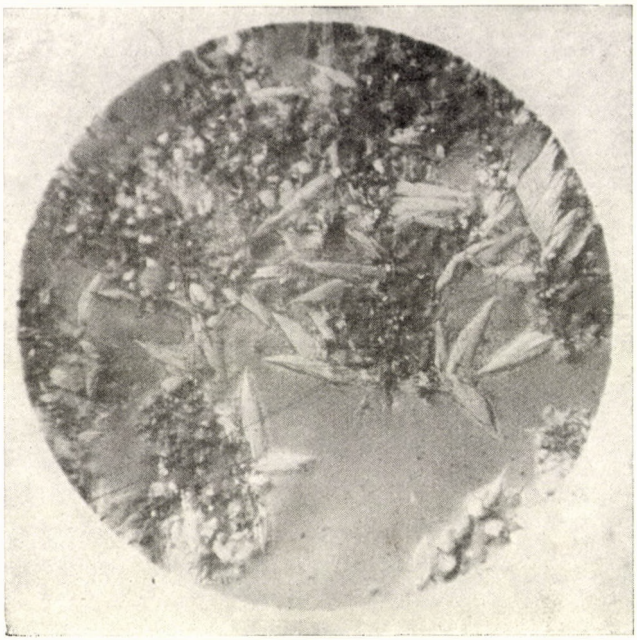


Fig. 9. Accumulation of hematite flakes (light grey) on the solidified surface of a granite- and porphyrite melt. Reflected light, 62×

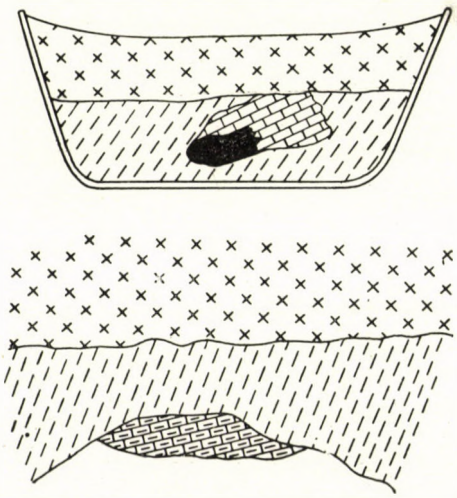


Fig. 10. Interaction of basalt and limestone. Cross section of the crystallized melt. (Crosses : basalt. Dashed surface : the same, with a light green colour because of the emigration of iron. Brick-staple sign : decomposed limestone ; the same with dashes : limestone imbued with iron ; black : accumulation of pure ore. Natural size

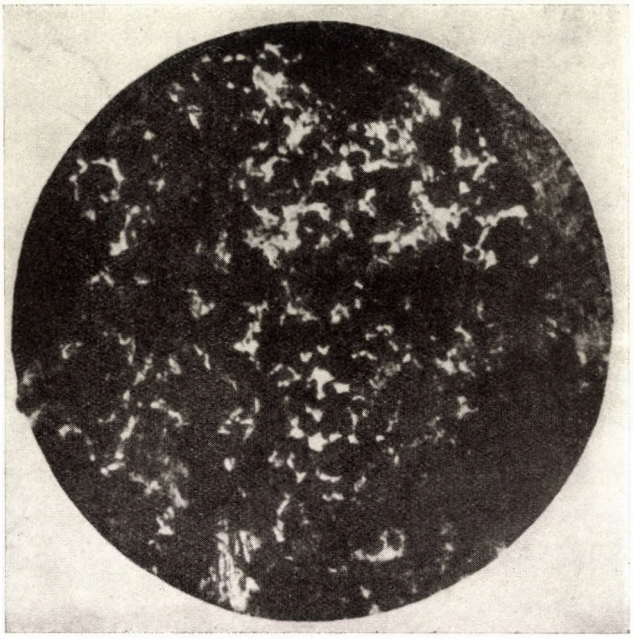


Fig. 11. Ore impregnations (white) in decomposed limestone. Reflected light, 86×

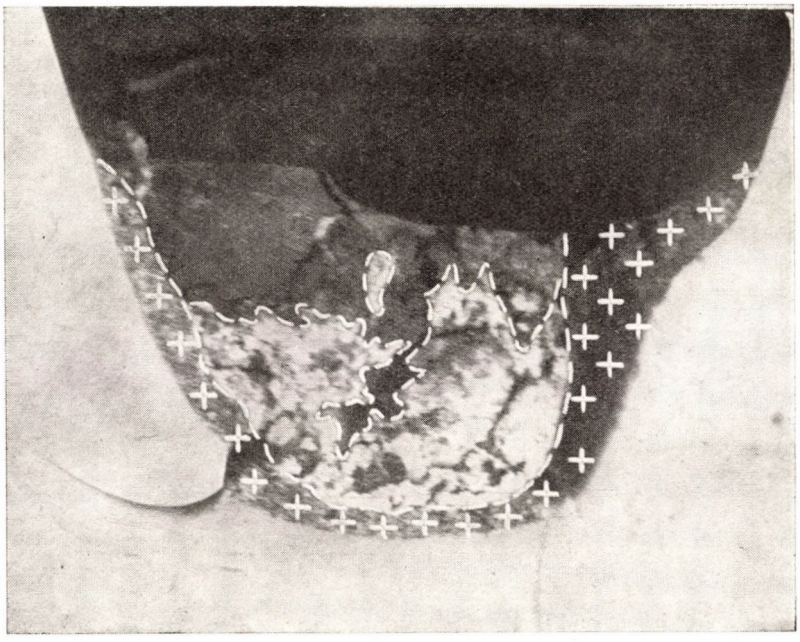


Fig. 12. Replacement of limestone by iron ore (black). Contact of basalt with limestone after fusion and crystallization. 2,5 ×

in the decomposed limestone (Fig. 10). In this limestone, consisting at the end of the experiment of an aggregate of undissolved calcium oxide grains, there occur inclusions of scattered ore grains (Fig. 11). The accumulation of such ore grains may reach different stages, sometimes yielding forms much resembling natural massive ores (Figs. 12—13). As is known, deposits of this kind are formed in nature by the substitution of limestone xenoliths of the igneous rocks (metasomatic substitution).

As seen above, the experiments have proved that the ore material may be separated in the course of assimilation. It was further proved that the ore droplets thus separated may concentrate, and be transported to, or even

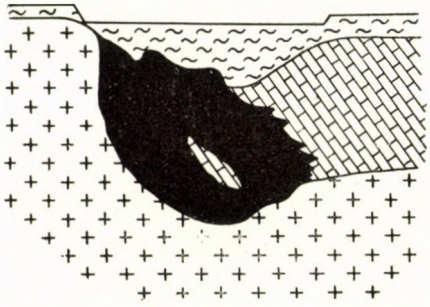


Fig. 13. Replacement of limestone by iron ore (black). The limestone is included by an intrusive (crosses). Profile of the Kamensk contact metasomatic iron ore deposit, USSR.

across, the periphery of the magmatic intrusion: with other words, the above outlined mode of formation of contact metasomatic ore deposits was shown to be possible.

Table 1

Behaviour of some metals during the melting of rock mixtures (on the basis of the data of the quantitative and qualitative spectral analysis)

Test. No.	Starting material	Metal	Relative quantities		
			in the starting material	in the melt	in the globules
50	Granite + limestone, 1 : 1	Nickel	not det.	not det.	++
		Cobalt	not det.	not det.	+
		Vanadium	not det.	not det.	+
		Manganese	1,0	1,33	0,44
		Titanium	1,0	2,3	nil
		Tin	not det.	not det.	+
55	Syenite + limestone, 1 : 1	Nickel	not det.	not det.	++
		Cobalt	not det.	not det.	++
		Vanadium	not det.	not det.	+
		Copper	1,0	1,0	20,0
		Manganese	1,0	1,36	0,49
		Titanium	1,0		nil

The experiments also show that there are a number of metals of similar behaviour. According to analyses the iron globules accumulated on top of the melt contain copper, nickel, cobalt, manganese, tin and vanadium extracted from the fused granite and syenite (Table 1). The concentration of these elements in the original rock material has been so small as to be spectroscopically undemonstrable, whereas in the iron globules they have reached a considerable concentration.

II.

The experimental data outlined above have characterized the extraction, concentration and transport to the surface of ore material in a magma melt. Not less important, from the practical point of view, are the problems of the behaviour of the ore-bearing fluid outside the bounds of the intrusive, namely the problem of its migration, the modes of its appearance in the host rock, and its entire further history up to the crystallization of the ore material, *i. e.* to the formation of the ore deposit. In nature, an important role is played by deposits considered to have formed out of so-called post-magmatic solutions derived from the cooling mother intrusive. Even at the beginning of ore mineralogy, attention was paid to the regular arrangement, the zonality of the individual types of deposits around the mother magma. By experimental studies it has become possible to define a number of factors determining the location of the deposits around the mother magma as well as the concentration of the individual metals in one or the other of these deposits.

It was by the thermodynamical study of natural mineral associations that Academican D. S. KORZHINSKY could determine the behaviour of different substances under transport in solution. In this connection he has introduced the concept of the geochemical mobility of elements, expressing the migrative ability of an element in the Earth's crust. As regards the seepage of solutions through the rocks, different series of experiments were carried out to determine the influencing factors. It has been experimentally demonstrated that there arises a so-called filtration effect, *i. e.* part of the dissolved substance shows a backlag as related to the proceeding of the solvent. As a first approximation, the filtration effect on a given element may be considered to be about inversely proportional to the geochemical mobility of the same. Filtration effect was found to depend on a number of external and internal influences. Eventually the effect may be quite considerable (50 per cent and more of the dissolved material). Its inflnence is different on various components : consequently, it brings about a differentiation of the latter, *i. e.* the individual components of the solution will move with different velocity and will be deposited at different places in a rock series of varying per-

meability. Experimental studies have revealed a number of hitherto unknown factors influencing the filtration of solutions and, as a matter of fact, governing the development of ore deposits.

It has been found out that the intensity of the filtration effect depends on the porosity and temperature of the host rock, on the pressure confining the solution and on the composition of the solution. In this last respect the sizes of the dissolved particles — in the case of electrolytes the radii of the hydrated ions — have to be taken into account, as well as the diffusion coefficient and the concentration of the solution. The most important of

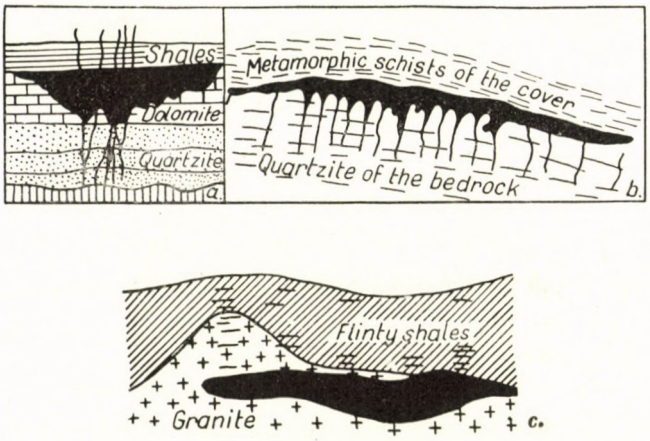


Fig. 14. Examples for the formation of ore deposits (black) in front of semipermeable layers: *a:* according to IRVING, *b:* according to SPENCER, *c:* according to SMIRNOV

these findings is that the filtration effect depends in the first place on the radii of the hydrated ions on the one hand, and on the amount and nature of the porosity of the rock on the other.

The quantity of substance held back from the solution depends on the distribution of the minutest ultrapores of the rock. The greater the percentage of ultrapores smaller than 50 $\mu\mu$, the more intense the filtration effect. The great pores are traversed by the solution without its losing any of the dissolved substances. On the other hand, compact rocks with but a small number of minute pores will let the water pass by and will capture only the dissolved material. These rocks will present a natural barrier to the dissolved substances, which will be precipitated in front of them. In this way, ore deposits may be formed out of metalliferous solutions. Geological literature knows about a number of cases where ore deposits were formed in front of such semi-permeable barriers. In such cases the solvent has seeped across the rock, while the dissolved material was deposited on the boundary of the same (Fig. 14).

It is probably by such a mechanism that the formation of the banded barytic, sulphidic ore along the contact of siderite and marl in Rudabánya, Hungary, may be explained.

On the other hand, the filtration effect also depends on the composition of the solution itself. In true solutions, generally occurring in the processes of the terrestrial crust, the valency relations and the intensity of hydratation play an important part. Hydrated ionic radius was found to be one of the parameters determining the filtration effect. The greater the hydrated ionic radius, the greater the filtration effect — *i.e.* the more readily the dissolved material will be kept back. Investigations have shown, at the same time, that the mobility of colloide solutions in rocks is extremely small. This circumstance is due to just the filtration effect described.

When considering the geochemical mobility of a given set of elements from the point of view of filtrating through a given kind of rock, it is the hydrated ionic radius of a given element that has to be considered in the first place. It may be assumed that the filtration of a given element through a given kind of rock is controlled by the hydrated ionic radius of the element and by the size of the micropores of the rock. Most probably, these are the factors determining the zonal distribution of metal ions around the mother magma. This may be the reason why the elements with the greatest hydrated ionic radii are situated closest to the intrusive.

The comparison of hydrated ionic radii makes possible value the known facts of concentration of the individual elements. Thus it is entirely probable that, because of their great hydrated ionic radii and their correspondingly small geochemical mobility, chromium and titanium will accumulate in the intrusive itself.

The similarity of the hydrated ionic radii explains the close connection between iron, nickel, cobalt, manganese and copper in magmatogene deposits. These elements, having hydrated ionic radii of about the same size, will pass through the rocks with about equal probabilities of being filtrated. The hydrated ionic radius of copper is somewhat less than that of ferric iron. This explains the somewhat intenser separation of copper from the above named group of elements and its occurrence at somewhat greater distances from the mother magma, as observed in a number of localities.

The close connection between the accumulation of copper and zincum may also be explained by the almost exact coincidence of their hydrated ionic radii. On the other hand, the much greater geochemical mobility of lead is due to the much smaller ionic radius of this element. Lead is consequently deposited farther off the mother magma and is concentrated mainly in the late hydrothermal formations. In the latter the connection with the mother intrusive is much less manifest than in the case of *e. g.* contact metasomatic copper deposits.

The concentration of rare earths as well as beryllium and some other elements in pegmatites is due to their great hydrated ionic radii. Because of their small migrative ability they concentrate in the residual melt. On the other hand, the great geochemical mobility of alkali metals, as stated by Academician KORZHINSKY, may be explained by the smallness of their hydrated ionic radii.

It would be possible to enumerate a number of other examples, but even on the basis of the above said the great importance of the filtration effect in intracrustal processes and especially in the genesis of ore deposits is emerging quite clearly. Of course, the significance of experimental results must not be overrated. Ore genesis in nature is governed by a great number of factors of which the filtration effect above described is but one.

The laboratory experiments described in the present paper are regarded only as a beginning, which does cover but a small part of the possible aspects of the matter. Moreover, it is principally impossible to reproduce geochemical processes by experiments, as at least one of the controlling factors — time — cannot even be approximated. Thus the experiments are only able to clear the possibility in principle of a given phenomenon.

REFERENCES

1. *Овчинников, Л. Н. — Максенков, В. Г.:* Экспериментальное исследование фильтрационного эффекта в растворах. Изв. АН СССР, серия геологическая, **1949**. № 3.
2. *Овчинников, Л. Н. — Шур, А. С.:* О фильтрационном эффекте при просачивании растворов через минеральные фильтры. Труды IV совещания по экспериментальной минералогии и петрографии. АН СССР, вып. **11**, 1953.
3. *Овчинников, Л. Н.:* Экспериментальные исследования в связи с изучением рудных месторождений. Труды ГГИ УФАН СССР, вып. **26**. Минералог. сборник, № 3, 1955.
4. *Овчинников, Л. Н. — Шур, А. С.:* Исследование инфильтрации растворов под давлением. Труды ИГЕМ АН СССР, **1956**. вып. 6.
5. *Овчинников, Л. Н.:* Геохимическая подвижность элементов по экспериментальным данным. Доклады АН СССР, **109**. № 1. 1956.
6. *Овчинников, Л. Н. — Меттих, Л. И.:* Связь рудообразования с ассимиляцией по экспериментальным данным. Труды V-го совешания по экспериментальной минералогии и петрографии. АН СССР, 1958.

EXPERIMENTALE UNTERSUCHUNG DER ERZBILDUNGSPROZESSE

L. N. OWTSCHINNIKOW

Zusammenfassung

Im vorliegenden kurzgefassten Aufsatz wünscht der Verfasser die allgemeinen Ergebnisse jener Experimentaluntersuchungen darzulegen, die in erster Linie bezüglich des Kontaktmetasomatismus im Laboratorium des Montangeologischen Institutes der Uraler Filiale der Akademie der Wissenschaften der UdSSR in Verbindung mit der Komplexuntersuchung der Erzlagerstätten des Ural-Gebirges durchgeführt wurden.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ РУДООБРАЗОВАНИЯ

Л. Н. ОВЧИННИКОВ

Резюме

В настоящем кратком докладе излагаются некоторые общие результаты экспериментальных исследований, проводимых в Лаборатории минералогии и геохимии Горно-Геологического Института Уральского филиала Академии Наук СССР. в связи с комплексным изучением рудных месторождений Урала, главным образом контактово-метасоматического происхождения.

HYDRATED IONIC RADII AND HYDROTHERMAL ORE GENESIS FROM THE POINT OF VIEW OF THE GEOCHEMICAL POTENTIALS

By

E. Szádeczky-Kardoss*

EÖTVÖS UNIVERSITY, BUDAPEST

The lecture of Doctor L. N. Ovchinnikov**, reports on two series of experiments of great importance for geology. Both series give results touching the essence of the problems and are characterized by simplicity and clarity. Both series of experiments are important contributions to the solution of the basic problem of the migration of elements.

One of the sets of experiments concerns the series of mobility of elements as determined by Korzhinsky [4] and offers a possibility of solving the problem of interrelation between ionic radius and mobility, the solution of which was hitherto handicapped by serious contradictions. Wegmann, Backlund, Lapadu-Hargues, Aldermann [5—8] and others have pointed out the possibility of an inverse relation between mobility and ionic radius. They have reckoned, however, mostly with ionic radii determined in ionic space lattices. The present author has, in connection with a study of Korzhinsky's mobility series, pointed out in 1954 the untenability of such a view [9], stating, that some of the most mobile ions as *e. g.* OH, Cl, K possess the greatest ionic radii. It was found that the mobility series of elements shows a quite unequivocal parallelism to the series of ionic densities ("Ionenwichte") on the one hand and of ionic potentials on the other. The monotonous interrelation with ionic potential indicates that the mobility of the element is depending on its "relative solubility" or "relative fusibility" *i. e.* on the readiness of its liberation out of a solid mineral bond. The greater the ionic potential, the more rigidly is the ion bound in the crystal lattice, *i. e.* the smaller will be its mobility. On the other hand, the correlation with ionic densities seems to suggest an effect of gravity on the ions moving upwards by filtration from greater depths [9].

The investigations of Ovchinnikov have clarified the modes of transportation of a free ion in solution. According to his results the mobility of dissolved

* Presidential contribution to the lecture "Study of the processes of ore genesis" delivered by Doctor Ovchinnikov before the Geochemical Council of the Hungarian Academy of Sciences.

** Published in the present number of Acta Geologica.

ions is inversely proportional to the hydrated ionic radii. The theoretical correctness of this assumption is evident, as the ions of an aqueous solution occur in the hydrated form, not with the ionic radii observed in the lattice. Such transportation may be assumed in the metamorphosis of crystalline schists and in the formation of most of the ores. Thus KORZHINSKY [4] considers the formation of crystalline schists, and MACKAY [10, 11], the distribution of ores, to be governed by filtration dependent on hydrated ionic radii.

The assumption of KORZHINSKY is corroborated by the data of Fig. 3. of the paper [9]. This diagram shows that the mobility of elements as determined by KORZHINSKY is a monotonous function not only of ionic potentials and ionic densities, but also of the hydrated ionic radii.

The validity of MACKAY's and OVCHINNIKOV's assumption regarding the filtrative differentiation of ores, may be checked in the knowledge of the numerical values of the hydrated ionic radii of the ore-forming heavy-metal ions. However, most of the necessary data are unknown hitherto. MACKAY mentions, without giving numerical values, a decrease of hydrated ionic radii in the sequence Sn-Cu-Pb-(Hg) on the basis of hydrophylic or hydrophobic properties. OVCHINNIKOV gives numerical values of the hydrated ionic radii of Co, Zn and Cu [1] only.

However, an empirical relationship discovered recently [12] offers a general solution of this problem. On the basis of this relationship hydrated ionic radii may be computed of the radii measured in the space lattice and the ionic potentials. The ionic potential varies directly with the square of the thickness of the hydration mantle around the ion in aqueous solution.

On the hand of this relation we have computed the hydrated ionic radii of the more important ore forming heavy metal ions (Table I), and listed the same in a decreasing order (Table II).*

It is seen in Table II that the series of hydrated ionic radii possesses a certain similarity to the average ore formation sequence. The decreasing order of hydrated ionic radii of the more important ore forming elements roughly corresponds to the spatial and temporal succession of ore formation. The similarity to the sequence of EMMONS-BERG :

(W, Sn, Mo), Bi, As, Cu, Zn, Pb, Sb, Hg

* As the difference between hydrated and lattice radii is smaller for the ions with eighteen-electron shells than for those with an octet configuration (see the data of Co^2, Ni^2, Fe^3, Cr^3), it is possible that the correct hydrated ionic radii values are, in case of ions of greater ionic potentials, somewhat less than given in the tables.

Table I and especially Table II shows that, the hydrated ionic radii mostly exhibit a covariance with the valency of the ion. Hydrated ionic radii being determined by the radii observed in the ionic lattice and by the ionic potential, with the increase of the ionic potential the lattice ionic radius becomes almost negligible as related to the hydrated one, so that the ionic potential will play a decisive role in determining the numerical value of the hydrated ionic radius. Ionic potential is, however, directly proportional to valency and inversely proportional to ionic radius, which generally decreases with the increase of valency. Thus the hydrated ionic radius will be roughly proportional to the valency of the ion.

Table I

	Ionic radius in the space lattice r(Å)	Ionic potential ψ	Hydrated ionic radius r_h/Å		Ionic radius in the space lattice r(Å)	Ionic potential ψ	Hydrated ionic radius r_h/Å
Cd^{2+}	1,03	1,94	3,3	F^-	1,33	0,75	1,6
In^{3+}	0,92	3,26	(4,1)	S^{2-}	1,74	1,15	2,8
Sn^{2+}	2,15	(0,93)	2,8	Cl^-	1,81	0,55	1,2
Sn^{4+}	0,74	5,41	4,8	Sc^{3+}	0,83	3,62	4,1
Sb^{3+}	0,90	3,33	4,2	Cr^{3+}	0,64	4,69	4,3
Te^{2-}	2,11	0,94	3,0	Fe^{3+}	0,67	4,48	4,3
I^-	2,20	0,45	1,2	Ti^{3+}	0,69	4,35	4,3
La^{3+}	1,22	2,46	(3,9)	Ti^{4+}	0,64	6,25	5,0
Ce^{3+}	1,18	(2,54)	(3,9)	V^{3+}	0,65	4,62	(4,4)
Gd^{3+}	1,11	(2,70)	(3,9)	Cu^+	0,96	1,04	1,7
Ta^{5+}	0,68	7,25	5,5	Cu^{2+}	0,83	2,41	3,5
W^{4+}	0,68	(5,88)	4,9	Zn^{2+}	0,83	2,41	3,5
Pt^{4+}	0,52	(7,69)	(5,4)	Ga^{3+}	0,62	4,84	(4,4)
Au^+	1,37	0,73	1,4	Ge^{4+}	0,44	9,09	—
Hg^{2+}	1,12	1,79	3,3	As^{3+}	0,69	(4,34)	4,3
Tl^+	1,49	0,67	1,4	As^{5+}	0,47	10,64	—
Pb^{2+}	1,32	1,51	3,2	Se^{2-}	1,91	1,05	2,9
Pb^{4+}	0,84	4,77	(4,6)	Y^{3+}	1,06	2,83	(3,9)
Bi^{3+}	1,20	(2,50)	3,9	Zr^{4+}	0,87	4,60	4,6
Th^{4+}	1,10	3,64	4,4	Nb^{5+}	0,69	7,25	5,5
U^{4+}	1,05	3,81	4,5	Mo^{4+}	0,68	5,88	5,0
Be^2	0,34	5,88	4,6	Mo^{6+}	0,62	(9,67)	—
O^{2-}	1,32	1,51	3,1	Ag^+	1,13	0,89	1,7

and to that of FERSMAN :

Mo, Zn, Fe, Cd, Pb, Cu, Hg, Ag

is apparent. (In the EMMONS-BERG sequence (W, Sn, Mo) represent about synchronous depositions. Au, not represented, is distributed between the stages up to Cu, and Ag between the stages Cu to Pb.)

Moreover, the sequence of hydrated ionic radii, more ore less coinciding with the sequence of crystallization, may be extended towards higher temperatures, up to the pegmatitic elements, *i. e.* to the beginning of the crystallization of aqueous solutions (13). Thus, the series begins with the main pegmatitic elements having greatest hydrated ionic radii.

In this way our new data corroborate the view of MACKAY and OVCHINNIKOV, that the processes of pegmatitic-pneumatolytic and hydrothermal

Table II

	Hydrated ionic radius r_h	
Nb^5	5,5	Pegmatitic
Ta^5	5,5	
Mo^4	5,0	Pegmatitic-pneumatolytic
Ti^4	4,9	
W^4	4,9	
Sn^4	4,8	
Zr^4	4,6	
Be^{2+}	4,6	
U^4	4,5	
Th^4	4,4	
V^3	4,4	
As^3	4,3	
Sc^3	4,1	
La^{3+}	3,9	
Gd^{3+}	3,9	
Ce^{3+}	3,9	
Bi^3	3,9	
Cu^2	3,5	Hydrothermal
Zn^2	3,5	
Fe^2	3,5	
Hg^2(!)	3,3	
Cd^2	3,3	
Pb^2	3,2	
Te^2	3,0	
Se^{2-}	2,9	
S^{2-}	2,8	
Cu^+	1,7	
Ag^+	1,7	
Au^+	1,4	
Tl^+	1,4	

ore formation are partly governed by the filtration effect of the metallic ions according to the succession of their hydrated ionic radii.

However, the coincidence between the two sequences is not complete. Thus pegmatitic Zr^4 and Ti^4, rare earths, hydrothermal Au, and Cu as seen in the EMMONS-BERG sequence, actually crystallize earlier, while Hg actually crystallizes later than postulated by the sequence of hydrated ionic radii.

(It will be perhaps possible to interpret some of these differences by valency transitions, *i. e.* by the assumption of a more than univalent Au occurring in metalliferous solutions, or by the presence of a univalent, hitherto unobserved, but theoretically possible variety of Hg. Differences may also to some extent be due to the formation of complexes of heavy metal ions [14].)

In any case, there will remain serious discrepancies between the sequence of hydrated ionic radii and the succession of ore formation. It may be consequently assumed that factors other than the hydrated ionic radii are also effective in determining the sequence of ore genesis.

One has to take into account, in the first place, that the filtration of a given set of ions does not necessarily imply the crystallization of the ore or metamorphic minerals. Crystallization is equivalent to bond-formation between oppositely charged ions, and this is independent of the mobility by filtration and of hydrated ionic radii. Crystallization is determined by the forces of the chemical bond, the approximate geochemical expression of wich is given, by the ionic potential. Thus the succession of crystallization depends on the compound potential of the given mineral too [13], obtained by averaging the potentials of the individual ions of the compound.

Thus the migration of elements is influenced by the ionic potential at least in three ways : firstly, in the course of the liberation of the ions from solid compounds, by the fact that elements of small potential are more readily liberated. Secondly, in the course of their transport in the form of solutions of heavy-metal ions, by the fact that the hydrated ionic radii of the elements of smaller potential will be smaller, consequently these elements may hardly be filtrated and thus they will travel farther. Thirdly, in the course of the recrystallization of free ions, by the fact that ions of small potential will enter the crystalline bond later, and are therefore more easily transported.

The geochemical role of hydrated ionic radii in magmatic silicatic melts cannot be proved. The separation of Cr and Ti ores in the course of precrystallization cannot be, as seen in Table II, derived from hydrated ionic radii. Evidently, in the water-poor silicate melt of higher temperature, the ions do not occur in the hydrated state.

*

The second set of experiments of Doctor OVCHINNIKOV concerns the simultaneous fusion of magmatic rocks and limestone. The experimental reconstruction of the formation of metasomatic iron ore deposits in a crucible is a remarkable result of experimental geology. It shows that metasomatic iron ores may be formed without special postmagmatic ore-bearing solutions, by the immediate separation of iron ions from the liquid magma by adjacent limestones.

The answer to the problem, as to why iron will be separated in the first place from the melt, may be given as follows. In the magma (*i. e.* in the fused magmatite of the experiments) iron is the prevailing variable valency element. Therefore by the shifts in redox potential, due to the rise in temperature, the iron compounds become unstable. This initial mobilization of iron is a process analogous to that described by the present author in connection with the formation of pseudoopacitic volcanites, as the first stage of the formation of metamagmatites [15]. This assumption is corroborated also by the fact that according to the experiments of Doctor OVCHINNIKOV all other concentrated elements (Co, Ni, Mn, V, Cu) are also of variable valency.

Another factor which may play a role is the presence of calcium in superfluous quantities.

If the gas bubbles mentioned in connection with the experiment are derived from the dissociation of calcite, a special case of the transvaporization process is also, to some extent, experimentally corroborated [15]. Namely, according to the idea of transvaporization, there is mostly no direct incorporation of surrounding rocks by melting in the case of the so-called "assimilation"; instead, the high-pressure volatile CO_2, produced in the limestone by the hot magma, penetrates in the magmatic melt of smaller pressure, producing the transvaporizatory effect. Only the other product of dissociation, CaO, is really dissolved in the magma rendered less viscous and more solvent by transvaporization.

The experiment of Doctor OVCHINNIKOV illustrates also why the ore body is formed at the margin instead of in the inside of the intrusive mass. The final result of transvaporization is an equalizing of pressure, resulting in an upward migration of the small-density gases. Thus the ore transported by the gas bubbles will, in the first place, crystallize above the intrusive body. The recognition of the great practical importance that most of the contact deposits occur in such a position, is in good agreement with the direct geological observations (see *e. g.* the profiles of SCHNEIDERHÖHN's textbook 1941).

It is unnecessary to assume a migration of the heavy metal ions from great distances by the formation of ore bodies by transvaporization. The average total iron oxide content of granite is 3,2 per cent, that of quartz diorite about 5—6 per cent. The mass of a given oxidic iron ore deposit may be thus derived from a quartz diorite mass 20 times (or 40 times by assuming a 50 per cent efficiency) as great. With other words, the radius of the quartz diorite body yielding the iron deposit has to be only about 3,4 $\left(\sqrt[3]{40}\right)$ times as great as that of the ore body (considering 50 per cent efficiency). Thus the problem of formation of a contact metasomatic iron ore deposit may be readily solved by considering the thickness of the magmatite rim in contact with the ore body.

However, the new way of deriving contact deposits has yet to explain a number of problems. Why is no $FeCO_3$ formed, in spite of the abundance of CO_2? Does CO_2 evaporate the melt before the crystallization of $FeCO_3$ could take place, in consequence of the enormous pressure of transvaporization, loosening the surrounding rock?

Why does this kind of ore occur in nature chiefly only in connection with carbonatic rocks? Perhaps because only limestone dissociation may yield enough oxygen to increase the redox potential by the amount necessary to mobilize iron and the other elements of variable valency?

The separation and transvaporizational concentration of ore bodies is possible also in case of other heavy metal ions of variable valency. Perhaps the formation of contact-metamorphic uranium deposits, described lately by American geologists, may be also explained in this way.

All this underlines the importance of the experiments of Doctor OVCHINNIKOV. I congratulate and thank him for his interesting lecture in the name of the Geochemical Council of the Academy of Sciences.

REFERENCES

1. *Овчинников, Л. Н.:* Геохимическая подвижность элементов по экспериментальным данным (The geochemical mobility of elements in the light of experimental data). Doklady AN SSSR., **1956.**, 1.
2. *Овчинников, Л.Н. — Шур А.С.:* Исследование инфильтрации растворов по давлением. (Study of the filtration of solutions under pressure). Trudy IGEM AN SSSR., **1956.**, 6.
3. KORZHINSKY, D. S.: Phase rule and geochemical mobility of elements. Internat. Geol. Congr. 1948. London Proc. **II.** 50—57 (1950).
4. KORZHINSKY, D. S.: Differential mobility of components and metasomatic zoning in metamorphism. Internat. Geol. Congr. 1948. London Proc. **III.** 65—72. (1950).
5. WEGMANN, C. E.: Zur Deutung der Migmatite. Geol. Rundschau, **26.** 305—350. 1935.
6. BACKLUND, H.: Zum Werdegang der Erze. Geol. Rundschau, **32.** 60—66. 1941.
7. LAPADU-HARGUES, P.: Sur l'existence et la nature de l'apport chimique dans certaines séries cristallophylliennes. Bull. Soc. géol. France, Sér. 5. **15.** 1945.
8. ALDERMAN, A. R.: The genesis of sillimanite and kyanite rocks by alumina metasomatism. Internat. Geol. Congr. 1948. Proc. **III.** 125—126 (1950).
9. SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: Studien über die geochemische Migration d. Elemente, III. Über die Rolle der Oxydationsgrade der Ionenwichten in der Gesteinsmetamorphose. Acta Geol. Acad. Sci. Hung. **2.** 269—284, 1954.
10. MACKAY, R. A.: The control of impounding structures on ore deposition. Econ. Geol. **41.** 13—46. 1946.
11. MACKAY, R. A.: Contrast in rock permeability as a major cause in ore deposition. Internat. Geol. Congr. 1948. Rep. **XII.** 165—191. (1950).
12. SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: Das Verbindungspotential und seine Beziehungen zum Schmelzpunkt und zur Härte. Acta Geol. Acad. Sci. Hung. **3.** 105—115. 1955.
13. SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: Über die Energetik der magmatischen Gesteins- und Erzgebilde. Acta Geol. Acad. Sci. Hung. **3.** 116—163. 1955.
14. RIDGE, J. D.: The transportation and deposition of hydrothermal minerals. XX. Congr. Geol. Internat. Mexico 1956. Resumenes.
15. SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: On the petrology of volcanic rocks and the interaction of magma and water. Acta Geol. Acad. Sci. Hung. **5.** 197—233. 1958.
16. SCHNEIDERHÖHN, H.: Lehrbuch d. Erzlagerstättenkunde, Jena 1941.

BEMERKUNGEN ZU EINER ARBEIT VON F. LEUTWEIN UND K. DOERFFEL

Von

E. SZÁDECZKY-KARDOSS*

EÖTVÖS-UNIVERSITÄT, BUDAPEST

Die Arbeit »Über einige Verfahren zur theoretischen Klärung geochemischer Prozesse unter besonderer Berücksichtigung der Gitterenergie« von F. LEUTWEIN und K. DOERFFEL [Geologie, 5 (1956) 65—100] enthält — ausser kleineren Missverständnissen — einige grundlegende Irrtümer, die eine Berichtigung benötigen. Die wichtigsten prinzipiellen Irrtümer sind die folgenden:

1. LEUTWEIN und DOERFFEL hatten die Grundidee des Verbindungspotentials missverstanden und sind der Meinung, dass das Verbindungspotential gewissermassen ein Begriff etwa zum Ersatz der Gitterenergie sei.
2. Zum Vergleich des Verbindungspotentials und der Gitterenergie geben sie eine mathematische Ableitung, welche dreifach, nämlich definitionsmässig, mathematisch und physikalisch unrichtig ist und dementsprechend zum irrtümlichen Resultat führt. Aus diesem Resultat werden weitgehende Folgerungen gezogen, die folglich ebenfalls irrtümlich sind.
3. Ihre Arbeit betrachtet die Gitterenergie einerseits und die freie Energie bzw. freie Enthalpie anderseits als in Praxis gleichbedeutende Begriffe.
4. Sie sind der Meinung, dass aus der Gitterenergie die Richtung der chemischen Reaktionen, also z. B. die Kristallisationsfolge im allgemeinen abzuleiten sei.

In der Arbeit von Professor F. LEUTWEIN und seinem Schüler K. DOERFFEL: »Über einige Verfahren zur theoretischen Klärung geochemischer Prozesse, unter besonderer Berücksichtigung der Gitterenergie«, wird ein Vergleich der von einem von ihnen beschriebenen Variante der FERSMANschen EK-Berechnung mit meinem Verbindungspotential-Verfahren gegeben. Die sich zu älteren Arbeiten von LEUTWEIN verknüpfenden Bemühungen DOERFFELS, die Genauigkeit der EK-Methode zu erhöhen, ist erfreulich.

In ihrer gemeinsamen Arbeit erblicken aber LEUTWEIN und DOERFFEL in der neuen Form der EK-Methode und in der Potentialberechnung zwei Methoden gleicher Zielsetzung. Sie denken daher zwischen beiden Methoden wählen zu müssen, wobei sie natürlich dem eigenen Verfahren den Vorzug zu geben wünschen. Es ist gewissermassen verständlich, wenn sie dabei nicht genügende Objektivität der als Gegnermethode betrachteten Verbindungspotentialrechnung schenken können.

Die Arbeit mangelt jedoch nicht nur an Verständnis für das Wesen des Verbindungspotentials, sondern enthält auch einige tiefgreifende physikalisch-chemische Missverständnisse. Es war anzunehmen, dass diese Missverständnisse und damit die Stellungnahme zu dem Verbindungspotentialproblem von den

* Diese Arbeit wird gleichzeitig auch in der Zeitschrift „Geologie" publiziert.

Autoren selbst in kurzer Zeit erkannt und verbessert werden. Da jedoch dies binnen anderthalb Jahren nicht geschah, müssen wir selbst einige Bemerkungen diesbezüglich hiemit publizieren.

Die prinzipiellen Hauptirrtümer der Arbeit von LEUTWEIN und DOERFFEL sind die folgenden:

1. Sie hatten die Grundidee des Verbindungspotentials missverstanden und sind der Meinung, dass das Verbindungspotential gewissermassen ein Begriff etwa zum Ersatz der Gitterenergie sei.

2. Zum Vergleich des Verbindungspotentials und der Gitterenergie geben sie eine mathematische Ableitung, welche grundlegende Fehler enthält und dementsprechend zu falschem Resultat führt. Aus diesem Resultat werden weitgehende Folgerungen gezogen, die folglich ebenfalls irrtümlich sind.

3. Ihre Arbeit betrachtet die Gitterenergie einerseits und freie Energie bzw. freie Enthalpie anderseits als in Praxis gleichbedeutende Begriffe.

4. Sie sind der Meinung, dass aus der Gitterenergie die Richtung der chemischen Reaktionen, also z. B. die Kristallisationsfolge im allgemeinen abzuleiten sei.

Zunächst möchten wir allerdings über den positiven Wert der Arbeit Erwähnung tun, welcher durch die Zusammenstellung von exakteren Radienwerten von komplexen Anionen erreicht wurde. Durch diese Daten können auch die Verbindungspotentiale genauer berechnet werden als mit den FERSMANschen Radienwerten. Wir können die Verfasser zu diesen Daten nur beglückwünschen, trotzdem diese durch die Arbeit von GY. GRASSELLY [8] bereits überholt sind.

Wir folgen nun Punkt für Punkt der Arbeit von LEUTWEIN und DOERFFEL, mit der Bemerkung, dass ihre erwähnten irrtümlichen Ansichten hauptsächlich im Punkt 5 ihrer Arbeit dargestellt wurden, und dementsprechend bei Besprechung dieses Punktes behandelt werden.

Die *Einleitung* gibt eine Gegenüberstellung der geochemischen und physikalisch-chemischen Arbeitsweise. Sie ist im Wesen die Wiederholung der Einleitung meiner eigenen, von LEUTWEIN und DOERFFEL kritisierten Arbeit [1955. S. 115—116], (Siehe die Besprechung des Punktes 5. 11).

Punkt 1 und 2 der LEUTWEIN—DOERFFELschen Arbeit führen die Definition und die meist allgemein bekannten theoretischen Bestimmungsarten der Gitterenergie bei verschiedenen Bindungsarten vor. Es wird versucht, zu zeigen, dass die Gitterenergien im allgemeinen — also auch im Falle von kovalenten und metallischen Bindungen — aus kalorimetrischen Daten zu berechnen sind.

Punkt 3 bespricht die EK-Methode von FERSMAN, mit der erwähnten beachtenswerten Zusammenstellung neuerer Radienangaben von komplexen Anionen. (Die hier nur nebenbei erwähnte Auffassung über die EK-Werte der komplexen Anionen wird bei Besprechung des Punktes 5 näher erörtert.)

Im *Punkt 4* werden andere Methoden zur Charakterisierung der Bindungsverhältnisse der Ionen besprochen, mit der richtigen Bemerkung (S. 76), dass »das Ionenpotential zum Vergleich von Ionen solange gut geeignet (ist,) als man sich auf Ionen gleicher Aussenelektronenzahl beschränkt . . . Der Vergleich von Ionen von verschiedenem Ionentyp wird jedoch ungenau,« . . .

Es wird hier allerdings nicht bemerkt, dass diese Schwierigkeit eben durch die Einführung des Atompotentialbegriffes überwiegend schon beseitigt ist. Die Unterscheidung der Atom- und Ionenpotentiale ermöglichte, die zur kovalenten Bindung neigenden Ionen mit 18 Aussenelektronen ihrer meist kovalenten Bindung entsprechend mit Atompotentialwerten zu berechnen und dadurch von den mit Ionenpotentialen zu berechnenden Ionen von ähnlichen Wertigkeiten und Radien, aber nur mit 8 Aussenelektronen, zu unterscheiden. Dieser Umstand ist hier darum erwähnenswert, da LEUTWEIN und DOERFFEL offenbar als wichtiges Argument gegen das Verbindungspotential betrachten, dass das CARTLEDGEsche Ionenpotential ein nicht genügend feines Kennzeichen der Ioneneigenschaften sei. Dieses Argument fällt aber infolge der Verfeinerung der Ionenpotentialen durch Atompotentialen weg. Die beiden extremen Möglichkeiten werden durch die ionaren und kovalenten Verbindungspotentiale gekennzeichnet und können auf Grund des prozentualen Anteils der Kovalenz auch verfeinert und exakter ausgedrückt werden. Dadurch kommt der auch vom Partner abhängige Grad der Heteropolarität-Kovalenz der Verbindung zum zahlenmässigen Ausdruck.

Der richtige Gesichtspunkt von DOERFFEL, dass die Gitterenergie nicht einfach als Summe einzelner, für jedes Ion charakteristischer, konstanter Grössen aufzufassen ist, da die Energieanteile der verschiedenen einzelnen Ionen vom jeweiligen Partner abhängig sind (DOERFFEL, 1956. S. 33), fand somit schon vorher durch die Unterscheidung der Ionen- und Atompotentiale bzw. der ionaren und atomaren Verbindungspotentiale einen Ausdruck.

Dasselbe bezieht sich auch auf den Vergleich der Ionenpotentiale mit den Valenzenergiekoeffizienten (*Punkt 4.4*, S. 78—79), wo LEUTWEIN und DOERFFEL über den Vorteil der Valenzenergiekoeffizienten gegenüber den Ionenpotentialen sprechen. Die Ionenpotentiale stellen für sich tatsächlich weniger empfindliche Werte als die Valenzenergiekoeffizienten dar, ihre Empfindlichkeit wird jedoch durch die Unterscheidung der Atompotentialwerte stark erhöht.

(Nebenbei sei hier auch eine Missverständlichkeit in der Abfassung der LEUTWEIN—DOERFFELschen Arbeit erwähnt: es wird zunächst die Analogie der Ionenpotentiale und der Valenzenenergiekoeffizienten auf Grund der Gleichheit der beiden Ausgangswerten z und r festgestellt; in dem folgenden Satz wird aber dargelegt, dass die Valenzenergiekoeffizienten aus thermodynamischen Werten aufgebaut sind).

Punkte 4.5, und 4.6, beschäftigen sich mit dem GRUNERschen und mit dem HUGGINS—SUNschen Verfahren, hauptsächlich in der von mir 1955 angegebenen Weise.

Missverständlich ist der *Punkt 4.7*, mit der Vorführung der Ionenwichten unter jenen Berechnungsarten, die die Energieverhältnisse der natürlichen chemischen Bindungen kennzeichnen, da die Ionenwichten damit nichts zu tun haben.

LEUTWEIN und DOERFFEL anerkennen im *Punkt 4.7* die Brauchbarkeit des von mir eingeführten Begriffs der Ionenwichten, sie denken aber, dass »die Genauigkeit, mit der diese Ionen- bzw. Atomwichten ermittelt werden können, recht gering ist,« da »die Ionenradien, die selbst nicht exakt bekannt

sind, in dieser Definitionsgleichung in der dritten Potenz erscheinen.« Sie bemerken also nicht, dass es sich hier nicht um absolute Werte, sondern um die mit wesentlich höheren Genauigkeit bekannten relativen Verhältnissen der Radien handelt, und daher die — eigentlich exakt überhaupt nicht definierbaren — absoluten Werte der Ionenradien hier ziemlich irrelevant sind (siehe auch die Besprechung des folgenden Punktes).

Der folgende *Punkt 5* bildet allein etwa ein Drittel der ganzen Abhandlung und beschäftigt sich mit der Potentialberechnung. Der Punkt fängt folgenderweise an (5. 11, S. 81): »SZÁDECZKY-KARDOSS gibt für seine Ionenpotentiale eine Genauigkeit von $\pm$ 0,01 abs. an. Eine solche Genauigkeit dürfte wesentlich zu hoch gegriffen sein.« Tatsächlich schreibe ich aber diesbezüglich (1955, S. 120): ». . . Auf diese Weise« (nämlich auf Grund eines neuen Zusammenhanges zwischen Elektronegativität und Ionenpotential) »können die schwer berechenbaren und nur von 0,7 bis 4,0 variirenden Elektronegativitätswerte leicht aus dem empfindlichen, bis zu einer Genauigkeit bis von einem Hundertstel berechenbaren Ionenpotentialwerten ermittelt werden.« Die Ionenpotentialwerte werden in der Literatur tatsächlich stets bis zu einer Zahlengenauigkeit von 0,01 angegeben, entsprechend der Genauigkeitsangabe der Ionenradien. (Siehe z. B. RANKAMA und SAHAMA: Geochemistry, 1950. Sogar DOERFFEL gibt sie mit einer Genauigkeit von 0,01 an [1956, S. 70]). Wenn verschiedene Radienberechnungen, z. B. diejenigen von GOLDSCHMIDT, WYCKOFF, PAULING und KORDES verglichen werden, dann wird natürlich die Genauigkeit von etwa einer Grössenordnung verringert. Da aber die Radienwerte in dem geschlossenen System der Verbindungspotentialberechnung nur als relative Vergleichszahlen Bedeutung haben, ist der Vergleich verschiedener Radienwerten irrelevant, sogar irreführend. — Es werden ferner bei mir im allgemeinen keine »eigenen« Kationenpotentialwerte angegeben, vielmehr verwende ich diejenige von RANKAMA und SAHAMA. — Es wird bei mir auch nirgends über »absolute Genauigkeit« der Ionenpotentiale geschrieben: die diesbezügliche Angabe von LEUTWEIN und DOERFFEL (»SZÁDECZKY-KARDOSS gibt für *seine* Ionenpotentiale eine Genauigkeit von $\pm$ 0,01 *abs.* an«) hat also keinen Grund.

Es wird im Gegenteil bei mir klar ausgesprochen, dass die Zahlenangabe in diesem Anfangsstadium der Entwicklung der Potential-Idee nur als Beispiele für die Rechnungen dienen und keinen Anspruch an Genauigkeit haben.

Der Ausgangspunkt meiner Arbeit ist eben die Klarstellung der augenblicklichen Unmöglichkeit, eine exakte Berechnung geochemischer Prozessen selbst durch Begriffe der physikalischen Chemie durchzuführen. Diesbezüglich schrieb ich (1955. S. 115—116): »Die Geochemie darf eine Lösung ihrer Grundprobleme nicht einfach von den physikalisch-chemischen bzw. atomphysikalischen Wissenschaften erwarten, da sie sich in ihrem Arbeitskreis grundlegend von jenen unterscheidet. Die physikalischen Wissenschaften trachten nämlich die bei den chemischen Erscheinungen wirkenden Kräfte vollständig, mit grösster Genauigkeit zu erfassen, weshalb sie sich in der Regel mit der Ableitung der Eigenschaften der Elemente und der einfachsten Verbindungen (Alkalihalogenide) begnügen müssen. Dagegen bilden die mineralischen Phasen der Erdkruste überwiegend Feldspate und andere Silikate — die eine

viel verwickeltere Zusammensetzung aufweisen — den Hauptgegenstand der Geochemie. Von einer vollständig genauen theoretischen Ableitung ihrer Eigenschaften kann einstweilen keine Rede sein.« »...Dementsprechend muss die Geochemie oft von allgemeineren und annähernden Behauptungen ausgehen.«

Das Übersehen meiner Auffassung bezüglich des geringen Genauigkeitsanspruchs geochemischer Ableitungen ist hier desto auffallender, da die Kapiteln »Einleitung« und »Schlussbemerkungen« der Arbeit von LEUTWEIN und DOERFFEL diese Auffassung sehr treu — wenn auch ohne Angabe der Quelle — wiederholen.

Der folgende *Punkt 5.12* führt den Titel: »Ionenpotentiale und Energiekoeffiziente« und stellt eigentlich einen Verteidigungsversuch der DOERFFELschen Methode als Gitterenergieberechnung dar. Ich wies nämlich (1955, S. 120) bezüglich der EK-Berechnung — deren Variant die DOERFFELsche bildet — nach, dass sie in jenen Fällen, wo spezielle Werte für fertige komplexe Anionen angewendet werden, keine wirklichen Gitterenergien ergeben und dass die Anwendung der Gitterenergien bezüglich der Kristallisationsfolge »besonders im Falle von Verbindungen mit komplexen Ionen zu unmöglichen Ergebnissen führte.« Es musste daher »der Ausweg in der Aufstellung von besonderen „Gitterenergiewerten" gesucht werden, wobei die komplexen Ionen als Einheit betrachtet werden.« FERSMAN jedoch nannte diese Werte selbst richtig nicht Gitterenergie, sondern »energy of the formation of binary compounds from complex ions«, (FERSMAN, 1935, S. 276). Sie wurden erst von LAEMMLEIN als Gitterenergie bezeichnet.

LEUTWEIN und DOERFFEL wollen meine Behauptungen folgenderweise entkräften (S. 83) »Wie weiter oben (2.5) gezeigt wurde, bestimmt in heterodesmischen und anisodesmischen Verbindungen die schwächste der vorhandenen Bindungen das physikalische Verhalten des Stoffes. Es ist daher vollkommen gerechtfertigt und keinesfalls eine „Notlösung", wenn FERSMAN die Gitterenergie zwischen Kation und komplexen Anion angibt. (Übrigens gibt auch SZÁDECZKY trotz der „Notlösung" Potentialwerte für solche Komplexe an)«. An der zitierten Stelle (2.5, S. 68—70) beschreiben LEUTWEIN und DOERFFEL zunächst richtig, dass bei den heterodermischen Verbindungen die Berechnung der Gitterenergie in zwei Stufen erfolgen kann, etwa nach folgendem Schema:

$$\text{I.a} \quad (Ba[SO_4]) \rightarrow Ba^{2+} + (SO_4)^{2-}$$

$$\text{I.b} \quad Ba^{2+} + (SO_4)^{2-} \rightarrow Ba^{2+} + S^{6+} + 4O^{2-}$$

$$\text{I.c} \quad (Ba[SO_4]) \rightarrow Ba^{2+} + S^{6+} + 4O^{2-}$$

Diese richtige Behauptung wird aber dann unrichtig umgedeutet. Statt der Berechnung der Gitterenergie I.c wird nämlich einfach die erste Stufe (I.a) berechnet und später ebenfalls als Gitterenergie gedeutet, stets nur mit folgender Begründung: »Da für das physikalische Verhalten jeder Verbindung die schwächsten Bindungen bestimmend sind, ist die Berechnung der ersten Stufen der Gitterenergie für geochemische Zwecke ganz besonders wichtig.«

(S. 70). LEUTWEIN und DOERFFEL bemerken also nicht, dass solche Berechnungen der ersten Stufen zwar für das physikalische Verhalten der Kristalle bezeichnende Werte liefern, aber nicht die vorher definierte Gitterenergien (I.c) darstellen. Solche Bildungsenergien ebenfalls Gitterenergie zu nennen, bildet eine willkürliche Umdeutung des Begriffes der Gitterenergie und führt nötigerweise zu Verwirrungen. Die Bewahrung der FERSMANschen begrifflichen Klarheit ist jedoch desto nötiger, da die Erweiterung der für die einfachsten Ionenverbindungen erdachte ursprüngliche Definition der Gitterenergie auf Verbindungen mit komplexen Ionen zu gewisser Zweideutigkeit führen kann. Es mag nämlich eventuell diskutierbar erscheinen, welches Kriterium dieser Definition angewendet werden soll, dasjenige, nach welchem die Gitterenergie die Gesamtenergie aus gasförmigen einzelnen (einfachen) Ionen darstellt, oder welches sie als die Energie einer binären Ionenverbindung charakterisiert. Im ersten Fall bedeutet die Gitterenergie einer Verbindung des Typ $BaSO_4$ offenbar die Bindungsenergie aus gasförmigen Ba^{2+}, S^{6+} und O^{2-} Ionen, im zweiten die aus Ba^{2+} und $(SO_4)^{2-}$-Ionen. Zuerst nennen selbst LEUTWEIN und DOERFFEL — dem FERSMANschen Gebrauch entsprechend — den ersten Wert Gitterenergie, später jedoch den zweiten. Alle beide können aber offenbar nicht als Gitterenergie bezeichnet werden, da eine und dieselbe Substanz nicht zweifache Gesamtenergie haben kann.

Zu dem folgenden Satz von LEUTWEIN und DOERFFEL: »es ist vollkommen gerechtfertigt . . . wenn FERSMAN die Gitterenergie zwischen Kation und komplexen Anion angibt«, sei nun ausdrücklich betont, dass FERSMAN solche »Gitterenergie« überhaupt nicht angegeben hat. Er wusste sehr wohl, dass die auf Grund der Wertigkeit und Radien der komplexen Anionen berechnete »Bindungsenergien von binären Verbindungen mit Komplexanionen« (U_k) keine Gitterenergien im Sinn der einfachen Verbindungen sind. Er hatte daher die beiden Begriffe eindeutig abgetrennt, wie aus seiner folgenden — im Gegensatz zur wirklichen Gitterenergie U gefassten Definition ganz klar ersichtlich ist. »Complex ions, both cations and anions, can be calculated according to the formula (*1*) and (*2*)* and they make possible to calculate the geochemically very important energy value, *Uk*, the energy of the formation of binary compounds from complex ions, if we know the radius of the complex ion« (1935. S. 267).

Dass die Anwendung der Gitterenergie zur Behandlung der Kristallisationsfolge tatsächlich eine »Notlösung« war, wusste FERSMAN selbst auch sehr wohl, wie seine folgenden Bemerkungen zeigen: »Analysing the sequence of

* Formula (1) ist: $EK = \frac{w^2}{2R} \cdot 0{,}75\ (R + 0{,}20)$

Formula (2) ist: $EK = \frac{w^2}{2R}$

crystallizations from the standpoint of the laws of energetics, we reach the quite inevitable conclusion, that this sequence is dependent on the value of free energy (entropy) of the system. We cannot as yet measure this magnitude, nor can we measure the heat effect of the natural process itself: but with a certain degree of accuracy we can make use of the network energy for purpose of deduction, taking as our basis BORN's cycle with his simplification for solutions having free ions.« (FERSMAN, 1935, S. 268)

Die unmittelbar folgende Bemerkung von LEUTWEIN und DOERFFEL — »Übrigens gibt auch SZÁDECZKY trotz der „Notlösung" Potentialwerte für solche Komplexe an« — zeigt nun mit voller Klarheit, dass die beiden Autoren das Wesen der Verbindungspotentialberechnung vollständig missverstanden hatten und der Meinung sind, dass die Potentialberechnung vielleicht ein Ersatz der Gitterenergieberechnung wäre. Sie sehen nicht, dass das Verbindungspotential etwas ganz anderes darstellt, als die Gitterenergie nicht nur in seinem tatsächlich BORNschen, sondern auch in dem von LEUTWEIN und DOERFFEL missgedeuteten Sinn.

Wir möchten daher über das Wesen der Verbindungspotentialberechnung hier etwas ausführlicher sprechen. Die Berechnung der Gitterenergien ist im allgemeinen aus rein atomischen Daten, — wie dies die ursprüngliche BORNsche Gleichung für die einfachsten heteropolaren Verbindungen angibt — nicht möglich. Auch für die einfachsten heteropolaren Verbindungen benötigt sie ausser der Ladungszahl und Ionenradien spezielle Daten, wie MADELUNGsche Konstante, Abstossungsexponent. Meist kann sie nur mit Berücksichtigung komplizierter kristallchemischer bzw. atomphysikalischer Nebenfaktoren ermittelt werden. Viel leichter kann sie jedoch im allgemeinen unter Anwendung kalorimetrischer Daten berechnet werden. Somit erwies sich der Begriff der Gitterenergie auch als eine wichtige Brücke zwischen Thermochemie und Geochemie. Es zeigt sich aber desto intensiver die Notwendigkeit einen Ausdruck der kristallchemischen Hauptbindungskräfte zu finden, welcher eindeutig die richtenden kristallchemischen Hauptfaktoren der Kristallisation unter den verschiedenen verwickelten natürlichen Verhältnissen zahlenmässig angeben und somit eine ständige Brücke zwischen Kristallchemie und Geochemie bilden soll. Dieser Ausdruck musste offenbar von dem Begriff Gitterenergie unabhängig gestaltet werden, da letztere einen, in der Natur nicht vorhandenen, meist sogar praktisch unmöglichen, gewissermassen fiktiven Prozess kennzeichnet, namentlich die unmittelbare Bildung fester Verbindungen aus gasförmigen, in der Unendlichkeit befindlichen elementaren ionaren Bausteinen.

Eine Art vereinfachter Gitterenergieberechnung kann zu diesem Zweck aber hauptsächlich darum nicht entsprechen, weil die Gitterenergie keine Masszahl der freien Energie bzw. der freien Enthalpie ist und dementsprechend nicht die Richtung der (geo)chemischen Prozesse im allgemeinen angibt. In ge-

wissen Fällen eng beschränkten Bereiches für rohe Schätzungen kann die Gitterenergie statt der freien Energien angewendet werden, diese Notlösung zum verallgemeinerten Gebrauch anzuwenden ist aber sowohl prinzipiell, als auch praktisch unanwendbar und führt zu grössenordnungsmässig falschen Ergebnissen, wie am Beispiel des $FeWO_4$ gezeigt wird. Darauf kehren wir auch bei der Besprechung des Punktes 5.22 und 6.1 zurück.

Man sollte daher freie Energienwerte zur Lösung solcher geochemischer Fragen gebrauchen. Die Berechnung der freien Energie bzw. freier Enthalpie für Naturprozesse stellt jedoch noch grössere Schwierigkeiten dar, als die der Gitterenergie. Es musste daher ein grundlegend anderes Verfahren gewählt werden. Da die kristallchemische Deutung geochemischer Prozesse — insbesondere die Kristallisationsfolge — nicht unmittelbare Angabe über Energiebedarf idealisierter z. B. durch die Gitterenergie dargestellter Prozesse fordert, sondern sich mit der Feststellung der Hauptbindungskräfte begnügen kann, wurde zum CARTLEDGEschen Kationenpotential als einfachstem Ausgangspunkt zurückgegriffen. Allein genügte das Kationenpotential allerdings nicht, sondern es musste mit der Einführung des Anionpotentialbegriffs vervollständigt werden. Aus den so verallgemeinerten Werten konnte nun der gesuchte einfache Ausdruck aufgebaut werden. Wir nannten den so entwickelten Ausdruck »Verbindungspotential« und erhielten damit einen Zahlenwert, welcher gewissermassen auch zum Ersatz der unbekannten Verhältnisse der freien Energiewerte (nicht aber der Gitterenergien!) bei dem Kristallisationsprozess diente, ohne die hypothetische und gemischt atomistisch-kalorimetrische Elemente der EK-Berechnung zu enthalten. Während die Darstellung von Naturprozessen mit Gitterenergien oder mit *EK*-Werten meist nur approximativ erfolgen kann, stellen die Verbindungspotentiale ein hypothesenfreies, in sich geschlossenes System der jeweiligen Hauptbindungsfaktoren der Kristallisation dar. Das Verbindungspotential gibt somit das Potential der Hauptbindungskräfte und nicht Energiewerte an.

LEUTWEIN und DOERFFEL hatten diese Lösung des Problems offenbar nicht verstanden und suchten einen Ersatz für den Gitterenergiebegriff in dem Verbindungspotential.

In dem folgenden *Punkt 5.13* suchen die beiden Autoren eine Erklärung zur Tatsache, dass das Atompotential im absoluten Nullpunkt selbst etwa gleich Null wird. Nach unseren Ausführungen bezüglich des Annäherungscharakters der geochemischen Ableitungen ist ihr Ergebnis: »wahrscheinlich ist die gefundene lineare Beziehung nur eine in einem bestimmten Bereich gültige Näherungslösung« — vollständig selbstverständlich und enthält nichts Neues. Der Näherungscharakter eines solchen Nullwertes benötigt ebenso keine besondere Erklärung, wie z. B. der Nullwert des Produktes *pv* im Gesetz der idealen Gase, welches allgemein bekanntlich rein formal ist. Hier hat das Gesetz keinen Sinn mehr.

Auch bezüglich der ungenügenden Vergleichbarkeit der MOHSschen Härtestufen mit den Verbindungspotentialen (*Punkt 5.14*) ist das von mir Festgestellte wiederholt, jedoch wieder nicht als Bestätigung, sondern etwa als eine negative Kritik meiner Feststellungen vorgetragen. Ich schrieb (1955, S. 134): »Da die einzelnen Stufen der MOHSschen Härteskala willkürlich sind und nicht gleichmässige Abstände darstellen, erweist sich dieser Zusammenhang auch nicht als linear.« Wenn danach LEUTWEIN und DOERFFEL dieselben Behauptungen in folgender Art wiederholen (1956, S. 84—85): »Die Benutzung der Härte eines Stoffes im allgemeinen und die Heranziehung der MOHSschen Härte im besonderen als exakter Parameter dürfte wohl wenig günstig sein . . . Es ist daher nicht gerechtfertigt, bei den entsprechenden Diagrammen die Achse mit der MOHSschen Härte gleichförmig zu teilen. Der Versuch, annähernd geradlinige Abhängigkeit der Härte nach MOHS vom Verbindungspotential abzuleiten, hat ebenso wenig physikalische Aussage« . . . usw. — so erscheint diese Wiederholung nur dazu geeignet, die Feststellungen der kritisierten Arbeit als nichtexistierend vorzutäuschen, sogar dieselben in einem gerade entgegengesetzten Sinn zu verdrehen.

Im *Punkt 5.15* über »Ionenpotentiale und Sedimentgesteine« können LEUTWEIN und DOERFFEL die Lage einiger Anione in dem Anionenpotentialdiagramm der Sedimentgesteine nicht erklären — so z. B. die des WO_4 bei den Evaporiten, AsO_4 bei den Karbonaten — und denken daher, dass »dieses Diagramm nicht als ein Mittel zum Beschreiben der Geochemie der Sedimentgesteine anzusehen ist«, ferner dass es »vermeintliche Entsprechungen zu den Kationen und Anionen« darstelle. LEUTWEIN und DOERFFEL meinen also offenbar, dass sämtliche Ionen an der durch das Diagramm angegebenen Stelle unbedingt ausfallen müssten. Bekanntlich ebensolche Unstimmigkeiten des Nichtausfallens sind auch in dem ursprünglichen Kationendiagramm der Sedimentgesteine von GOLDSCHMIDT vorhanden, (was allerdings von LEUTWEIN und DOERFFEL nicht bemangelt wird). Eben diese scheinbaren Unstimmigkeiten des nicht Ausfallens werden durch die Betrachtung des Gegenpartners, d. h. durch die Einführung des Verbindungspotentialbegriffes klargelegt, was nun zeigt, dass das Ausfallen eines Ions nicht nur von seinem eigenen Potential, sondern auch von dem des entgegengesetzt geladenen Partners abhängt. Erst durch diese Vervollständigung des Potentialdiagramms wird die Verteilung der Elemente nach Potentialwerten in den Sedimentgesteinen in einer allgemeinen Weise gelöst. All dies wurde aber von LEUTWEIN und DOERFFEL offenbar nicht erkannt.

Im *Punkt 5.2* wird zunächst bemangelt, dass angeblich dem Verbindungspotential ebenso keine physikalische Realität zukommt, wie den CARTLEDGEschen Ionenpotentialen. Bekanntlich wurde die Frage der physikalischen Realität der Ionenpotentiale nach CARTLEDGE zuerst von GOLDSCHMIDT aufgeworfen, der trotz seiner diesbezüglichen Bedenken, grundlegende Zusam-

menhänge der Geochemie der Sedimentbildung von diesen Potentialen ableitete. Wenn also der Potentialbegriff sich als brauchbar erwies und diese Brauchbarkeit durch Einführung der Anion- und Verbindungspotentials erweitert werden konnte, so ist ihre weitere Anwendung in der Geochemie begründet. Dagegen scheint mir eine Stellungnahme bezüglich der rein theoretisch-physikalischen Frage der physikalischen »Realität« des Potentialbegriffes seitens des Geochemikers nicht besonders ausschlaggebend. Diese Frage wird — mit Berücksichtigung einiger weiteren kritisierbaren Annahmen von LEUTWEIN und DOERFFEL — von B. KLIBURSZKY in einer besonderen Arbeit [9] besprochen. Meinerseits möchte ich nur bemerken, dass wenn den Ionenpotentialen keine physikalische Realität zukommt, wie LEUTWEIN und DOERFFEL meinen, so bezieht sich dasselbe auch auf das ganze DOERFFELsche »System der Ionenenergien«, weil dieses selbst auf dem Ionenpotentialbegriff aufgebaut ist: in seiner Rechnungsart werden nämlich »die Energieanteile der Anionen ... von Ladung und Radius (=Ionenpotential) des Kations abhängig angesetzt«. (DOERFFEL, 1956, S. 33)

Wir stimmen und stimmten vollständig mit LEUTWEIN und DOERFFEL in der Ansicht überein, dass das Verbindungspotential nicht als exakte Masszahl der freien Energie angesehen werden kann. (*Punkt 5.21*) Wir selbst schrieben, dass die Verbindungspotentiale »zum Ersetzen« der nicht bekannten freien Energiewerten (allerdings nicht aber zum Ersatz der gesamten inneren Energie!) gebraucht werden können. Sie geben nämlich die Richtung der (geo)-chemischen Prozesse an, zu deren exakter Bestimmung die Kenntnis der freien Energien (bzw. freien Enthalpien) nötig wäre.

Wenn aber LEUTWEIN und DOERFFEL sich die Mühe nahmen, ein grösseres Zahlenmaterial zum Vergleiche der beiden Werten vorzuführen, so hätten sie auch bemerken sollen, dass eine Parallelität zwischen den von ihnen verglichenen Werten theoretisch überhaupt nicht vorhanden sein kann, da die Verbindungspotentiale sich auf die Verhältnisse des sich bildenden Kristallgitters, die thermodynamischen Werte, wie Enthalpie, freie Energie aber sich auf die sog. »standarden« Zustände der Stoffe beziehen, d. h. auf jene Zustände, in welchen die fraglichen Stoffe sich bei 1 atm. Druck und 25° C Temperatur befinden. (Gitterenergien, Ionisierungs- und Dissoziationsenergie sind sogar auf den abs. Nullpunkt bezogen.) Wenn LEUTWEIN und DOERFFEL daher einen Vergleich zwischen Verbindungspotentialen und freien Energien durchführen wollten, so müssten sie auch die freien Energien auf die Temperatur und Druckverhältnisse der jeweiligen Kristallisation umrechnen.

Nun folgt *Punkt 5.22* bei LEUTWEIN und DOERFFEL ein Vergleich des Verbindungspotentials mit der FERSMANschen Gitterenergie mit einer mathematischen Ableitung, wobei sie zu folgendem Ergebnis gelangen (S. 88): »Gitterenergie und Verbindungspotential stehen zueinander im Verhältnis von Stammfunktion und erster Ableitung nach z. Mit Ausnahme eines Propor-

tionalitätsfaktors unterscheiden sich die beiden Grössen nur noch um den Faktor z ($u \sim z^2/r$, $\psi = 2/r$). Dieser Unterschied ist belanglos so lange es sich nur um den „Gang" der betreffenden Grösse handelt.«

Diese mathematische Ableitung von LEUTWEIN und DOERFFEL ist dreifach unrichtig: definitionsmässig, mathematisch und physikalisch.

Definitionsmässig ist sie unrichtig, da die beiden erwähnten Ausgangswerte z und r der Ableitung in der zitierten Formel von FERSMAN etwas anderes bedeuten als in der Formel des Verbindungspotentials. In der Formel der Gitterenergie (U) bei FERSMAN bedeuten nämlich z und r Wertigkeiten und Radien der stets und prinzipiell einfachen Ionen. In der Formel des Verbindungspotentials (ψ) dagegen stellen z und r Wertigkeiten und Radien der vollständigen Baueinheit der kristallisierenden Phase dar, unabhängig davon, ob diese einfache oder komplexe Ionen sind. Wenn man in den FERSMANschen Berechnungen Daten von komplexen Ionen braucht, so erhält man nicht die Gitterenergiewerte (U), sondern die »Bindungsenergien von binären Verbindungen mit komplexen Ionen« (U_k), wie dies bei der Besprechung des Punktes 5.12 dargelegt wurde.

Da in den meisten Fällen natürlicher Systeme — u. a. in sämtlichen Silikaten — z und r Radien und Wertigkeiten von komplexen Ionen bedeuten, so stellt diese Begriffsverwechslung von LEUTWEIN und DOERFFEL nicht nur prinzipiell, sondern auch zahlenmässig schwerwiegende, grössenordnungsmässige Abweichungen erzeugende Fehler dar, wie dies auf dem Beispiel des $FeWO_4$ ersichtlich ist, dessen sog. Gitterenergie Kation Anion 689 kcal/Mol, seine wirkliche Gitterenergie aber 6400 kcal/Mol ist, nach Berechnung von DOERFFEL (1956).

Mathematisch ist die Ableitung von LEUTWEIN und DOERFFEL darum unrichtig, weil man nur nach stetigen Funktionen differenzieren kann. In der Gleichung der Gitterenergie kann man daher nur nach r differenzieren und nicht nach z, da z keine stetige Funktion ist, sondern ganzzählige Wertigkeiten bedeutet.

Physikalisch ist ihre Lösung darum unrichtig, weil man durch das richtige — also nach dem veränderlichen r durchgeführten — Differenzieren der Gitterenergie die COULOMBsche Anziehungskraft $\left(-\frac{z^2}{2r^2}\right)$ erhält, was ein physikalisch allgemein bekannter Zusammenhang ist. Das Potential stellt dagegen einen definitionsmässigen Begriff dar, deren Differentialquotient nach r die Feldstärke ergibt.

LEUTWEIN und DOERFFEL betrachten die unabhängigen Veränderlichen, wonach sie ihre Differenzierung unrichtig durchführten, als »Faktor«, und behaupten dass die Funktion und sein Derivat sich nur in einem Faktor unterscheiden. Dies ist aber offenbar sowohl mathematisch wie auch physikalisch unmöglich.

Die Unrichtigkeit dieser Ableitung macht nun auch die weitgehenden Folgerungen von LEUTWEIN und DOERFFEL im *Punkt 5.22* und weiter in der ganzen Arbeit irrtümlich. Grundlegend unrichtig ist daher die Behauptung: »Gitterenergie und Verbindungspotentiale stehen also zueinander im Verhältnis der Stammfunktion und erster Ableitung nach *z*«, ferner ». . . das Verbindungspotential ist also eine aus der Gitterenergie abgeleitete Grösse« und ». . . Die Kristallisationsfolge — wie später ausführlich gezeigt werden wird — hängt mit der Gitterenergie des Stoffes zusammen« usw. (Die Unrichtigkeit letzterer Behauptung wird weiter unten besprochen.)

Wenn hier LEUTWEIN und DOERFFEL behaupten, dass im Falle der kovalenten Bindung man durchaus mit der Gitterenergie rechnen kann, so sind sie auch mit ihrer eigenen, auf einer anderen Stelle (S. 60) festgestellten Behauptung im Widerspruch, wonach »eine Beantwortung dieser Frage ist exakt nur möglich, wenn die freie Energie der Reaktion vermittelt werden kann. Dazu ist jedoch der Geochemiker bei seinem vielfältigen und komplexen System fast nie in der Lage.«

Im *Punkt 5.23* finden LEUTWEIN und DOERFFEL die Bezeichnung »Doppelpotential und ihre Definition« (p. 86) »nicht sehr glücklich.« »Man müsste ein besonderes Potential angeben, wenn diese Verbindungen aufgebaut werden und einen anderen Potentialwert, wenn sie abgebaut werden. Das widerspricht jedoch ganz offenkundig der ersten Hauptsatz der Thermodynamik, wonach die Summe aller Energien in einem abgeschlossenen System unabhängig vom Wege ist.«

Diese Bemerkungen von LEUTWEIN und DOERFFEL zeigen, dass sie abgeschlossene Kreisprozesse dort annehmen, wo keine vorhanden sind. Doppelpotentiale bezeichnen solche Mineralien, deren Ausgangsstadium beim Kristallisieren nicht dasselbe ist, welches beim vollständigen Abbau des Gitters erreicht wird. Ich wies schon in meiner Arbeit (1955, S. 138—141) darauf hin, dass die Stellung gewisser Mineralien in der Kristallisationsfolge mit den durch ihre Schmelzpunkte und Härte dargestellten Potentialverhältnissen nicht im Einklang ist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass diese Mineralien nicht unmittelbar aus den elementaren Bausteinen kristallisieren. Quarz kristallisiert z. B. in den Magmatiten aus SiO_4-Tetraedern, und nicht aus Si und O Ionen. Der Ausgangspunkt bei deren Kristallisation ist also offenbar ein anderer als der seines vollständigen Abbaus.

Dass dieser Umstand von LEUTWEIN und DOERFFEL nicht verstanden wurde, ist desto auffallender, weil selbst DOERFFEL anderswo (1955. S. 27—28) eine Stelle von KAPUSTINSKY zitiert und kommentiert, wo letzterer die Energie des Systems im Ausgangszustand H_1 von der des Endzustandes H_2 ebenfalls unterschied, da die Ionen im Kristallgitter aufeinander einwirken.

Es wurde in meiner Arbeit auch darauf hingewiesen, dass bei Verbindungen, die mit Doppelpotentialen zu kennzeichnen sind, auch gewisse Grenz-

lage zwischen ionaren und kovalenten Bindungsart vorhanden ist, welche bei der Kristallisation überschritten wird. Bereits in meiner ersten vorläufigen Mitteilung 1954 über das Verbindungspotential wurde die Frage aufgeworfen, »ob man in solchen Fällen überhaupt von komplexen Anionen sprechen kann, wo die Elektrovalenz — d. h. der Quotient der Kationenladung und die Zahl der umgebenden Anionen — grösser als 1 ist und somit die Bindung der Sauerstoffanionen zu den äusseren Kationen annehmbar stärker ist als ihre Bindung zum inneren Kation des komplexen Anions« Komplexe Anionen der kristallisierenden flüssigen Phasen werden beim Übertritt in feste Verbindungen oft deformiert, polarisiert. Bei der Einverleibung des komplexen Anions in die feste Verbindung kann also der die flüssige Phase bezeichnende Komplexioncharakter einiger sogenannten komplexen Anionen eventuell sogar vollständig verloren gehen. Die Verbindungspotentialrechnung bezieht sich auf den natürlichen Aufbauprozess der Kristallgitter. Sie berücksichtigt daher die meist flüssige (geschmolzene oder gelöste) Ausgangsphase mit ihren häufigen komplexen Anionen bei der Kristallisierung. Die (einfache) Verbindungspotentialwerte beziehen sich auf diese Verhältnisse, sind aber meistens etwa auch für die Abbauprozesse gültig. Im Falle stärkerer Deformation eines ursprünglichen komplexen Anions im Kristallgitter, können jedoch durch spezielle — aber aus denselben Prinzipien abgeleitete — Zahlenwerte auch die Abbauverhältnisse gekennzeichnet werden. Man erhält daher in solchen Fällen einen anderen Potentialwert für den Abbauprozess, als für den Aufbau. Dies wurde insbesondere am Beispiel des Quarzes gezeigt (Szádeczky, 1955, S. 139). Diese Veränderung der Bindungsverhältnisse bei der Kristallisation wird durch das Doppelpotential ausgedrückt, was allerdings von Leutwein und Doerffel nicht verstanden wurde. Wenn also über ein Übersehen des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik gesprochen werden darf, so wurde das seitens Leutwein und Doerffel begangen und sogar wenigstens zweimal: einmal wenn sie geschlossene Systeme annehmen, wo solche nicht vorhanden sind, ein anderes Mal, wenn sie bei Berechnung der Gitterenergie die vollständigen und die Teilprozesse verwechseln.

Im *Punkt 5.24* (Das Verbindungspotential von »Bertholliden«) zitieren Leutwein und Doerffel die in meiner vorläufigen Mitteilung unter den ersten rohen Näherungsrechnungsbeispielen vorgeführte Verbindungspotentialrechnung des Pyrits, ohne jedoch zu erwähnen, dass dieselbe in der zweiten Arbeit näher besprochen und genau in derselben Art verbessert wurde, wie sie es als richtig »entdecken.« Ich schrieb 1955 (S. 140) wörtlich:

»Tatsächlich sind in der Pyritstruktur zweierlei sehr verschiedene Bindungsarten vorhanden : eine zwischen den Fe- und S-Atomen, die andere zwischen den beiden S-Atomen. Als kovalentes Verbindungspotential der Fe—S-Bindungen ergibt sich ein Wert von 1,76—1,78 (Übrigens würde man etwa denselben Potentialwert von 1,8 erhalten, wenn man ihn auf Grund Atompotentiale eines Fe- und zweier S-Atome berechnete.) Die Bindung der beiden S-Atome aneinander entspricht dem Potentialwert von 0,96, da die beiden S-Atome nur durch ein einziges Elektronenpaar aneinander gebunden sind. Bei Bestimmung der Härteangaben

werden molekelartigen S—S-Bindungen offenbar nocht nicht zerrissen. Der Energiebedarf bei der Härteprüfung wird also einfach durch den Potentialwert 1,76—1,78 der Fe—S-Bindung bestimmt. Tatsächlich entspricht der Potentialwert 1,76—1,78 etwa dem Wert von 6—6,5 der MOHS-Härte des Pyrits auf Grund der Abb. 14. Dagegen wirkt die Erhitzung gleichmässig auf beide Bindungsarten: bei der Bestimmung des Schmelzpunktes ist also der Potentialmittelwert 1,36 der beiden in gleicher Menge vorhandenen Bindungen entscheidend. Die Lockerung der S—S-Molekülen bei dem Energieniveau 0,96 vermindert jedoch auch diesen Wert. Er entspricht somit auf Grund des in den Abb. 11 und 13 dargestellten Zusammenhanges genau dem Schmelzpunkt von 685° C des Pyrits«.

Dieselbe Auffassung der kovalenten Bindung zwischen der Fe- und der beiden S-Atomen (mit dem Potentialwert 1,76—1,78) wird dann auch von LEUTWEIN und DOERFFEL als richtig gehalten (1956, S. 89): »Nach Kristallstrukturbestimmungen baut sich das Gitter des Pyrits aus Fe und S_2 Teilchen auf. Diese Teilchen kann man — etwa zur bequemeren Berechnung der zwischen ihnen wirkenden Bindungskräfte — als Fe^{2+} Kation und als S_2^{2-} Anion ansehen.«

In dieser Beziehung wenden also LEUTWEIN und DOERFFEL die schon von mir vorher festgestellten Ansichten an. Den Doppelcharakter des Pyritpotentials erkennt jedoch LEUTWEIN und DOERFFEL schon nicht. In meiner Arbeit von 1955 (S. 157) sind in der Tabelle beide Werte mit der Bemerkung angegeben, (S. 140) dass »bei der Bildung dieses Minerals kommen sämtliche zwischen den Extremwerten 1,8 und 0,96 liegenden Potentiale zur Geltung«.

Ebenso sind auch bei den anderen verwandten Mineralien solche Extremwerte mitgeteilt, um so mehr da die Berechnung ihrer Verbindungspotentialen zur Zeit nur annähernd erfolgen kann.

Punkt 5.25 wiederholt bezüglich des Verbindungspotentials der Silikaten ebenfals ein von mir ausgesprochenes Bedenken über meine eigene diesbezügliche vorläufige Lösung, ohne eine bessere geben zu können. Ich schrieb (1954, S. 289—290): »Man steht jedoch grösseren theoretischen Schwierigkeiten gegenüber, wenn sich gewisse komplexe Anionen, insbesondere die SiO_4- und AlO_4-Tetraeder mit ihren gemeinsamen Ecken zu grösseren Gruppen aneinanderreihen bzw. sich in ein, zwei oder drei Richtungen unendlich verknüpfen«. . . »Die Zahlenwerte dieser Anionenpotentiale sind aber vorläufig noch nicht bekannt. In einer ersten Näherung lässt sich auch hier mit dem komplexen Anionenpotential der SiO_4- und AlO_4-Tetraeder rechnen, u. zw. so, dass man diesen Werten eine allmählich grösser werdende Rolle verleiht, wodurch der kleinere, zahlenmässig jedoch unbekannte Wert der unendlichen SiO_4-Tetraedergruppen entsprechend approximiert wird.« Zur Besorgnis von LEUTWEIN und DOERFFEL (1956, S. 90): »Die angegebenen Näherungswerte liefern zwar ganz passende Ergebnisse, sie sind aber nicht recht befriedigend . . .« möchten wir bemerken, dass die exaktere Lösung dieser Frage seitdem schon gefunden wurde (siehe die Arbeit von GRASSELLY [8] in derselben Heft).

Im folgenden *Punkt 6.1* »Grundsätzliche Erwägungen zur Anwendung der Gitterenergie« werden die prinzipiell irrtümlichen Ansichten von LEUT-

WEIN und DOERFFEL über das Verhältnis des Verbindungspotentials und der Gitterenergie, sowie über die vermeinte Abgeschlossenheit natürlicher kristallisierender Systeme nochmals eindeutig zusammengefasst. Mit einem wiederholten Hinweis auf das Übersehen des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik, wird dann folgender, thermodynamisch auffallend unhaltbarer Schluss gezogen: »Wie eben gezeigt, besitzen also Stoffe mit stark negativer Gitterenergie hohe Schmelzpunkte und geringe Löslichkeiten. Sie werden also in einem Gemisch aus verschiedenen Substanzen zuerst ausfallen. Die Gitterenergie ist somit von diesem Blickpunkte aus geeignet zur Behandlung der Kristallisationsfolge im allgemeinen und der magmatischen Reihe im besonderen.« Damit beweisen nun LEUTWEIN und DOERFFEL, dass sie der Meinung sind, die Kristallisationsfolge wäre einfach durch die Schmelzpunkte der Mineralien bedingt, ferner, dass sie die freie Energie, bzw. freie Enthalpie, mit der Gitterenergie auch hier verwechseln.

Die Irrtümlichkeit der Auffassung, dass die Kristallisationsfolge bei den magmatischen Gesteinsbildungen einfach durch die Schmelzpunkte der Mineralien bedingt wäre, kann man seit langem als allgemein bekannt annehmen, darüber möchten wir daher auch hier nicht näher sprechen.

Die Ansicht von LEUTWEIN und DOERFFEL, dass die Kristallisationsfolge auf Grund der Gitterenergien im allgemeinen zu »behandeln« und somit die freie Energie mit der Gitterenergie zu ersetzen wäre, ist offenbar auf eine irrtümliche Verallgemeinerung einer für spezielle Fälle erdachten älteren Näherungsrechnung zurückzuführen. In den ersten Jahren der Entwicklung der Gitterenergieberechnungen hatten nämlich H. G. GRIMM und K. F. HERZFELD eine geistvolle Näherungsrechnung zur Beurteilung der Richtung gewisser chemischer Reaktionen für spezielle Fälle durch die Gesamtenergie, bzw. durch die Bildungswärme statt der freien Energie angewendet. H. G. GRIMM und K. F. HERZFELD schrieben diesbezüglich wörtlich [10, S. 143—144]:

»Um zu beurteilen, ob ein gedachter chemischer Vorgang imstande ist einem Metallatom Elektronen zu entreissen, müssen wir ein quantitatives Mass für die ‚chemischen Kräfte' haben. Die in Wirklichkeit bestimmende Grösse ist die Änderung der *freien Energie;* nimmt die freie Energie ab, so verläuft der Vorgang freiwillig. Da es sich im folgenden nur um Näherungsrechnungen handeln kann, so genügt es, wenn wir zur Vereinfachung der Überlegungen die Änderung der Gesamtenergie, also die *Bildungswärme*, betrachten. Denn nach dem NERNSTschen Theorem nimmt bei der Bildung eines festen Körpers (z. B. $MgCl_2$) aus einem anderen (z. B. Mg) und einem Mol Gas (Cl_2) von Atmosphärendruck bei Zimmertemperatur die freie Energie nur um etwa 10 kcal pro Mol Gas weniger ab als die Gesamtenergie. Wenn wir also bei den folgenden Rechnungen finden, dass bei der Bildung eines Halogenids, Oxyds, Sulfids, eine positive Wärmetönung von mehr als rund 15 kcal, bezogen auf 1 g Atom des Anions, auftritt, dann können wir sicher sein, dass bei der Bildung dieser Verbindung aus den Elementen unter normalen Umständen die freie Energie abnimmt, die Bildung also freiwillig erfolgt. Daraus dürfen wir aber nur schliessen, dass die Entstehung der Verbindung aus den Elementen an sich möglich wäre: es könnte nämlich vorkommen, dass sich statt dieser Verbindung eine andere bildet und dass ein Teil des einen Elements unverbunden bleibt, wenn bei diesem Vorgange eine grössere Wärmemenge frei wird. So ergibt z. B. die Berechnung für den Vorgang:

$$(Mg) + {}^1/_2(Cl_2) \rightarrow MgCl$$

eine positive Bildungswärme von 18 kcal. Trotzdem ist MgCl nicht stabil, weil der Vorgang $(Mg) + (Cl_2) \rightarrow MgCl_2$ 151 kcal liefert, also bei der Reaktion

$$(Mg) + \tfrac{1}{2}(Cl_2) = \tfrac{1}{2}(Mg) + \tfrac{1}{2}(Cl_2) + \tfrac{1}{2}(M\Delta g) \rightarrow \tfrac{1}{2}(MgCl_2) + \tfrac{1}{2}(Mg)$$

$\frac{151}{2} = 75$ kcal frei werden, also wesentlich mehr als bei der Bildung vom MgCl: d. h. diese letztere Verbindung würde in $MgCl_2$ und Mg zerfallen. Hiernach darf allgemein die Bildungswärme von MCl (M = Metall) nicht wesentlich kleiner sein als die Hälfte von der Bildungswärme des MCl_2 bzw. als ein Drittel von der Bildungswärme des MCl_3, damit MCl existenzfähig sein soll, und Q_{MCl_2} darf nicht wesentlich kleiner als $\frac{2}{3}\, Q_{MCl_3}$ sein, damit MCl_2 nicht in MCl_3 und Metall zerfällt. Sind die Abweichungen der Bildungswärmen von den angegebenen Grenzen nur klein, so reicht das von uns benutzte BERTHELOTsche Prinzip nicht aus: man muss dann statt der Gesamtenergie die freie Energie betrachten, und es hängt dann von der Temperatur und vom Chlordruck ab, welche Verbindung stabil ist.

Finden wir hingegen bei unseren Rechnungen eine negative Bildungswärme von mehr als rund 15 kcal, gezogen auf 1 g Atom Anion, so müssen wir auf eine Zunahme der freien Energie unter normalen Umständen, also die Nichtexistenz der Verbindung schliessen. Bei Bildungswärmen zwischen + 15 und — 15 kcal erlauben die Unsicherheiten der Rechnung keine Aussage.«

GRIMM und HERZFELD sprachen also ganz klar aus, dass die gesamte Energie statt der freien Energie nur dann zur Beurteilung des Verlaufs von chemischen Vorgängen anzuwenden ist, wenn es über die Bildung eines Oxyds, Sulfids oder Halogenids mit einer positiven Wärmetönung von mehr als 15 kcal bezogen auf 1 g Atom des Anions handelt.

Diese Näherungslösung wurde dann durch E. SCHIEBOLD 1931 für Überschlagsrechnungen bezüglich der Beständigkeit der Feldspäte angewandt. Aus äquivalenten Mengen freier Ionen (also aus $K^+ + Al^{+3} + 3Si^{+4} + 8O^{-2}$ und nicht aus $K^+ + Al^{+3}$-komplexen Silikation wie LEUTWEIN und DOERFFEL meinen!) berechnete er durch den BORN-HABERschen Kreisprozess mit Benutzung der Bildungswärme (Q) die Gitterenergie der Kalifeldspate. Zur Beurteilung der Substitutionsverhältnisse von Feldspaten mit anderen Kationen, verfuhr er — sich auf das erwähnte GRIMM-HERZFELDsche Verfahren beziehend — in der Weise, dass er als »ganz roh abschätzbar« betrachtete »ob das Silikat gegenüber der freien Oxyden stabil ist, wenn $2\,Q > \Sigma$ Oxyde ist.« (S. 293).

Nun wendete auch FERSMAN die Gitterenergien bewusst nur als eine Notlösung zur Untersuchung der Kristallisationsfolge an. Er wusste wohl, dass die Kristallisationsfolge von der freien Energie und nicht von der Gitterenergie abhängt, wie das auch aus dem bei Besprechung des Punktes 5.12 vorgeführten Zitat ersichtlich ist.

FERSMAN wusste sogar auch, dass die Kristallisationsfolge hauptsächlich von den beiden Grössen: Wertigkeit und Ionenradius abhängt:

»I empirically approached the fundamental function determining this sequence, namely the direct proportionality to valence and inverse proportionality of the ionic radius.« (1935. S. 268). »Direct proportionality to valence and inverse proportionality to the radius with due regard to all the conditions and corrections mentioned, constitute the fundamental and principal law governing the analysis of geochemical process. The application of the EK value to the above mentioned calculations, taking into consideration all the peculiarities of active solution, makes it possible to determine definite paragenetic coefficients for all the elements, which I have named *paragene*. They include the correction coefficients for the clarke of a given element and for the symmetry of structure.« (S. 269).

FERSMAN spricht also ganz eindeutig aus, dass er nicht die Gitterenergien, sondern seine Paragenwerte als die Kristallisationsfolge bestimmende Grössen betrachtet. Seine Paragenwerte konnten jedoch infolge ihres rein empirischen, teilweise aus der Kristallisationsfolge selbst abgeleiteten Charakters keine allgemeine Anwendung finden.

In der LAEMMLEINschen Arbeit wird die auf die Skeletteinheit bezogene (relative) Kristallenergie d. h. durch die Zahl der (Si, Al) Atome in der Molekularformel dividierte Kristallenergie als ein mit der Ausscheidungsfolge annähernd paralleler Wert für verschiedene Mineralgruppen angegeben. Die Berechnung der Gitterenergien geschah dementsprechend nur grössenordnungsmässig und ganz roh für die 6 Hauptfamilien der magmatischen Silikatmineralien, nicht aber für einzelne Mineralien. In dieser Arbeit wird aber hauptsächlich auf die allmähliche Verknüpfung, Verfilzung zu Ketten der SiO_4-Tetraeder im magmatischen Schmelze zum ersten Male hingewiesen, wodurch die Zunahme der Viskosität und die Ausscheidungsfolge der Silikatmineralien erklärt wird.

Abweichend von all diesen Verfahren denken LEUTWEIN und DOERFFEL die Gitterenergie als Mass der Kristallisationsfolge verallgemeinern zu können. Dies ist aber ganz offenbar und unbedingt unrichtig. Ein solches Verfahren wäre schon mit den Näherungswerten der ursprünglichen FERSMANschen EK-Berechnung unhaltbar, um so mehr ist es mit den neuen Gitterenergiewerten von DOERFFEL, die doch Anspruch auf einen höheren Grad der Genauigkeit haben. Besonders irreführend ist es aber in einer Arbeit, die in einem anscheinend streng mathematischen Gewand erscheint. Die Gitterenergie U — die selbst nach DOERFFEL (1956, 11) die Gesamtenergie des Gitters angibt — steht bekanntlich mit der freien Energie F, bzw. mit der freien Enthalpie G in Beziehung

$$F = U - TS$$

$$G = U - TS + pV$$

wobei S die Entropie bedeutet. Die Gesamtenergie und somit die Gitterenergie ist von der freien Energie dementsprechend desto mehr abweichend, je grösser der Entropiewert der betreffenden Verbindungen und je höher die Temperatur ist.

Diese klassischen Gleichungen der Thermodynamik mögen auch LEUTWEIN und DOERFFEL zeigen, dass die Innere-Energie und damit die Gitterenergie nicht einfach mit der freien Energie gleichgestellt werden können.

Eine gewisse Parallelität der EK-Werte mit der Kristallisationsfolge ist nur dann zu erwarten, wenn das Produkt der Entropie und der absoluten Temperatur (d. h. die gebundene Energie) bei den verglichenen Mineralien etwa gleich bleiben. Dies findet — entsprechend der Auffassung von GRIMM und

HERZFELD — hauptsächlich bei gewissen einfachen Sulfiden, Oxyden und teils Halogeniden, oder — entsprechend dem Verfahren von SCHIEBOLD — bei Verbindungen mit untereinander ähnlichen Aufbau statt. Sobald aber der Entropiewert in verschieden aufgebauten Kristallgitter stärker zunimmt, ist eine Parallelität auch annähernd nicht mehr möglich. Solche grosse und veränderliche Entropiewerte sind hauptsächlich eben für die Verbindungen mit komplexen Anionen bezeichnend, wie dies aus folgender Zusammenstellung (Tabelle I. nach Angaben von W. M. LATIMER) ersichtlich, aber auch theoretisch leicht zu verstehen ist.

Tabelle I

Entropiewerte bei 298,15° K (cal|°|mol)

	Ba	Cd	Ca	Cu	Fe	Pb	Mg	Mn	K	Na	Ag	Zn
Element	15,1	12,3	9,9	7,97	6,5	15,5	7,76	7,3	15,2	12,2	10,2	9,95
Oxyd	16,8	13,1	9,5	10,4 (CuO)	14,2 (FeO)	16,9	6,66	14,4 (MnO)	—	—	29,09	10,4
				24,0 (Cu_2O)	21,5 (Fe_2O_3)			13,9 (MnO_2)				
Sulfid	23,03	15,0	—	15,9 (CuS)	6,1	21,8	—	18,7	—	—	35,0	13,8
				28,9 (Cu_2S)								
Fluorid	—	—	16,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Chlorid	—	31,5	—	29,8	29,4	32,6	—	—	11,75	17,3	22,97	24,3
Karbonat	26,8	25,2	21,2 (Arag)	17,7	22,2	31,3	15,7	20,5	—	32,5	40,0	19,7
			22,2 (Kalc)									
Nitrat	51,1	—	—	—	—	—	—	—	31,78	27,87	33,68	—
Sulfat	31,5	—	25,6	25,3	—	35,2	—	—	44,8	35,73	47,8	30,6
Wasserhältige Sulfate	—	—	76,4	—	—	—	—	—	—	142,2	—	—

Im *Punkt 6.2* bemühen sich LEUTWEIN und DOERFFEL obigen Satz der Ableitbarkeit der Kristallisationsfolge aus der Gitterenergie mit einem Beispiel der Freiberger Bleierzformation zu unterstützen. Hier werden Mineralien mit typisch kovalenter bzw. metallischer Bindung meist willkürlich einfach als heteropolar betrachtet. Ein anderer »Berthollide« — Arsenkies — wird aber als eine Legierung aus FeS und elementaren As berechnet (S. 93). Die Kristallisationsfolge von 12 Mineralien abzuleiten, verwenden sie 6 verschiedene, teils willkürlich unterschiedene »Gitterenergien«, und zwar:

die wirkliche Gitterenergie,

eine »Gitterenergie« zwischen Kation und komplexem »Anion«,

eine »Gitterenergie« geteilt durch die Zahl der Anionen,

eine »Gitterenergie« für Polysulfide, die willkürlich mit denen der einfachen Sulfiden einfach gleichgestellt wird,

die für Arsenkies geschaffene extra »Gitterenergie« als Legierung aus FeS und elementarem As,

eine Kovalent berechnete Gitterenergie, welche aber selbst für kovalente Verbindungen nicht berücksichtigt werden, da sie »nicht gut miteinander verglichen werden können« (LEUTWEIN und DOERFFEL, S. 93).

Danach erscheint ihre Bemerkung: ». . . die Beschreibung der Kristallisationsfolge sulfidischer Erze durch das SZÁDECZKYsche Verbindungspotential erscheint nicht ganz willkürfrei« (S. 93), ziemlich gewagt. Diesbezüglich ist folgende Bemerkung der beiden Autoren bezeichnend: »Während also SZÁDECZKY nur durch Kombinieren von Ionen- und Atompotentialen ein gleichmässiges Sinken seiner Potentialwerte ermöglichen kann, liefert die Rechnung mit Gitterenergien das gleiche Ergebnis unabhängig davon, ob man von der kovalenten oder heteropolaren Bindung ausgeht« (S. 93). Sie bemangeln also, dass ich kovalente Bindungen als kovalent, heteropolare als heteropolar berechne, und nicht — wie sie es tun — kovalente willkürlich als heteropolar betrachte.

Darin haben sie allerdings recht, dass in meiner Arbeit — unter mehr als 150 neuen Verbindungspotentialrechnungen — etwa 3 Potentiale nicht richtig angegeben wurden. Allerdings wurden diese Daten von mir selber teils schon bemerkt und verbessert.

Im *Punkt 6,3* wenden LEUTWEIN und DOERFFEL meine Ableitung bezüglich der doppelten Rolle des Aluminiums je nach seiner vierer oder sechser Koordination zur Erklärung der mit der Gitterenergieberechnung gefundenen Abweichungen von der tatsächlichen Kristallisationsfolge an. Wenn sie mir aber hier folgen, so sollten sie auch den Begriff Doppelpotential vorher nicht verwerfen.

Punkt 6,4 behandelt den seit den SCHIEBOLDschen und FERSMANschen Arbeiten bekannten Zusammenhang zwischen »Gitterenergie und Isomorphiefragen«, mit Erwähnung eines Falles, wo die ursprünglichen FERSMANschen *EK*-Werte nicht, die DOERFFELschen aber angewendet werden können.

Punkt 6,5 beschäftigt sich mit dem von beiden Autoren mehrmals schon besprochenen Beispiel der Gitterenergie der Wolframate.

Die »Schlussbemerkungen« (*Punkt* 7.) von LEUTWEIN und DOERFFEL beginnen mit der Bemerkung, dass die beiden Methoden — offenbar also die Rechnung mit den Verbindungspotentialen und die mit den Gitterenergien — zusammen nicht genügen »um die Gesamtheit aller Fragen der Minerogenese nur in einem sehr einfachen Falle zu klären« (S. 98.). (Hier taucht allerdings die Frage auf, wozu dann die in verschiedener Weise willkürlich umgeänderten angeblichen Gitterenergieberechnungen dienen?) Es wird annerkannt, dass »das von SZÁDECZKY geschaffene Schema . . . ist ein Schema von Kennziffern zur Beurteilung geochemischer Prozesse und in diesem Sinne ist es geschlossen und daher natürlich richtig. Aber es ist ein System von Kennziffern ohne direkte physikalische Realität. Seine Zahlen sind nur indirektes Abbild phy-

sikalischer Realitäten.« (S. 98.). »Die exakte Behandlung der Minerogenese im strengem Sinn der physikalischen Chemie, insbesondere der Thermodynamik und der Reaktionskinetik bleibt selbstverständlich das Ziel solcher Arbeiten. Am nächsten kommt man ihm — aber auch eben nur in Näherung! — wenn man die oben genannten Gedankengänge der gitterenergetischen Betrachtungsweise zugrunde legt. Wo diese aus irgendeinem Grund nicht anwendbar sind, ist es mit Hilfe der sogenannten „Potentialrechnung" möglich, näherungsweise die mineralogisch festgestellten Tatsachen zu interpretieren. In dieser Hinsicht ist das System von SZÁDECZKY-KARDOSS ein durchaus brauchbares Hilfsmittel.«

Bezüglich der »physikalischen Realität« der Ionen und Verbindungspotentialen und insbesondere der DOERFFELschen Ionenenergien, sowie bezüglich der »gitterenergetischen Betrachtungsweise« von LEUTWEIN und DOERFFEL wurde das Nötigste schon bei der Besprechung der Punkte 5.2 und 6.1 dargelegt. Hier möchten wir nur darauf hinweisen, dass nach obigen Bemerkungen von LEUTWEIN und DOERFFEL allerdings die Unmöglichkeit der exakten Berechnung der meisten geochemischen Tatsachen selbst auf Grund von exakten thermodynamischen Begriffen hier auch von ihnen anerkannt wird, woraus man vielleicht annehmen kann, dass auch sie die Notwendigkeit einer einfachen Berechnungsart empfinden, die die kristallchemische Bedingtheit der wichtigsten geochemischen Erscheinungen unmittelbar vermessend klarlegt.

In vorliegender Arbeit bemühten wir uns zu zeigen, dass dieses Bedürfnis durch die Verbindungspotentialberechnung verwirklicht wurde. Diese Rechnung drückt die Wirkung beider bewiesenen Hauptbindungsfaktoren der Kristallisation, Wertigkeit und Radien, zahlenmässig aus und ist unabhängig von fiktiven Bildungshypothesen der Kristallgitter aus freien gasförmigen Ionen. Während die Rechnung der verwickelten natürlichen Verhältnisse mit Gitterenergien und mit anderen thermodynamisch berechneten Werten — die zwar sehr wichtige Daten zur Beurteilung von Zusammenhängen mit anderen Energiewerten liefern — nur eine Approximation bleibt, auch wenn man sich noch soviel Korrekturen erlaubt, stellen die Verbindungspotentiale ein hypothesenfreies geschlossenes System der Hauptbindungsfaktoren dar. Die wichtigsten Hauptfragen der theoretischen Geochemie können somit durch leicht berechenbaren Potentialwerte einfach und schnell erleuchtet werden, wodurch eine ständige Brücke zwischen geochemischen und kristallchemischen Forschungen zur Verfügung steht.

Diese Eigenschaften der Potentialberechnung wurden von einigen führenden Forschern der geochemischen-petrologischen-lagerstättenkundlichen Wissenschaften, wie H. SCHNEIDERHÖHN und P. ESKOLA sofort (1956) erkannt, sogar zur Lösung grundlegender petrologischer Fragen angewendet [13,14].

Ich bin allerdings Herrn Professor Dr. LEUTWEIN und Dr. DOERFFEL dankbar, dass sie mir Gelegenheit gaben, einige Ideen über das Verbindungs-

potential in einer mehr allgemeinverständlichen Form zu besprechen, um so mehr, weil ich die Fragen der Potentialrechnung — infolge meiner anderseitigen dringenden Facharbeiten mit geologischen Kollektiven meiner Heimat — seit der ersten Beschreibung derselben vor 3 bzw. 4 Jahren bis jetzt nicht weiterführen konnte.

Auf Grund obiger Ausführung möchte ich Professor Dr. LEUTWEIN und Dr. DOERFFEL dazu anregen, die Klarheit von so grundlegenden Begriffen wie die der Gitterenergie nicht mit misszuverstehenden Umdeutungen zu gefährden, ferner die seit langem vereinbart angenommene physikalisch-chemische Abgrenzung der Begriffe »freie Energie« und »innere Energie« in ihren geochemischen Studien bewahren zu wollen. Dies ist zur Vermeidung späterer Begriffsverwechslungen und zur Förderung einer glatten und fruchtbaren Zusammenwirkung der geochemischen und physikalisch-chemischen Forschungen zu erwünschen.

LITERATUR

1. LEUTWEIN, F. und DOERFFEL, K.: Über einige Verfahren zur theoretischen Klärung geochemischer Prozesse, unter besonderer Berücksichtigung der Gitterenergie. Geologie. **5,** 65—100. 1956.
2. DOERFFEL, K.: Das System der Ionenenergien. Freiberger Forschungshefte, C **20,** 11—102. 1956.
3. SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: Vorläufiges über Anionpotentiale und Verbindungspotentiale. Acta Geol. **2,** 285—298. 1954.
4. SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: Das Verbindungspotential und seine Beziehungen zum Schmelzpunkt und zur Härte. Acta Geol., **3,** 115—160. 1955.
5. FERSMAN, A. E.: Energy indices in geochemistry. Dokl. Ak. Nauk. SSSR., **1935,** 266.
6. FERSMAN, A. E.: The EK-system. Dokl. Ak. Nauk. SSSR., **1935.** 564.
7. LEMMLEIN, G. G.: Ausscheidungsfolge von Silikaten aus der magmatischen Schmelze und ihre Kristallenergien. Dokl. Akad. Nauk. SSSR., **1936,** I. 33.
8. GRASSELY, GY.: Die Veränderlichkeit der Komplex-Anionenpotentiale in anisodesmischen und mesodesmischen Strukturen. Acta Geol. **5,**293—311. 1958.
9. KLIBURSZKY, B.: Die physikalischen Grundlagen der geochemischen Potentialberechnung. Acta Geol. **5,** 313—321. 1958.
10. GRIMM, H. G. und HERZFELD, K. F.: Die chemische Valenz der Metalle als Energiefrage. Ztschr. f. Physik., **19,** 141. 1923.
11. SCHIEBOLD, E.: Über Isomorphie der Feldspatmineralien. Neues Jahrb. f. Min. usw., B. B. **64**-A. 251. 1931.
12. LATIMER, W. M.: The oxidation states of the elements etc. New York, 1950.
13. SCHNEIDERHÖHN, H.: Neuere Forschungen zur theoretischen Lagerstättenkunde. Neues Jb. Mineral., **1956,** 169.
14. ESKOLA, P.: Postmagmatic potash metasomatism of granite. Comptes Rend. de la Soc. géol. de Finlande, **XXIX.** 85. 1956.

COMMENTS ON A PAPER BY F. LEUTWEIN AND K. DOERFFEL

E. SZÁDECZKY-KARDOSS

Abstract

The paper »On some methods for the theoretical clarification of geochemical processes with special consideration of the lattice energy« (Über einige Verfahren zur theoretischen Klärung geochemischer Prozesse, unter besonderer Berücksichtigung der Gitterenergie) by F. LEUTWEIN and K. DOERFFEL (Geologie, **5,** 1956, pp. 65—100) contains besides minor

misunderstandings some fundamental errors, that require rectification. The most important errors relating to matters of principle are as follows:

1. LEUTWEIN and DOERFFEL misunderstood the basic idea of the compound potential and are of the opinion that the compound potential is to a certain extent a concept replacing the lattice energy.

2. For the comparison of the compound potential with the lattice energy they publish a mathematical deduction, which proves to be trebly viz. definitionally, mathematically and physically incorrect and consequently leads to an erroneous result. They draw from this result far-reaching conclusions, which consequently proved to be erroneous, too.

3. Their paper considers lattice energy from the one side and free energy and free enthalpy, respectively, from the other side as virtually synonymous notions.

4. They are of the opinion that the direction of the chemical reactions, thus for instance the course of crystallization can generally be deduced from the lattice energy.

ПРИМЕЧАНИЯ К ОДНОЙ ИЗ РАБОТ Ф. ЛЕЙТВЕЙНА И К. ДЁРФФЕЛЯ

Э. САДЕЦКИ-КАРДОШШ

Резюме

Работа «О некоторых способах, применяемых для теоретического выяснения геохимических процессов, уделяя особое внимание энергии решетки» (Über einige Verfahren zur theoretischen Klärung geochemischer Prozesse, unter besonderer Berücksichtigung der Gitterenergie) Ф. Лейтвейна и К. Дёрффеля (Geologie, 5 [1956], стр. 65—100) содержит — наряду с небольшими недоразумениями — несколько основных ошибок, требующих исправления. Самые значительные принципиальные ошибки заключаются в следующем:

1. Лейтвейн и Дёрффель неправильно поняли идею потенциала соединения и они того мнения, что этот потенциал до некоторой степени представляет собой понятие, заменяющее энергию решетки.

2. Для сравнения потенциала соединения с энергией решетки они приводят математический вывод, который является втрое неправильным, а именно по своему определению, математически и физически, и вследствие этого приводит к ошибочному результату. Из этого результата они выведут широкие заключения, которые следовательно также являются ошибочными.

3. В работе указанных авторов с одной стороны энергия решетки и с другой стороны соответственно свободная энергия или свободная энтальпия рассматриваются как на практике равнозначающие понятия.

4. Они того мнения, что из энергии решетки вообще можно определить направление химических реакций, как например последовательность кристаллизации.

DIE SUBSTITUIERBARKEIT DER IONEN UND ATOME VON GEOCHEMISCHEM GESICHTSPUNKTE AUS

II. ÜBER EINE ANNÄHERNDE BESTIMMUNG DER DIADOCHIENEIGUNG

Von

M. VENDEL

INSTITUT FÜR GEOLOGIE UND LAGERSTÄTTENLEHRE DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT, SOPRON

Wir haben die *Bedeutung der Diadochie in der Bildung von Lagerstätten, besonders magmatischen Ursprungs*, hervorgehoben und damit im Zusammenhange darauf hingewiesen, wie nützlich es wäre, wenn wir die *Diadochieneigung der Elemente mit numerischen Werten* angeben könnten, welche Werte uns dann in der Beurteilung der Intensität der »Seihungsvorgänge«, die im Laufe der Kristallisation eintreten und in der Anreicherung der Elemente eine wichtige Rolle spielen, weiterhelfen könnten. Zu diesem Zweck haben wir auf Grund des Volumens von Ionen (im Falle von Iongittern) oder der Atome (im Falle von Atomgittern mit Ausnahme der metallischen Gittern) und auf den der PAULINGschen Elektronegativitäten die Diadochieneigung der Ione oder der Atome numerisch auszudrücken versucht. In der Beurteilung der schwächeren oder stärkeren Diadochieneigung spielen der Raumanspruch und der Bindungscharakter der vertretenden Teilchen eine grundlegende Rolle. Da beide Begriffe durch für die Praxis entsprechende numerische Werte charakterisiert werden können, so hielten wir es für möglich, auf dieser Grundlage Indizes zu bilden, die die Wahrscheinlichkeit der Substitution ausdrücken. Im Falle von isovalenter Substitution haben wir den »Substituierbarkeitindex« einfach mit dem Produkt des *Volumenquotienten* der substituierenden und substituierten Teilchen (Ionen, Atome) — wobei der grössere Volumenwert immer in den Zähler gestellt — und des sogenannten *reduzierten Elektronegativitätsverhältnisses* gebildet. Das reduzierte Elektronegativitätsverhältnis ist im wesentlichen ebenfalls ein Quotient und seine Bildung erfolgt so, dass man von den Elektronegativitäten der substituierenden und substituierten Teilchen (Ionen, Atome) den kleineren Wert für 1 nimmt, während den grösseren mit dem Wert, der zur Ergänzung des Wertes von der kleineren Elektronegativität zu 1 nötig war, vergrössert oder vermindert und von diesen beiden Werten einen weiteren Quotienten bildet, so dass in den Zähler immer der grössere Wert kommt. Dieser Quotient ist der reduzierte Elektronegativitätsquotient, den man mit dem Volumenquotienten multipliziert um den Index H_E, der die Wahrscheinlichkeit der Diadochieneigung anzeigt, zu erhalten. Eine geringere oder grössere Abweichung dieses Wertes von 1 macht unserer Auffassung nach eine kleinere oder grössere Diadochieneigung wahrscheinlich. Durch die oben geschilderte Bildung des reduzierten Elektronegativitätsquotienten war es zu erreichen, dass im Falle von zwei (substituierenden und substituierten) Partnern von jeder Elektronegativität aber von gleicher Elektronegativitätsdifferenz der Wert, der die Ionität der Bindung verändert, immer unverändert bleibt. Dann haben wir die Haupttypen der Substituierungen der Reihe nach behandelt und die Brauchbarkeit unserer Indizes auch an konkreten Beispielen gezeigt und zwar nicht nur in den isovalenten, sondern auch in den heterovalenten gekoppelten, ja sogar auch in den Additions- und Substraktionssubstituierungen und zwar sowohl in den Ionen- wie auch in den gewöhnlichen (im wesentlichen homöopolaren) Atomgittern. In den heterovalenten gekoppelten Substituierungen haben wir die Substituierbarkeitsindizes so berechnet, dass wir für jedes substituierendes und substituiertes Teilchenpaar einzeln die Volumenquotienten sowie die reduzierten Elektronegativitätsquotienten errechnet und diese multipliziert haben. Die Formeln für die Substraktions- und Additionssubstitutionen haben wir aus dem vorigen sinngemäss umgebildet angegeben.

Dass das gezeigte Verfahren in der Bildung der Substituierungsindizes, also die Bildung des Produkts von Volumquotienten und von reduzierten Elektronegativitätsquotienten für die Praxis zufriedenstellend ist, also auch unsere Annahme, dass beide Faktore (Volumquotient und reduzierte Elektronegativität) praktisch ungefähr denselben Einfluss für die Diadochieneigung ausüben, versuchten wir auch mit konkreten Beispielen zu unterstützen.

1. Einleitung

Unter den vielen Faktoren, die eine Anreicherung von vielen, meistens nur kleineren Mengen vorkommenden, vom Gesichtspunkte der Praxis aus aber wichtigen Elementen begünstigen, spielt besonders im Falle der Lagerstätten magmatischen Ursprungs die Tarnung eine wichtige Rolle. Bereits V. M. GOLDSCHMIDT hat darauf hingewiesen, dass die Elemente, ganz gleich ob die Minerale sich aus dem flüssigen Magma oder aus einer wässerigen Lösung oder aus Gasen kristallisieren, sich nach ihren Atom- oder Ionengrössen sortieren, und darum ist eines der wichtigsten Prinzipien diese Sortierung der Grösse nach, wobei die Grössen mit den Atom- bzw. Ionengrössen der häufigsten Elemente in den gesteinsbildenden Mineralien verglichen werden. In das Gitter können nur solche Teilchen eintreten, deren Grösse entsprechend ist. Auf diese Weise ist also der Kristall etwa wie ein sortierender oder »*seihender Mechanismus*« zu betrachten, der das Eintreten von gewissen Teilchen zulässt, während er diejenigen Teilchen, die nicht entsprechende Masse besitzen, ausschliesst [1, vgl. noch 2]. Die Anreicherung von solchen Elementen in selbständigen Lagerstätten wird offenbar durch die Tarnung, bzw. durch die Elementensubstitutionen beeinflusst. Im Gange der Kristallisation vermindern sich in den Restlösungen die tarnbaren Elemente immer mehr, während die nicht tarnbaren sich mehr und mehr anreichern. Diesem Prozess, der als »*Seihung*« bezeichnet werden kann, muss besonders in der Bildung von magmatischen Lagerstätten eine grosse Rolle zugeschrieben werden. Mit der Bedeutung der Seihung vom lagerstättenkundlichen Gesichtspunkte aus hat sich bereits etwa vor 10 Jahren ausser dem Verfasser dieser Studie [3] auch C. J. SULLIVAN [4, 5] ausführlicher befasst, und die Rolle der Tarnung von einem anderen Gesichtspunkte aus, aber mit ähnlichem Zweck wurde auch von H. D. B. WILSON, mit der Bildung von Erzlagerstätten in Verbindung gebracht [6]. Die Tarnung ist also eine Erscheinung, die von lagerstättenkundlichem Gesichtspunkte aus nicht vernachlässigt werden kann. Eine möglichst quantitative Behandlung ist gerade darum sehr erwünscht. Im folgenden wünschen wir uns also wieder mit diesem wichtigen Problem vom Gesichtspunkte der Substituierbarkeit der Elemente zu befassen. Diesbezügliche Untersuchungen führten wir übrigens auch schon früher durch [7, 8, 9].

Die Atome, die in den Mischkristallen sich strukturell teilweise oder gänzlich substituieren können, hat P. NIGGLI als diadoch bezeichnet [10, 12]. Im ersten Teil meiner Arbeit [7] habe ich — in erster Linie für lagerstättenkundliche Zwecke — versucht, einige von jenen Faktoren, die in der Ausbildung der Diadochieneigung der Elemente (Ionen und Atome) eine wichtige Rolle spielen können, auszuwählen und dann unter Berücksichtigung derselben solche Indizes zu berechnen, die als annäherndes Mass der Diadochie-

neigung betrachtet werden können. Diese Neigung kann eine stärkere oder eine schwächere sein, und diesen graduellen Unterschied versuchte ich durch numerische Werte auszudrücken, bei denen das Verhältnis gewisser Elementeigenschaften von substituierenden zu substituierten Teilchen eine grundlegende Rolle spielt.

Die Bedingungen der Diadochie werden von H. STRUNZ in einer zutreffenden Zusammenfassung im allgemeinen folgenderweise angegeben [11, 13] : Bedingungen der Diadochie sind der ähnliche Ionen- bew. Atomradius (F. ZAMBONINI [14]), der ähnliche Bindungscharakter in der speziellen Kristallart und die Beibehaltung des elektrostatischen Gleichgewichtes (im Sinne von FUCHS, TSCHERMAK, GOSSNER usw.). Die diadoche Substituierung kann nach ihm im Sinne von SCHEERER (1948) eine monomere oder eine polymere sein. Im ersten Fall ist die Anzahl der Teilchen, die substituieren, gleich, d. h. mA Teilchen werden in der Struktur durch mB Teilchen substituiert. Im letzteren Fall dagegen ist die Anzahl der Teilchen nicht gleich, d. h. mA Teilchen werden durch die Ausfüllung von leeren oder durch die Freilassung von besetzten Gitterstellen durch nB Teilchen substituiert.

Das Kristallgitter kann, wie bekannt, ein Ionen-, Atom-, Metall- und Molekülgitter sein. Vom lagerstättenkundlichen und petrographischen Gesichtspunkt aus besitzen in der Untersuchung der Diadochieneigung das Ionen- und das Atomgitter die grösste Wichtigkeit. Ein Metallgitter findet sich nur selten, und das Molekülgitter kann vom Gesichtspunkte der Diadochie aus praktisch auf Grund des Charakters der Bindungen innerhalb der Molekeln als Ionen- oder Atomgitter behandelt werden. In dieser Studie werden die Diadochieverhältnisse der Metallgitter noch nicht besprochen.

2. Die Diadochie und die Diadochieneigung in den Ionengittern

In den Ionengittern wechseln sich positive und negative Ionen ab, die Bindung ist ihrem Wesen nach eine heteropolare. Wie bekannt, ist in den Ionengittern die einfache isovalente Substitution (einfache Substitution) am meisten verbreitet. An der Diadochie nimmt in solchen Fällen ein Ionenpaar von gleicher Ladung teil. Als Beispiel dafür kann die Substitution $Fe^{2+} \leftarrow Ni^{2+}$ im Olivin angeführt werden. Die isovalente Substituierung ist gleichzeitig auch monomer.

In den Ionengittern haben wir es, wie das bekannt ist, auch mit einer heterovalenten Substitution zu tun. In solchen Fällen ist von einer gegenseitigen Substitution der Ionen von verschiedener Ladung die Rede, wobei aber das elektrostatische Gleichgewicht gesichert bleiben muss. Im einfachsten Fall ist die Diadochie monomer, d. h. die Anzahl der substituierenden und der substituierten Ionen ist gleich. Damit haben wir es im Falle der gekoppel-

ten Diadochie (gekoppelten Substitution) von H. STRUNZ [13] zu tun. Ein Beispiel dafür kann die von H. STRUNZ und I. D. BORNEMAN-STARYNKEWITSCH angegebene Diadochie $Ca^{2+}Ti^{4+} \leftarrow Na^{1+}Nb^{5+}$ im Titanit liefern [11, 15]. Im allgemeinen ist im gekoppelten Diadochietypus die gleichzeitige heterovalente Substitution von zwei, doch zumindest prinzipiell, auch von mehreren Ionen, vorstellbar, ferner neben der heterovalenten Substitution auch eine (oder mehrere) weitere gleichzeitige, isovalente Substitution. (Eine solche ist übrigens auch in Falle von polymeren heterovalenten Substitutionen möglich.) Ein Beispiel dafür ist die Substitution $Ca^{2+}Mg^{2+}Fe^{3+} \leftarrow Na^{1+}Fe^{2+}Ti^{4+}$ im Ägirinaugit, die in eine — in einer gekoppelten Diadochie auftretende — heterovalente $Ca^{2+}Fe^{3+} \leftarrow Na^{1+}Ti^{4+}$ und in eine gleichzeitige $Mg^{2+} \leftarrow Fe^{2+}$ isovalente Substitution aufgelöst werden kann.

In der gekoppelten Diadochie kann die Substitution nur die Kationen oder aber, zumindest im Prinzip, nur die Anionen betreffen, man findet aber nicht selten auch gekoppelte Kationen- und Anionensubstitution. Ein Beispiel für die Substitution, die nur die Kationen betrifft, ist die bereits oben angeführte $Ca^{2+}Ti^{4+} \leftarrow Na^{1+}Nb^{5+}$-Diadochie im Titanit. Für den zweiten Typus, als Beispiel für die gekoppelte Kationen-Anionensubstitution kann die von N. W. BJELOW angegebene $Ca^{2+}F^{1-} \leftarrow SE^{3+}O^{2-}$ Substitution im Apatit (SE = seltene Erden) angeführt werden [15]. Auch in diesem Fall ist die Sicherung des elektrostatischen Gleichgewichtes der Struktur nötig und darum muss die Ladungssumme der substituierenden und substituierten Ionen gleich sein; in unserem Falle $+2-1 = +3-2 = 1$, die Bedingung wird also erfüllt. Eine gleichzeitige isovalente Substitution ist übrigens auch in diesem Typus möglich, z. B. dann, wenn im Apatit neben der oben angeführten Substitution an die Stelle von P^{5+} auch eine gewisse Menge von As^{5+} tritt. Da aber P^{5+} und As^{5+} sich in einem komplexen Anion befinden und, wie bekannt, die komplexen Anionen im allgemeinen von selbständigem Charakter sind, kann darum die letzte isovalente Substitution auch als eine Substitution der beiden komplexen Anionen aufgefasst werden, d. h. man kann an Stelle der $P^{5+} \leftarrow As^{5+}$ Diadochie an eine $(PO_4)^{3-} \leftarrow (AsO_4)^{3-}$ Vertretung denken. Auch unsere Diadochie-Untersuchungen sprechen dafür, dass diese letztere Auffassung richtiger ist.

Den Kationen-Anionensubstituierungstypus der gekoppelten Diadochie kann man, wenn wir von den Kationen ausgehen, also wenn wir für diese ein Interesse haben, als eine Anionenkompensationsdiadochie, im entgegengesetzten Fall als Kationenkompensationsdiadochie bezeichnen.

Wenn wir nun die polymere heterovalente Diadochie betrachten, so ist festzustellen, dass in manchen Strukturen eine heterovalente Kationensubstitution mit Anionenkompensation so möglich ist, dass die Herstellung des gestörten elektrostatischen Gleichgewichtes durch den Eintritt des Anions in eine leere Gitterstelle (Addition) gesichert wird. Nach V. M. GOLDSCHMIDT

[16, 17, 18, 19, 20] ist im Fluorit die Substituierung $Ca^{2+} \leftarrow Y^{3+}$ möglich. Der positive Ladungsüberschuss, der durch den teilweisen Eintritt von Y^{3+} hergestellt wird, wird durch den Eintritt von einer entsprechenden Menge von F^{1-} ausgeglichen. Dieses ausgleichende F^{1-} nimmt wahrscheinlich die leere Stelle zwischen 6 Ca, Y ein, wodurch das Gitter nur in geringem Masse deformiert wird. Bei dieser Substituierung wird offenbar die gegenseitige Diadochieneigung von Ca^{2+} und Y^{3+} massgebend sein.

Für die durch Addition erfolgte polymere und heterovalente Diadochie kann als Beispiel die von F. Zambonini und F. Laves gezeigte Isomorphie des $Mg_2\,SiO_4$ Olivins und des $Li_3(PO_4)$ angeführt werden [21]. Die Olivinstruktur wird bekanntlich [22] als eine schwach deformierte hexagonale dichteste Kugelpackung von Sauerstoffionen, in den tetraedrischen Koordinationszentren mit kleinen Kationen (Be, Si, P), in den oktaedrischen aber mit grösseren Kationen (Mg, Fe, Mn, Li), aufgefasst. Im Falle hexagonaler dichtester Kugelpackung ist die Anzahl der oktaederischen Zwischenräume gleich der der Kugeln. Darum ist es möglich, ohne eine wesentliche Deformation der Sauerstoffanordnung in den oktaedrischen Zwischenräumen des $Li_3(PO_4)$-Gitters alle drei Li^{1+} so einzufügen, dass in jedem Zwischenraum höchstens ein Li^{1+} sitzt. Im Olivin sind zwei Viertel der Zwischenräume, im $Li_3(PO_4)$ drei Viertel derselben mit Kationen besetzt und diese Abweichung verursacht keinerlei Deformation. In diesem Fall ist $2Mg^{2+}(SiO_4)^{4-} \leftarrow 3Li^{1+}(PO_4)^{3-}$ das Schema der Diadochie und das elektrostatische Gleichgewicht ist dabei gesichert.

Auch die Substituierung von Ca^{2+} + leere Stelle $\leftarrow 2Na^{1+}$ im Tremolit ist eine durch eine leere Gitterstelle vor sich gehende, polymere heterovalente Diadochie. Nach N. Sundius [23] kann die Substituierung so zustande kommen, dass das eine Na^{1+} an die Stelle eines Ca^{1+}, während das andere in die entsprechende leere Stelle der Struktur tritt. Durch die Substituierung wird das elektrostatische Gleichgewicht nicht gestört. Auf diese Weise kann aus dem $Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$ = Tremolit das $Na_2CaMg_5Si_8O_{22}(OH)_2$ = Richterit abgeleitet werden. Nach N. Sundius ist aber auch der Fall möglich, dass in der Tremolitstruktur nur in die leere Gitterstelle Na^{1+} eintritt, während die Menge Ca^{2+} unverändert bleibt. In diesem Fall entsteht aber im Kationanteil 1+ Ladungsüberschuss, der nach ihm durch die Substituierung eines Si^{4+} durch ein Al^{3+} ausgeglichen wird. In diesem Fall ist aber die Diadochieneigung von Si^{4+} und Al^{3+}, bzw. richtiger der komplexen Ionen $(SiO_4)^{4-}$ und $(AlO_4)^{5-}$ wichtig, es kommt aber auch die Grösse der leeren Gitterstelle in Betracht, die offenbar durch die Grösse des Ions Ca^{2+} geregelt wird. So kann vom Tremolit Edenit $NaCa_2Mg_5AlSi_7O_{22}(OH)_2$ abgeleitet werden.

Eine polymere heterovalente Substituierung ist auch so möglich, dass die Herstellung des elektrostatischen Gleichgewichtes durch die Bildung einer leeren Gitterstelle erfolgt (Subtraktion). Ein Beispiel dafür stellt das

Verhältnis von Sillimanit $Al(AlSiO_5)$ zu Mullit $Al_4[Al_4(AlSi_3)O_{19,5}]$ dar [24, 25]. Im ersten erfolgt, wie bekannt, die Substituierung der $(SiO_4)^{4-}$ Gruppen durch $(AlO_4)^{5-}$ neben dem Austritt von O^{2-}, wodurch Mullit entsteht und infolgedessen kommen leere Gitterstellen zustande. In diesem Falle wird die Substituierung meines Erachtens im wesentlichen durch gegenseitige Diadochieneigung der beiden Gruppen bzw. der komplexen Ionen $(SiO_4)^{4-}$ und $(AlO_4)^{5-}$ geregelt.

Die wichtigsten Typen der Substituierungen, die in den Ionengittern beobachtet werden können, wurden im oben Gesagten zusammengefasst.

Es ist bekannt, dass für die Möglichkeit und für das Mass der Substituierung, also kurz für die Diadochieneigung, in erster Linie gewisse spezifische Eigenschaften der an der Substituierung teilnehmenden Teilchen (Ionen oder Atome) massgebend sind, so bei den Strukturen mit heteropolarer Bindung besonders gewisse Eigenschaften der Ionen. Leider spielen in der Ausbildung der Diadochie zahlreiche Eigenschaften bzw. Faktoren eine kleinere oder grössere Rolle, wodurch die Bestimmung des Masses der Diadochie sehr erschwert, bzw. auf Grund unserer heutigen Kenntnisse eine *ganz exakte* Bestimmung derselben sogar unmöglich wird. Auch wir dachten nicht an eine streng exakte Lösung, wir haben nur versucht, die Diadochieneigung der Ionen und der Atome untereinander numerisch in einer Formel so zum Ausdruck zu bringen, dass die Zahlenangaben in der Beurteilung der Intensität der Substituierungen zumindest annähernd uns behilflich sein könnten.

Der erste, grundlegend wichtige Faktor in der Diadochie ist, wie das bereits vom F. ZAMBONINI [14] und V. M. GOLDSCHMIDT [1] hervorgehoben wurde, der *Radius des Teilchens* (des Ions oder aber des Atoms) bzw. sein *Raumbedarf*. Er ist eine Eigenschaft des Teilchens, die numerisch ausgedrückt und gerade darum gut gebraucht werden kann. Im Zusammenhange mit den Radien muss aber bemerkt werden, dass einesteils zwischen den Radien, die auf verschiedene Weise abgeleitet oder bestimmt wurden, bereits gewisse Abweichungen vorhanden sind, anderenteils führen auch die verschiedenen Polarisationsverhältnisse, verursacht durch verschiedene Elementkombinationen der Teilchenumgebung, zu gewissen Abweichungen. Diese Tatsachen dürfen also in der Bewertung der Radien bzw. in den Berechnungen mit denselben nicht ausser Acht gelassen werden, die Radienwerte können also nicht als streng exakt betrachtet werden.

Durch die Grösse des Teilchens (Ionen- oder Atomgrösse) werden im allgemeinen übrigens auch die Koordinationsverhältnisse bestimmt. Darum befriedigt die entsprechende Grösse auch die durch die Kristallstruktur bestimmte Koordination. Vorläufig nehmen wir an, dass je mehr die Grösse des substituierenden Teilchens von der des substituierten entweder in positiver

oder in negativer Richtung abweicht, um so schwächer die Diadochie, also die Substituierbarkeit sein wird.[1]

Im weiteren werden wir die Grösse bzw. das Volumen des Teilchens als eine auf Grund ihres Radius berechenbare Kugel betrachten. Der Grund dafür, dass wir dabei nicht den Radius sondern das Volumen in Betracht ziehen, wird später erörtert. In unseren Berechnungen der Diadochieneigung wird der Einfluss der Grösse der Teilchen in Form ihres Volumenquotienten gebraucht und zwar, um Bruchwerte zu vermeiden, kommt immer das grössere Volum in den Zähler. Das Verhältnis der Volumina wird einfach durch das Verhältnis der dritten Potenz der Radien gemessen, weil der Wert $4/3\,\pi$, der sowohl im Zähler wie auch im Nenner vorkommt, ausfällt. Wenn der grössere Radius mit r_n und der kleinere mit r_k bezeichnet wird, so ist der Quotient R der Volumina r_n^3/r_k^3 und wir nehmen an, dass je mehr dieser Quotient von 1 abweicht, um so schlechter vom Gesichtspunkte der Teilchengrössen aus die Substituierbarkeit ist.

In der Diadochieuntersuchung der Kationen wird auch die *Ionisierungsspannung* für wichtig gehalten. Auf die Bedeutung der Ionisierungsspannung für die Beurteilung der Diadochieneigung von den Ionen hat im Zusammenhange teilweise mit der Polarisation, teilweise mit dem Isomorphismus bereits V. M. Goldschmidt hingewiesen [26, 1]. Nach ihm ist im Isomorphismus der Elemente ausser der Übereinstimmung der Ionenradien auch die Übereinstimmung bzw. Ähnlichkeit der Ionisierungsspannung des Wertigkeitselektrons notwendig. In der Beurteilung der geochemischen Kohärenz von den Elementen braucht auch L. H. Ahrens die Ionisierungsspannung I des Wertigkeitselektrons, die Anionaffinität (= die anionanziehende Fähigkeit des freien Kations im Übergangszustand) und für das Mass der geochemischen Kohärenz betrachtet er den Quotienten derselben, den *Anionaffinitätindex* $\varphi = I_n/I_k$ (in den Zähler kommt immer die grössere Ionisierungsspannung). Ausserdem wendet er auch im für die Charakterisierung der elektrischen Intensität von zwei Ionen angegebenen Verhältnis I/r die Ionisierungsspannung I des Wertigkeitselektrons mit dem Ionenradius r an. Er weist weiterhin auch noch darauf hin, dass der Anionaffinität, d. h. der Ionisierungsspannung des Wertigkeitselektrons auch in der Ausbildung des Bindungstypus eine Rolle zukommt, indem grössere Anionaffinität eine kovalente, kleinere aber eine ionare Bindung bevorzugt [27].

[1] H. Strunz schreibt [11]: »Wie an den Mineralien der Descloizitgruppe etwa an $PbCu(OH\,VO_4)$ zu beobachten war, scheint auch zu gelten, dass bei partieller Diadochie jede Teilchenart eher durch eine solche mit kleinerem als mit grösserem Radius, also eher $Ca^{\cdot\cdot}$ durch $Fe^{\cdot\cdot}$ im $CaCO_3$, weniger $Fe^{\cdot\cdot}$ durch $Ca^{\cdot\cdot}$ im $FeCO_3$, vertretbar ist.« Es besteht kein Hindernis dagegen, dass wir unsere für die Diadochie angegebene Formel, nach der Erweiterung unserer diesbezüglichen genaueren Kenntnisse, später nach Bedarf noch durch einen entsprechenden Faktor ergänzen.

In der Beurteilung der Diadochieneigung wird an Stelle der Ionisierungsspannung des Wertigkeitselektrons auch der vollen Ionisierungsspannung des Kations eine Rolle zugeschrieben. Diese wird z. B. von W. EITEL [28] in Betracht gezogen und A. E. FERSMAN wendet in einer Berechnungsmethode seiner bekannten Energiekoeffizienten *EK* dieselbe an [29, 30, 15], ausserdem ist auch der grosse Einfluss dieser Spannung auf die Gitterenergie bekannt (s. den HABER-BORNschen Kreislauf). Im ersten Teil meiner Studie habe auch ich in gewissen für die Bestimmung der Diadochieneigung angegebenen Formeln die vollen Ionisierungsspannungen in Betracht gezogen [7]. An Stelle meiner für die gekoppelte Diadochie dort angegebene Formel habe ich übrigens neuerdings eine mehr entsprechende gebildet. Darüber möchte ich bei einer anderen Gelegenheit berichten. Die *EK*-Werte von FERSMAN leisten in der Beurteilung der diadochen Substituierbarkeit, wie ich darauf in meiner angeführten Studie ganz kurz bereits hingewiesen und in der ich mehrere Störungen erwähnt habe, in vielen Fällen gute Dienste [7]. K. DOERFFEL hat die *EK*-Werte der Ionen mit grosser Sorgfalt und Umsicht neu berechnet und auch ihre Anwendbarkeit in den isovalenten Substituierungen besprochen [31]. F. LEUTWEIN und K. DOERFFEL verwenden mit Erfolg eine gitterenergetische Anschauungsmethode für die Deutung von gewissen Fragen der Isomorphie [32].

E. SZÁDECZKY-KARDOSS stützt sich in den diadochen Substituierungen auf die von ihm eingeführten Verbindungspotentiale. Zwei Verbindungen können dann zusammen kristallisieren, wenn ihre Gitterenergiewerte, genauer gesagt ihre Verbindungspotentiale, ähnlich sind [33, 34].

Eine wesentliche Rolle wird in der Diadochie auch dem Bindungscharakter zugeschrieben (s. z. B. die oben angeführte Definition von H. STRUNZ über die Bedingungen der Diadochie). In der petrographischen und lagerstättenkundlichen Praxis haben wir es mehr mit Ionengittern, seltener mit kovalenten, homöopolaren Atomgittern, ferner mit Molekülgittern und nur untergeordnet mit Metallgittern zu tun. Wie schon oben erwähnt, haben wir uns bei dieser Gelegenheit nur mit den Diadochieverhältnissen der beiden ersten Gittertypen befasst. Die durch schwache VAN DER WAALSsche Kräfte erfolgte Bindungen der Molekülengitter können wir vom Gesichtspunkte der Diadochie aus ausser Acht lassen, weil innerhalb des Moleküls, wie wir das auch schon erwähnt haben, die Atome durch kovalente oder ionare Kräfte (beide infolge der möglichen Resonanz in einer grösseren oder kleineren Reinheit) zusammengehalten werden. Darum nehmen wir an, dass vom Gesichtspunkte der Praxis aus es genügt, wenn wir nur jene starke Bindungen in Betracht ziehen, die in den Atomgruppen selbst erscheinen.

Die Bindung ist sowohl in den heteropolaren Ionengittern wie auch in den homöopolaren Atomgittern bekanntlich nicht ganz rein ionar bzw. kovalent, sondern gemischt. Auf den ionaren Teil der Bindung kann man nach

L. PAULING auf Grund der Differenz der Elektronegativitäten der beiden an der Bindung teilnehmenden Partner bzw. Teilchen $x_A - x_B$ annähernd folgern [35, 36, 37]. In einem stabilen Molekül vertritt nach L. PAULING die Elektronegativität die Elektronanziehung des neutralen Atoms. Je grösser die Differenz der Elektronegativitäten der beiden Partner, die die Bindung bilden, ist, um so grösser ist nach ihm der ionare Teil der Bindung. Der Zusammenhang zwischen der Ionität der Bindung und den Elektronegativitäten der beiden Partner wurde von L. PAULING auch in einer Kurve dargestellt

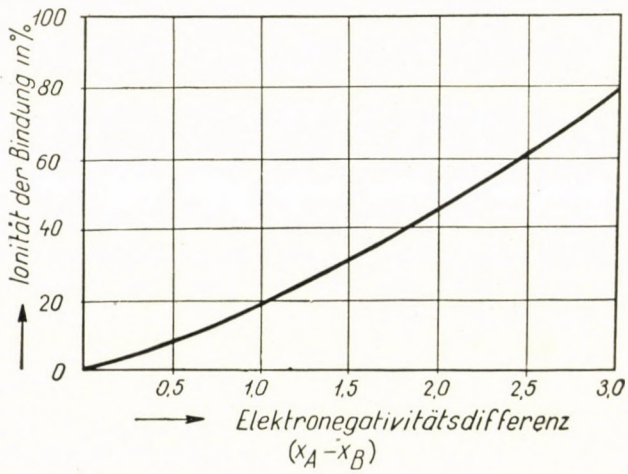


Abb. 1

[35]. Auf Grund von richtigeren Ausgangswerten hat neuerdings N. B. HANNAY und C. P. SMYTH für den fraglichen Zusammenhang eine andere, etwas abweichende Kurve erhalten [90]. Diese letztere Kurve ist in Abb. 1 dargestellt. Wenn wir nun in Betracht ziehen, dass man in der Praxis bei diadochen Substitutionen höchstens mit einer Elektronegativitätsdifferenz von 2,0, meistens aber nur von weniger als 1, also sozusagen nur mit dem Anfangsteil der Kurve zu rechnen hat und wenn man bedenkt, dass der Zusammenhang zwischen der Differenz der PAULINGschen Elektronegativität und dem ionaren—kovalenten Charakter der Bindung nur annähernd erfüllt ist, kann es unseres Erachtens für die Praxis als genügend gelten, wenn wir die Veränderung des Bindungscharakters in einem linearen Zusammenhang mit der Elektronegativitätsdifferenz behandeln.

Auf die Rolle der Bedeutung der Elektronegativität in der Bildung der Bindung vom Gesichtspunkte der diadochen Substituierungen aus, hat bereits W. S. FYFE [39] hingewiesen. Auch H. RAMBERG befasste sich mit

der Elektronegativität, wobei er die Bedeutung der Elektronegativitätswerte in der chemischen Affinität und in den Bindungstypen gezeigt hat [40]. Auch von J. W. GRUNER wurden die PAULINGschen Elektronegativitäten in seinen Berechnungen für die Energieindizes angewandt [41]. Übrigens wurde sie auch in den Formeln, die wir für einen numerischen Ausdruck der Diadochieneigung der Elemente aufgestellt haben, in Betracht gezogen [7]. Neuerdings behandelte A. E. RINGWOOD [42] die Wichtigkeit der Elektronegativität sowohl in der Diadochie wie auch in der magmatischen Differentiation.

Wir möchten bemerken, dass man neuerdings die Richtigkeit der Prozentzahlen des ionaren Teiles der Bindung, die man auf Grund des PAULINGschen Verfahrens bekommen kann, wie das aus einer anderen Studie von W. S. FYFE hervorgeht [43], anzweifelt, obwohl es anerkannt wird, dass das Verfahren in der richtigen Richtung wertvolle qualitative Angaben liefert. An Stelle der Differenzen der Elektronegativitäten wird nun für die Bestimmung der Grösse des homöopolaren und heteropolaren Teiles der Bindung die räumliche Überdeckung der Elektronenwolken beider an der Bildung teilnehmenden Partner gerechnet und mit dem Mass der Überdeckung der Bindungscharakter bestimmt. Je grösser die Überdeckung, umso grösser ist der kovalente Teil der Bindung. Wir nehmen an, dass die Berücksichtigung des auf diese Weise berechneten Bindungscharakters in der Ausbildung der Diadochieneigung keine unlösliche Aufgabe darstellt, und wir werden später vielleicht noch versuchen, sie zu klären.

Die grosse Bedeutung der Elektronegativität in der Diadochie sehen wir darin, dass man mit ihrer Hilfe nach L. PAULING die ionare Veränderung der Bindung, die während der Substitution eintritt, annähernd bestimmen kann [35, 36, 37, 38]. Die Grösse dieser Veränderung kann auf Grund der $\Delta_x = x_A - x_B$ Elektronegativitätsdifferenz vom substituierten A- und substituierenden B-Partner (Atom, Ion) aus der für diesen Zweck konstruierten PAULINGschen oder aus der HANNAY—SMYTHschen Kurve, von denen die letztere als genauer betrachtet wird, abgelesen werden. Je abweichender die Elektronegativität der beiden an der Substituierung teilnehmenden Partner (Atom, Ion) bzw. ihre Differenz ist, um so ungünstiger ist die Substituierung vom Gesichtspunkte der Bindung aus betrachtet. Das in einer gewissen Formel ausgedrückte Verhältnis der beiden Elektronegativitäten, in welchen ihre Differenz enthalten ist, kann den Einfluss derselben für die Diadochieneigung ausdrücken. Wenn wir das Verhältnis der Elektronegativität der beiden Partner, die wir miteinander vergleichen wollen, in Bruchform als einen Quotienten so bilden, dass wir die kleinere Elektronegativität immer für 1 nehmen und in den Nenner stellen und die andere, grössere vorher schon so umändern, dass den für die Bildung der kleineren Elektronegativität als 1 nötigen Wert sinngemäss dazu addieren oder davon subtrahieren und den so gewonnenen E_{rn} Wert in den Zähler stellen, dann können wir für

jedes auf diese Weise vom Gesichtspunkte der Diadochieneigung aus untersuchte Elementenpaar die ionare Veränderung in der Bindung auf eine einheitliche Grundlage gebracht in Betracht ziehen. Der so berechnete Wert wird mit E_r bezeichnet und als reduzierter *Elektronegativitätsquotient* benannt. $E_r = \frac{E_{rn}}{1}$, d. h. $E_r = E_{rn}$.

Nehmen wir z. B. an, dass K^{1+} von Ag^{1+} substituiert wird. Die Elektronegativität von K ist 0,8, die von Ag aber 1,8. Die Elektronegativitätsdifferenz die die während der Substitution eintretende ionare Charakteränderung misst, ist 1,8—0,8 = 1,0, welcher Wert auf Grund der HANNAY—SMYTHschen Kurve einer Ionitätscharakterverminderung von 20% entspricht. Ebenso gross ist aber die Verminderung auch in dem Fall, wenn z. B. F^{1-} von Cl^{1-} substituiert würde. Die Elektronegativität von F beträgt 4,0, die von Cl 3,0, so dass die Differenz der beiden 1,0 ausmacht. Wenn wir nun im Falle von beiden Paaren die kleinere Elektronegativität für 1 nehmen, die grössere dementsprechend umbilden und aus den so gewonnenen zwei Werten einen Quotienten E_r bilden, würde er im Falle von beiden Paaren denselben numerischen Wert ergeben. Dieser Wert wird übrigens einfach mit dem Wert der ursprünglichen Elektronegativitätsdifferenz +1 gleich sein, d. h. $E_r = x_n - x_k + 1$. Dieser letztere Zusammenhang macht die Berechnung von E_r noch einfacher. Im allgemeinen, wenn mit x_n die grössere und mit x_k die kleinere Elektronegativität, ferner mit D die Differenz zwischen x_k und 1 bezeichnet wird und wenn $x_k < 1$ ist, dann wird $D = 1 - x_k$. Wenn $x_k > 1$ ist, dann ist $D = x_k - 1$, so dass letzten Endes im ersten Fall

$$E_r = \frac{x_n + D}{1{,}0}$$

und im zweiten

$$E_r = \frac{x_n - D}{1{,}0}$$

ist. Oder aber aus den ursprünglichen Elektronegativitätsdifferenzen gerechnet erhält man die Formel

$$E_r = (x_n - x_k) + 1.$$

Im Falle der oben angeführten Paare $K^{1+} \leftarrow Ag^{1+}$ und $F^{1-} \leftarrow Cl^{1-}$ erhält man nach der ersten Methode folgendes Ergebnis:

$$E_r = \frac{1{,}8 + 0{,}2}{0{,}8 + 0{,}2} = 2{,}0 \quad \text{bzw.} \quad E_r = \frac{4{,}0 - 2{,}0}{3{,}0 - 2{,}0} = 2{,}0$$

oder nach der zweiten Formel gerechnet

$$E_r = (1{,}8 - 0{,}8) + 1 = 2{,}0 \text{ bzw. } E_r = (4{,}0 - 3{,}0) + 1 = 2{,}0.$$

In meinen früher angegebenen Formeln [7] habe ich nur den Quotienten der *ursprünglichen* Elektronegativitäten in Betracht gezogen. Man erhält aber auf diese Weise keine einwandfreie Grundlage für eine Vergleichung, weil im Falle von Partnern besonders kleiner oder grosser Elektronegativität (z. B. im $Cs^{1+} \leftarrow Rb^{1+}$ oder im $F^{1+} \leftarrow Cl^{1-}$ Paare) ein gewisser Fehler entsteht. Im Falle eines Substitutionspaares von kleiner Elektronegativität ($Cs^{1+} \leftarrow Rb^{1+}$) erhalten wir nämlich einen grösseren, im Falle von grosser Elektronegativität ($F^{1-} \leftarrow Cl^{1-}$) einen kleineren Wert als der Wert von E_r, den wir auf oben geschilderte Weise berechnet haben.

Die Ableitung des Wertes E_r kann auch folgendermassen geschehen: x_{K_1} soll die Elektronegativität des Kations K_1, x_A, die des sich mit ihm verbundenen Anions A und x_{K_2}, die des an die Stelle des Kations K_1 tretenden Kations K_2 bedeuten. Nehmen wir an, dass x_{K_1} und x_{K_2} kleiner als x_A sind und x_{K_1} kleiner ist als x_{K_2} und dass die Substituierung eine isovalente ist. Dieses bedeutet, dass das Anion A unverändert bleibt, so dass die Ionitätsveränderung der Bindung, die sich zwischen den für die Ionität charakteristischen $x_A - x_{K_1}$ und $x_A - x_{K_2}$ zeigt, da x_A gemeinsam ist, durch den Wert $x_{K_2} - x_{K1}$ gemessen wird. Wenn man diese Differenz zu dem Grundwert *1* addiert, so ist die gewonnene Zahl mit dem weiter oben gerechneten reduzierten Elektronegativitätsquotienten übereinstimmend, weil aus der Formel $E_r = (x_A - x_{K_1}) - (x_A - x_{K_2}) + 1$ der Wert x_A ausfällt, so dass $E_r = x_{K_2} - x_{K_1} + 1$ ist. Es zeigt sich also, dass die Elektronegativität des Anions in der Berechnung nicht unmittelbar notwendig ist. (Das bedeutet aber noch nicht, dass sie in den Substituierungen vollkommen weggelassen werden kann, da in der Beurteilung der Art der in der Substituierung zu verwendenden Radien — Ion- oder Atomradien — die Elektronegativitätsdifferenz Anion — Kation uns behilflich ist. Eine kleinere Elektronegativitätsdifferenz weist auf eine kovalentere, eine grössere auf eine mehr ionare ursprüngliche Bindung hin.)

Nach dem gezeigten Rechnungsverfahren wird der Einfluss der Elektronegativitätsdifferenzen Δ_x als Glieder der Zahlenreihe 1, 2, 3, 4 usw. in die Rechnung eingetragen. ($\Delta_x = 0$, 1, 2, 3 usw., während die entsprechenden E_r der Reihe nach 1, 2, 3, 4 usw. betragen.) Die Glieder der Zahlenreihe 1, 2, 3, 4 usw. wurden zur Berechnung der Formel darum gewählt, weil diese Zahlenreihe die einfachste Form besitzt. Neuere erfahrungsmässige Resultate können diese Zahlenreihe modifizieren, unserer Auffassung nach aber werden sie in den Substituierungen — infolge der vom Gesichtspunkte der Praxis aus in Betracht zu ziehenden, *im allgemeinen nicht zu grossen* Elektronegativitätsdifferenzen — dieselben kaum wesentlich beeinflussen.

Im Sinne des oben gesagten können wir feststellen, dass in der Substituierbarkeit der Elemente die Volumenverhältnisse und der Bindungscharakter eine grundlegende Rolle spielen, so dass von den in der Diadochie einen

Einfluss ausübenden Faktoren vom statischen Gesichtspunkte aus in erster Linie diese beiden in Betracht gezogen werden müssen. Wenn wir also die Wahrscheinlichkeit der Diadochieneigung numerisch angeben wollen, dann müssen in der dazu dienenden Formel die Grössen- und Bindungsverhältnisse der in der Substituierung eine Rolle spielenden Teilchen (Ionen, Atome) mit entsprechenden numerischen Werten enthalten sein. Wie bereits erwähnt, glauben wir, dass der von den Radien der beiden Partner zu berechnende Volumenquotient R für einen numerischen Ausdruck der Grössenverhältnisse geeignet sein kann, während das Bindungsverhältnis durch die E_r bzw. E_{nr} Werte, die wir nach den obigen aus den Elektronegativitäten der zwei Partner gebildet haben, entsprechenderweise charakterisiert werden kann. Da wir es aber nicht genau wissen, wie gross in der Ausbildung der Diadochieneigung der Einfluss des Verhältnisses von den Volumina und wie gross das der reduzierten Elektronegativitäten ist, verfahren wir einfach so, dass wir die beiden Quotienten miteinander multiplizieren und der so gewonnene Wert H_E wird als *Wahrscheinlichkeitscharakteristik* der Diadochieneigung angenommen. Also im Falle der einfachsten monomeren Diadochie 1A ←1B wird

$$H_E = \frac{r_n^3}{r_k^3} \cdot \frac{E_{nr}}{1} = \frac{r_n^3}{r_n^3} \cdot (x_n - x_k + 1) = R \cdot E_r$$

wo r_n den Radius des kleineren, r_k den des grösseren Teilchens (Ions bzw. Atoms), x_n die grössere, x_k die kleinere und E_{nr} die grössere für die kleinere als für Einheit reduzierte Elektronegativität und R den Volumenquotient bedeutet. E_{nr} ist übrigens, wie wir schon gesehen haben, gleich E_r. Warum wir in der Formel für H_E mit dem Volumenquotienten und nicht mit dem Radienquotienten rechnen, kann damit erklärt werden, dass nach den Ergebnissen unserer Untersuchungen die auf die Diadochie einen Einfluss ausübende Wirkung des Quotienten der Volumina sowie des Quotienten der reduzierten Elektronegativitäten als annähernd gleich betrachtet werden kann. Empirisch kann diese Annahme dadurch bestätigt werden, dass wir die Diadochie von solchen Ionenpaaren untersuchen, in denen entweder der Quotient der Volumina oder aber der der reduzierten Elektronegativitäten gleich 1 oder aber annähernd 1 ist, so dass in der Diadochie von diesen Ionenpaaren praktisch nur die Wirkung des einen Verhältnisses zur Geltung kommt. Wenn aber diese Untersuchungen zu den Resultat führen, dass im Falle extremster Substituierbarkeit die sich mit abweichendem Einfluss ausbildenden Werte H_E im allgemeinen miteinander annähernd übereinstimmen, so kann auch ihr Einfluss annähernd gleich werden, so dass die Bildung des Wertes H_E als Multiplikat praktisch als genügend erklärt werden kann. Auch in der Beurteilung der Elektronegativitäten muss man aber beachten, dass sie bekanntlich nicht etwa wie Elementenkonstanten aufgefasst werden können und auch die angegebenen sind nicht als streng exakt anzusehen, um so mehr

als sie ausserdem im gewissen Masse in den verschiedenen Bindungen von den angegebenen Werten abweichen können [44, 39]. Man kann aber nicht ableugnen, dass sie doch Orientierungswerte darstellen. In der Beurteilung der Ionität der Bindungen hat noch in letzterer Zeit sowohl L. PAULING [37] wie auch A. F. WELLS [38] die PAULINGschen Elektronegativitäten angewandt. Für diesen Zweck werden sie auch von K. DOERFFEL empfohlen. [31] Die erwähnten Verhältnisse, ähnlich den bekannten Abweichungen der Ionenradien beeinflussen aber nicht die Richtigkeit unserer Gedankengänge und die der auf diese gebaute Formel für H_E. Höchstens werden sich nur die daraus berechneten Werte im gewissen Grade ändern, wenn einmal die Grössen der Ionenradien bzw. der Elektronegativitäten genauer bekannt werden.

Bei normaler Temperatur findet bekanntlich keine bedeutende Substituierung $Na^{1+} \leftarrow K^{1+}$ statt, während sie bei magmatischer Temperatur, in der die Substituierbarkeitstoleranz viel grösser ist, vor sich gehen kann. (Es wäre natürlich günstiger, die Ionenradien—entsprechend der jeweiligen Temperatur und dem Druck, wenn wir solche zuverlässlichen Werte hätten —, an Stelle der bei normaler Temperatur und normalem Druck bestimmten Werte, in Betracht zu ziehen.) Die Elektronegativität vom Natrium beträgt 0,9 und die des Kaliums 0,8, so dass also beide Werte annähernd gleich sind. Die Ionenradien sind nach WYCKOFF: $r_{Na^{1+}} = 1{,}00$ Å, $r_{K^{1+}} = 1{,}33$ Å, während sie nach GOLDSCHMIDT: $r_{Na^{1+}} = 0{,}98$ Å, $r_{K^{1+}} = 1{,}33$ Å betragen. Wenn wir nun den Wert R bzw. den Index H_E berechnen, wird auf der Ionenradien nach WYCKOFF $R = 2{,}4$ und $H_E = 2{,}6$ betragen und auf Grund der GOLDSCHMIDTschen Angaben 2,5 bzw. 2,7 ausmachen. Dieser R- bzw. H_E-Wert kann aller Wahrscheinlichkeit nach bereits für eine ziemlich extreme Substitution gehalten werden, da wir bei normaler Temperatur kaum von einer bedeutenderen Natrium—Kalium-Diadochie sprechen können.

Von den Ionenradienreihen der verschiedenen Autoren geben wir den empirisch gewonnenen den Vorgang vor denen, die theoretisch berechnet worden sind. Als solche gelten die Angaben von WYCKOFF und GOLDSCHMIDT. Weiter unten werden wir in mehreren Fällen aber auch mit beiden Angaben die H_E-Werte berechnen, um zu zeigen, welche Differenzen in denselben die Abweichungen in den Werten der Radien verursachen.

Zusammenstellungen von Ionenradien findet man z. B. in den Tabellen der Arbeiten 47, 31 (Radien von WYCKOFF) 45, 55 (Radien von GOLDSCHMIDT).[1] In der Tabelle I sehen wir weiter die Elektronegativitäten zusammengestellt nach L. PAULING (35), nach M. HAÏSSINSKY (44) und nach W. S. FYFE (39).

Die $K^{1+} \leftarrow Na^{1+}$-Diadochie kann z. B. im Paar KCl—NaCl untersucht werden. Bezüglich der isomorphen Mischbarkeit von KCl und NaCl sind

[1] Die Ionenradienwerte anderer Forscher (L. H. AHRENS, L. PAULING, K. STOCKAR, W. H. ZACHARIASEN) findet man z. B. in den Tabellen von LANDOLT—BÖRNSTEIN [88].

mehrere Untersuchungen durchgeführt. (Die Resultate sind zusammengefasst in [46] zu sehen.) Bei einer Temperatur von über 660° ist eine vollkommene Mischung möglich, um 500° C ist aber bereits eine Entmischung zu beobachten; in der erstarrenden NaCl—KCl-Schmelze kann aber während der Abkühlung bei einer Temperatur von 60° C, wie E. JÄNECKE zeigte [48], noch Mischkristalle mit 0—5 bzw. 95—100 Mol % KCl-Gehalt bestehen. Nach den Untersuchungen von R. J. HAVIGHURST, E. MACK jr. und F. C. BLAKE [49] können die sich aus einer Schmelze ausscheidenden und langsam abkühlenden NaCl- und KCl-Kristalle von anderen Komponenten einige Prozente enthalten, während nach den Röntgenuntersuchungen von E. B. THOMAS und L. J. WOOD [50] NaCl und KCl, wenn sie aus einer auf die Zimmertemperatur plötzlich abgekühlte NaCl—KCl-Schmelze entstanden sind, sind bei dieser Temperatur ineinander vollkommen unlösbar. B. GOSSNER [51] hat das spezifische Gewicht von NaCl- und KCl-Kristallen, die bei Zimmertemperatur aus einer wässerigen Lösung ausgeschieden waren, bestimmt und daraus ein Fehlen der Isomorphie gefolgert. Nach den ultramikroskopischen Untersuchungen von W. EITEL [52] aber erwies sich ein KCl-Kristall, der 0,20% NaCl enthielt, als vollkommen homogen, während in einem Kristall mit 0,39% NaCl die Spuren einer Entmischung bereits zu erkennen waren. Auf Grund ihrer Röntgenanalysen nehmen T. BARTH und G. LUNDE [53] an, dass die NaCl-Kristalle, die sich aus auch KCl enthaltender wässeriger Lösung von NaCl bei 100° C ausgeschieden haben, in einer kleinen Menge auch KCl enthalten können, die sich aber im Laufe der Abkühlung entmischen.

Auf Grund dieser Untersuchungen können wir aber sagen, dass eine *sehr schwache* Diadochie auch bei einer niedrigeren Temperatur als wahrscheinlich angenommen werden kann. Darauf kann vielleicht auch die richtende Nahwirkung hinweisen, die sich bei normaler Temperatur im parallelen Zusammenwachsen von NaCl und KCl-Kristallen offenbart [54].

Die Ionen Ca^{2+} und Ba^{2+} stehen einander bezüglich der Elektronegativität verhältnismässig noch nahe, weisen aber in der Grösse ihrer Ionenradien eine grosse Abweichung auf. (Die Ionenradien nach WYCKOFF sind $r_{Ba^{2+}} = 1{,}38$ Å, $r_{Ca^{2+}} = 1{,}05$ Å und die Elektronegativitäten $x_{Ba} = 0{,}85$, $x_{Ca} = 1{,}0$). Das Ba^{2+}-Ion wird schon für viel zu gross gehalten, um das Ca^{2+}-Ion in Mineralstrukturen substituieren zu können [55]. Trotzdem ist in den Ca-Mineralien im allgemeinen eine geringe, manchmal sogar auch etwas mehr Ba vorhanden, offenbar ein Zeichen dafür, dass eine gewisse schwache Substitution doch stattfinden kann.

Einen Beweis dafür können übrigens die Bariumkalzite und die Bariumaragonite (Alstonite) bringen [13] und auch im Baryt können mehrere Prozente von $CaSO_4$ vorhanden sein. Im Zusammenhange mit den thermischen Untersuchungen des Kalziumsulfat-Bariumsulfat-Systems schreibt W. GRAHMANN [56], dass der auch sonst nicht hohe $CaSO_4$-Gehalt in den natürlichen

strontiumfreien Baryten innerhalb der bei seinen Mischungsexperimenten gefundenen Grenze liegt. In zwei strontiumfreien Baryten (von Kertsch und Kladno) beträgt der $CaSO_4$-Gehalt 1,7 bzw. 2,2%. In strontiumhaltigen Baryten kann aber die Menge von $CaSO_4$ sogar 6,3% erreichen. (Baryt von Shohasia, New York mit 7,3% $SrSO_4$-Gehalt.)

L. R. WAGER und R. L. MITCHELL [57] geben von einem späten Apatit des Fayalithferrogabbro der Skaergaard-Intrusion 30 g/t Barium an, das hier offenbar das Kalzium vertritt. Im Plagioklas desselben Gesteins kommt dagegen schon 600 g/t Barium vor (übrigens auch die anderen untersuchten Plagioklase enthalten ziemlich viel Barium), das hier aber ihrer Auffassung nach das K^{1+} vertritt, weil der Bariumgehalt in den Plagioklasen mit dem K-Gehalt parallel geht. Eine sehr schwache $Ca^{2+} \leftarrow Ba^{2+}$ Diadochie im Apatit kann doch festgestellt werden.

Auch nach V. M. GOLDSCHMIDT befindet sich Ba im Apatit und zwar in den älteren Kristallen der Gabbroidmagmen um 10—100 g/t und mehr, noch viel mehr aber in den pneumatolytischen und hydrothermalen Apatiten [58].

Auf Grund der obigen Ausführungen kann die Folgerung gezogen werden, dass die Diadochie $Ca^{2+} \leftarrow Ba^{2+}$, wenn auch zwar schwach, aber doch vorhanden ist. Die Ionenradien nach WYCKOFF sind $r_{Ca^{2+}} = 1{,}05$, $r_{Ba^{2+}} = 1{,}38$ Å, so dass die prozentuelle Abweichung zwischen den beiden Radien 31% ausmacht. Barit ist ein Mineral, das im allgemeinen bei einer niedrigeren Temperatur entsteht, die Lehre also, die wir daraus betreffs der Diadochie ziehen können, zeigt, dass bei einer kleinen Abweichung in der Elektronegativität unter solchen Umständen auch im Falle einer Radiusabweichung von etwa 30% eine schwache Diadochie noch möglich ist.

Die Elektronegativitäten $x_{Ba} = 0{,}85$ und $x_{Ca} = 1{,}0$ weisen also Werte auf, die einander nahe stehen. Wenn man den Volumenquotienten R auf Grund der Ionenradien nach WYCKOFF, ferner den Index H_E berechnet, erhält man für den ersteren Fall 2,3 und für den letzteren 2,6. D. h., dass wir im Falle von solchen Werten noch mit einer schwachen Diadochie rechnen können. (Wenn wir die Berechnungen auf Grund der Angaben von GOLDSCHMIDT über die Ionenradien durchführen, erhalten wir für die beiden Werte : 2,5 und 2,8.)

Das Ionenpaar $Na^{1+}—Ag^{1+}$ besitzt annähernd gleiche Ionenradien bzw. Ionvolumina ; es zeigt sich aber eine grosse Abweichung in ihrer Elektronegativität. Die $Na^{1+} \leftarrow Ag^{1+}$-Diadochie ist im Chlorid und Chlorat bekannt. Die Ionenradien nach WYCKOFF sind $r_{Na^{1+}} = 1{,}00$ Å und $r_{Ag^{1+}} = 0{,}97$ Å. Wenn man nun die Elektronegativität 0,9 von Na und 1,8 von Ag in Betracht zieht, beträgt der errechnete Wert für E_r 1,9 und für H_E 2,1.

B. H. BROOMÉ [59] hat aus einer AgCl—NaCl-Schmelze stammende Mischkristalle untersucht und dabei gefunden, dass das mit einem Tempe-

rieren behandelte und 25 Mol% Na enthaltende Kristall ein homogenes Gitter von AgCl-Typus ergeben hat. Auch M. L. Blanc und J. Quenstädt [60] haben aus einer Schmelze von NaCl—AgCl beim Abkühlen Mischkristalle gewonnen.

H. Rammelsberg hat bereits $NaClO_3$—$AgClO_3$-Mischkristalle hergestellt. Auch O. Lehmann [61] ist es gelungen, aus der heiss gesättigten wässerigen Lösung von $AgClO_3$, die auch ein wenig $NaClO_3$ enthielt, Mischkristalle zu gewinnen, also eine Diadochie gewissen Grades besteht bei dieser Temperatur. Mit $KClO_3$ hat er beobachtet, dass die sich ausscheidenden, an Silber reicheren Kristalle manchmal bis zur Undurchsichtigkeit trübe waren und unvollkommene Formen aufwiesen. Bei Lösung dieser Kristalle blieb ein Pulver zurück, das sich etwas schwerer gelöst hat und offenbar aus dem an Kalium reicheren Teilchen, die die Trübung verursacht haben, bestanden hat. Aus diesen Erscheinungen wird man aber wohl schon unseres Erachtens darauf folgern können, dass die »Mischkristalle« von $AgClO_3$—$KClO_3$ schon kaum homogen sind, so dass in diesem Falle man kaum noch von einer $K^{1+} \leftarrow Ag^{1+}$-Diadochie sprechen kann.

Aus der Literatur ist die Annahme einer Diadochie $K^{1+} \leftarrow Au^{1+}$ von einem gewissen Grade anzunehmen, zumindest bei magmatischer Temperatur. Die Ionenradien sind hier annähernd gleich. Sowohl Verfasser [3] wie auch C. J. Sullivan [4] hat mit dieser Möglichkeit gerechnet. Die Ionenradien nach Wyckoff sind $r_{K^{1+}} = 1{,}33$ Å, $r_{Au^{1+}} = 1{,}37$ Å, die Elektronegativität vom K ist 0,8 die vom Au ist 2,3, auf Grund dieser Angaben ergibt sich für $E_r = 2{,}5$ und für H_E ein Wert von 2,7 (E. Schiebold [89] hält allerdings für unwahrscheinlich den Eintritt von Au in die Feldspatstruktur, also in den Kalifeldspat.)

Eine gewisse weitere Orientierung kann noch durch die Berücksichtigung der Substituierbarkeitsverhältnisse von solchen Ionenpaaren gewonnen werden, bei denen sowohl die Differenz der Ionenvolumina wie auch die der Elektronegativitäten gleichzeitig ziemlich gross sind. Der Index H_E, den man auf Grund solcher Ionenpaaren berechnen kann, ist aller Wahrscheinlichkeit nach wieder als ein sich den Grenzwert nähernder Wert anzusehen. Ein solches Ionenpaar stellen Ba^{2+}—Hg^{2+} und Ba^{2+}—Pb^{2+}, ferner Ca^{2+}—Pb^{2+} dar. Nach A. A. Saukow [15] kann das Hg, das eine grosse Elektronegativität (1,9) besitzt, in die Barytstruktur eintreten, indem im Baryt der Quecksilbergehalt einige Tausendstel, manchmal sogar einige Hundertstel Prozente erreichen kann. Eine beschränkte Baryum—Quecksilber-Diadochie wird nach ihm nicht allein durch Analysen des Baryts sondern auch durch das Kristallisieren des Baryts, aus quecksilberhaltigen Lösungen bewiesen. Der $r_{Hg^{2+}}$-Wert beträgt nach Goldschmidt 1,12 Å. Dieser Wert unterscheidet sich ausserordentlich von der Angabe von Wyckoff (aus dem HgF_2, das vermutlich eine stärkere ionische Bindung besitzt, kann allerdings ein der Gold-

SCHMIDTschen Angabe ähnlicher Wert berechnet werden, s. S. 57 in 19). Der Wert von $r_{Ba^{2+}}$ beträgt (WYCKOFFscher Ionenradius) 1,38 Å, $x_{Hg^{2+}}$ ist 1,9 und 0,85. Die Abweichung unter den Ionenradien beträgt (auf Ba^{2+} gerechnet) 19% und die der Elektronegativitäten 1,05. Der berechnete E_r-Wert beträgt 2,1 und H_E 3,8 und eine sehr schwache Diadochie ist immer noch zu beobachten. Wir denken aber, dass ein so hoher und schon mit einer sehr schwachen Diadochie verbundener Wert bereits nur als ein Ausnahmefall betrachtet werden kann.

Ein Baryt mit Bleigehalt ist der Anglesobaryt (Hokutolith). H. STRUNTZ [13] zeigt den Bleigehalt in der isomorphen Vertretung des Bariums an, indem er dafür die Formel (Ba, Pb) SO_4 angibt. In diesem Fall dürfen wir also mit der Diadochie von $Ba^{2+} \leftarrow Pb^{2+}$ rechnen. J. OKAMOTO [62] fand in einem Mineral, das sich aus dem Wasser der Therme von Hokutoi (Taiwan) als eine Quellenablagerung ausgeschieden hat, 2,96%, R. ÖHASHI [62] in einem Mineral, das sich ebenfalls als Quellenablagerung der Therme von Shibukoro (Akita-Präfektur) gebildet hat, 4,67% und in einem Mineral ähnlichen Ursprungs von Akawi 17,78% PbO-Gehalt. Die Ionenradiendifferenz ist hier zwar nicht so gross wie im Falle des Barytokalzits, beträgt aber immer noch mehr als 15%, welcher Wert als gewöhnlicher Grenzwert der Substituierbarkeit angesehen wird, indem er auf Ba^{2+} gerechnet etwa 17% ausmacht (Ionenradien nach WYCKOFF: $r_{Ba^{+2}} = 1{,}38$ Å, $r_{Pb^{2+}} = 1{,}18$ Å), dagegen ist aber die Differenz in der Elektronegativität ziemlich bedeutend, indem $x_{Ba^{2+}}$ 0,85, $x_{Pb^{2+}}$ 1,6 und so die Differenz 0,75 ausmacht. Der aus diesen Werten gerechnete Volumenquotient R ist 1,6, $E_r = 1{,}75$ und $H_E = 2{,}8$. Eine gewisse Substituierbarkeit kann also bei einem solchen Wert noch als wahrscheinlich angesehen werden.

W. SIEGL [63] hat nachgewiesen, dass Tarnowitzit, das Bleiaragonit ein Glied der Isomorphreihe Aragonit—Cerussit mit 3% $PbCO_3$-Gehalt ist und kommt zu dem Resultat, dass die Substituierbarkeit $Ca^{2+} \leftarrow Pb^{2+}$ durch die isomorphe Mischung der Endglieder nur in einem kleinen Umfang möglich ist.

H. O'DANIEL [64] hat ausser dem Tarnowitzit auch einige künstliche anorganische Verbindungen untersucht und beobachtet, dass die Ca-Kristalle im Falle einer entsprechenden Pb-Ionenkonzentration in einem beschränkten Masse zur Pb-Aufnahme fähig sind, während umgekehrt der Vorgang nicht stattfindet, obwohl in natürlichen Bleimineralien eine gegenseitige isomorphe Vertretung vorkommt.

Über Tarnowitzit äussert er die Meinung, dass er ein solches Blei—Kalzium-Schichtkristall darstellt, in welchem sich an Blei ärmere und reichere Schichten abwechseln. Die Schichten bestehen aus einem wirklich homogenen und isomorph zusammengesetzten Mischmaterial mit veränderlichem Bleigehalt.

L. R. WAGER und R. L. MITCHELL [57] haben auf spektroskopischem Wege in einem späten Apatit der Skaergaard-Intrusion 10 g/t Blei nach-

gewiesen. Der Bleigehalt betrug in allen anderen übrigen untersuchten Mineralien < 10 g/t ; 10 g/t war die Empfindlichkeitsgrenze und im Magma haben die beiden Forscher keinen Bleigehalt angegeben, so dass darin auch schon ursprünglich recht wenig Blei gewesen sein dürfte. Darauf weist übrigens auch die Tatsache hin, dass das Blei auch in den sonstigen untersuchten Mineralien fehlte oder in ihnen höchstens nur sehr schwach (unter 10 g/t) angereichert sein dürfte. Auf Grund dieser Angaben kann man auf eine schwache Seihung schliessen.

Nach diesen Angaben ist also die $Pb^{2+} \rightarrow Ca^{2+}$-Diadochie, wenn auch nicht besonders gut, doch vorhanden. Die Ionenradien nach WYCKOFF: $r_{Ca^{2+}} = 1{,}05$ und $r_{Pb^{2+}} = 1{,}18$ Å. Die prozentuelle Abweichung der Ionenradien beträgt (auf Ca^{2+} bezogen) 12—13%, die Elektronegativitäten sind $x_{Ca} = 1{,}0$ und $x_{Pb^{2}} = 1{,}6$. Obwohl die Ionenradienabweichung auch hier schon, wie auch die Elektronegativitätsabweichung (0,6) ziemlich gross ist, besteht doch eine Diadochie, die praktisch beachtet werden muss. Wenn wir den Wert E_r sowie den Index H_E berechnen, erhalten wir 1,6 bzw. 2,3. Im Falle eines solchen Wertes vom Index H_E ist also eine Substituierbarkeit noch vorhanden.

Obwohl von den angeführten Beispielen manche mit besonders günstigen Umständen verbunden sind, glauben wir doch annehmen zu müssen, dass wir im Falle gleicher Elektronegativitäten die praktische Grenze vom R und im Falle von gleichen Ionen- (oder Atom-) Volumina die von E_r um den Wert von 2,4—2,5 vermuten dürfen. Die praktische Grenze von H_E-Wert können wir aber etwas grösser anehmen, weil, wie es scheint, der R und E_r in gemeinsamer Wirkung dieses zulassen. (Als Beispiele s. den mit WYCKOFFschen Ionenradien berechneten H_E-Wert von 2,6 bzw. mit den GOLDSCHMIDTschen Ionenradien errechneten Wert von 2,7 der Substituierung $Na^{1+} \leftarrow K^{1+}$ oder den durch die WYCKOFFschen Ionenradien berechneten H_E-Wert 2,6 bzw. mit den GOLDSCHMIDTschen Ionenradien gewonnenen 2,8 von dem Paar $Ca^{2+} \leftarrow Ba^{2+}$. (In der Bestimmung des Grenzwertes von H_E ist auch noch die Tatsache in Betracht zu ziehen, dass die Radien (Volumina) oder die Elektronegativitäten der verglichenen Ionpaare nicht vollkommen gleich waren, so dass ihre Wirkung nicht ganz klar abgeschätzt werden konnte. Die Abweichung, obwohl sie nur klein war, hat doch auf den Wert von H_E einen Einfluss ausgeübt und zwar in dem Sinne, dass er dadurch etwas höher wurde. Es scheint in der Praxis entsprechend zu sein, wenn wir als Grenzwert von H_E und so auch also der der Diadochie 3,0 wählen (in Anbetracht der Substituierung bei höherer Temperatur).

Es ist natürlich kaum zu erwarten, dass der Einfluss auf die Diadochieneigung, d. h. auf die gegenseitige Substituierbarkeit im Falle eines gleichen Wertes der Ionvolumenquotienten R und des Quotienten E_r der reduzierten Elektronegativitäten genau derselbe wird, soviel kann man aber auf Grund der obigen Berechnungen doch feststellen, dass die Wirkung der beiden Werte

als ziemlich übereinstimmend anzunehmen ist. Es lässt sich also mit einer ziemlich grossen Wahrscheinlichkeit annehmen, dass die Quotienten der Ionvolumina und der reduzierten Elektronegativitäten in dem Produkt H_E, das die Diadochieneigung ausdrückt, mit einem beinahe gleichen Einfluss eine Rolle spielen können.

Wenn man aber anstatt der Volumina die Radien zu den Berechnungen verwenden würde, dann würde das Produkt, das man beim Multiplizieren der Quotienten der Ionenradien mit den Quotienten der reduzierten Elektronegativitäten erhält, nicht zu den vom praktischen Gesichtspunkte aus brauchbaren Substituierbarkeitindizes führen, was z. B. im NaCl—AgCl-Paar auf Grund der bekannten Diadochie $Na^{1+} \leftarrow Ag^{1+}$ erklärt werden kann. Der Quotient der reduzierten Elektronegativitäten E_r beträgt 1,9, welchem Wert ein aus einer 90%-igen Radiusabweichung zu berechnender Radiusquotient entsprechen würde. Auf Grund der Erfahrungen kann im Falle einer so grossen Radienabweichung aber keine Rede von einer Substitution sein, während ein Volumenquotient von 1,9 nur auf eine Radienabweichung von 24% hinweist.

Wenn man an der Stelle der Radien mit den Volumina rechnet, wird natürlich der allfällige Fehler der Ionenradien gesteigert in den H_E-Wert eingetragen. Diesen evtl. Fehler mussten wir aber in Kauf nehmen, denn, wie wir gesehen haben, ist der Einfluss der Elektronegativitäten mit der Wirkung der Volumenveränderungen und nicht mit der der Radienveränderungen ungefähr gleich gross.

Die Koordination muss in der Berechnung des Indexes H_E praktisch nicht in Betracht gezogen werden. Es ist bekannt (z. B. 45 oder 15), dass die Ionenradien von Sechserkoordination in Achterkoordination praktisch um 3% und in Zwölferkoordination um 12 % sich erhöhen, während sie in Viererkoordination sich um 6% vermindern. Da uns nicht die absolute Grösse der Ionenradien sondern nur der Quotient der mit ihnen berechneten Volumina angeht, ist es praktisch gleichgültig, von welcher Koordination die Radien, mit denen die Berechnungen durchgeführt werden, sind, weil die proportionale Veränderung der Ionenradien den Volumenquotienten nicht verändert. Die einzige Bedingung ist nur die, dass man Radienwerte von gleicher Koordination anwendet. Unsere Berechnungen sind im allgemeinen mit den Ionenradienwerten von Sechserkoordination durchgeführt worden.

Die Werte der Ionenradien werden mit einer Genauigkeit von einem Hundertstel und die der Elektronegativitäten aber mit einem Zehntel angegeben. Uns scheint es genügend zu sein, unsere Indizes bis zu einem Zehntel zu berechnen. Wir möchten aber hier erwähnen, dass wir die in dieser Arbeit befindlichen Indizes einstweilen noch mit mehr als einem Zehntel berechnet haben, die so erhaltenen Werte wurden aber zu einem Zehntel abgerundet angegeben.

Nun möchten wir die Anwendung des Index H_E zuerst im Falle einer isovalenten Kation- und dann in dem einer Anionsubstituierung zeigen.

In den Gesteinen spielen in der Spurenelemententarnung im allgemeinen die Kationen K^{1+}, Ca^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+} eine grosse Rolle. Wir haben die Substituierbarkeit von allen fünf Kationen mit zahlreichen isovalenten Kationen berechnet und zwar, um von der auf den Index H_E ausgeübten Wirkung der etwas abweichenden Ionenradienwerte der verschiedenen Autoren auch ein gewisses Bild zu zeigen, gleichzeitig auf Grund der GOLDSCHMIDTschen wie auch auf dem der WYCKOFFschen empirischen Ionenradien. In der *Tabelle 1*

Tabelle 1

$K^{1+} \leftarrow R^{1+}$			$Ca^{2+} \leftarrow R^{2+}$			$Fe^{2+} \leftarrow R^{2+}$			$Fe^{3+} \leftarrow R^{3+}$			$Al^{3+} \leftarrow R^{3+}$		
R^{1+}	H_{EW}	H_{EG}	R^{2+}	H_{EW}	H_{EG}	R^{2+}	H_{EW}	H_{EG}	R^{3+}	H_{EW}	H_{EG}	R^{3+}	H_{EW}	H_{EG}
K^{1+}	1,0	1,0	Ca^{2+}	1,0	1,0	Fe^{2+}	1,0	1,0	Fe^{3+}	1,0	1,0	Al^{3+}	1,0	1,0
Rb^{1+}	1,5	1,4	Yb^{2+}	1,3	1,3	Co^{2+}	1,1	1,1	Co^{3+}	1,1	1,1	Ga^{3+}	1,8	1,4
Cs^{1+}	2,3	2,1	Sr^{2+}	1,4	1,7	Zn^{2+}	1,3	1,2	As^{3+}	1,3	1,3	Mn^{3+}	2,1	1,9
Tl^{1+}	2,4	2,4	Eu^{2+}	1,8	1,8	Ni^{2+}	1,3	1,3	Ga^{3+}	1,3	1,5	Fe^{3+}	2,4	2,1
Na^{1+}	2,6	2,7	Cd^{2+}	1,8	1,6	Mn^{2+}	1,4	1,6	Cr^{3+}	1,4	1,4	Cr^{3+}	2,3	1,6
Au^{1+}	2,7	2,7	Pb^{2+}	2,3	3,1	Cu^{2+}	1,5	1,4	Ti^{3+}	1,5	1,4	Ti^{3+}	2,6	1,7
Cu^{1+}	5,0	5,3	Ba^{2+}	2,6	2,8	Mg^{2+}	1,8	1,7	Mn^{3+}	1,5	1,5	V^{3+}	2,9	1,7
Ag^{1+}	5,2	3,3	Mn^{2+}	2,8	2,2	Cd^{2+}	2,2	2,2	Rh^{3+}	1,8	1,4	As^{3+}	3,0	2,7
Li^{1+}	8,2	5,9	Zn^{2+}	3,0	3,1	Hg^{2+}	2,2	3,1	V^{3+}	2,0	1,6	Rh^{3+}	4,1	2,7
			Mg^{2+}	3,3	3,0	Pb^{2+}	3,4	4,2	Al^{3+}	2,4	2,1	Sc^{3+}	4,1	3,7
			Fe^{2+}	3,7	3,4	Ca^{2+}	3,7	3,4	Sb^{3+}	2,4	2,4			
			Cu^{2+}	4,0	4,2	Sr^{2+}	5,3	5,9	Sc^{3+}	2,9	2,9			
			Co^{2+}	4,1	3,7	Ba^{2+}	9,2	9,2	In^{3+}	3,4	3,1			
			Ni^{2+}	4,9	4,3									
			Hg^{2+}	7,7	2,2									

geben wir die Substituierungen $K^{1+} \leftarrow R^{1+}$, $Ca^{2+} \leftarrow R^{2+}$, $Fe^{2+} \leftarrow R^{2+}$, $Fe^{3+} \leftarrow R^{3+}$, $Al^{3+} \leftarrow R^{3+}$ an, wo R^{1+}, R^{2+} und R^{3+} die substituierenden isovalenten Kationen bedeuten. Die Werte, die wir auf Grund der WYCKOFFschen Ionenradien berechnet haben, befinden sich in der Kolonne H_{EW}, während die Werte, die wir mit den GOLDSCHMIDTschen Ionenradien erhalten haben, sich in der mit H_{EG} bezeichneten Kolonne befinden.

Wenn man die Kolonnen überblickt, ist zu sehen, dass sie alle die aus der Literatur bekannten Substituierungen (s. z. B. 55) im allgemeinen gut angeben. Grössere Abweichungen beobachtet man nur in den Fällen, wo die relativen Abweichungen der angegebenen Radien ausnahmsweise zu gross sind, wie z. B. in der Substitution $Al^{3+} \leftarrow V^{3+}$ (die GOLDSCHMIDTschen Radien

sind: $r_{Al^{3+}} = 0{,}57$ Å, $r_{V^{3+}} = 0{,}65$ Å, die WYCKOFFschen aber: $r_{Al^{3+}} = 0{,}55$ Å, $r_{V^{3+}} 0{,}75$ Å). Für K^{1+} ist die Substituierbarkeitsgrenze zwischen Au^{1+} und Ag^{1+}, für Ca^{2+} in der Gegend von Mg^{2+} und Zn^{2+}, für Fe^{2+} um Hg^{2+} bzw. vor dem Ca^{2+}, für Fe^{3+} in der Gegend von Sc^{3+} und In^{3+} und für Al^{3+} in der Gegend von As^{3+} als wahrscheinlich anzunehmen.

Für die isovalente Anionsubstitution geben wir in der Tabelle 2 die $O^{2-} \leftarrow A^{2-}$ Reihe an, wo A^{2-} zweiwertige negative Ionen bedeutet. Die Substitutierbarkeitsindizes wurden sowohl mit den GOLDSCHMIDTschen wie auch mit den WYCKOFFschen Ionenradien berechnet. Die ersteren werden in der mit H_{EG}, die letzteren in der mit H_{EW} bezeichneten Kolonne angegeben.

Tabelle 2

$O^{2-} \leftarrow A^{2-}$

A^{2-}	H_{EG}	H_{EW}
O^{2-}	1,0	1,0
S^{2-}	4,6	4,9
Se^{2-}	6,7	6,4
Te^{2-}	9,8	9,3

Wie es aus der Tabelle zu ersehen ist, kann eine Substituierbarkeit mit keinem A^{2-}-Anion wahrscheinlich gemacht werden, was übrigens auch durch die Erfahrung bewiesen wird.

Als ein konkretes Beispiel für eine isovalente Anionsubstituierung geben wir die von $Cl^{1-} \leftarrow Br^{1-}$ im Ag(Cl, Br), d. h. im Chlorbromargyrit an. (Die Rechnungen haben wir sowohl mit den WYCKOFFschen wie auch mit den GOLDSCHMIDTschen Ionenradien durchgeführt.)

$$H_{EW} = 1{,}5 \qquad \text{und} \qquad H_{EG} = 1{,}5,$$

so dass auf Grund der Indizes eine gute Substituierbarkeit wahrscheinlich ist, was auch mit den Erfahrungen in guter Übereinstimmung steht.

Wir haben bereits in den isovalenten Substituierungen abgesondert den Fall zu besprechen, wenn ein ersetzendes Kation das zentrale Kation eines komplexen Anions ist. Betrachten wir nun, wie die Substituierung $W^{6+} \leftarrow \leftarrow Mo^{6+}$ im Scheelit, die bekanntlich Molybdoscheelit gibt [13], zu behandeln ist. Beide Kationen sind als zentrales Kation eines komplexen Anions vorhanden, W^{6+} im Anion $(WO_4)^{2-}$ und Mo^{6+} im Anion $(MoO_4)^{2-}$.

Bekanntlich sind die kleinen Kationen von grosser Ladung zur Bildung von komplexen Ionen sehr geneigt. So erscheinen z. B. vier- oder noch mehr-

wertige, ferner einige drei-, ja sogar ausnahmsweise auch zweiwertige Kationen mit Sauerstoff oder Hydroxyl auch komplexe Ionen bildend.

Eine kürzlich erschienene Studie von A. E. RINGWOOD [42] befasst sich ausführlich mit den komplexen Anionen des Magmas. Solche komplexe Anionen sind z. B. $(SiO_4)^{4-}$, $(GeO_4)^{4-}$, $(TiO_4)^{4-}$, $(PO_4)^{3-}$, $(AsO_4)^{3-}$, $(AlO_4)^{5-}$, $(WO_4)^{2-}$, $(MoO_4)^{2-}$, $(BeO_4)^{6-}$, $(CO_3)^{2-}$, $(NO_3)^{1-}$. In der Substituierung von komplexen Anionen behandeln wir vom Gesichtspunkte des Raumanspruches aus auf Grund ihrer Selbständigkeit die bereits fertigen komplexen Anionen unserer Meinung nach als ein Ion, so dass wir z. B. in der isovalenten Substituierung $W^{6+} \leftarrow Mo^{6+}$ nicht das Volumen bzw. den Volumenquotienten der beiden Kationen, sondern in Anbetracht der isovalenten Substituierung $(WO_4)^{2-} \leftarrow (MoO_4)^{2-}$, das Volum bzw. den Volumquotienten der beiden komplexen Anionen in der Bildung des Indexes H_E zur Grundlage nehmen. Einige kleinen zentralen Kationen komplexer Ionen mit Sauerstoffanionen sind allerdings vom Gesichtspunkte ihrer Volumina aus nicht untereinander zu unterscheiden, wenn sie sich infolge ihrer kleinen Ionenradien in dem zentralen Raum der Sauerstoffpackung ohne Zwang einlagern, d. h. wenn sie der jeweiligen Kristallstruktur entsprechend bei der möglichst dichten Packung die tetraedrisch oder dreieckig angeordneten Sauerstoffionen höchstens nur berühren (z. B. C^{4+}, N^{5+}). Der Raumanspruch wird aber auch in diesem Fall von Volumen des komplexen Anions bestimmt, weil die verschiedenen zentralen Kationen bekanntlich im allgemeinen eine Zusammenziehung verschiedenen Masses verursachen. Die Elektronegativität der beiden (substituierenden und substituierten) zentralen Kationen spielt aber in der Ausbildung des Bindungscharakters im Komplexanion und so auch in der Substituierbarkeit unbedingt eine Rolle, so dass dies in der Beurteilung der Qualität der Substituierbarkeit beachtet werden muss. Dieser Bedingung werden wir auch in der Weise Genüge leisten, dass wir in der Berechnung des Indexes H_E den Quotienten der reduzierten Elektronegativitäten von den beiden zentralen Kationen in Betracht ziehen. Im Falle von isovalenter Substituierung komplexen Anionen gedenken wir also den Index H_E folgenderweise berechnen zu können:

$$H_E = \frac{r^3 \text{ grösseres komplexes Anion}}{r^3 \text{ kleineres komplexes Anion}} \cdot (x_n \text{ Elektronegativität des grösseren zentralen Kations} - x_k \text{ Elektronegativität des kleineren zentralen Kations} + 1.)$$

Zu den Berechnungen mit den komplexen Anionen müssen wir aber auch die Ionenradien der komplexen Anionen kennen. A. E. FERSMAN hat die Radien der komplexen Ionen einfach aus den Radien der sie zusammensetzenden Ionen auf Grund der Formel $r_A = r_1 + 2r_2$ berechnet, wo r_A der Radius des komplexen Anions, r_1 der Radius des zentralen Kations im komplexen Anion und r_2 der Radius des mit dem zentralen Ion verbundenen Anions ist. Das stellt natürlich nur eine annähernde Berechnung dar, weil wir infolge

der Polarisation mit einer bedeutenden Verkürzung der Radien zu rechnen haben. Mit Nachdruck weisen F. LEUTWEIN und K. DOERFFEL auf diese Verkürzung hin und deshalb muss man diese komplexen Ionenradien vielmehr durch röntgenographische Untersuchungen oder optische Messungen ableiten, ja — wenn eine grosse Exaktheit verlangt wird —, müssen sogar diese Radien in jedem Fall einzeln bestimmt werden [32]. Man kann nach ihnen für die komplexen Ionen keine Radien von allgemeiner Gültigkeit angeben. Das bedeutet natürlich in den Berechnungen mit ihnen jetzt noch eine gewisse Schwierigkeit, weil wir eigentlich alle komplexen Ionenradien, die für die einzelnen Gittertypen gültig sind, kennen müssten. Der für den Typ $Mg(WO_4)$ von F. LEUTWEIN und K. DOERFFEL angegebene Radiuswert des komplexen Anions (WO_4) ist $r_{(WO_4)^{2-}} = 2{,}80$ Å und der für den Typus $Ca(MoO_4)$ (auch der Scheelit kristallisiert in diesem Typus) angegebene Radiuswert ist $r_{(MoO_4)^{2-}} = 2{,}65$ Å. In der $(WO_4)^{2-} \leftarrow (MoO_4)^{2-}$-Diadochie, können diese Radiuswerte gebraucht werden. Der Index H_E wird folgendermassen berechnet :

$$H_E = \frac{r^3_{(WO_4)^{2-}}}{r^3_{(MoO_4)^{2-}}} \cdot (x_W - x_{Mo} + 1) = 1{,}2$$

so dass die Wahrscheinlichkeit einer guten Substituierung angenommen werden kann.

Wenn wir nun die in den Ionengittern mögliche heterovalente monomere und polymere Diadochie besprechen wollen, können wir das in den Substituierungen in solchen Fällen brauchbare Berechnungsverfahren folgenderweise bekannt machen.

Betrachten wir nun zuerst von den heterovalenten Substituierungen als erste die monomere gekoppelte Diadochie. Im einfachsten Fall wird das Ionenpaar AB durch das Ionenpaar CD ersetzt, das Schema der Substituierung ist $AB \leftarrow CD$, an Stelle des Ions A tritt das Ion C, an Stelle des Ions B tritt das Ion D. Die Ladung des Ions A ist nicht gleich mit der des Ions C, ebenfalls ist die Ladung von B nicht gleich mit der von D, die Summe der Ladung der Ionen A und B stimmt aber mit der Summe der Ladungen von den Ionen C und B. Auch in diesem Falle ist der Volumenquotient des ersetzenden und des ersetzten Teilchens (im Falle eines Iongitters des Ions) wichtig, aber vom Gesichtspunkte der Beurteilung des Bindungscharakters aus ist auch der Quotient der reduzierten Elektronegativitäten der beiden Teilchen ebenfalls von grosser Bedeutung. Da es sich um die Substitution von je zwei Ionenpaaren handelt, müssen wir in der Berechnung des H_E-Wertes beide in Betracht ziehen. Unsere Annahme ist, dass je mehr diese Quotienten von 1 abweichen, sie um so stärker die Diadochieneigung, die Wahrscheinlichkeit der Substituierbarkeit verringern. Jeder Quotient, der nicht 1 ist, vermindert die Diadochieneigung und berechnen wir den Index H_E so, dass wir die

Quotienten miteinander multiplizieren. Die Bildung der Quotienten erfolgt übrigens auf die gleiche Weise, wie sie bei der Behandlung der isovalenten Substituierung angegeben wurde.

Wenn der Ionenradius r_A des Ions A grösser ist als der Ionenradius r_C des Ions C, der Ionenradius r_B des Ions B grösser ist als der Ionenradius r_D des Ions $_D$, ferner wenn die Elektronegativität x_A des Ions A grösser ist als die Elektronegativität x_C des Ions C und die Elektronegativität x_B des Ions B grösser ist als die Elektronegativität x_D des Ions D, dann ergibt sich für den Substituierbarkeitsindex

$$H_E = \frac{r_A^3}{r_C^3}\,(x_A - x_C + 1) \cdot \frac{r_B^3}{r_D^3}\,(x_B - x_D + 1)$$

Und wenn

$$\frac{r_A^3}{r_C^3} = R_1, \quad \frac{r_B^3}{r_D^3} = R_2, \quad x_A - x_C + 1 = E_{r_1}$$

$$x_B - x_D + 1 = E_{r_2}, \quad R_1 \cdot E_{r_1} = T_1 \text{ und } R_2 \cdot E_{r_2} = T_2$$

dann ist abgekürzt aufgeschrieben:

$$H_E = R_1 \cdot E_{r_1} \cdot R_2 \cdot E_{r_2} = T_1 \cdot T_2$$

Als Beispiel besprechen wir nun die Berechnung der Wahrscheinlichkeit der im Laufe der Besprechung der Diadochietypen schon angegebenen gekoppelten diadochen Substituierung $Ca^{2+}Ti^{4+} \leftarrow Na^{1+}Nb^{5+}$ im Titanit. Die Berechnungen wurden mit WYCKOFFschen Ionenradienwerte durchgeführt.

$$\begin{aligned} r_{Ca^{2+}} &= 1{,}05 \text{ Å} & E_{Ca} &= 1{,}0 \\ r_{Na^{1+}} &= 1{,}00 \text{ Å} & E_{Na} &= 0{,}9 \\ r_{Ti^{4+}} &= 0{,}60 \text{ Å} & E_{Ti} &= 1{,}6 \\ r_{Nb^{5+}} &= 0{,}69 \text{ Å} & E_{Nb} &= 1{,}6 \end{aligned}$$

$$H_{EW} = \frac{1{,}05^3}{1{,}00^3} \cdot (1{,}0 - 0{,}9 + 1) \cdot \frac{0{,}69^3}{0{,}60^3} \cdot (1{,}6 - 1{,}6 + 1) = 1{,}9\,.$$

Wir haben aber den Index H_E auch mit den GOLDSCHMIDTschen Ionenradien berechnet und H_{EG} als 1,7 befunden. Die Wahrscheinlichkeit einer Substitution ist also mit beiden Ionenradienwerten berechnet gleichartig als ziemlich gut zu bezeichnen.

Im Titanit können bekanntlich seltene Erdmetalle und auch Eisen vorkommen. In diesem Fall rechnet man mit der gekoppelten Diadochie $Ca^{2+}Ti^{4+} \leftarrow SE^{3+}Fe^{3+}$. Als seltenes Erdmetall haben wir Gadolinium und

Samarium gewählt und die Berechnungen sowohl auf Grund der WYCKOFFschen wie auch auf Grund der GOLDSCHMIDTschen Ionenradien durchgeführt: in der Substitution $Ca^{2+}Ti^{4+} \leftarrow Gd^{3+}Fe^{3+}$ $H_{EW} = 1{,}9$, $H_{EG} = 1{,}7$, in der Substitution $Ca^{2+}Ti^{4+} \leftarrow Sm^{3+}Fe^{3+}$ aber $H_{EW} = 1{,}9$, $H_{EG} = 1{,}8$, die Substituierung ist also in beiden Fällen ebenfalls als ziemlich gut für wahrscheinlich zu halten.

Im Prinzip ist in der gekoppelten Diadochie auch eine mehr als doppelte Substitution vorstellbar, in solchen Fällen ist die Formel des Indexes H_E einfach mit den entsprechenden Substituierungsquotienten zu erweitern.

Scheinbar kann die Toleranz in der gekoppelten Diadochie etwas grösser sein als in der isovalenten. Damit im Zusammenhange taucht nun die Frage auf, ob man in solchen Fällen Wahrscheinlichkeitswerte der einzelnen Paar-Substitutionen nicht einzeln für jede Paar Substitution in Betracht ziehen und die Substitutionswahrscheinlichkeit einfach mit jenem Wert charakterisieren muss, der einen schlechteren Wert gibt. Unserer Auffassung nach aber wäre das nicht angebracht, weil letzten Endes die gleichzeitige Substituierung beider Paare eine gewisse Veränderung im Gitter hervorruft, welche besonders in dem Fall die Substituierungswahrscheinlichkeit in gemeinsamer Wirkung verschlechtert, wenn beide Substituierungen in demselben elementaren Körper und nebeneinander stattfinden, welcher Umstand den ursprünglichen Bindungscharakter und die räumlichen Verhältnisse gegen die Gitterteilchen, die sie berühren, an einem kleinen Platz stört. Die Ionengitter — wie man das auch öfters zu machen pflegt — können als Riesenmoleküle betrachtet werden. Im Prinzip kann man sich vorstellen, dass, wenn die Substitution nicht unmittelbar nebeneinander in einer Elementarzelle stattfindet (das elektrostatische Gleichgewicht kann auch so gesichert werden), dann die zweierlei Wirkung eventuell, da sie nicht an einer Stelle stört, als eine solche von vermindertem Wert betrachtet werden kann. So können wir den Wahrscheinlichkeitswerten der Teilsubstituierungen eine grössere Bedeutung als dem in der zweierlei Substitution erhaltenen Wert zuschreiben. Eine solche gekoppelte Substitution, die nicht in einer und derselben Elementarzelle vor sich geht, besitzt aber kaum eine grössere Wahrscheinlichkeit. Nichtsdestoweniger macht die Erfahrung eine gewisse Toleranz wahrscheinlich (s. z. B. in einem Ionengitter weiter unten die Substitution $Y^{3+}(PO_4)^{3-} \leftarrow \leftarrow Zr^{4+}(SiO_4)^{4-}$ in Xenotim, ferner in einem Atomgitter (bzw. in einem stark polarisierten Ionengitter) die Substitution $ZnS \leftarrow InAs$ im Sphalerit). In der Beurteilung dessen, eine wie grosse Toleranz als wahrscheinlich angenommen werden kann, können wir vielleicht so verfahren, dass wir auch die einfache isovalente Substitution als eine gekoppelte Diadochie betrachten, in der Weise, dass auch in diesem Falle wir die Substitution von zwei Ionenpaaren annehmen, so aber, dass in dem einen das substituierende und das substituierte Ion gleich ist, so dass in diesem Paar das Volumen sowie die Elektro-

negativität des substitutierten Ions mit denen des substitutierenden übereinstimmt. Die Substitution wird also in diesem Falle in der Form $AA \leftarrow AB$ angenommen. Demnach könnte also z. B. im Olivin die $Fe^{2+} \leftarrow Ni^{2+}$ isovalente Substitution als eine gekoppelte Diadochie folgendermassen angenommen werden: $Fe^{2+}Fe^{2+} \leftarrow Fe^{2+}Ni^{2+}$. Als extremer Substituierbarkeitswahrscheinlichkeitswert kann, wie wir gesehen haben, für die isovalenten Substituierungen annähernd 3,0 angegeben werden. Die Abweichung dieses Wertes vom Werte 1,0 der vollkommenen Substituierbarkeit, beträgt 2,0 und das ist auch wahrscheinlich der höchste Wert, den in der gekoppelten Diadochie die H_T-Summe des mehr als 1 betragenden Teiles des im H_E-Index vorkommenden $T_1 = R_1 \cdot E_{r1}$ und $T_2 = R_2 \cdot E_{r2}$ Faktors, den wir einzeln für das ersetzende Ionenpaar berechnet haben, erreichen kann. Die Summe H_T setzt sich also aus zwei Teilen zusammen, nämlich aus dem mehr als 1 betragenden Teil der für $A \leftarrow A$ und für $A \leftarrow B$ zu berechnenden Faktore T_1 und T_2. Für die erste Substitution ist $T_1 = 1{,}0$, für die zweite ist $T_2 = 3{,}0$. Der den Wert 1 überschreitende Teil des ersten Faktors ist 0,0, der des zweiten 2,0, so dass ihre Summe $0{,}0 + 2{,}0 = 2{,}0$ beträgt. Im Falle der gekoppelten Diadochie geben wir neben den Indizes H_E auch den aus den Teilfaktoren T_1 und T_2 berechneten anderen Index H_T an. Wenn dieser weniger als 2 beträgt, dann kann nach unserer Annahme eine Substituierung noch stattfinden. Betrachten wir nun als Beispiel von diesem Gesichtspunkte aus die Substituierung $Ca^{2+}Ti^{4+} \leftarrow Na^{1+}Nb^{5+}$ im Titanit mit den WYCKOFFschen Ionenradien berechnet:

$$T_1 = \frac{r^3_{Ca^{2+}}}{r^3_{Na^{1+}}} \cdot (x_{Ca} - x_{Na} + 1) = 1{,}27 \qquad \text{und}$$

$$T_2 = \frac{r^3_{Nb^{5+}}}{r^3_{Ti^{4+}}} \cdot (x_{Nb} - x_{Ti} + 1) = 1{,}52$$

Der den Wert 1 überschreitende Teil der beiden Faktoren T_1 und T_2 sowie die Summe H_T derselben werden $0{,}27 + 0{,}52 = 0{,}79$, der H_T beträgt also abgerundet 0,8, welcher Wert auf eine gute Substitution hinweist. Nehmen wir an, dass sowohl T_1 wie auch T_2 je 2,0 betragen. Als ihr Multiplikat erhält man den Wert $H_E = 4{,}0$, welche Summe grösser als 3,0 ist. Wenn wir aber die Summe des mehr als 1 betragenden Teiles der beiden Faktoren berechnen, so macht der Wert 2,0 aus, so dass auf Grund der obigen Annahme eine Substituierung noch gerade möglich ist.

Li^{1+} ermöglicht infolge seines mittleren Ionenradius bekanntlich die Tarnung von vielen Übergangs- und sonstigen Elementen ähnlicher Grösse mit gekoppelter Diadochie. So vertritt oft Li^{1+}, kombiniert mit einem entsprechenden Partner, bekanntlich das Eisen oder das Magnesium in den Silikaten. In der *Tabelle 3* geben wir z. B. die fast vollkommene Reihe der Substitution

$2Mg^{2+} \leftarrow Li^{1+}R^{3+}$ an. Neben den mit den WYCKOFFschen Ionenradien berechneten Werten führen wir auch die an, die wir auf Grund der GOLDSCHMIDTschen Ionenradien erhalten haben. Die auf Grund der zwei verschiedenen Ionenradienreihen gerechneten Substituierbarkeitsindizes stimmen ziemlich gut überein.

In dem Teil unserer Studie, der die Fälle der Diadochie behandelte, haben wir für den Typus der gekoppelten Diadochie mit gleichzeitiger heterovalenter Kation- und Anionsubstitution, die Substitution $Ca^{2+}F^{1-} \leftarrow SE^{3+}O^{2-}$ angeführt. Wenn wir als seltenes Erdmetall *Gadolinium* wählen, erhalten wir sowohl mit den WYCKOFFschen wie auch mit den GOLDSCHMIDTschen Radien berechnet für die Substituierbarkeitsindizes folgende Werte: In der *Tabelle 3* sind auch die Werte H_T und zwar die mit den WYCKOFFschen Radien berechneten mit der Bezeichnung H_{TW} die mit den GOLDSCHMIDTschen aber mit der Bezeichnung H_{TG} angegeben.

Tabelle 3

R^{3+}	$2\,Mg^{2+} \leftarrow Li^{1+}\,R^{3+}$							
	Mit WYCKOFFschen Radien berechnet				Mit GOLDSCHMIDTschen Radien berechnet			
	T_1	T_2	H_{TW}	H_{EW}	T_1	T_2	H_{TG}	H_{EG}
V^{3+}	1,5	1,2	0,7	1,7	1,2	2,0	1,2	2,4
Sc^{3+} ...	1,5	1,5	1,0	2,2	1,2	1,3	0,5	1,6
Ti^{3+} ...	1,5	1,6	1,1	2,4	1,2	1,9	1,1	2,3
Mn^{3+} ..	1,5	1,6	1,1	2,4	1,2	1,8	1,0	2,2
Cr^{3+}	1,5	1,7	1,2	2,5	1,2	2,5	1,7	3,0
Rh^{3+} ..	1,5	1,9	1,4	2,8	1,2	2,9	2,1	3,4
Yb^{3+} ..	1,5	1,9	1,4	2,8	1,2	2,1	1,3	2,5
Y^{3+}	1,5	2,0	1,5	3,0	1,2	2,5	1,7	3,0
Ga^{3+} ...	1,5	2,2	1,7	3,2	1,2	2,8	2,0	3,3
Fe^{3+} ...	1,5	2,2	1,7	3,3	1,2	2,5	1,7	3,0
As^{3+} ...	1,5	2,3	1,8	3,4	1,2	2,6	1,8	3,1
Dy^{3+} ..	1,5	2,4	1,9	3,5	1,2	2,6	1,8	3,1
Co^{3+} ...	1,5	2,5	2,0	3,6	1,2	2,8	2,0	3,3
Tb^{3+} ...	1,5	2,5	2,0	3,7	1,2	2,7	1,9	3,3
Sb^{3+} .	1,5	2,8	2,3	4,1	1,2	2,5	1,7	2,9
In^{3+} ...	1,5	2,8	2,3	4,2	1,2	2,3	1,5	2,8
Al^{3+}....	1,5	3,3	2,8	4,9	1,2	3,3	2,5	4,0

$$H_{EW} = \frac{r^3_{Ca^{2+}}}{r^3_{Gd^{3+}}} \cdot (x_{Gd} - x_{Ca} + 1)\,\frac{r^3_{O^{2-}}}{r^3_{F^{1-}}} \cdot (x_F - x_O + 1) =$$

$$= 1{,}8 \text{ und } H_{EG} = 1{,}9, \text{ ferner } H_{TW} = 0{,}7 \text{ und } H_{TG} = 0{,}8.$$

Auf Grund der Indizes kann also behauptet werden, dass die Wahrscheinlichkeit der Substitution eine ziemlich gute ist.

Es kann aber auch eine solche gekoppelte heterovalente Kation- Anionsubstitution stattfinden, wo die beiden Anionen *komplex* sind. Ein Beispiel dafür liefert uns die $Ce^{3+}(PO_4)^{3-} \leftarrow Th^{4+}(SiO)^{4-}$ Substitution im Monazit. Im Monazit hat man sogar schon 16% ThO_2 und 4% SiO_2 gefunden [13]. Auch in solchen Fällen ziehen wir in der Bildung des Index H_E die komplexen Anionen in der Weise in Betracht, wie wir das in der isovalenten Substitution bereits angegeben haben, d. h. als Faktore werden in der Berechnung nicht der Volumquotient und der reduzierte Elektronegativitätsquotient der zwei zentralen Kationen betrachtet, sondern der Volumquotient der komplexen Anionen und die Elektronegativitäten der zentralen Kationen berücksichtigt. Sowohl $Ce(PO_4)$ wie auch $Th(SiO_4)$ sind Verbindungen vom Typus AB, obwohl der Gittertypus nicht identisch ist. Nach LEUTWEIN und DOERFFEL beträgt $r_{(PO_4)^{3-}}$ 2,70 Å, $r_{(SiO_4)^{4-}}$ 2,90 Å, der $r_{Ce^{3+}}$ 1,11 Å, und der $r_{Th^{4+}}$ 1,10 Å (WYCKOFFsche Ionenradien). Die Elektronegativitäten betragen: Ce 1,05, Th 1,1, P 2,1 und Si 1,8. Die Berechnung von H_E erfolgte folgenderweise:

$$H_E - \frac{r^3_{Ce^{3+}}}{r^3_{Th^{4+}}}(x_{Th} - x_{Ce} + 1) \cdot \frac{r^3_{(SiO_4)^{4-}}}{r^3_{(PO_4)^{3-}}} \cdot (x_P - x_{Si} + 1) =$$

$$= \frac{1{,}11^3}{1{,}10^3} \cdot (1{,}1 - 1{,}05 + 1) \cdot \frac{2{,}90^3}{2{,}70^3} \cdot (2{,}1 - 1{,}8 + 1) = 1{,}7\,.$$

Mit GOLDSCHMIDTschen Ionenradien gerechnet erhielten wir für H_E den Wert von 2,1. Neben H_E geben wir in der weiter unten folgenden Zusammenstellung die Werte T_1, T_2 und H_T an.

Substituierung	Mit WYCKOFFschen Ionenradien berechnet				Mit GOLDSCHMIDTschen Ionenradien berechnet			
	T_1	T_2	H_{TW}	H_{EW}	T_1	T_2	H_{TG}	H_{EG}
$Ce^{3+}(PO_4)^{3-}$ $Th^{4+}(SiO_4)^{4-}$	1,1	1,6	0,7	1,7	1,3	1,6	0,9	2,1

Mit den WYCKOFFschen Ionenradien berechnet kann eine ziemlich gute und mit den GOLDSCHMIDTschen berechnet eine solche Substitution wahrscheinlich gemacht werden, die der vorigen gegenüber zwar bereits etwas schwächer ist, aber noch immer als nicht schlecht bezeichnet werden kann. Die Annahmen von F. MACHATSCHKI [65] über die häufige Isomorphie der Silikate und Phosphate unterstützen sehr ausser den oben angeführten Berechnungen übrigens auch noch andere, hier nicht publizierte Berechnungen.

Eine interessante monomere gekoppelte Diadochie mit heterovalenter Kation- und Komplexanionsubstituierung ist uns aus dem Xenotim [$Y(PO_4)$] bekannt, in welchem an Stelle vom Yttrium auch andere seltenen Erdmetalle vorhanden sein können. Xenotim enthält öfters auch mehrere Prozente Silizium und in solchen Fällen treten an Stelle Yttriums und der seltenen Erdmetalle — im wesentlichen Yttriumerde — Zirkonium, Thorium und Uran. Die Substitution ist eine gekoppelte Kation—Komplexanion Diadochie. Das Schema zeigt folgendes Bild

$$Y^3(PO_4)^{3-} \leftarrow \begin{cases} Zr^{4+}(SiO_4)^{4-} \\ Th^{4+}(SiO_4)^{4-} \\ U^4(SiO_4)^{4-} \end{cases}$$

Alle diese Verbindungen sind vom Formeltyp *AB*. Die Substituierbarkeitswahrscheinlichkeit haben wir mit den für diese Fälle anwendbaren komplexen Radien von LEUTWEIN—DOERFFEL ($r_{(PO_4)^{3-}} = 2{,}70$ Å, $r_{(SiO_4)^{4-}} = 2{,}90$ Å) und einzeln die WYCKOFFschen und GOLDSCHMIDTschen Ionenradien in Betracht gezogen. Die auf diese Weise erhaltenen Werte von H_E, weiter die Werte von H_T, T_1 und T_2 enthält *Tabelle 4.* (Sehr gross ist die Abweichung des Ionenradius von Y^{3+} von GOLDSCHMIDT und WYCKOFF, indem er nach GOLDSCHMIDT 1,06 Å und nach WYCKOFF 0,95 Å beträgt. Diese grosse Abweichung wird im Werte von H_E und von H_T stark widergespiegelt.) Die Substituierbarkeitswahrscheinlichkeit besteht also, am leichtesten ist Uran und am schwersten Zirkonium zu substituieren. Von den Yttriumerden haben wir noch die Substituierbarkeit von Tb^{3+}, Er^{3+}, von den Cererden die Substituierbarkeit von Gd^{3+} (der Grösse nach steht dieses den Yttriumerden am nächsten) und die des Pr^{3+} untersucht. Auch die so gewonnenen Werte sind in der Tabelle angegeben. Anstelle von Y^{3+} können bekanntlich im Xenotim auch angereicherter seltene Erdmetalle, in erster Linie Yttriumerden vorhanden sein, so dass also angenommen werden kann, dass Zr^{4+}, Th^{4+} oder U^4 auch an ihre Stelle treten. Im Zusammenhang mit diesen Substitutionen möchten wir aber bemerken, dass die WYCKOFFschen Ionenradien der seltenen Erdmetalle im grossen Masse von den GOLDSCHMIDTschen Werten abweichen, obwohl die Radien von Th^{4+} und U^{4+} übereinstimmen. Die erwähnten Abweichungen führen natürlich auch in den Indizes H_E und H_T zu gewissen Abweichungen. Auf Grund der Werte von H_E und H_T ist die Substituierbarkeit der Kationen Tb^{3+}, Er^{3+}, Gd^{3+} und Pr^{3+} durch die Kationen Th^{4+} und U^{4+} noch als wahrscheinlich zu betrachten und zwar leichter durch U^{4+}. Die Substituierungen durch Zr^{4+} sind bereits schlechter und können mit Ausnahme von Er^{3+} für die übrigen Erdmetalle bereits nicht als wahrscheinlich angenommen werden.

Tabelle 4

Substitution	Mit WYCKOFFschen Radien berechnet				Mit GOLDSCHMIDTschen Radien berechnet			
	T_1	T_2	H_{TW}	H_{EW}	T_1	T_2	H_{TG}	H_{EG}
$Y^{3+}(PO_4)^{3-} \leftarrow Zr^{4+}(SiO_4)^{4-}$	2,0	1,6	1,6	3,2	2,2	1,6	1,8	3,5
$Th^{4+}(SiO_4)^{4-}$	1,7	1,6	1,3	2,8	1,2	1,6	0,8	2,0
$U^{4}(SiO_4)^{4-}$	1,5	1,6	1,1	2,4	1,1	1,6	0,7	1,8
$Tb^{3+}(PO_4)^{3-} \leftarrow Zr^{4+}(SiO_4)^{4-}$	2,5	1,6	2,1	4,0	2,4	1,6	2,0	3,0
$Th^{4+}(SiO_4)^{4-}$	1,4	1,6	1,0	2,2	1,1	1,6	0,7	1,8
$U^{4+}(SiO_4)^{4-}$	1,2	1,6	0,8	1,9	1,2	1,6	0,8	2,0
$Gd^{3+}(PO_4)^{3-} \leftarrow Zr^{4+}(SiO_4)^{4-}$	2,9	1,6	2,5	4,6	2,7	1,6	2,3	4,3
$Th^{4+}(SiO_4)^{4-}$	1,2	1,6	0,8	1,9	1,0	1,6	0,6	1,7
$U^{4+}(SiO_4)^{4-}$	1,2	1,6	0,8	2,0	1,4	1,6	1,0	2,3
$Pr^{3+}(PO_4)^{3-} \leftarrow Zr^{4+}(SiO_4)^{4-}$	3,3	1,6	2,9	5,3	3,1	1,6	2,7	5,0
$Th^{4+}(SiO_4)^{4-}$	1,0	1,6	0,6	1,7	1,2	1,6	0,8	1,9
$U^{4+}(SiO_4)^{4-}$	1,3	1,6	0,9	2,2	1,6	1,6	1,2	2,6
$Er^{3+}(PO_4)^{3-} \leftarrow Zr^{4+}(SiO_4)^{4-}$	2,1	1,6	1,7	3,4	2,0	1,6	1,6	3,3
$Th^{4+}(SiO_4)^{4-}$	1,6	1,6	1,2	2,6	1,3	1,6	0,9	2,1
$U^{4+}(SiO_4)^{4-}$	1,4	1,6	1,0	2,2	1,1	1,6	0,7	1,8

Als erstes Beispiel für die polymere heterovalente Diadochie mit einem Eintritt in eine leere Gitterstelle kann die Substituierung von $Ca^{2+} \leftarrow Y^{3+}$ im Fluorit angeführt werden. Der positive Ladungsüberschuss, der in solchem Falle entsteht, wird bekanntlich dadurch neutralisiert, dass F^{1-}-Ionen in einer entsprechenden Menge in die leeren Gitterstellen eintreten. In diesem Falle ist also die Substituierung mit einer Anionenkompensation verbunden. In der Substituierung wird offenbar hauptsächlich die gegenseitige Diadochieneigung von Ca^{2+} und Y^{3+} massgebend sein, die wir auch in diesem Falle durch das Produkt der Quotienten von den Ionenvolumina und den reduzierten Elektronegativitäten charakterisieren können. Das Eintreten von F^{1-} in den leeren Raum entsprechender Grösse des Gitters verursacht bekanntlich praktisch kaum eine Volumendeformation. (Im Fluorit ist $a_0 = 5{,}45$ Å und im Yttriumfluorit 5,49 Å.) Wir denken, dass wir den Index H_E ähnlich der isovalenten Substituierung bilden können, d. h.

$H_E = \frac{r^3_{Ca^{2+}}}{r^3_{Y^{3+}}} \cdot (x_Y - x_{Ca} + 1)$ sein wird. Auf diese Weise mit den WYCKOFFschen bzw. mit den GOLDSCHMIDTschen Ionenradien gerechnet erhält man für $H_{EW} = 1{,}6$ und für $H_{EG} = 1{,}2$. Obwohl die ziemlich grosse Abweichung, die zwischen den beiderlei für Y^{3+} angegebenen Ionenradienwerten vorhanden ist, in den beiden Indizes zu einer grösseren Abweichung führt, ist im Falle

von beiden H_E-Werten eine gute Substituierung als wahrscheinlich anzunehmen.

Es war auch schon von einer solchen, durch die Ausfüllung leerer Gitterstellen vor sich gehenden Substituierung die Rede, wo die Wiederherstellung des von heterovalentem Kationenaustausch gestörten Gleichgewichtes durch den gleichzeitigen Eintritt eines neuen Kations in eine leere Gitterstelle gesichert wird. Wie wir bereits schon gesehen haben, ist dieser Fall im Tremolit möglich, wenn Ca^{2+} durch Na^{1+} substituiert wird. Der negative Ladungsüberschuss, der in diesem Fall entsteht, wird durch den Eintritt von weiterem Na^{1+} an eine leere Gitterstelle neutralisiert. Wir glauben, dass man in diesem Fall den entsprechenden H_E-Wert vom Ionenvolumenquotienten und dem Verhältnis der reduzierten Elektronegativitäten des Ca^{2+} und des an seiner Stelle tretenden Na^{1+} berechnen kann. Die Grösse der leeren Gitterstelle wird offenbar durch die Grösse der Ca^{2+}-Kationen, die an ihrer Grenze liegen, beeinflusst, so dass also nur vom Eintritt von solchen Ionen die Rede sein kann, welche ihr dem Volum nach nahe stehen. Ein günstiger Einbau von viel grösseren oder viel kleineren Ionen wie z. B. Cs^{1+} oder Li^{1+} kann also kaum vor sich gehen. Man muss aber in der Berechnung noch einmal den Volumenquotienten von Ca^{2+} und Na^{1+} beachten, weil es vorstellbar ist, dass an die leere Gitterstelle anstelle von Na^{1+} ein anderes Kation, z. B. K^{1+} sich einbaut, in welchem Falle aber, infolge der grösseren Abweichung des Ionenradius des K^{1+} von dem der Ca^{2+} die Vertretung schon viel ungünstiger wäre. Wir denken aber, dass die Elektronegativität des in die leere Stelle tretenden neuen Kations nicht zu beachten ist, weil die neue Bindung nicht anstelle einer bereits vorhandenen Bindung tritt. Die Berechnung von H_E kann auf Grund dessen folgendermassen angegeben werden:

$$H_{EW} = \frac{r^3_{Ca^{2+}}}{r^3_{Na^{1+}}} \cdot (x_{Ca} - x_{Na} + 1) \cdot \frac{r^3_{Ca^{2+}}}{r^3_{Na^{1+}}} = 1{,}5$$

(mit Wyckoffschen Ionenradien) bzw. 1,8 (mit Goldschmidtschen Ionenradien). Die Substituierbarkeitswahrscheinlichkeit ist also als gut anzunehmen.

Wie wir gesehen haben, ist es nach N. Sundius in der Tremolitstruktur auch möglich, dass Na^{1+} nur an die leere Gitterstelle eintritt und dass der so entstandene Ladungsüberschuss nach ihm durch die Struktur dadurch neutralisiert wird, dass 1 Si^{4+} durch 1 Al^{3+} substituiert wird. Da Si^{4+} und Al^{3+} Teile der komplexen Ionen $(SiO_4)^{4-}$ bzw. von $(AlO_4)^{5-}$ sind, kommt an ihrer Stelle die Diadochieneigung der komplexen Ionen in Betracht, aber au sserdem, worauf wir weiter oben schon hingewiesen haben, müssen wir auch den Volumenquotienten von Ca^{2+} und von Na^{1+} in Rechnung stellen. Die Substituierbarkeitswahrscheinlichkeit kann in diesem Falle folgender-

weise berechnet werden :

$$H_E = \frac{r^3_{Ca^{2+}}}{r^3_{Na^{1+}}} \cdot \frac{r^3_{(SiO_4)^{4-}}}{r^3_{(AlO_4)^{5-}}} \cdot (x_{Si} - x_{Al} + 1).$$

Hier müsse man natürlich auch den Ionenradius von $(SiO_4)^{4-}$ und von $(AlO_4)^{5-}$ im Tremolit kennen. Da uns beide fehlen, haben wir den $(SiO_4)^{4-}$-Radius genommen, den F. LEUTWEIN und K. DOERFFEL für das Zr SiO_4-Gitter angegeben haben und folgten ihnen auch in der übrigens nicht ganz sicheren Annahme, dass der fehlende $(AlO_4)^{5-}$ Ionenradius mit dem von $(SiO_4)^{4-}$ gleich ist. Auf dieser Grundlage gerechnet erhielten wir für $H_{EW} = 1{,}5$ und für $H_{EG} = 1{,}6$, so dass also eine gute Substituierbarkeit wahrscheinlich gemacht werden kann.

Untersuchen wir nun vom Gesichtspunkte der Substituierbarkeitsmöglichkeit aus die in diesem Kapitel bereits ebenfalls erwähnte und von F. ZAMBONINI und F. LAVES erklärte Isomorphie des Olivins mit $Li_3(PO_4)$. Bekanntlich befindet sich das Mg^{2+}-Ion des Olivins in den oktaedrischen Lücken der Olivinstruktur, zwei Viertel der Lücken sind aber leer. Auf diese Weise besteht die Möglichkeit für den Eintritt von Li^{1+} durch die Inanspruchnahme einer von den beiden leeren Lücken so, dass dadurch keine Deformation zustande kommt. In der Berechnung des Substituierbarkeitswahrscheinlichkeit ziehen wir auch hier das Substituierbarkeitsverhältnis der komplexen Anionen $(SiO_4)^{4-}$ und $(PO_4)^{3-}$ ferner das von $2Mg^{2+} \leftarrow 2Li^{1+}$ und zum Schluss auch noch den Volumenquotienten von Li^{1+} und Mg^{2+} Ionen in Betracht. Die Eintrittsmöglichkeit des Li^{1+}-Ions an die leere Gitterstelle wird nämlich offenbar durch die Grösse des Mg^{2+}-Ions, das die andere Gitterstelle ähnlichen Charakters eingenommen hat, beeinflusst. Da im Falle isomorpher Mischung $2Mg^{2+}$ durch $2Li^{1+}$ vertreten werden, muss diese Tatsache unserer Meinung nach in der Berechnung des Indexes beachtet werden. Die Wahrscheinlichkeit der Substituierung wird folgendermassen berechnet :

$$H_E = \left[\frac{r^3_{Mg^{2+}}}{r^3_{Li^{1+}}} \cdot (x_{Mg} - x_{Li} + 1) \right]^2 \cdot \frac{r^3_{(SiO_4)^{4-}}}{r^3_{(PO_4)^{3-}}} (x_P - x_{Si} + 1) \cdot \frac{r^3_{Mg^{2+}}}{r^3_{Li^{1+}}} .$$

Auf Grund dessen erhalten wir folgende Werte : $H_{EW} = 4{,}3$ bzw. $H_{EG} = 2{,}3$. Als Radien der komplexen Ionen $(SiO_4)^{4-}$ und $(PO^4)^{3-}$ haben wir notgedrungen für den Formeltypus AB angegebene LEUTWEIN—DOERFFELsche Werte in Betracht gezogen. Der mit den GOLDSCHMIDTschen Ionenradien berechnete Index macht eine Substituierbarkeit noch wahrscheinlich, der mit den WYCKOFFschen Werten berechnete Index lässt aber nur eine zweifelhafte Substituierbarkeit vermuten. Wenn wir die H_T-Indizes betrachten, so macht der WYCKOFFsche Wert bereits keine Substituierbarkeit wahrscheinlich, während der GOLDSCHMIDTsche Wert noch eine Substituierbarkeit als wahr-

scheinlich anzeigt : $H_{TW} = 0{,}5 + 0{,}5 + 1{,}0 + 0{,}3 = 2{,}3$, $H_{TG} = 0{,}5 + 0{,}5 + + 0{,}6 + 0{,}0 = 1{,}6$

Wir haben bereits auch die Ableitung von Mullit $Al_4[Al_4(AlSi_3)O_{19{,}5}]$ (von Sillimanit $Al(AlSiO_5)$ durch die Bildung leerer Gitterstelle erwähnt. Wie wir wissen, ist die Zusammensetzung des Mullits etwas veränderlich im Vergleich zum Sillimanit. Die Struktur des Mullits kann aus der des Sillimanits bekanntlich durch die teilweise Substitution $(SiO_4)^{4-} \leftarrow (AlO_4)^{5-}$ abgeleitet werden, wobei das — infolge des negativen Ladungsüberschusses gestörte — elektrostatische Gleichgewicht durch das Austreten von O^{2-}-Ionen unter Hinterlassung von leeren Gitterstellen widerhergestellt wird. Da die Menge des Siliziums und Aluminiums in den Mulliten schwankend ist (es kann auch mehr oder weniger Al vorhanden sein als es in der Formel angegeben ist), können diese Glieder im Prinzip als solche Mullite aufgefasst werden, in denen Silizium auf diadoche Weise schwächer oder stärker durch Aluminium vertreten wird. Wir nehmen an, dass in der Beurteilung des Substituierbarkeitswahrscheinlichkeit die leere Gitterstelle nicht in Betracht kommt, sondern dass man nur die beiden komplexen Ionen in Rechnung stellen muss. Die Berechnung des Indexes H_E gedenken wir folgendermassen durchführen zu können :

$$H_E = \frac{r^3_{(AlO_4)^{5-}}}{r^3_{(SiO_4)^{4-}}} (x_{Si} - x_{Al} + 1) .$$

Wenn wir die Ionenradien dieser beiden komplexen Ionen als gleich gross annehmen (s. das Gesagte im Zusammenhang mit dem Tremolit), dann erhalten wir für den Index H_E den Wert von 1,3, der eine gute Substituierbarkeit wahrscheinlich macht.

3. Die Diadochieneigung in (homöopolaren) Atomgittern

Wenn wir nun die Substituierungen besprechen wollen, die in den im wesentlichen homöopolaren Atomgittern vor sich gehen, können auch hier, wie auch im Falle der Ionengitter das Verhältnis der Volumina und die Bindungsart in der Beurteilung der Wahrscheinlichkeit der Diadochieneigung in erster Linie zu Wort kommen.

In der Berechnung der Volumina haben wir aber natürlich nicht die Ionenradien sondern die entsprechenden Atomradien in Betracht zu ziehen.

Zahlreiche Sulfide, Selenide, Telluride, Sulfosalze usw., ja sogar auch Elemente (z. B. der Kohlenstoff) können bekanntlich in Atomgitter kristallisieren. Einige von ihnen können schon als Übergänge zu den metallischen Gittern betrachtet werden, diese weisen schon mehr oder minder die Eigenschaften von Legierungen auf, ausserdem sind uns manche Strukturen auch noch nicht mit der erwünschten Genauigkeit bekannt und dasselbe kann

auch für einige in Atomgittern zu verwendenden »kovalente Atomradien« gelten. Trotz dieser Schwierigkeiten können wir in der Berechnung der Diadochieneigung in vielen Fällen die »standard tetraedrischen« und die »standard oktaedrischen Atomradien« von PAULING—HUGGINS [83], sowie die von WYCKOFF berechneten tetraedrischen neutralen Atomradien [47] (welche im allgemeinen mit den standard tetraedrischen Radien von PAULING—HUGGINS gleich sind und nur manchmal zwischen ihnen eine geringe Abweichung festgestellt werden kann), ferner die aus den Kristallen des Nickelarsenidtyps berechneten Radien der letzt erwähnten Forschers gut verwenden.

Auch im Falle von homöopolaren Atomgittern rechnen wir sowohl mit einzelnen wie auch mit doppelten Substituierungen. Im Sphalerit kann z. B. ZnS durch GaAs vertreten werden.

Ein sehr wichtiges und verbreitetes Atomgitter in der Welt der Minerale stellt das Sphalerit- und Wurtzitgitter sowie das Pyrit- und das Nickelarsenidgitter dar. (V. M. GOLDSCHMIDT). Betrachten wir nun die Substituierbarkeiten in diesen Fällen.

Im kubisch flächenzentrierten Gitter des Sphalerit wird bekanntlich ein jedes Zn tetraedrisch von 4 S und jedes S wiederum von 4 Zn umgeben. Unter Berücksichtigung der für die tetraedrischen Anordnungen angegebene PAULING—HUGGINSschen standard tetraedrischen Atomradien oder WYCKOFFschen tetraedrischen neutralen Atomradien und der Verhältnisse der Elektronegativitäten ist es in diesem Falle möglich, uns über die Wahrscheinlichkeit der Substituierbarkeit zu orientieren. Dasselbe kann man auch für den Wurtzit behaupten, in dessen hexagonalem Gitter die Atome ebenfalls tetraedrisch angeordnet sind.

V. M. GOLDSCHMIDT weist darauf hin (1926), dass in solchen Strukturen die Entfernung zwischen den Atomen $A—B$ eine grössere physikalische Bedeutung besitzt als der individuelle Radius, indem diese Entfernung vom individuellen Atom unabhängig ist. Berechnen wir aber mit den WYCKOFFschen tetraedrischen neutralen oder aber mit den PAULING—HUGGINSschen standard tetraedrischen Atomradien die Entfernung zwischen den Atomen $A—B$ von solchen Verbindungen, in denen das eine Atom gleich ist, dann finden wir den Radius des anderen Atoms praktisch mit den WYCKOFFschen oder den PAULING—HUGGINSschen Werten übereinstimmend. Wenn wir aber mit der gemessenen Entfernung die aus den Atomradien berechenbarene vergleichen, so finden wir, dass auch diese Werte gut miteinander übereinstimmen. (Z. B. in dem Gitter von ZnS, ZnSe und ZnTe, in welchem die Entfernung $A—B$ nach WYCKOFF [47] der Reihe nach 2,36, 2,45 und 2,63 Å beträgt, ergibt sich für den Atomradius von *Zn* von jedem Wert berechnet 1,31 Å. Die aus den Radien erhaltene Entfernung $A—B$ stimmt ferner mit den tatsächlichen oben angegebenen Werten überein.)

In unseren Berechnungen haben wir die WYCKOFFschen tetraedrischen neutralen Atomradien angewendet.

Wie bekannt, kristallisieren im Sphalerit-Gittertypus sehr verschiedene Verbindungen, einzelne von ihnen mit einem mehr ionaren, andere eher mit einem mehr metallischen Charakter, eine Bedingung wird aber in jedem Fall erfüllt, dass die Summe der äusseren (Valenz-) Elektronen der beiderlei Atome acht ausmacht. Gewisse Verbindungen mit Sphaleritgitter (= Zinkoxydgitter) zeigen einen Übergang zu den Ionen-, andere dagegen zu den metallischen Gittern. Da Sphalerit auch als ein Mineral mit stark polarisiertem Ionengitter angesehen zu werden pflegt, haben wir ausser den Atomradien die Substituierbarkeit auch auf Grund der Ionenradien berechnet. Die Berechnung des Indexes H_E auch für den vorigen Fall gedenken wir übrigens sowohl für die einfache wie auch für die zusammengesetzte (gekoppelte) Substituierung so durchführen zu können, wie bei den Ionengittern, an die Stelle des Ionenradius tritt aber in diesem Fall der Atomradius. Z. B. wird für die Substituierung Zn ←Cd dieser Index, wenn wir die Elektronegativität von Zn als 1,5 angeben

$$H_E = \frac{r_{Cd}^3}{r_{Zn}^3} \cdot (x_{Cd} - x_{Zn} + 1) = 1{,}4$$

betragen. Die Substituierbarkeitswahrscheinlichkeit ist also gut zu bezeichnen.

Wenn wir die zusammengesetzte (gekoppelte) Substituierung mit dem Beispiel des ZnS ←GaAs-Paares veranschaulichen (die Elektronegativität von Zn mit dem Wert 1,5 berechnet), erhalten wir

$$H_E = \frac{r_{Zn}^3}{r_{Ga}^3} \cdot (x_{Ga} - x_{Zn} + 1) \cdot \frac{r_{As}^3}{r_S^3} \cdot (x_S - x_{As} + 1) = 2{,}6 \quad \text{und} \quad H_T = 1{,}3$$

so dass die Substituierbarkeit wahrscheinlich ist.

Im Sphalerit werden folgende Elemente auf Grund der Angaben von E. SCHROLL [66,67 mit H. HABERLANDT], I. OFTEDAL [68], R. E. STOIBER [69], H. V. WARREN und R. W. THOMPSON [70], J. E. HAWLEY—C. L. LEWIS—W. I. WARK [71] V. C. FRYKLUND jr. und J. D. FLETCHER [84] und anderen (V. GOLDSCHMIDT, Cl. PETERS, L. C. GRATON und G. A. HARCOURT, H. HABERLANDT, P. EVRARD, O. GABRIELSON.] angeführt : Mn, Fe, Co, Ni, Cd, Hg, Ga, In, Tl, Ge, Sn, As, Sb, Bi, Mo, Au, Te, Cu, V, Cr, Ba, Pb und Ag. Nach E. SCHROLL geht Tl immer mit As zusammen, H. V. WARREN und R. W. THOMPSON halten die Verunreinigung westkanadischer Sphalerite durch Sn, Cu, Pb, Sb, As, Au, Bi und Te für mechanische Einlegerung aus anderen Mineralien und schreiben auch Ti und V eine zweifelhafte Rolle zu [70]. Dieselbe Annahme findet sich auch bei V. C. FRYKLUND jr. und J. D. FLETCHER bezüglich des Ag der Sphalerite von Coeur d'Alène [84]. Von den angeführten

Metallen gibt Mn bekanntlich mit S das rote MnS, ferner das Cd und Hg das CdS und HgS, die alle im Sphaleritgitter kristallisieren. Für die Berechnung der Diadochieneigung der Metalle zum Zink sind, wie wir oben bereits erwähnt haben, entweder die WYCKOFFschen tetraedrischen neutralen oder aber die PAULING—HUGGINSschen standard tetraedrischen Atomradien zu verwenden V. M. GOLDSCHMIDT hat in der Untersuchung der Spurenelemente des Sphalerits die letzteren gebraucht [58]. Von mehreren Metallen, so z. B. von Fe, Co, Ni stehen uns die tetraedrischen Atomradien nicht zur Verfügung, für Fe haben wir zwar einen Radius aus dem Chalkopyrit berechnet, aber die Diadochiewahrscheinlichkeit der beiden anderen Elementen zum Zn konnten wir nicht untersuchen. Im übrigen kann man keine zuverlässig berechnen, weil FeS, NiS und CoS im Sphalerit- oder Wurtzitgitter rein nicht bekannt sind, obwohl das Auftreten von Fe, Co, Ni im Sphalerit oder Wurtzit eine Substituierung wahrscheinlich machen kann. Von den Elementen, die als mechanische Verunreinigungen betrachtet werden könnten, haben wir, mit Ausnahme des Te, abgesehen. In der *Tabelle 5* haben wir die Indexe der Substituierbarkeitswahrscheinlichkeiten $Zn^{II} \leftarrow R^{II}$ und in *Tabelle 6* die von $S'' \leftarrow M''$ zusammengestellt. R^{II} bedeutet ein »zweiwertiges« Metall und M'' ein Element der Sauerstoffgruppe. In den Berechnungen wurden die WYCKOFFschen tetraedrischen neutralen Atomradien angewandt. Da neuerdings die

Tabelle 5

$Zn^{II} \leftarrow R^{II}$	H_E	
	$x_{Zn}=1{,}5$	$x_{Zn}=1{,}7$
Zn^{II}	1,0	1,0
Mn^{II}	1,3	1,5
Sn^{II}	1,4	1,3
Cd^{II}	1,4	1,7
Mg^{II}	1,8	2,0
Be^{II}	1,9	2,3
Hg^{II}	2,0	1,7
$^{\circ}Fe^{II}$	1,7	1,6
Ga^{III}	1,2	1,2
In^{III}	1,4	1,4
Tl^{III}	2,0	1,7
Ge^{IV}	1,8* und 1,5**	1,5* und 1,2**
Sn^{IV}	1,6	1,3

Tabelle 6

$S'' \leftarrow M''$	H_E
S''	1,0
Se''.....	1,5
Te''	2,8
O''	9,3

° Berechnet mit einem aus Chalkopyrit gerechneten Atomradius
* Mit einem Atomradius von 1,15 Å gerechnet (s. weiter unten)
** Mit einem Atomradius von 1,22 Å gerechnet (s. weiter unten)

Elektronegativität von Zn auch mit einem Wert von 1,7 angegeben wird [72], haben wir die Indizes auch mit diesem Wert berechnet.

In der *Tabelle 5* sind Ga^{III}, In^{III}, Tl^{III} sowie auch Ge^{IV}, ferner auch Sn^{IV} angeführt. Sie werden alle noch später behandelt. Der tetraedrische Atomradius von Fe^{II} — wie wir bereits erwähnt haben — wurde aus dem Chalkopyrit berechnet (1,15 Å), wo aber Fe wahrscheinlich »dreiwertig« ist. Darum kann man annehmen, dass der Atomradius von Fe^{II} (wenn es gibt) auch etwas grösser sein dürfte als angegeben worden ist, welche Tatsache aber den Wert von H_E verbessert. Die H_E-Werte in der Tabelle 5 lassen alle eine Substituierbarkeit mit den in der Tabelle angegebenen Elementen zu.

Auf Grund der Indizes ist die Wahrscheinlichkeit der Substituierbarkeit von Mg bereits schwach und die von Be noch schwächer. Sphaleritanalysen mit einem Mg-Gehalt werden übrigens von J. C. BRANNER [73] mitgeteilt. Diese Sphalerite stammten aus verschiedenen Bergwerken von North Arkansas. Von 8 Analysen wiesen 7 einen Gehalt von Mg auf. Der MgO-Gehalt wurde von ihm in 2 Analysen nur in Spuren und in den übrigen in einer Menge von 0,03, 0,08, 0,10, 0,14 und 0,20% gefunden. Über das Vorhandensein von Be im Sphalerit stehen mir keine Daten zur Verfügung. J. E. HAWLEY, C. L. LEWIS und W. J. WARK [71] berichten über das Vorhandensein von Be aus *Gersdorffit*, *Nickelin*, *Maucherit*, *Breithauptit*, *Chalkopyrit* und wahrscheinlich aus *Pyrrhotin* und *Pentlandit*, also in Mineralien mit einem ziemlich verwandten und metallischen Charakter, sein Auftreten im Sphalerit ist also nicht als ausgeschlossen zu betrachten. Der Index H_E, den wir aus dem Ionenradius errechnen, macht seine Substituierung aber schon vollkommen unwahrscheinlich (s. *Tabelle 10*). Nach den Indizes der *Tabelle 6* kann Se ziemlich gut, Te schlecht und O bereits überhaupt nicht substituieren.

Ausser ZnS kristallisieren noch viele andere Verbindungen in der Sphalerit- und Wurtzitstruktur. Unter ihnen befinden sich mehrere, deren Elemente auch als Spurenelemente des Sphalerits erscheinen. Es kann also angenommen werden, dass diese sich infolge ihrer günstigen Eigenschaften im Sphalerit- oder Wurtzitkristall einbauen können. Im Falle der Sphalerite, die Ga und As enthalten, kann die bereits behandelte doppelte Substituierung von ZnS ←GaAs usw. angenommen werden. In der *Tabelle 7* geben wir die H_E — und H_T-Werte von mehreren solchen Substituierungen, bei denen wir die Elektronegativität des Zinks sowohl mit 1,5 wie auch mit 1,7 gleich berechnet haben, an.

Die Wahrscheinlichkeit der Substituierung wird z. B. im Falle ZnS ←GaP ($x_{Zn} = 1{,}5$) folgenderweise berechnet:

$$H_E = \frac{r_{Zn}^3}{r_{Ga}^3} \cdot (x_{Ga} - x_{Zn} + 1) \cdot \frac{r_P^3}{r_S^3} \cdot (x_S - x_P) = 2{,}0.$$

Tabelle 7

Substitution	$x_{Zn} = 1{,}5$		$x_{Zn} = 1{,}7$	
	H_T	H_E	H_T	H_E
ZnS ← GaP	0,8	2,0	0,8	2,0
GaAs	1,3	2,6	1,3	2,6
GaSb	3,2	5,0	3,2	5,0
InP	1,0	2,3	1,0	2,3
InAs	1,5	3,0	1,5	3,0
InSb	3,4	5,6	3,4	5,6
TlP	1,6	3,2	1,3	2,7
TlAs	2,1	4,2	1,8	3,6
TlSb	4,0	8,0	3,7	6,8

Tabelle 8

Substitution	$x_{Zn} = 1{,}5$		$x_{Zn} = 1{,}7$	
	H_T	H_E	H_T	H_E
ZnS ← AgCl	1,6	3,2	1,3	2,7
AgBr	1,6	3,2	1,3	2,7
AgJ	2,0	3,9	1,7	3,3

In der Beurteilung der Eintrittsmöglichkeit des Silbers muss man in Betracht ziehen, dass AgJ bekanntlich sowohl im Sphalerit- wie auch im Wurtzit- (Zinkit-) Gitter erscheint. Diese Tatsache weist darauf hin, dass das Ag auch einen tetraedrischen Radius besitzt, der nach WYCKOFF mit einer Grösse von 1,45 Å angegeben wird. Der tetraedrische Radius von J beträgt 1,33 Å. Es sind aber auch die tetraedrischen Radien von Cl und Br bekannt. Der erstere beträgt nach WYCKOFF 0,99 Å, der letztere 1,17 Å. Die Substituierung ZnS ←AgJ kann also vorgestellt werden und — obwohl weder AgCl noch AgBr in der Sphalerit- oder Wurtzitstruktur bekannt sind — es besteht auch die Möglichkeit, dass beide Verbindungen im Sphalerit (oder Wurtzit) ZnS vertreten können. Die *Tabelle 8* gibt die H_E- und H_T-Werte an, die wir unter dieser Annahme berechnet haben.

Eine schwache Substituierbarkeit kann auf Grund der Indizes mit AgCl und AgBr und eine sehr schwache mit AgJ wahrscheinlich gemacht werden.

Nach den Wahrscheinlichkeitsindizes der doppelten Substitutionen ist also letzten Endes der Eintritt von Ga, In, Tl, P, As und Ag wahrscheinlich zu machen, der von Sb aber nicht.

Anstelle der doppelten Substitutionen ist aber, zumindest im Falle von *Gallium* und wahrscheinlich auch in dem von *Indium* und *Thallium* eine Subtraktionssubstituierung möglich, also eine Substition, die unter Bildung leerer Gitterstellen vor sich geht. Bekannt ist nämlich im Sphalerit z. B. *Gallium* ohne *Arsen*. Nach D. F. C. MORRIS und F. M. BREWER [74] ist das Gallium im Sphalerit dreiwertig. Die Substitution kann nach ihrer Auffassung stattfinden, weil H. HAHN und W. KLINGER [75] für die Verbindung Ga_2S_3 unter 550—600° C eine Sphalerit- und darüber eine Wurtzitstruktur angeben und auf eine solche weisen auch die magnetischen Eigenschaften hin. Diese Substitution bedeutet aber an der Stelle des Metalls das Auftreten einer leeren Gitterstelle. Die Berechnung des Substitutionsindexes kann in diesem Falle auf Grund des Volumenquotienten und des Elektronegativitätenquotienten von Ga und Zn vorgenommen werden, wobei die Elektronegativität des Zinks mit 1,5 in die Rechnung gestellt wurde.

$$H_E = \frac{r_{Zn}^3}{r_{Ga}^3} \cdot (x_{Ga} - x_{Zn} + 1) = 1{,}2.$$

Mit einer Elektronegativität von 1,7 des Zinks berechnet, beträgt H_E ebenfalls 1,2. Beide Werte machen eine gute Substitution wahrscheinlich. Ein ähnlicher Fall ist übrigens auch mit *Indium* und *Thallium* im Zusammenhange anzunehmen, weil ihre Elektronenstruktur der des Galliums ähnlich ist. H_E beträgt in der Substitution mit In^{III} mit einer Elektronegativität von 1,5 oder 1,7 gerechnet 1,4 und mit Tl^{III} 2,0 bzw. 1,7. Die Indizes des Indiums machen noch eine sehr gute, die des Thalliums aber eine abgeschwächte Substituierbarkeit wahrscheinlich.

Die Indizes der gekoppelten Substitution sind bei *Germanium* nicht gut. F. M. BREWER, J. D. COX und D. F. C. MORRIS [76] halten es für möglich, dass, da im GeS_2- Gitter ein jedes Germaniumatom tetraedrisch von 4 Schwefelatomen umgeben wird, an die Stelle des Zinks vierwertiges Germanium tritt, obwohl es eine höhere Elektronenzahl aufweist als Zink. »Despite the fact that the germanium atom has a greater number of electrons than the zinc atom, this inclusion of germanium in blende, in place of zinc may be considered possible without postulating concomitant substitutions of atom with a smaller number of valency electrons, since the additional electrons may enter the conduction band of the crystal, or positive holes may be produced.« W. H. ZACHARIASEN [77] gibt im GeS_2 die Entfernung Ge—S mit 2,19 Å als mit einem Mittelwert an. Daraus kann für r_{Ge} der Wert von 1,15 Å berechnet werden. Den aus der Bindung Ge—Ge berechneten tetraedrischen Radius geben sowohl PAULING—HUGGINS wie auch WYCKOFF gleich mit einem Wert von 1,22 Å an. Da wir die Entfernung Ge—S nicht aus der Sphalerit- oder Wurtzitstruktur berechnen konnten, ziehen wir im weiteren beide Radien in Betracht. Unserer

Auffassung nach kann die Substituierbarkeitswahrscheinlichkeit auf derselben Weise berechnet werden, so wie wir das im Falle des Galliums bereits gesehen haben, gleich ob wir von der Bildung positiver Gitterleeren oder aber von dem Gedanken der Leitung ausgehen. Die H_E-Werte, die wir auf Grund der beiderlei Ge-Radien und der beiderlei Elektronegativitäten von Zn berechnet haben, fassen wir in der *Tabelle 9* zusammen.

Tabelle 9

Substitution	$r_{Ge} = 1{,}15$ Å		$r_{Ge} = 1{,}22$ Å	
	H_E		H_E	
	$x_{Zn} = 1{,}5$	$x_{Zn} = 1{,}7$	$x_{Zn} = 1{,}5$	$x_{Zn} = 1{,}7$
$Zn^{II} \leftarrow Ge^{II}$	1,8	1,5	1,5	1,2

Die Substituierbarkeitswahrscheinlichkeit kann also als gut bezeichne werden.

Auf Grund der ähnlichen Elektronenstruktur kann auch im Falle des Sn ein dem des Germaniums ähnlicher Substituierbarkeitsvorgang vorgestellt werden (obwohl SnS_2 ein Schichtgitter vom Kadmiumjodid-Typus besitzt, in welchem Sn nicht tetraedrisch koordiniert ist). Mit einem tetraedrischen Atomradius von 1,40 Å und unter Berücksichtigung der Elektronegativität des Zinkes von 1,5, ähnlich wie im Falle des Germaniums gerechnet, erhält man für H_E den Wert von 1,6 und, wenn man mit einer Elektronegativität des Zinks 1,7 rechnet, den Wert 1,3. Beide Indizes weisen auf eine gute Substituierbarkeit hin.

Im allgemeinen zeigen die Wahrscheinlichkeit der bekannten Spurenelementenvergesellschaftung im Sphalerit die Indizes H_E in einem genügenden Masse an.

Bekanntlich kann man die Sphaleritstruktur auch als ein stark polarisiertes Ionengitter auffassen. In Anbetracht dessen haben wir auch den Versuch unternommen, die H_E-Indizes auf Grund von Ionenradien zu berechnen. Diese Berechnungen haben wir sowohl mit den WYCKOFFschen wie auch mit den GOLDSCHMIDTschen Ionenradien, ferner mit einem Elektronegativitätswert des Zinks von 1,5 und 1,7 sowohl für isovalente wie auch für heterovalente gekoppelte Substitutionen durchgeführt. Die isovalenten Substitutionen sind zusammen mit denen, die dem Typus von der Berechnung leerer Gitterstellen zugehören, in *Tabelle 10* angegeben.

Die Berechnung des nicht gekoppelten sondern einfachen substituierenden Eintritts von Ga^{3+}, In^{3+}, Tl^{3+}, Sn^{3+} und Ge^{4+} kann nach der mit den tetraedrischen neutralen Atomradien und der Bildung leerer Gitterstellen bereits angegebenen Formel durchgeführt werden, anstatt der Atomradien muss man aber natürlich die Ionenradien anwenden. Auffallend sind die

ausserordentlich grossen Indizes von Be^{2+} gegenüber denen, die wir aus dem Atomradius errechnen können. Es wäre zweckdienlich, den Be-Gehalt der Sphalerite von verschiedener Genesis zu untersuchen, obwohl J. E. HAWLEY, C. L. LEWIS und W. J. WARK in Sphaleriten von Sudbury keinen Be-Gehalt gefunden haben [71].

Tabelle 10

Substitution	$x_{Zn} = 1{,}5$		$x_{Zn} = 1{,}7$	
	H_{EW}	H_{EG}	H_{EW}	H_{EG}
$Zn^{2+} \leftarrow Zn^{2+}$	1,0	1,0	1,0	1,0
Fe^{2+}	1,3	1,2	1,2	1,1
Mn^{2+}	1,1	1,4	1,3	1,7
Co^{2+}	1,4	1,2	1,2	1,0
Cu^{2+}	1,5	1,5	1,3	1,3
In^{3+}	1,6	1,5	1,6	1,5
Cd^{2+}	1,7	1,9	2,0	2,3
Mg^{2+}	1,8	1,6	2,0	1,8
Ge^{2+}	2,1	1,5	2,5	1,8
Sn^{2+}	2,1	1,6	1,9	1,5
Hg^{2+}	2,8	3,4	2,4	2,9
Be^{2+}	21,2	14,5	25,4	17,5
Ga^{3+}	2,3	2,6	2,3	2,6
In^{3+}	1,6	1,5	1,6	1,5
Tl^{3+}	2,8	2,8	2,4	2,4
Sn^{4+}	2,7	1,8	2,3	1,6
Ge^{4+}	4,1	8,1	3,4	6,7

Im BeS ist die gemessene Entfernung Be—S 2,10 Å, wenn man mit den WYCKOFFschen Ionenradien rechnet, erhält man 2,12 Å und mit Atomradien gerechnet 2,11 Å, d. h. dass alle Berechnungen gleiche Ergebnisse geben. Im Falle von ZnS haben wir schon mit anderen Verhältnissen zu tun, die auf verschiedenen Weisen berechneten Entfernungen Zn—S sind voneinander sehr abweichend. Die gemessene Entfernung beträgt 2,35 Å, aus den WYCKOFFschen Ionenradien ergibt sich ein Wert von 2,65 Å und aus den Atomradien gerechnet ein solcher von 2,36 Å, d. h. der letztere stimmt praktisch mit dem gemessenen Wert überein.

In der Untersuchung der Substituierbarkeitsmöglichkeit dieser Art von Ga^{3+}, In^{3+}, Tl^{3+}, P^{3+}, As^{3-}, Sb^{3-} und Ag^{1+} haben wir auch die Möglichkeit einer heterovalenten (gekoppelten) Diadochie in Betracht gezogen. Die H_E und H_T Werte der so gewonnenen gekoppelten Substituierungen haben

wir ohne die Substituierungen mit Ag^{1+} in der *Tabelle 11* zusammengefasst. Die Berechnungen haben wir mit den WYCKOFFschen Ionenradien durchgeführt.

Tabelle 11

Substitution	$x_{Zn} = 1{,}5$		$x_{Zn} = 1{,}7$	
	H_{TW}	H_{EW}	H_{TW}	H_{EW}
$Zn^{2+}S^{2-} \leftarrow Ga^{3+}P^{3-}$	1,7	3,4	1,7	3,4
$Ga^{3+}As^{3-}$	2,0	4,0	2,0	4,0
$Ga^{3+}Sb^{3-}$	2,8	5,8	2,8	5,8
$In^{3+}P^{3-}$	1,1	2,5	1,1	2,5
$In^{3+}As^{3-}$	1,3	2,9	1,3	2,9
$In^{3+}Sb^{3-}$	2,1	4,2	2,1	4,2
$Tl^{3+}P^{3-}$	2,3	4,2	1,9	3,6
$Tl^{3+}As^{3-}$	2,5	4,9	2,1	4,2
$Tl^{3+}Sb^{3-}$	3,3	7,2	2,9	6,2

Auf Grund dieser Indizes kann mit $In^{3+}P^{3-}$ nur eine schwache und mit $In^{3+}As^{3-}$, $Ga^{3+}P^{3-}$, $Ga^{3+}As^{3-}$ und $Tl^{3+}P^{3-}$ nur eine sehr schwache Substitution wahrscheinlich gemacht werden.

In der Untersuchung der Substitution des Silbers haben wir ebenfalls die H_E und H_T Werte, die man unter Annahme des Eintrittes von Silberhalogeniden erhalten kann, (mit den WYCKOFFschen Radien) berechnet und die erhaltenen Werte in der *Tabelle 12* zusammengefasst.

Tabelle 12

Substitution	$x_{Zn} = 1{,}5$		$x_{Zn} = 1{,}7$	
	H_{TW}	H_{EW}	H_{TW}	H_{EW}
$Zn^{2+}S^{2-} \leftarrow Ag^{1+}Cl^{1-}$	1,7	3,2	1,3	2,7
$Ag^{1+}Br^{1-}$	1,7	3,4	1,4	2,9
$Ag^{1+}J^{1-}$	2,0	4,0	1,7	3,4

Obwohl die Substitutionen noch wahrscheinlich gemacht werden können, sind sie immerhin im allgemeinen ungünstig zu bezeichnen.

Wenn wir nun die oben angeführten Gedankengänge zusammenfassen, kann man im allgemeinen feststellen, dass im Falle von Sphalerit nicht nur die Berechnungen mit den tetraedrischen neutralen Atomradien (oder auch mit den standard tetraedrischen Radien von PAULING—HUGGINS), sondern auch die mit den Ionenradien von WYCKOFF oder GOLDSCHMIDT ziemlich gut der Erfahrung entsprechen. Trotzdem scheint es uns, dass die WYCKOFF-

schen tetraedrischen neutralen oder die PAULING—HUGGINSschen standard tetraedrischen Radien in der Berechnung der Indizes im allgemeinen zuverlässigere Resultate ergeben, weil die Radien aus Gittern mit tetraedrischer Atomanordnung berechnet wurden.

Es gibt mehrere Minerale, die im *Nickelarsenid-Gittertyp* kristallisieren, so z. B. *Pyrrhotin*, *Eskebornit*, *Nickelin*, *Jaipurit*, *Arit*, *Breithauptit*.

Der NiAs-Gittertypus ist hexagonal, die Metallatome haben 6 metalloide und 2 metallische Nachbarn. Im Falle eines $c/a = 1{,}633$ »idealen« Achsenverhältnisses weisen die B-Atome dichteste hexagonale Kugelpackung auf, in der sich zweierlei, und zwar oktaedrische und tetraedrische Lücken befinden.

Bekanntlich (s. besonders die Untersuchungen von F. LAVES [78], ferner von F. LAVES und H. J. WALLBAUM [79] sowie die Besprechung von R. W. G. WYCKOFF [47]) kann das Gitter der Verbindungen vom NiAs-Gittertypus »mit Defizit« oder »aufgefüllt« sein. In den $A : B = 1 : 1$, d. h. der stöchiometrischen Zusammensetzung AB entsprechenden Verbindungen liegen die A-Atome in den tetraedrischen Lücken der hexagonalen Anionengitter dichtester Raumausfüllung, deren Anzahl mit der B-Atome übereinstimmt. Wenn die Anzahl der A-Atome kleiner als die der B-Atome ist, dann bleibt ein Teil der oktaedrischen Lücken leer, wenn sie aber grösser ist, dann kommt der Überschuss in die tetraedrischen Lücken, deren Anzahl das Doppelte der oktaedrischen Lücken beträgt. Ein Beispiel für den ersteren Fall kann nach F. LAVES der Pyrrhotin mit Schwefelüberschuss von der Zusammensetzung FeS_{1+x}, ferner noch die von $FeSe_{1+x}$ und für den letzteren Fall Fe_3Sb_2 sein. Der Fe-Mangel von FeS_{1+x} kann damit erklärt werden, dass ein Teil der »zweiwertigen« Fe-Atome durch »dreiwertige« Fe-Atome substituiert werden und im Falle von Fe_3Sb_2 das »dreiwertige« negative Sb erscheint [79].

Von den Mineralen mit Nickelarsenid-Gitter betrachten wir nun vom Gesichtspunkte der Diadochie aus das Pyrrhotin. Im Pyrrhotin ist, wie im allgemeinen in den Verbindungen vom NiAs-Typus, in der Bindung neben dem metallischen auch noch ein heteropolarer Teil [79], so dass ein gewisser Versuch für die Bestimmung der Diadochieneigung auf Grund des kovalenten—ionaren Bindungscharakters noch als zulässlich erscheint. Dann haben wir mit den für die Verbindungen vom NiAs-Gittertypus angegebenen WYCKOFFschen Radien [47] auf der bereits bekannten Weise H_E-Werte berechnet, wobei auch die im Gittertypus möglichen häufigen speziellen (subtraktive, additive) Substituierbarkeiten in Betracht gezogen worden sind.

In der Literatur ist es hauptsächlich auf Grund der Untersuchungen von H. SCHNEIDERHÖHN und H. MORITZ [80, 81], ferner von J. E. HAWLEY—C. L. LEWIS—W. J. WARK [71] und von V. C. FRYKLUND und R. S. HARNER [85] bekannt, dass im Pyrrhotin Ni, Co, Pd und andere *Metalle der Platingruppe*, Mn, Cu, Ag, Zn (wahrscheinlich), Pb, Be (wahrscheinlich), Cr, Ti, Sn

(wahrscheinlich), Sb (wahrscheinlich), Se, Te vorhanden sein kann. In der *Tabelle 13* geben wir die H_E-Indizes jener das Fe vertretenden Metalle an, für die WYCKOFF die aus dem Nickelarsenidgittertypus berechneten Radien angegeben hat. Tabelle 13 enthält nicht nur die H_E-Indizes, die wir aus den einfachen Substituierungen berechnet haben, sondern auch die, die mit der Bildung von leeren Gitterstellen zu erhalten sind. In der *Tabelle 14* sehen wir »Anionen«-Substituierungen und wir haben noch für mehrere Atompaare H_E Werte mit gekoppelter aber normaler Substituierung berechnet. Diese letzteren sind in *Tabelle 15* zusammengefasst.

Tabelle 13

Substitution	H_E
$Fe^{II} \leftarrow Cr^{II}$	1,2
Ni^{II}	1,3
Co^{II}	1,4
Pd^{II}	1,4
Mn^{II}	2,0
Cr^{III}	1,2
Pd^{III}	1,5
Pt^{III}	1,7
Fe^{III}	1,6

Tabelle 14

Substitution	H_E
$S'' \leftarrow Se''$	1,5
Te''	2,6

Tabelle 15

Substitution	H_E
$FeS \leftarrow CrAs$	2,8
$CrSb$	4,9
$MnAs$	2,7
$MnSb$	4,6
$FeAs$	3,7
$FeSb$	6,5
$CoAs$	3,5
$CoSb$	6,2
$NiAs$	3,8
$NiSb$	6,6
$PdAs$	3,4
$PdSb$	5,9
$PtAs$	3,9
$PtSb$	6,8

Die H_E-Werte der einfachen »Kationen«-Substituierungen scheinen mit Ausnahme von Cr in einer ziemlich guten Übereinstimmung mit der Erfahrung zu sein ; im Falle von Co und Ni kann aber nicht eine so starke Substitution beobachtet werden, wie das durch den H_E gezeigt wird. Die $S'' \leftarrow Se''$ bzw. Te" Substituierbarkeitswahrscheinlichkeits kann als eine entsprechende beurteilt werden. Die H_E-Werte der gekoppelten Substitutionen zeigen entweder das Fehlen der Substitutierbarkeit oder aber eine im allgemeinen nur schwache Wahrscheinlichkeit der Substituierbarkeit an. Über diese Substituierungen stehen uns noch kaum Angaben zur Verfügung. Schon das Auftreten des metallischen Bindungsteiles scheint im allgemeinen im

Pyrrhotin in den Indizes, die man auf die ionare—kovalente Bindung aufgebaut hat, eine gewisse Störung zu verursachen.

Betrachten wir nun etwas die Substituierbarkeitswahrscheinlichkeit auch im *Pyrit*. Das Pyritgitter ist ebenfalls ein sehr verbreiteter Typ. Seiner Struktur nach kann es als ein Steinsalzgitter bezeichnet werden, in welchem an der Stelle der Natriumatome sich Eisen- (oder andere Metall-) Atome befinden und die Stellen der Chlorionen von einem sich berührenden Schwefelatompaar eingenommen werden. Ein jedes von den Metallatomen wird von sechs Metalloid- (nicht Metall-) Nachbarn umgeben, die die Ecken eines beinahe regelmässigen Oktaeders einnehmen und jedes Metalloidatom besitzt drei Metall- und einen Metalloidnachbarn. Die Minerale, die in diesem Gitter kristallisieren, besitzen mit Ausnahme des Hauerit (MnS) schon halbmetallische Eigenschaften. L. PAULING und M. L. HUGGINS [83] geben für die Metalle im Pyritgittertypus sogenannte standard oktaedrische Radien an. Für die Metalloide können ihre standard tetraedrischen Radien oder aber die WYCKOFFschen tetraedrischen neutralen Atomradien angewandt werden. PAULING und HUGGINS haben in ihren Berechnungen die standard tetraedrischen Radien angewandt, worin auch wir ihnen hier folgten.

Die PAULING—HUGGINSschen standard oktaedrischen Radien können wir aber nicht nur im Falle von Verbindungen des Pyrittypus, sondern auch bei den Mineralien verwenden, die mit Gitter des Kobaltintypus und des Markasittypus kristallisieren. (Im Kobaltintypus tritt an die Stelle des einen S des S—S-Paares ein As oder Sb. In allen diesen Typen kristallisieren mehrere Minerale.)

Für die aus Pyrit (oder Markasit) bekannten zahlreichen Substituierungen haben wir die H_E-Indizes auf Grund der PAULING—HUGGINSschen standard oktaedrischen (für die Metallatome) und auf den der standard tetraedrischen (für die Metalloidatome, für die »Anionen«) Radien berechnet. Im Falle der einfachen Substitution erhält man auch hier den Wert von H_E als Produkt des Volumenquotienten und der reduzierten Elektronegativitätenquotienten. Im Falle des Eintrittes eines Atoms, dessen »Wertigkeit« von der Atome von FeS_2 abweicht, haben wir, wie wir das bereits im Falle des Sphalerits und Pyrrhotins gesehen haben, mit einer gekoppelten Substitution gerechnet. Die Literatur führt aus dem Pyrit hauptsächlich Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Au, Ag, Platinmetalle, Se, und As an (s. z. B. die Angaben bei den einzelnen Elementen im Buch Geochemistry von K. RANKAMA und TH. G. SAHAMA [55]).

Die für die ionaren—kovalenten Bindungen aufgebaute Berechnung ist infolge der Übergänge in den metallischen Charakter wahrscheinlich auch hier schon als weniger zuverlässlich anzusehen. In der *Tabelle 16* geben wir die H_E-Werte der einfachen und der *Tabelle 17* die H_E-bzw. auch die H_T-Werte der gekoppelten Substitutionen an.

Tabelle 16

Substitution	H_E
$Fe^{II} \leftarrow Fe^{II}$	1,0
Co^{II}	1,3
Ni^{II}	1,5
Ru^{II}	1,8
Os^{II}	1,8
Rh^{II}	2,3
Mn^{II}	2,5

Tabelle 17

Substitution	H_T	H_E
$Fe^{II}S \leftarrow Fe^{II}S$	1,0	1,0
$Pd^{IV}As$	1,8	3,6
$Pd^{IV}Sb$	3,4	6,2
$Pt^{IV}P$	1,6	2,9
$Pt^{IV}As$	2,0	3,8
$Pt^{IV}Sb$	3,6	6,7
$Au^{IV}As$	2,7	5,4
$Au^{IV}Sb$	4,3	9,4

Aus der Tabelle der einfachen Substitutionen ist es zu ersehen, dass die Möglichkeit eines diadochen Eintrittes von Co, Ni, Ru, Os, Rh und Mn auf Grund der H_E-Werte als wahrscheinlich zu betrachten ist. Am günstigsten ist dieser Wert für Co und er wird bis zum Mn der Reihenfolge nach immer ungünstiger. Aus den gekoppelten Substitutionen ist noch die Wahrscheinlichkeit der Substituierbarkeit von Pd, Pt, P und As zu entnehmen. Auf Grund der Werte in der Tabelle 6 (welche allerdings auf Grund der WYCKOFF-schen tetraedrischen neutralen Atomradien berechnet wurden) kann eine gute Substituierbarkeit für das Se und eine bereits sehr schwache für das Te wahrscheinlich gemacht werden. Von den aus dem Pyrit angeführten Spurenelementen kann der diadoche Eintritt des Au auf Grund der gekoppelten Substitutionen nicht wahrscheinlich gemacht werden. Cu und Ag konnten wir an Mangel der Radiusangaben nicht berechnen, die diadoche Substitutionswahrscheinlichkeit der übrigen Spurenelemente wird durch die H_E-Indizes unterstützt, Au und Ag können wahrscheinlich als feine mechanische Legierungseinschlüsse des Pyrits aufgefasst werden (erzmikroskopisch nachgewiesen!), während das Cu aus Chalkopyritverunreinigung ebenfalls vom Einschlusscharakter herstammen kann.

4. Schlussergänzungen

Nachdem wir unsere Substituierbarkeitsindizes sowie ihren Gebrauch besprochen haben, können wir behaupten, dass sie eher einen statischeren Charakter besitzten, wie darauf übrigens in seinem Buche, wo er auch die Rolle unserer früheren Indizes in der Substituierung der Spurenelemente behandelt, E. SZÁDECZKY-KARDOSS schon hingewiesen hat [34]. Von energetischen Überlegungen haben wir vorläufig abgesehen, wobei wir aber natürlich die grosse Bedeutung der energetischen Rechnungen für die Beurteilung

der Vorgänge der Kristallisation, besonders in der Ausbildung der Reihenfolge der Substituierungen, ja sogar in vielen Fällen der Substituierungen selbst anerkennen.

Den speziellen *Einfluss des Gitters* auf die Diadochie, abgesehen von den allgemeinen Typen — Ionengitter, Atomgitter — und von den damit zusammenhängenden speziellen Radien — Ionenradien, verschiedene Atomradien — nehmen unsere Indizes nicht wahr, übrigens scheint es so zu sein, dass man in den meisten Fällen auch nicht einen derartigen speziellen Einfluss berücksichtigen muss. Besonders bezieht sich das auf die Ionengitter, obwohl auch bei ihnen spezielle Fälle vorkommen können. Als solcher kann z. B. die schwache Diadochie von Ca^{2+} ↚ Sr^{2+} oder sogar ihr vollkommenes Fehlen

Tabelle I

Die Elektronegativitäten von L. PAULING mit Ergänzungen (hauptsächlich) von M. HAÏSSINSKY
Die Werte in Klammern sind nur geschätzt

Ac	1,0	Eu	(1,1)	N	3,0	Si	1,8
Ag	1,8	F	4,0	Na	0,9	Sm	(1,1)
Al	1,5	Fe^{2}	1,65	Nb	1,6	Sn^{2}	1,65
As	2,0	Fe^{3}	1,8	Nd	(1,1)	Sn^{4}	1,8
Au^{1+}	2,3	Ga	1,6	Ni	1,7	Sr	1,0
Au^{3+}	2,9	Gd	(1,1)	O	3,5	Ta	1,4
B	2,0	Ge	1,7	Os	2,1	Tb	(1,2)
Ba	0,85	H	2,1	P	2,1	Te	2,1
Be	1,5	Hf	1,3	Pa	1,4	Th	1,1
Bi	1,8	Hg^{1}	1,8	Pb^{2}	1,6	Ti^{3}	(1,5)
Br	2,8	Hg^{2}	1,9	Pb^{4}	1,8	Ti^{4}	1,6
C	2,5	Ho	(1,2)	Pd	2,0	Tl^{1}	1,5
Ca	1,0	J	2,6	Pm	(1,1)	Tl^{3}	1,9
Cd	1,5	In	1,6	Pr	1,1	Tm	(1,2)
Ce^{3}	1,05	Ir	2,1	Pt	2,1	U^{4}	1,3
Cl	3,0	K	0,8	Ra	0,8	V^{3}	1,35
Co	1,7	La	1,1	Rb	0,8	V^{4}	1,65
Cr^{2}	1,5	Li	1,0	Rh	2,1	V^{5}	1,8
Cr^{3}	1,6	Lu	(1,2)	Ru	2,05	W^{4}	1,6
Cr^{6}	2,1	Mg	1,2	S	2,5	W^{6}	2,1
Cs	0,7	Mn^{2}	1,4	Sb^{3}	1,8	Y	1,2
Cu^{1}	1,8	Mn^{3}	1,5	Sb^{5}	2,1	Yb	(1,2)
Cu^{2}	2,0	Mn^{7}	2,3	Sc	1,3	Zn	1,5
Dy	(1,2)	Mo^{4}	1,6	Se	2,3	Zr	1,4
Er	(1,2)	Mo^{6}	2,1				

trotz eines sehr guten H_E-Index im Diopsid sein. Dieser Fall wurde von P. Eskola [86] bereits im Jahre 1922 beobachtet. Es wurde von ihm darauf hingewiesen, dass es keinen Strontiumdiopsid gibt, ferner dass »in those compounds in which the lime may possibly be replaced by magnesia and ferrous oxide it cannot be replaced by strontia or baryta«. Diese Erscheinung kann dadurch erklärt werden, dass im Diopsid das mit dem Ca^{2+}-Kation strukturell gleichwertige und in ähnlich bedeutender Menge vorhandene Mg^{2+}-Kation so klein ist, dass in Anbetracht seiner grossen Menge und dadurch der grossen Rolle, die es in der Regelung des Gittermasses spielt, den Eintritt von solchen Kationen, die wesentlich grösser sind als Ca^{2+}, die allerdings an die Stelle von Ca^{2+} grundsätzlich eintreten könnten, nicht mehr zulässt. In diesem Fall ist also sozusagen der H_E-Index der $Mg^{2+} \leftarrow Sr^{2+}$ Substituierbarkeit für die Eintrittsmöglichkeit von Sr^{2+} massgebend. Mit den Wyckoffschen Ionenradien berechnet beträgt er 4,7, also die Wahrscheinlichkeit der Diadochie ist schlecht. In allen solchen speziellen Fällen müssen wir übrigens die Lage einzeln abwägen.

Wir möchten zum Schluss noch erwähnen, dass unsere Formeln nicht unmittelbar einen streng physikalischen Sinn beanspruchen, sie dienen nur dazu, um eine formelartige Berechnung der beobachteten Substitutionserscheinungen annähernd zu ermöglichen.

Die Rechnungen zur vorliegenden Arbeit haben die Herren Assistenten P. Kisházi und I. Boldizsár ausgeführt. Ich möchte auch hier für ihre Mühewaltung herzlich danken.

SCHRIFTTUM

1. Goldschmidt, V. M.: The principles of distribution of chemical elements and rocks Journ. Chem. Soc, **1937,** 655—673.
2. Bijvoet, J. M., Kolkmeijer, N. H. und MacGillavry, C. H.: Röntgenanalysen von Krystallen. 1940. 163.
3. Vendel, M.: Zusammenhänge zwischen Gesteinsprovinzen und Metallprovinzen. Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem bánya- és kohómérnöki osztályának Közleményei. Mitteilungen der berg- und hüttenmännischen Abteilung der Universität für technische und Wirtschaftwiss. Sopron, **17,** 206—324. 1948—49.
4. Sullivan, C. J.: Ore and granitization. Econ. Geol. **43,** 411—498. 1943.
5. Sullivan, C. J.: Ore and granitization. Discussion. Econ. Geol., **44,** 336—345. 1949.
6. Wilson, H. D. B.: Geology and geochemistry of base metal deposits. Econ. Geol., **48,** 370—407. 1953.
7. Vendel, M.: Ionok és atomok helyettesíthetősége geokémiai szempontból. Magyar Tud. Akad. Műszaki Osztályának Közleményei. **14,** 159—208. 1954. — Die Substituierbarkeit der Ionen und Atomen von geochemischem Gesichtspunkte. Acta Geologica, **3,** 245—300. 1955.
8. Vendel, M.: Zusammenhänge zwischen der Substituierbarkeit der Ionen und der Lagerstättenbildung. Berg- und hüttenmänn. Monatshefte, **101,** 44—45. 1956.
9. Vendel, M. und Frauenhoffer, Kr. (Chr): Ionensubstituierbarkeitindizes für Ionenkristalle berechnet auf Grund der *Pauling-Ahrens*schen Ionenradien. Mitteil. d. Fakultäten f. Bergingenieure und Geoingenieure. Sopron, **11,** 191—207. 1955.
10. Strunz, H.: Titanit und Tilasit. Über die Verwandtschaft der Silikate mit den Phosphaten. Z. f. Krist., **96,** 7—14. 1936.

11. Strunz, H.: Isotypie und Isomorphie. (I. Mitteilung zur Kristallochemie). Die Naturwissenschaften, **30,** 520—531. 1942.
12. Niggli, P.: Mineralogische Probleme der Kristallstruktur. Leipzig, 1938.
13. Strunz, H.: Mineralogische Tabellen. 2. Auflage. 1949.
14. Zambonini, F.: L'isomorfismo dell'albite con l'anortite Nota I. Rendiconti, Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali, **XXXI,** 295—301.
15. Saukow, A. A.: Geochemie. 1953.
16. Goldschmidt, V. M.: Geochemische Verteilungsgesetze. 1926. VII. 89.
17. Hägg, J.: Solid solutions with a varying number of atoms in the unit cell. Z. f. Krist., **91,** 114—122. 1935.
18. Zintl, E. und Udgårdh, A.: Über die Mischkristallbildung zwischen einigen salzartigen Fluoriden von verschiedenem Formeltypus. Z. anorg. u. allg. Chem. **240,** 150—156. 1939.
19. Náray-Szabó, I.: Kristálykémia. Budapest, 1944.
20. Strock, L. W.: Classification of crystal structures with defect lattices. Z. f. Krist., **93,** 285—311. 1936.
21. Zambonini, F. und Laves, F.: Über die Kristallstruktur des Li_3PO_4 und seine Beziehung zum Strukturtyp des Olivins. Z. f. Krist. **83,** 26—28. 1932.
22. Bragg, W. L. und Brown, G. B.: Die Struktur des Olivins. Z. f. Krist., **63,** 538—556. 1926.
23. Sundius, N.: The classification of the Hornblendes and the solid solutions in the Amphibolgroup. Sveriges Geologiska Undersökning. Årsbok, **40,** 1—36. 1946.
24. Taylor, W. H.: The structure of sillimanite and mullite. Z. f. Krist., **68,** 503—521. 1929.
25. Posnjak, E. and Greig, J. W.: Notes on the X-ray diffraction patterns of mullite. Journ. Amer. Ceram. Soc., **16,** 569—583. 1933. Ref. Strukturber. **III.** 515—516. 1933—35.
26. Goldschmidt, V. M.: Über die kristallchemischen Beziehungen zwischen Gallium und Aluminium, Germanium und Silicium. Norsk. Geologisk. Tidskrift, **12,** 248—264. 1931.
27. Ahrens, L. H.: The use of the ionization potentials. Part. II. Anionaffinity and geochemistry. Geochim. Cosmochim. Acta, **3,** 1—33. 1953.
28. Eitel, W.: The physical chemistry of the silicates. 1954. 71.
29. Fersman, A. E.: Energy indices in geochemistry. C. R. Acad. Sci. URSS. **2,** 266—269. 1935.
30. Fersman, A. E.: The EK System. C. R. Acad. Sci. URSS **2,** 564—566. 1935.
31. Doerffel, Kl.: Das System der Ionenenergien. Freiberger Forschungshefte., C. **20,** 9—104 1956.
32. Leutwein, F. und Doerffel, Kl.: Über einige Verfahren zur theoretischen Klärung geochemischer Prozesse unter besonderer Berücksichtigung der Gitterenergie. Geologie, **2.** 65—100. 1956.
33. Szádeczky-Kardoss, E.: Vorläufiges über Anionpotentiale u. Verbindungspotentiale. Acta. Geol. Acad. Sci. Hung. **2,** 285—299. 1954.
34. Szádeczky-Kardoss, E.: Geokémia. 1955.
35. Pauling, L.: The nature of the chemical bond. 1948.
36. Pauling, L.: General Chemistry. 1953.
37. Pauling, L.: College Chemistry. 2. ed. 1955.
38. Wells, A. F.: Structural inorganic chemistry. 2. ed. 1950.
39. Fyfe, W. S.: Isomorphisme and bond type. Amer. Miner., **36,** 538—542. 1951.
40. Ramberg, H.: Chemical bonds and distribution of cations in silicates. Journ. Geol. **60,** 331—355. 1952.
41. Gruner, J. W.: An attempt to average silicates in the order of reaction energies at relatively low temperatures. Amer. Mineral., **35,** 137—148. 1950.
42. Ringwood, R. E.: The principles governing trace element distribution during magmatic crystallization. Part I. The influence of electronegativity. Geochim. Cosmochim. Acta, **7,** 189—202. Part II. The role of complex formation. Ibid. 242—254. 1955.
43. Fyfe, W. S.: The problem of bond type. Amer. Miner., **39,** 991—1004. 1954.
44. Haïssinsky, M.: Échelle des electronégativités de Pauling et chaleurs de formation des composés inorganiques. Journ. de Physique et le Radium, **7,** 7—11. 1946.
45. Goldschmidt, V. M.: Kristallchemie. Handb. d. Naturwiss. 2. Aufl. (Leipzig) 1934. **5.**
46. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Kalium Anhangband. 1942. System-Nummer 22. 7—9.
47. Wyckoff, R. W. G.: Crystal Structures. 1948.
48. Jänecke, E.: Über die Umwandlungserscheinungen der isomorphen Mischungen von KCl-NaCl und AgCl-NaCl und deren vollständiges Zustandsdiagramm. Z. phys.Chemie, **90,** 297—312. 1915.
49. Havighurst, R. J., Mack, E. Jr und Blake F. C.: Feste Lösungen der Alkali- und Ammoniumhalogenide. Journ. Am. Soc., **47,** 29—43. 1925.

50. THOMAS, E. B. and WOOD, L. J.: A study of some reactions between dry inorganic salts. Journ. Am. Chem. Soc., **56,** 92—97. 1934.
51. GOSSNER, B.: Untersuchung polymorpher Körper. Z. f. Krist., **38,** 110—168. 1904.
52. EITEL, W.: Über Entmischungsdispersiode in anisotropen Medien. Centralbl. f. Min., **1919,** 173—183.
53. BARTH, T. und LUNDE, G.: Der Unterschied der Gitterkonstanten von Steinsalz und von chemisch reinem Natriumchlorid. Z. f. phys. Chemie., **1927,** 126—422.
54. RINNE, F.: Bemerkungen zur orientierenden Wirkung der Kristallfelder des Steinsalzes und des Sylvins. Centralbl. f. Min., **1921,** 577—580.
55. RANKAMA, K. and SAHAMA, TH. G.: Geochemistry. 2. Impr. 1952.
56. GRAHMANN, W.: Über Barytocoelestin und das Verhältnis von Anhydrit zu Coelestin und Baryt. N. Jb. f. Min. etc., **1920,** 1—23.
57. WAGER, L. R. and MITCHELL, R. L.: The distribution of trace elements during strong fractionation of basic magma. — A further study of the Skaergaard intrusion. East Greenland. Geochim. Cosmochim. Acta, **1,** 129—208. 1951.
58. GOLDSCHMIDT, V. M.: Geochemistry. 1954.
59. BROOMÉ, B. H.: Röntgenographische Untersuchung einiger Mischkristalle der Systeme (Na, Ag) Cl und K(Cl, Br). Z. anorg. Chemie., **143,** 60—75. 1925.
60. LE BLANC, M. und QUENSTÄDT, J.: Auflösungsversuche an NaCl-AgCl-Mischkristallen in Pyridin sowie Kristallanalysen dieser Mischkristalle mittels Röntgenstrahlen. Z. phys. Chemie., **150,** A. 321—348. 1930.
61. LEHMANN, O.: Mikrophysikalische Untersuchungen. Z. Krist., **12,** 377—410. 1887.
62. DOELTER, C.: Baryt. Handbuch der Mineralchemie, **IV.** 2, 251—252. 1929.
63. SIEGL, W.: Über den Plumbocalcit von Tsumeb, nebst Beiträgen zur Kenntnis des Tarnowitzites. Z. f. Krist., **99, A.** 95—121. 1938.
64. O'DANIEL, H.: Ein neues Tarnowitzitvorkommen von Tsumeb-Otavi und die Frage der wechselseitigen isomorphen Verteilung von *Ca* und *Pb*. Z. f. Krist., **74,** 333—362 1930.
65. MACHATSCHKI, F.: Synthese des Durangites $NaAlF(AsO_4)$. Z. f. Krist. **103,** 221—227. 1941.
66. SCHROLL, E.: Über das Vorkommen einiger Spurenmetalle in Blei-Zink-Erzen der ostalpinen Metallprovinz. Tschermaks min. petr. Mitt. 3. Folge. **5,** 183—208. 1955.
67. HABERLANDT, H. und SCHROLL, E.: Über den Wert oder Unwert der Spurenelement-Analyse für die Lagerstättenforschung, Minerogenese und Petrogenese. Tschermaks min. petr. Mitt. 3. Folge, **5,** 110—122. 1954.
68. OFTEDAL, I.: Untersuchungen über die Nebenbestandteile von Erzmineralien norwegischer zinkblendeführender Vorkommen. Skrifter utgivt av Norske Videnskaps-Akad. Oslo. I. Mat. — naturw. Kl. No. **8,** 103.
69. STOIBER, R. E.: Minor elements in sphalerites. Econ. Geol., **35,** 501—519. 1940.
70. WARREN, H. V. and THOMPSON, R. V.: Sphalerites from Western Canada. Econ. Geol. **40,** 309—335. 1945.
71. HAWLEY, J. E., LEWIS, C. L. and WARK, W. J.: Spectrographic study of platinum and palladium in common sulphides and arsenides of the Sudbury District. Ontario. Econ. Geol. **46,** 149—162. 1951.
72. ALTSCHÜLLER, A. P.: The electronegativities and some electronaffinities of copper, zinc and gallium subgroup elements. Journ. Chem. Phys. **22,** 765. 1954.
73. SEEBACH, M.: Zinkblende. Handbuch der Mineralchemie. **IV.** 1. 304—328. 1926. BRANNER, J. C.: Trans. Amer. Inst. Eng. **31,** 572. 1902.
74. MORRIS, D. F. C. and BREWER, F. M.: The occurrence of gallium in blende. Geochim. Chosmochim. Acta, **5,** 134—141. 1954.
75. HAHN, H. und KLINGER, W.: Über die Kristallstrukturen von Ga_2S_3 und Ga_2Se_3 und Ga_2Te_3. Z. anorg. Chemie, **259,** 135—142. 1949.
76. BREWER, F. M., COX, J. D. and MORRIS, D. F. C.: The occurence of Germanium in blende. Geochim. Cosmochim. Acta, **8,** 131—136. 1955.
77. ZACHARIASEN, W. H.: The crystal lattice of germano sulphide, GeS. Phys. Rev., **40,** 917—922. 1917.
78. LAVES, F.: Die Bau-Zusammenhänge innerhalb der Kristallstruktur I—II. Z. f. Krist., **73,** 202—274, 275—324. 1930.
79. LAVES, F. und WALLBAUM, H. J.: Über einige neue Vertreter des NiAs-Typs und ihre kristallchemische Bedeutung. Z. f. angew. Miner. **4,** 17—46. 1943.
80. SCHNEIDERHÖHN, H. und MORITZ, H.: Die Oxydationszone im platinführenden Sulfidpyroxenit (Merensky Reef) des Bushwelds in Transvaal. Centralbl. f. Min. **1939, A.** 1—12.

81. SCHNEIDERHÖHN, H. und MORITZ, H.: Extraktionsversuche mit Aufbereitungsabgängen und Erzen aus der Oxydationszone der platinführenden Sulfidpyroxenite des Merensky Reefs in Bushveld, Transvaal. Metallwirtschaft, **18,** 211—216. 1939.
82. STRUNZ, H.: Mineralien der Descloizitgruppe. Z. f. Krist., **101,** 496—506. 1939.
83. PAULING, L. and HUGGINS, M. L.: Covalent radii of atoms and interatomic distances in crystals containing electron-pair bonds. Z. f. Krist., **87,** 205—238. 1934.
84. FRYKLUND, V. C. jr. and FLETCHER, J. D.: Geochemistry of sphalerite from the Star mine, Coeur d'Alène District, Idaho. Econ. Geol., **51,** 223—247. 1956.
85. FRYKLUND, V. C. jr. and HARNER, R. S.: Comments on minor elements in pyrrhotite Econ. Geol., **50,** 339—344. 1955.
86. ESKOLA, P.: The silicates of strontium and barium. Amer. Journ. Sci. Ser. **4, 5,** 331—375 1922.
87. HABERLANDT, H.: Die systematische Grundlage und die Fortschritte in der Erforschung der Spurenelemente als geochemische Leitelemente in Mineralien und Erzen. Fortschr. d. Miner., **31,** 76—89. 1953.
88. LANDOLT-BÖRNSTEIN: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. 6. Aufl. Bd. 1. Teil. 4. 1955. 521.
89. SCHIEBOLD, E.: Über die Isomorphie der Feldspatmineralien. Neues Jahrb. Min. Geol., Beilage-Bd. **64,, A.** p. 251—319. 1931.
90. HANNAY, N. B.—SMYTH, C. P.: The dipole moment of hydrogen fluoride and the ionic charakter of bonds. Journ. Amer. Chem. Soc., **48,** 171—173. 1946.

THE REPLACEABILITY OF IONS AND ATOMS FROM THE GEOCHEMICAL POINT OF VIEW

II. ON THE APPROXIMATE DETERMINATION OF THE TENDENCY TO DIADOCHY

M. VENDEL

Abstract

The author emphasizes the importance of diadochy in the formation of ore deposits and especially of deposits of magmatic origin and in this connection, depending also on his former investigations executed in this line, draws the attention to the utility of expressing the tendency to diadochy of chemical elements by numerical values, which could further the estimation of the intensity of filtering processes, taking place in the course of crystallization and playing an important role in the enrichment of elements. Consequently, on the basis of the volume of ions (in the case of ionic lattices) or of atoms (in the case of atomic lattices, with the exception of metallic lattices), as well as of the electronegativities of PAULING he made an attempt at the numerical expression of the tendency to diadochy of ions and atoms. In the weaker or stronger tendency to diadochy the volume of the substituting particles and the quality of the bond must be considered to be fundamental ; as both factors can be characterized by numerical values meeting the requirements of practice, the author was of the opinion that by their assistance the formation of the indices expressing the probability of the substitution will prove to be possible. The index of the probability of substitution has been formed in the case of an isovalent substitution simply as the product of the volumetric quotient of the particle (ion, atom) to be substituted and the substituting particle (putting the greater value always into the numerator) and of the so-called reduced electronegativity relationship. The reduced electronegativity relationship is essentially also a quotient and is formed in such a manner that from the electronegativities of the particle (ion, atom) to be substituted and of the substituting particle the lesser is considered to be equal to 1 and the greater is increased or decreased by the value required to complete the lesser value to 1, then the latter value is put into the numerator and 1 into the denominator and a new quotient is formed. This quotient is the reduced electronegativity quotient, multiplying which by the volumetric quotient the index of the probable tendency to diadochy is obtained. In accordance with our assumption the lesser or greater divergence of this index from 1 renders a lesser or greater tendency to diadochy probable. By forming the reduced electronegativity quotient in this manner it could be attained that in the case of two partners (the partner to be substituted and the substituting one) of any electronegativity, but of equal electronegativity differences the value modifying the ionicity of the bond remains always the same. After enumerating the chief types of substitutions, the author demonstrates the utility of such indices on definite examples, not only in isovalent, but also in heterovalent and even additive and substractive substitutions, both in ionic lattices and in common — substantially

homopolar — atomic lattices. In the case of heterovalent bonded substitutions the indices of the probability of substitution were formed from the product of the volumetric quotients computed separately for every pair consisting of particles to be substituted and substituting particles, and of the reduced electronegativity relationship, while the formulas applied in heterovalent substractive and additive substitutions have been indicated by converting them from the above mentioned formulas in an adequate sense.

The acceptability from the practical point of view of the procedure applied in the forming of the indices, viz. of the forming of products from the volumetric quotient and the reduced electronegativity relationship, that is our supposition that these factors exert an approximately equal influence on the development of the tendence to diadochy, is demonstrated on examples.

ЗАМЕЩАЕМОСТЬ ИОНОВ И АТОМОВ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ГЕОХИМИИ

II. О ПРИБЛИЖЕННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ДИАДОХСКОЙ СКЛОННОСТИ

М. ВЕНДЕЛЬ

Резюме

Автор подчеркивает значение диадохии в образовании залежей, а особенно залежей магматического происхождения и в связи с этим, опираясь на свои прежние исследования такого же направления, указывает на то, до какой степени является полезным выражение диадохской склонности элементов численными величинами; указанные величины благоприятствуют обсуждению интенсивности процессов фильтрации элементов, имеющих место в течение кристаллизации и играющих важную роль в обогащении элементов. С целью этого, на основании объема ионов (в случае ионных решеток) или атомов (в случае атомных решеток, за исключением металлических решеток) и электроотрицательности *Паулинга* была сделана попытка нумерического выражения диадохской склонности ионов и атомов. В слабой или сильной диадохской склонности основоположными являются объем заменяющих частиц и качество связи и так как оба фактора могут быть характеризованы удовлетворительными с практической точки зрения численными величинами, образование показателей, выражающих вероятность замещения, при их помощи оказалось возможным. Показатель вероятности замещаемости при изовалентном замещении был образован автором просто как произведение объемного частного замещаемой и замещающей частицы (иона, атома, поставляя большее число всегда в числитель) и т. н. редуцированного отношения электроотрицательности. Редуцированное отношение электроотрицательности по существу также является частным и образуется так, что из электроотрицательностей замещаемой и замещающей частицы (иона, атома) меньшая считается равной 1, а большая повышается или уменьшается на ту величину, которая требовалась для дополнения меньшей электроотрицательности до величины 1; поставляя последнюю величину в числитель, а 1 в знаменитель, получается новое частное. Это частное представляет собой частное редуцированной электроотрицательности, умножая которое на объемное частное, получается показатель, представляющий собой вероятность диадохской склонности. По нашему предположению меньшее или большее отклонение этого показателя от величины 1 отмечает меньшую или большую диадохскую склонность. При образовании редуцированного частного электроотрицательности указанным путем мы могли достигнуть того, чтобы в случае двух (замещаемого и замещающего) партнеров какой либо электроотрицательности, но одинаковой разности электроотрицательностей, величина, изменяющая ионность связи, всегда осталась идентичной. Перебирая основные типы замещений, используемость показателей доказывается на определенных примерах не только при изовалентных, но также гетеровалентных связанных и даже аддиционных и субстракционных замещениях, как в ионных, так и в обыкновенных — по существу гомеополярных — атомных решетках. При гетеровалентных связанных замещениях показатели вероятности замещаемости образуются из произведения расчитанных отдельно для каждой пары змещаемых-замещающих частиц объемных частных и редуцированных отношений электроотрицательности, а формулы, используемые при гетеровалентных субстракционных и аддиционных замещениях, были преобразованы — по смыслу — из предыдущих.

Пригодность к практическому использованию примененного для образования показателей способа, а именно образования произведений из объемного частного и редуцированного отношения электроотрицательности и наши соображения, по которым каждый из них оказывает практически приблизительно одинаковое влияние на сформирование диадохской склонности, доказываются на примерах.

DIE ROLLE DER ÖLFELDWÄSSER BEI DER AKKUMULATION UND VERTEILUNG DER CHEMISCHEN ELEMENTE

Von

V. ZYKA

GEOLOGISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT BRNO, TSCHECHOSLOWAKEI

(Eingegangen am 14. Juni 1957)

Die Ölfeldwässer haben in der Erdkruste weit grössere Verbreitung, als bisher angenommen wurde und stehen quantitativ sowie in Bezug auf die geographische flächenmässige Ausdehnung unter den mineralisierten Wässern der Erdkruste an führender Stelle. Wegen ihres aussergewöhnlichen Charakters und ihrer Eigenschaften spielen diese Wässer bei der Akkumulation einer ganzen Reihe von wichtigen chemischen Elementen eine bedeutende Rolle.

Schon die blosse Tatsache ihrer Existenz und ihre ungewöhnliche Verbreitung wird durch Ansammlungen einer Reihe von Elementen, wie Na, K, Cl, Br, J, B, Sr, Ra, U, V. usw. (erste Akkumulationsphase) charakterisiert. In der zweiten Akkumulationsphase hat die biogene Sulfatreduktion dieser Wässer grosse Bedeutung, denn sie ist eine der wichtigsten der in der Erdkruste vor sich gehenden Reaktionen. In dieser Phase konnten daher unter günstigen Bedingungen wirtschaftlich wertvolle Lagerstätten von Schwefel sowie sedimentären und »hydrothermalen« Sulfiden entstehen.

Die dritte Phase endlich wird durch eine weitere wichtige Reaktion gegeben, die durch das Vermischen der natriumbikarbonatischen Ölfeldwässer mit vadosem kalzium- oder ferrosulfatischem Wasser bedingt wird. Im erstgenannten Fall entstanden mächtige Lagerstätten von Travertinen (angereichert eventuell durch radioaktive oder andere Elemente), im zweitgenannten Fall konnten Siderit- oder Limonitlagerstätten usw. gebildet werden.

Die Ölfeldwässer konnten ausserdem auch in hohem Mass die chemische Zusammensetzung der Sediment- und Eruptivgesteine beeinflussen und weiter auch die Entstehung der grossen Akkumulationen einiger Salze, vor allem von Natriumsulfaten, in den Böden verursachen. Die Bedeutung der Ölfeldwässer für die sich in der Erdkruste abspielenden Prozesse konnte noch nicht richtig gewertet werden, denn man betrachtete ihr Vorkommen bisher eher als eine anomale Erscheinung, obwohl diese Wässer einen gewöhnlichen, gesetzmässigen, geographisch sehr verbreiteten und quantitativ wichtigen Bestandteil der Erdkruste bilden.

I. Einführung

In den Jahren 1947—1955 befasste ich mich mit systematischen geochemischen Untersuchungen der tschechoslowakischen Mineralwässer, welche Untersuchungen ich auch auf eine Reihe der bekanntesten Mineralquellen einiger Staaten der Volksdemokratien, in die ich Studienreisen unternahm, ausdehnen konnte, so dass mir nunmehr zur weiteren Bearbeitung reiches hydrogeochemisches Material zur Verfügung steht.

Das Ziel meiner vorliegenden Arbeit ist die Abgrenzung der einzelnen hydrogeochemischen Zonen (Provinzen), sowie die Festsetzung der einstigen und heutigen Beziehungen zwischen dem Wasser und den Lagerstätten von nutzbaren Rohstoffen, vor allem Salzen, Bitumina und Erzen. Ich beschränke mich in dieser Arbeit auf die interessantesten Probleme, die hauptsächlich die festgestellte und vorausgesetzte Beteiligung der Ölfeldwässer an der

Konzentration und Verteilung der chemischen Elemente in den oberen Schichten der Erdkruste betreffen.

Die Wässer der Erdöllagerstätten verhalten sich bei weitem nicht so statisch, als bisher angenommen wurde. Die Existenz des Erdölwassertyps ist in der ersten Phase (vom Beginn der Sedimentation des organischen Materials bis zur Bildung der flüssigen und gasförmigen Kohlenwasserstoffe) durch die Anhäufung folgender Elemente im Wasser gekennzeichnet : Na, Cl, J, Br, B, V, Ra, U und vielleicht auch Sr, Ba, F usw.

Die zweite Phase (die spätere Periode der Existenz des Wassers) ist dann je nach den örtlichen geologischen und geochemischen Bedingungen durch Anhäufung von Schwefel im Hangenden der Erdöllagerstätten oder an deren Rand, durch Bildung von sulfidischen Erzen, durch Sedimentation enormer Massen von Travertin und endlich durch Beeinflussung der chemischen Zusammensetzung der Sedimentgesteine und manchmal auch der Eruptivgesteine gekennzeichnet. Diese Phase darf allerdings nicht verallgemeinert werden ; jedem einzelnen Fall entsprechen ganz spezifische geologische und geochemische Bedingungen.

II. Die primäre Akkumulation der chemischen Elemente in den Ölfeldwässern

Die salzigen Wässer der Erdöllagerstätten sind ein besonderer Typ der Wässer der Erdkruste und haben in den ölführenden Schichten weit grössere Verbreitung als das Erdöl selbst. Sie sind auch in der Erdkruste viel häufiger, als bisher angenommen wurde. (Die Verbreitung der Ölfeldwässer in Mitteleuropa war Gegenstand einer anderen Studie [53].)

Die Wässer der Erdöllagerstätten unterscheiden sich vom Oberflächenwasser (Flusswasser u. ä.) und Meereswasser (in Betracht gezogen wird die durchschnittliche Zusammensetzung) durch das gegenseitige Verhältnis der Hauptbestandteile, und zwar :

Meereswasser :	$Cl > SO_4 > HCO_3$	$Na > Mg > Ca$
Flusswasser* :	$HCO_3 > SO_4 > Cl$	$Ca > Mg > Na$
Ölfeldwasser :	$Cl > HCO_3$	$Na > Ca > Mg$

Von den Wässern des Weltozeans und den fossilen Meereswässern unterscheiden sich die Ölfeldwässer hauptsächlich durch den sehr hohen Jodgehalt.

Nach der hydrochemischen Nomenklatur reihen wir die Ölfeldwässer zum natriumbikarbonatischen und natriumkalziumchloridischen Typ ; der natriumchloridische Typ ist weniger häufig und eher Ausnahme als Regel.

* der humiden Regionen (Red.)

Bezüglich des Ursprungs der Ölfeldwässer kommen die folgenden drei Möglichkeiten in Betracht :

1. Die Ölfeldwässer sind fossile Meereswässer (unter »fossil« verstehen wir das während des Sedimentationszyklus in den Ablagerungen eingeschlossene Meereswasser),

2. der Salzgehalt der Ölfeldwässer stammt aus den nebenliegenden Salzlagerstätten,

3. die salzhaltigen Wässer und das Erdöl sind zwei verschiedene Produkte ein und desselben Vorganges.

Den heutigen Vorstellungen zufolge sind die Ölfeldwässer eine Mischung von während der Ablagerung in den Sedimenten eingeschlossenem Meereswasser und des aus den organischen Rückständen bei deren Zerfall, d. h. bei der Bildung der Bitumina [54], ausgeschiedenen Wassers.

Die Mineralisation der Ölfeldwässer ist manchmal sehr hoch und erreicht in einigen Fällen sogar Werte von einigen Hunderten Gramm anorganischer Substanz in 1 Liter Wasser. Angesichts der enormen Kapazität der wasserführenden Horizonte kann man schliessen, dass es sich hier um gewaltige Anhäufungen von Salzen, wie z. B. NaCl, KCl, $CaCl_2$, $NaHCO_3$ u. a. handelt.

Von den selteneren, sich in den Ölfeldwässern in grösserer Menge ansammelnden Elementen, ist vor allem das Jod zu nennen, das nur in den Ölfeldwässern vorkommt und Werte bis 150 mg/l erreicht. Der Jodgehalt einiger europäischer und aussereuropäischer Ölfeldwässer ist in Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1

Lokalität und Staat	J mg/l
Ostrava, Tschechoslowakei	bis 75,0
Číz, Slowakei, Tschechoslowakei	58,8
Hodonín-Lužice, Tschechoslowakei	bis 50,0
Sóshartyán, Ungarn	93,5
Filipesti, Rumänien	bis 50,0
Werchne-Tsehusowskij Rayon, UdSSR	bis 120,0
Java	bis 150,0
Die Wässer des Weltozeans	0,01—0,07
Flusswasser	0,0002—0,005
Wässer der Salzlagerstätten, Deutschland	bis 8,0
Regenwasser	0,0001—0,0015
Eruptivgesteine	0,3
Kulturböden	2,0
Luft	0,0005

In dieser Tabelle sind vergleichsweise auch die für andere Wässer errechneten Werte, sowie die Werte für Gesteine, Böden und Luft gegeben.

Im Hinblick auf die gewaltigen Jodansammlungen in den Ölfeldwässern, die enorme Verbreitung dieser Wässer und die grosse Kapazität der wasserführenden Horizonte wird es nötig sein, den für die Erdkruste errechneten mittleren Gehalt dieses Elementes (3.10^{-5} Gewichtsprozent, nach WERNADSKI) zu korrigieren.

Die Konzentration des Jods erfolgt in einigen Meeresorganismen (im Meergras). Die Meeralgen, z. B. einige Arten von Laminaria, konzentrieren das Jod in einer Menge, die dem Gehalt dieses Elementes in mehr als 1000 t Meereswasser entspricht. Nach Absterben der Organismen geht das Jod in die Meeressedimente (in den Schlamm) über. Wir schliessen uns der Meinung von WINOGRADOW [52] an, dass das Jod der Ölfeldwässer seinen Ursprung in der organischen Substanz einiger Meereslebewesen hat, aus denen es über die marinen Sedimente und das in diesen eingeschlossene Wasser in die Ölfeldwässer gelangte.

Ein anderes, in den Ölfeldwässern in bedeutender Menge vorkommendes Element ist das Brom.

Tabelle 2

Lokalität und Staat	Br mg/l
Ostrava, Tschechoslowakei	bis 145,0
Sóshartyán, Ungarn	112,0
Werchne-Tschusowskij Rayon, UdSSR	bis 2000,0
Zweites Baku, UdSSR	bis 800,0
Die Wässer des Weltozeans	65,0
Eruptivgesteine	1,6

So wie das Jod, stammt auch das Brom teils aus dem Meereswasser, teils aus dem Material der abgestorbenen Meeresorganismen. Für die Ölfeldwässer ist dieses Element aber nicht mehr so typisch, wie das Jod, denn auch die residuellen Laugen marinen Ursprungs enthalten manchmal enorme Mengen von Brom [53].

Auch das Bor kommt in den Ölfeldwässern in bedeutender Menge vor. Nach SULIN [43] enthalten die Wässer einiger sowjetischer Erdöllagerstätten bis 1000 mg/l Bor. Der Borgehalt der tschechoslowakischen Ölfeldwässer liegt bedeutend tiefer und überschreitet nur selten 100 mg/l. Bemerkenswert ist allerdings der Anstieg des HBO_2'-Gehaltes in Gebieten junger vulkanischer Tätigkeit, z. B. in den umgewandelten Ölfeldwässern des bekannten

Bades Luhačovice (Mähren, Tschechoslowakei), wo der HBO_2'-Gehalt bis über 400 mg/l steigt. Das Bor der Ölfeldwässer ist wahrscheinlich zweierlei Ursprungs — ein Teil ist syngenetisch, der andere sekundär, aus den Nebengesteinen stammend.

In den Ölfeldwässern tritt ferner das Strontium in erhöhtem Masse auf, sein Gehalt erreicht bis einige Hunderte mg/l. Von den dispers verteilten Elementen sind in den Ölfeldwässern Fluor und Vanadium reicher vertreten. Dieses kommt hauptsächlich in den mit dem Erdöl in direkter Berührung stehenden Wässern vor und stammt höchstwahrscheinlich aus organischem Material; der Ursprung des Fluors wurde bisher noch nicht völlig geklärt.

Sehr interessant und wichtig ist das Vorkommen von radioaktiven Elementen in den Ölfeldwässern. Einige Autoren geben Werte bis 100 g/t Uran im Erdöl und bis 10 g/t in den Ölfeldwässern an. Die das Erdöl begleitenden salzigen Wässer enthalten bis 10^{-10} g/ml Ra, wogegen der Ra-Gehalt in den Oberflächenwässern und im Meereswasser nur 10^{-15} g/ml erreicht. Ein Teil des Radiums stammt zweifellos aus den Nebengesteinen, der Grossteil ist jedoch syngenetisch, d. h. dass er im Ausgangsmaterial des Erdöls entstand.

Es ist nicht ausgeschlossen, dass in den Ölfeldwässern auch noch andere Elemente in grösseren Mengen vorkommen, leider liegt aber kein ausreichendes analytisches Material vor.

Aus dieser kurzen Übersicht geht hervor, dass die eigentliche Existenz der Ölfeldwässer durch primäre Ansammlung einer Anzahl von Elementen gekennzeichnet wird. Einige dieser Elemente weisen so hohe Gehalte auf, dass es nötig sein wird, die mittleren Werte für die Erdkruste neu zu errechnen, da diese Gehalte die bisherigen Werte stark beeinflussen. Dies betrifft vor allem J, Br, Na, Cl, B, und scheinbar auch noch andere. Sehr berechtigt ist die Annahme, dass die Grundwässer der Erdkruste weit mehr gelöste anorganische Stoffe enthalten, als die Wässer der Ozeane.

Die Folgen der primären Akkumulation einiger chemischer Elemente in den Ölfeldwässern sind von grosser praktischer Bedeutung. Schon lange sind die Wässer der Erdöllagerstätten ein wichtiger Rohstoff für die Gewinnung von Salz, Jod und Brom und nun prüft man auch die Möglichkeit, die Erdölwässer als Quelle radioaktiver Elemente zu verwenden.

III. Die Ölfeldwässer und die Entstehung der Lagerstätten von Schwefel und sulfidischen Erzen

Ein charakteristisches Kennzeichen der Ölfeldwässer sind ihre Reduktionsbedingungen. Im Jahre 1953 befassten wir uns mit der Klassifikation von tschechoslowakischen Mineralwässern verschiedenen Ursprungs, der die festgestellten p_H und r_H-Werte zugrunde gelegt worden waren. Die Ergeb-

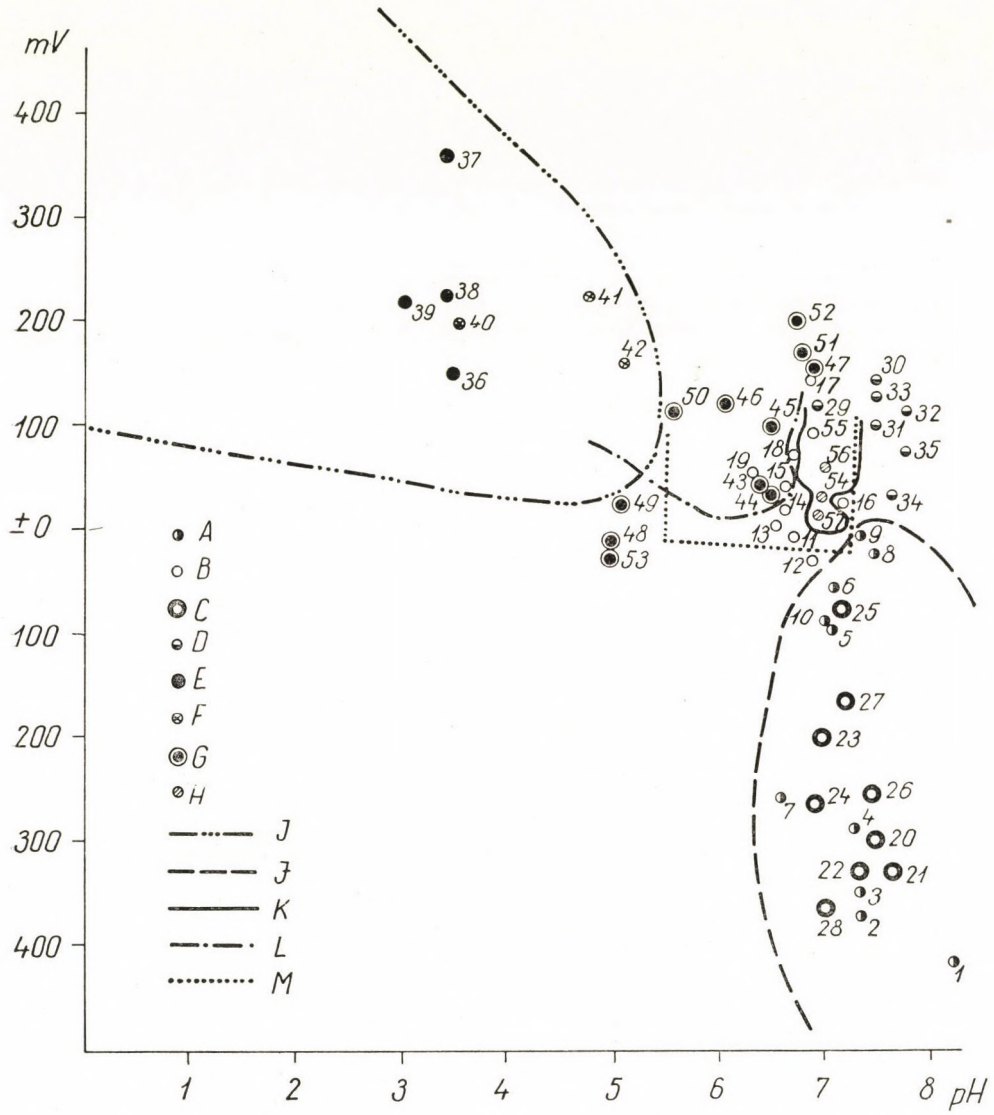


Abb. 1. Versuch einer Klassifikation der Wässer auf Grund ihrer p_H und r_H-Werte

A: Natrium-bikarbonatische Wässer; Schwefelwasserstoff anwesend
B: Natrium-bikarbonatische Wässer reich an Kohlendioxyd (in Gebieten der jungen vulkanischen Tätigkeit)
C: Schwefelwasserstoffquellen verschiedener geochemischer Typen (in Erdölgebieten)
D: Natriumsulfatische Wässer
E: Ferro-alumo-sulfatische Wässer (Alaunschieferlagerstättenwässer)
F: Wasser der polymetall. sulfid. Erzlagerstätten (ferro-, ferro-alumo und ferro-kupro-sulfatische Wässer)
G: Kalzium-bikarbonatische Wässer (einfach Säuerlinge)
H: Wässer der Salz- und Gipslagerstätten (natrium-, kalzium- u. magnesium-chloridische und kalzium-sulfatische Wässer)
I: Wahrscheinliche Ausdehnung der Wässerzone E u. F

nisse dieser Messungen sind im betreffenden Diagramm niedergelegt. Es zeigte sich, dass die Ölfeldwässer unter allen natürlichen Wässern die stärksten Reduktionsbedingungen aufweisen. Einen anderen extremen Fall bilden die Wässer der Lagerstätten von Alaunschiefern, Kiesschiefern und sulfidischen Erzen mit ausgeprägtem Oxydationscharakter und stark saueren Eigenschaften. Alle übrigen Wässer liegen im Diagramm zwischen diesen beiden extremen Zonen. Es ist begreiflich, dass ein derart aussergewöhnliches Medium, wie das Ölfeldwasser, für die Konzentration gewisser Elemente, vor allem der Erze, besonders geeignet ist. Die Kapazität des Mediums begünstigt in einigen Fällen auch die Bildung von grösseren Schwefellagerstätten.

A) Die Entstehung der Schwefellagerstätten

Typisch für den Zerfall der organischen Stoffe und die Bildung des Erdöls, ferner auch für die schon bestehenden Lagerstätten, sind die zufolge der Tätigkeit einiger anaeroben Bakterien *(Sporovibrio rubentschkii* und *Microspira desulfuricans)* vor sich gehenden Prozesse der biogenen Sulfatreduktion. SO_4'' wird in wässriger Lösung nach folgendem Schema reduziert:

$$SO_4'' + 2\,C + 2H_2O = H_2S + 2\,HCO_3'.$$

Durch diese in den ölführenden Gebieten sehr verbreiteten Prozesse wird das ursprüngliche Ölfeldwasser, das sich seiner Zusammensetzung nach dem

---

J: Wahrscheinliche Ausdehnung der Zone der typischen Erdöllagerstättenwässer und der Zone der einfachen Schwefelwasserstoffquellen verschiedener geochemischer Typen
K: Wahrscheinliche Ausdehnung der Salz- und Gipslagerstättenwässerzone
L: Vorausgesetzte Ausdehnung der Steinkohlenlagerstättenwässerzone
M: Wahrscheinliche Ausdehnung der Oberflächenwässerzone

Wässerlokalitäten:

1 Smrdáky, Slowakei,
2 Gbely, Slowakei,
3 Skalica, Slowakei,
4 Napajedla, Mähren,
5 Louky, Mähren,
6 Louky, Mähren,
7 Nezdenice, Mähren,
8 Chropyně, Mähren,
9 Chropyně, Mähren,
10 Malenovice, Mähren,
11 Luhačovice, Mähren,
12 Luhačovice, Mähren,
13 Luhačovice, Mähren,
14 Luhačovice, Mähren,
15 Luhačovice, Mähren,
16 Rudice, Mähren,
17 Záhorovice, Mähren,
18 Bánov, Mähren,
19 Březová, Mähren,
20 Brod n. D., Mähren,
21 Čejč, Mähren,
22 V. Orechov, Mähren,
23 Luhačovice (Schwefelquelle),
24 Podhradi, Mähren,
25 Březnice, Mähren,
26 Slatěnice, Mähren,
27 Kostelec, Mähren,
28 Losiny, Mähren,
29 Šaratice, Mähren,
30 Újezd, Mähren,
31 Těšany, Mähren,
32 Nesvačilka, Mähren,
33 Těšany, Mähren,
34 Sokolnice, Mähren,
35 Těšany, Mähren,
36 Obora, Mähren,
37 Obora, Mähren,
38 Perná, Mähren,
39 Valchov, Mähren,
40 Zl. Hory, Mähren,
41 Zl. Hory, Mähren,
42 Zl. Hory, Mähren,
43 Moštěnice, Mähren,
44 Moštěnice, Mähren,
45 Prusy, Mähren,
46 Hranice, Mähren,
47 Želatovice, Mähren,
48 Těšíkov, Mähren,
49 Petrovice, Mähren,
50 N. Pláň, Mähren,
51 Karlov, Mähren,
52 Sl. Pavlovice, Mähren,
53 Jamartice, Mähren,
54 Opava, Mähren,
55 Opava, Mähren,
56 Sol, Slowakei,
57 Išla, Slowakei

Meereswasser nähert (unter seinen Komponenten sind auch Sulfate vertreten), in den natriumbikarbonatischen sulfatfreien Typ umgewandelt.

Der Gehalt der Ölfeldwässer an freiem Schwefelwasserstoff hängt in erster Reihe von der Intensität der Desulfatisationsprozesse ab. Den höchsten H_2S-Gehalt (bis 2000 mg/l) fand man in einigen Ölfeldwässern der UdSSR. In den tschechoslowakischen Ölfeldwässern überschreitet der höchste festgestellte Schwefelwasserstoffgehalt Werte von 600 mg/l nicht.

Die Dauer der Desulfatisation ist durch die lithologische Zusammensetzung der Gesteine bedingt. Aus den z. B. an Gips reichen Gesteinen gehen ständig gewisse Sulfatmengen in Lösung, so dass die Desulfatisation praktisch unbegrenzte Dauer haben kann.

Der Gedanke eines gemeinsamen Ursprungs von Schwefel- und Erdöllagerstätten, sowie von Erdölwässern ist nicht neu.

Höfer [20] betrachtet den Ursprung der Schwefellagerstätten als Folge der Sulfatreduktion durch Methan ; ähnlich sehen auch Hundt [21] und Berg [7] die Entstehung des elementaren Schwefels in der Sulfatreduktion durch Kohlenstoff oder Kohlenwasserstoffe. Stutzer [42] nimmt an, die Schwefellagerstätten seien durch biogene Sulfatreduktion und (biogene) Oxydation des so entstandenen Schwefelwasserstoffes zu Elementarschwefel entstanden. (Nach Stutzer geht dieser Prozess in den Meeresbuchten vor sich.) Kalitzki und Uklonski [24, 50] begründen die Entstehung der Schwefellagerstätten von Fergana durch Sulfatreduktion in wässriger Lösung unter Beteiligung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Die engen geologischen und geochemischen Beziehungen zwischen den Schwefel- und Erdöllagerstätten sind eine unbestreitbare Tatsache. In einer Reihe von Lokalitäten auf Sizilien wurde Asphalt gemeinsam mit Schwefel gefunden (neuerdings wurden hier auch einige Ölbohrungen fündig). Die gleichen Zusammenhänge konnte man in Deutschland (Hannover), Syrien, Israel, im Irak und in Iran feststellen. In Fergana tritt der Schwefel gemeinsam mit Ozokerit, Asphalt, Erdöl und schwefelwasserstoffhältigem Wasser auf. Die Schwefellagerstätten von Louisiana, Texas, Ägypten usw. werden gleichfalls von schweren asphaltischen Erdölen begleitet. Es gibt scheinbar keine einzige Schwefellagerstätte, in der nicht auch die Anwesenheit von festen, flüssigen bzw. gasförmigen Kohlenwasserstoffen festgestellt worden wäre.

Zu dieser Feststellung gelangte bereits Höfer [20] und später Ahlfeld [1]. Sehr überzeugend wirkt das Beispiel der Schwefellagerstätten im Ferganabecken. Hier kommt gediegener Schwefel gemeinsam mit Aragonit, Cölestin, Ozokerit, Gips, Chalzedon usw. vor. Der Schwefel wird immer vom Erdöl begleitet. Die Hohlräume der Drusen sind mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gefüllt.

Wichtig sind hierbei jedoch folgende Tatsachen :

a) Grössere Schwefellagerstätten treten immer in den die ölführenden Horizonte bedeckenden Schichten auf.

b) Die grössten Mengen von Schwefelwasserstoff wurden im Ferganabecken dort festgestellt, wo das Erdöl in den Gips und andere Sulfate enthaltenden Deckgesteinen zutage tritt. (AHLFELD nimmt daher an, dass SO_4'' durch Erdöl unter Bildung von Polysulfiden reduziert wurde. UKLONSKI setzt bei der Reduktion die Beteiligung von Katalysatoren, z. B. Selen, voraus.)

c) Der Schwefel entsteht infolge von Oxydation des Schwefelwasserstoffes durch den Sauerstoff der Luft ; die reichen Vorkommen der Lagerstätte Schor-Su liegen maximal 40—60 m unter der Erdoberfläche, d. h. nicht tiefer, als sich der Einfluss des Sauerstoffes der Luft wirkbar macht.

Wir sind der Ansicht, dass die Sulfate in wässriger Lösung durch Bakterien reduziert werden. Die Entstehung des Elementar-Schwefels wird durch folgende Umstände bedingt :

a) die Anwesenheit von desulfurisierenden Bakterien und organischen Stoffen, die mit den Ölfeldwässern in Berührung kommen,

b) ständige Zufuhr von Sulfaten aus den Nebengesteinen in die Ölfeldwässer. Das Vorkommen grosser Mengen von Sulfaten (Gips) in den Nebengesteinen und die Möglichkeit ihrer ständigen Auflösung in den Ölfeldwässern ist eine der wichtigsten Bedingungen für die Bildung grosser Mengen von H_2S und daher auch der grossen Lagerstätten von Elementarschwefel,

c) die Oxydation des Schwefelwasserstoffes zu Elementarschwefel geht ausschliesslich auf chemischem Wege vor sich,

d) zur Bildung mächtiger Schwefellagerstätten müssen bestimmte geologische Bedingungen gegeben sein. In von der Oberfläche völlig isolierten Erdöllagerstätten können keine grossen Schwefellagerstätten entstehen. Sollen mächtige, wirtschaftlich bedeutende Lagerstätten gebildet werden, so muss die Erdöllagerstätte ein gewisses Ausmass von tektonischen Störungen aufweisen, d. h. die Migration des Schwefelwasserstoffes zur Erdoberfläche, bzw. das Eindringen des Sauerstoffs der Luft tief unter die Oberfläche muss möglich sein,

e) die klimatischen Verhältnisse sind gleichfalls wichtig ; ausserhalb des ariden Wüstengürtels ist die Bildung von grossen Schwefellagerstätten wahrscheinlich unmöglich.

Auch bei den Lagerstätten im Ferganabecken handelt es sich um keine andere Art von Reduktion ; der Zusammenhang zwischen dem Erdöl, dem Schwefelwasserstoffgehalt und dem Gips ist ganz zufällig. Die von UKLONSKI [50] vorausgesetzte Anwesenheit von Katalysatoren (Selen) ist ebenfalls überflüssig, denn diese Art von Reduktion ist kein chemischer, sondern ein ausgesprochen biochemischer Vorgang, der keine Katalyse benötigt.

Man nimmt an, dass der Grossteil der heute bekannten wichtigen Schwefellagerstätten durch die in den Ölfeldwässern vor sich gehende biogene

Sulfatreduktion entstanden ist. Auch die in Gebieten vulkanischer Tätigkeit vorkommenden Schwefellagerstätten können den gleichen Ursprung haben; in einigen Fällen ist aber der vulkanische Ursprung des Schwefels nicht zu bestreiten.

In der Tschechoslowakei gibt es bisher nur ein einziges Vorkommen von elementarem Schwefel, das in diesem Zusammenhang zu nennen wäre. Es sind dies die praktisch bedeutungslosen Brocken gediegenen Schwefels im Boden bei der Gemeinde Žarošice in Südmähren [38, 39]. Durch die Klüfte des Löss entweicht Schwefelwasserstoff, der in ungefähr 1 m Tiefe zu Schwefel oxydiert. In der Umgebung des genannten Ortes gibt es einige schwefelwasserstoffhältige Quellen, die direkt an die ölführenden Gesteine dieses Teils von

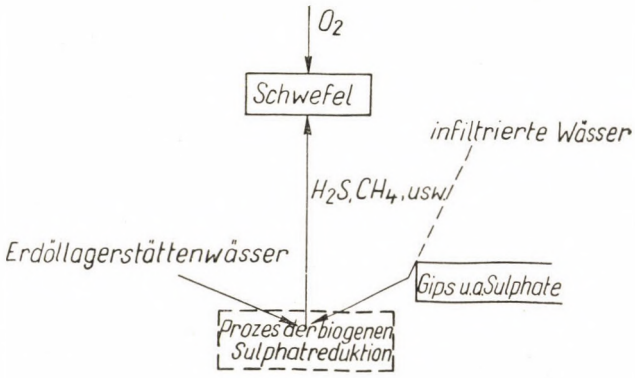


Abb. 2

Mähren gebunden sind. Es ist allerdings nicht ausgeschlossen, dass man in Zukunft andere wichtigere Lokalitäten finden wird; von besonderem Interesse sind hier einige Gebiete in der Slowakei, wo die natrium- und kalziumsulfatischen Wässer reich vertreten sind. Die biogene Sulfatreduktion ist in einigen dieser Wässer besonders intensiv, es ist aber fraglich, ob hier in der geologischen Vergangenheit Voraussetzungen zur Akkumulation von grösseren Schwefelmengen gegeben waren.

B) Die Beteiligung der Ölfeldwässer an der Akkumulation von metallischen Elementen und an der Bildung von Erzlagerstätten

Der sehr häufige und interessante Zusammenhang zwischen einer geographisch begrenzten und an eine einzige geologische Provinz gebundenen Vererzung und dem Vorkommen von Ölfeldwässern kann in einigen Fällen von grosser Bedeutung sein. Solche Fälle sind in Mitteleuropa nicht selten.

Vergleichen wir nun diese Vorkommen, so überrascht uns deren Häufigkeit, die an sich allerdings noch nichts bedeutet, die aber bei der kartographischen Auswertung der betreffenden hydrogeochemischen Zonen und der Vorkommen von jungen Eruptivgesteinen in den Vordergrund tritt. Die Beziehungen zwischen diesen beiden so unterschiedlichen Produkten der geochemischen Vorgänge in der Lithospäre haben gewiss mehr als theoretische Bedeutung.

Schon zu Ende des vorigen Jahrhunderts kamen interessante Theorien über die Entstehung von Lagerstätten von sulfidischen Erzen auf, die eine Folge des häufigen Vorkommens des dispers verteilten kohlenstoffhaltigen Materials und dieses Typs von Erzen sind. Grosse Verbreitung gewann die Ansicht, dass die Sulfidlagerstätten hier durch Reduktion der betreffenden Sulfate der Schwermetalle infolge der Tätigkeit des organischen Materials entstanden sind [2, 5, 23 u. a.].

Zwecks Klärung der Reduktionsprozesse schlugen einige Autoren [23 u. a.] folgende Gleichungen vor :

a) $ZnSO_4 + 2\,C + 2\,HOH = ZnS + 2\,H_2CO_3$

b) $FeSO_4 + 2\,H_2SO_4 + 7\,C + 5\,HOH = 2\,FeS_2 + 7\,H_2CO_3$

c) $2\,FeCO_3 + CaSO_4 + 7\,C + 5\,HOH = 2\,FeS_2 + 4\,CaCO_3 + 5\,H_2CO_3$

d) $3\,Fe_2(SO_4)_3 + 3\,H_2SO_3 + C_{16}H_{30}O_2 = 6\,FeS_2 + 16\,H_2CO_3 + 2\,H_2O.$

Heute hat aber eine Anzahl von Forschern bereits bewiesen, dass die in der Natur vor sich gehende Sulfatreduktion ein vorwiegend biogener Prozess ist [6, 8, 11, 12, 14, 16, 17, 22, 28, 31, 32, 46, 51].

Aus diesem Grunde müssen die früheren Theorien natürlich etwas korrigiert werden. Mit dem Problem einer möglichen Beteiligung der schwefelwasserstoffhaltigen Grundwässer an der hydrothermalen Bildung der Erze befasste sich neuerdings GERMANOW [15], der in der UdSSR eine Reihe von Fällen anführt, in denen die vererzten Gegenden in der geologischen Vergangenheit reich ölführend waren (die Lagerstätten von Pb- und Zn-Erzen bei Kara-Tau, von As- und Hg-Erzen im südlichen Ferganabecken, von Pb- und Zn-Erzen in Abchazien ; aus anderen Staaten wären auch noch die Lagerstätten von Hg-Erzen in Sulphur Banc und Steamboat Springs, die Quecksilberlagerstätte in Idria und viele andere zu nennen).

Die starken Reduktionsbedingungen der Erdöllagerstätten und der durch Schwefelwasserstoff angereicherten Ölfeldwässer sind ein sehr wichtiger geochemischer Faktor, der bisher bei den Theorien über die Entstehung der sulfidischen Erze überhaupt nicht berücksichtigt wurde. Es ist interessant, dass viele dieser Erzlagerstätten in Schichtfolgen bituminöser Gesteine, also in typischen Erdölstrukturen, auftreten. Es ist eine allgemein bekannte Tat-

sache, dass z. B. die reichen Hg-Lagerstätten stets unter einer mächtigen Decke von undurchlässigen Schichten vorkommen (New Almaden u. a.).

Diese Umstände berechtigen völlig die Annahme, dass die in der geologischen Vergangenheit so häufigen Zerstörungen der Erdöl- und Gaslagerstätten eine der wichtigsten Ursachen der Entstehung der hydrothermalen sulfidischen Erze gewesen sind [15].

Bevor ich jedoch zur möglichen Beteiligung der Ölfeldwässer an der hydrothermalen Bildung der Erze übergehe, halte ich es für zweckmässig, die Entstehung der oft im Hangenden der Erdöllagerstätten vorkommenden sedimentären Sulfide, sowie die mögliche Bildung von Lagerstätten sedimentärer sulfidischer Erze überhaupt, zu überprüfen.

1. *Die Rolle der Ölfeldwässer bei der Bildung der sedimentären sulfidischen Erze*

In den Erdöllagerstätten Mitteleuropas begegnen wir sehr oft im Hangenden der ölführenden Horizonte Gesteine, deren Gehalt an kleinen Pyritkörnern und grösseren Pyritkonkretionen so hoch ist, dass sie als Erz von guter Qualität betrachtet werden können. In einigen Fällen wurden auch Galenitkörner gefunden. Die Pyritkonkretionen bilden in den Deckschichten der Erdöllagerstätten oft sog. Erstarrungsanomalien, die man durch die Einwirkung der Reduktionsbedingungen auf die Fe···-Verbindungen erklärt.

Zur Bildung der sedimentären Sulfide kann es in der Nähe der Erdöllagerstätten durch einfaches Ausfällen der Erzelemente in Form von Sulfiden bei der Mischung und gegenseitigen Beeinflussung von zwei Wassertypen kommen :

a) Schwermetalle tragendes Wasser mit Oxydationscharakter (Sickerwasser),

b) Schwefelwasserstoff tragendes Wasser mit Reduktionscharakter (fossiles Ölfeldwasser).

Es ist begreiflich, dass die Kapazität der Wässer der beiden typischen Komponenten bei der Bildung einer Lagerstätte eine entscheidende Rolle spielt.

Als bemerkenswertes, derartige Vorgänge gut klärendes Beispiel, seien in diesem Zusammenhang die Wässer der Lokalität Louky (Mähren, Tschechoslowakei) angeführt.

Im Kreis Gottwaldov (Mähren, Tschechoslowakei.) wurden durch hydrogeochemische Detailaufnahme zwei grundlegende Typen von schwefelwasserstoffhältigem Wasser festgestellt :

a) natriumbikarbonatische Wässer (praktisch ungestörte Wässer der Erdöllagerstätten),

b) kalziumbikarbonatische Wässer (Oberflächen- und Grundwässer, auf gewisse Art gleichfalls mit den Erdöllagerstätten resp. deren Medium in Verbindung stehend).

In beiden Fällen entsteht der Schwefelwasserstoff durch biogene Sulfatreduktion ; bei den kalziumbikarbonatischen Wässern gelangen die sulfatreduzierenden Bakterien bis an die Oberfläche. So z. B. ist in der Lokalität Podhradí (bei Gottwaldov) der Boden des Brunnens einer kalziumbikarbonatischen Schwefelwasserstoffquelle mit einer intensiv purpurroten Schichte von Kolonien anaerober sulfatreduzierender Bakterien überzogen, die aus der Lagerstätte bis in diese unbestrittenen Oberflächencharakter (des kalziumbikarbona-

tischen Typs) aufweisende Quelle aufgestiegen sind. In allen übrigen Schwefelwasserstoffquellen Mährens (die Anzahl der Austrittstellen bewegt sich im Karpatenteil Mährens um 70, die Austrittstellen von schwefelwasserstoffhaltigem Wasser in den produktiven Ölfeldern nicht miteinbegriffen) ist der Boden der Quelle (Austrittstelle) ohne Rücksicht auf den Wassertyp mit schwarzem Niederschlag von FeS und weissen Flocken von kolloidem Schwefel bedeckt. Bei genauen Untersuchungen fanden wir aber in allen Quellen Kolonien der erwähnten purpurroten Bakterien, an keinem anderen Orte der Tschechoslowakei war diese Erscheinung jedoch so intensiv, wie in der Quelle von Podhradí.

Im Oktober 1953 wurde in dieser Lokalität eine Probe des Wassers und des Sedimentes genommen, die bis April 1956 in einer Flasche aufbewahrt wurde. Der Lösung wurden in gewissen Zeitabständen Sulfate ($CaSO_4$) beigefügt. Die Desulfatisation hatte während der ganzen Dauer einen sehr intensiven Verlauf, der Boden der Flasche färbte sich stark purpurrot; die Entwicklung von H_2S war gleichfalls sehr intensiv. Die Desulfatisation endete im April 1956, 3 Monate nach der letzten Zuführung von Sulfaten, was die aussergewöhnliche Ausdauer dieser Prozesse bezeugt.

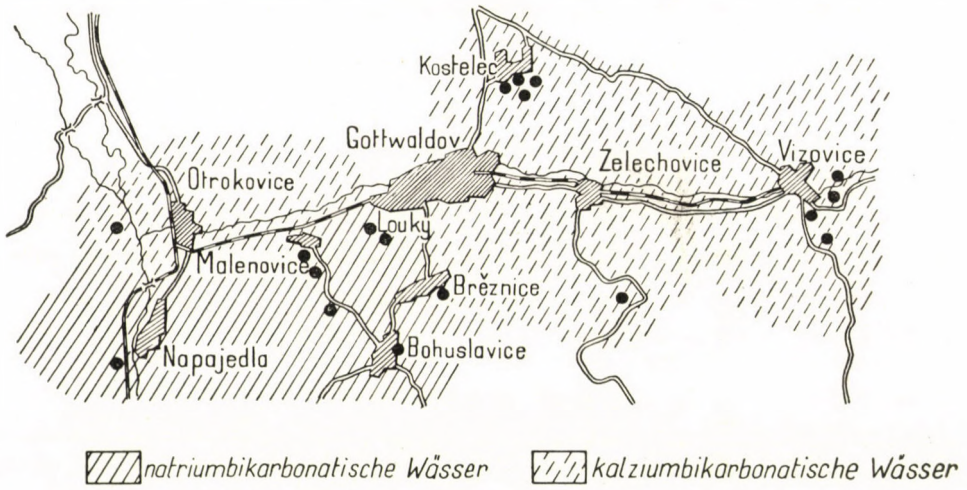


Abb. 3

In der Lokalität Louky befinden sich nicht weit von einander entfernt zwei Austrittstellen von natriumbikarbonatischen Wässern. Die einzelnen chemischen Komponenten sind in relativ gleichen Mengen vertreten, die Wässer unterscheiden sich jedoch durch ihre totale Mineralisation, durch den Gehalt an Schwefelwasserstoff und die physikalischen Eigenschaften. Die graphisch nach dem PALMERschen System gedeuteten chemischen Analysen stammen aus dem Jahr 1952, die Probenahme der Wässer fällt in die gleiche Zeit. Die unter dem Diagramm angeführten Ziffern geben den Gehalt der gelösten mineralischen Stoffe im mg/l an.

Die Austrittstellen sind ungefähr 15 m voneinander entfernt. Bemerkenswert ist der Gehalt an freiem Schwefelwasserstoff: das Wasser der Quelle A enthält 5,6 mg/l H_2S, der Quelle B nur 0,7 mg/l. Der Unterschied in der totalen Mineralisation und im Schwefelwasserstoffgehalt kommt in den physikalischen Eigenschaften der Wässer zum Ausdruck. Die Brunnen, in denen die Quellen zutage treten, sind geschachtet, der Abstand zwischen dem Wasserspiegel und der Oberfläche und die Höhe der Wassersäule ist in beiden Fällen gleich. Aus dem Schacht fällt das Wasser in einen Betonbehälter und von hier durch Überfall in einen Abflusskanal. Das Oxydations-Reduktionspotential des vom Boden der Quelle A entnommenen Wassers betrug —100 mV, der Quelle B jedoch nur —45 mV.

Im Behälter fiel der r_H-Wert des Wassers aus Quelle A auf —91 mV, der r_H-Wert von B ist aber mit + 9 mV schon positiv.

Im Abflusskanal zeigt das Wasser der Quelle A (in der Entfernung von ca. 4 m vom Überlauf) Werte von —30 mV, das Wasser der Quelle B dagegen + 28 mV.

Diese unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften sind auch mit blossem Auge bemerkbar; im Abflusskanal der Quelle A häuft sich ausser weissen Überzügen von kolloidem Schwefel auch ein starker schwarzer FeS-Niederschlag, während der Kanal der Quelle B

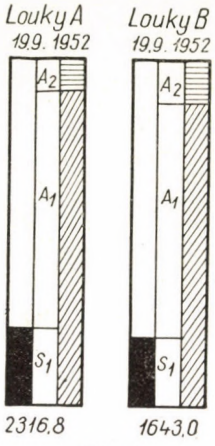


Abb. 4

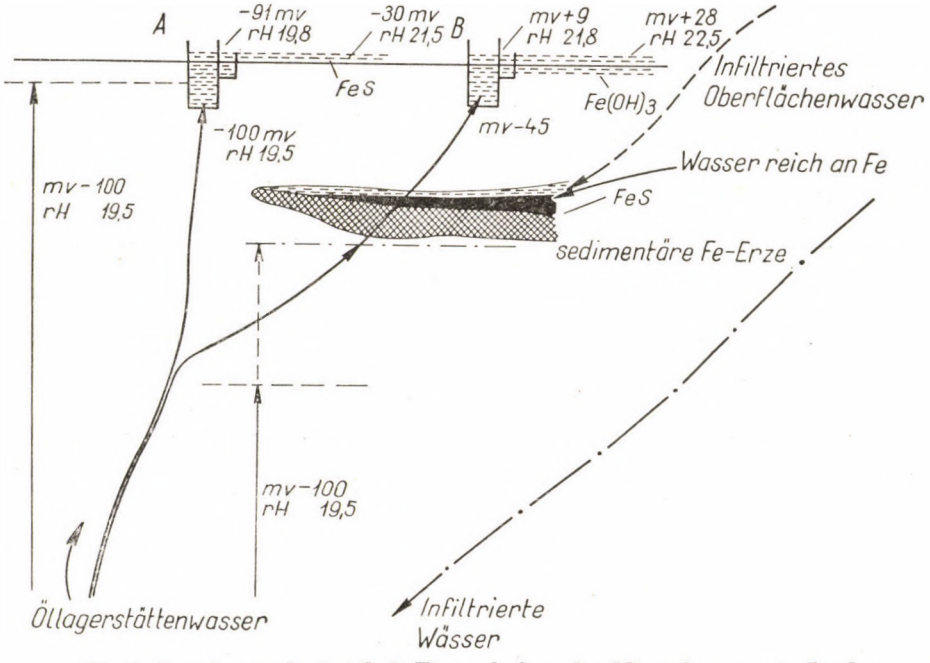


Abb. 5. Situation und physikal. Eigenschaften des Mineralwassers in Louky (Gottwaldov, Mähren)

mit rotbraunem voluminösem $Fe(OH)_3$-Niederschlag gefüllt ist. Während der ersten Phase unserer Forschungen, d. h. in den Jahren 1950—51, trat die Quelle B nicht an der ursprünglichen Stelle zutage; das Wasser fand sich unweit des Schachtes einen anderen Weg und bildet am Abhang mit einer rötlichen irisierenden Schichte bedeckte nasse Stellen. Die

Änderung des Austrittsweges wurde wahrscheinlich durch Sprengungen in einem naheliegenden Steinbruch hervorgerufen.

Während dieses Zeitraumes wurden im Wasser der Quelle B nicht einmal Spuren von H_2S festgestellt. Wir erklären uns diese Erscheinung wir folgt:

Beide Quellen sind gleichen Ursprungs und stammen aus derselben Mutterquelle. Der anfangs gemeinsame Aufstiegsweg spaltet sich in einiger Entfernung von der Erdoberfläche in zwei Arme (tektonische Störungen). Das an der Austrittstelle B zutagetretende Wasser durchläuft eine Schichte von sedimentären Fe-Erzen und wird dabei durch das von Eisen angereicherte Grundwasser verdünnt. Dank der Tätigkeit des Schwefelwasserstoffes wird Fe als FeS gefällt. Das Wasser, das einen Grossteil seines H_2S-Gehaltes verlor, tritt dann an der Oberfläche zutage, und da es eine grosse Menge von sauerstoffhaltigen Eisenverbindungen enthält, setzt sich $Fe(OH)_3$ an den Wänden des Brunnenschachtes, im Behälter und in den Abflusskanälen ab:

$$4Fe(HCO_3)_2 + O_2 + 2H_2O = 8\ CO_2 + 4Fe(OH)_3$$

In quantitativer Hinsicht ist diese Erscheinung zweifellos von der Menge des Sickerwassers und dessen Eisengehalt abhängig. Es wurde beobachtet, dass das Wasser der Quelle B die meisten (sauerstoffhaltigen) Eisenverbindungen in der Regenzeit enthält: Schwefelwasserstoff wurde in dieser Periode nicht einmal spurenweise festgestellt. Das Wasser der Quelle A erreicht die Oberfläche ohne grössere Veränderung.

Diese Erscheinung beweist, dass — zumindest in einigen Fällen — die Ölfeldwässer bei der Bildung der sedimentären sulfidischen Erze eine wichtige Rolle spielen konnten. Wir sind der Ansicht, dass auf diese Weise auch die im Hangenden der Erdöllagerstätten vorkommenden sog. Erstarrungsanomalien (soweit sie natürlich von Sulfiden gebildet werden) entstehen konnten. Ähnliche Fälle kann man aus verschiedenen Gebieten der Tschechoslowakei aufzählen.

Weiter halte ich es für sehr wahrscheinlich, dass auch viele Lagerstätten sedimentärer sulfidischer Erze auf diese Weise entstehen konnten, was allerdings nicht die Möglichkeit anderer Prozesse bei der Bildung dieses Typs von Lagerstätten ausschliesst, z. B. die Ablagerungen von Kies- und Alaunschiefern bei Fällung des Eisens durch Schwefelwasserstoff biogenen Ursprungs in den Meeresbuchten, Seen usw., die durch stehendes Wasser, starke Reduktionsbedingungen und reiches organisches Leben gekennzeichnet sind. In solch einem Medium konnten die Alaunschiefer des mährischen Teiles der Böhmischen Kreideformation, die algonkischen Alaunschiefer Böhmens, sowie die Kies- und Alaunschiefer des deutschen Obersilurs entstehen [25].

Was die Alaunschiefer der Böhmischen Kreideformation betrifft, ist es nicht ausgeschlossen, dass bei der Akkumulation von Pyrit die ehemalige Ölführung dieser Gebiete, d. h. die Anwesenheit von Ölfeldwässern mit ausgeprägtem Reduktionscharakter, eine führende Rolle spielte.

2. *Die mögliche Rolle der Ölfeldwässer bei der Bildung von Lagerstätten sulfidischer Erze »hydrothermalen Ursprungs«*

Germanow (zit.) unterstützt seine Theorie über die Rolle der Grundwässer bei der Bildung der sulfidischen Erze durch das Beispiel der ausserordentlich interessanten Quecksilberlagerstätte Sulphur Banc (USA). In dieser

Gegend treten durch freien CO_2 und H_2S angereicherte Mineralquellen zutage. Die Quecksilberlagerstätte selbst liegt in den Randgebieten eines tektonisch gestörten ölführenden Geländes. Die Mineralwässer sind typische, durch vadose Sickerwässer leicht veränderte Ölfeldwässer. Das Kohlendioxyd ist hier vorwiegend postvulkanischen Ursprungs. Die erhöhte Temperatur dieser Wässer ist zweifellos sekundär und eine Folge der verhältnismässig jungen vulkanischen Tätigkeit in diesem Gebiet.

Die Quecksilberlagerstätte von Sulphur Banc verdankt ihre Entstehung der Existenz der durch Schwefelwasserstoff angereicherten Ölfeldwässer. Das Quecksilber ist auch in diesen Wässern in erhöhtem Mass enthalten und wird von ihnen an der Oberfläche abgesetzt. Im Wasser tritt es als $HgS \cdot Na_2S$ auf.

Analoge Verhältnisse bestehen in den Quellen von Steamboat Springs (USA), die bis vor kurzem als juvenile Wässer betrachtet wurden [10]. Auch diese Wässer sind ehemalige Ölfeldwässer, deren Entwicklung derjenigen der erwähnten Wässer von Sulphur Banc ähnlich verlief.

Ähnliche, genauer erforschte Beispiele kann man auch aus verschiedenen Gebieten Mitteleuropas anführen. Von besonderem Interesse sind 3 Lokalitäten in der Tschechoslowakei, u. zw. Luhačovice, Lučenec—Levice und Karlovy Vary (Karlsbad).

a) Luhačovice (Mähren)

Luhačovice, eines der bekanntesten tschechoslowakischen Bäder, ist durch seine an Kohlendioxyd reichen Mineralquellen berühmt. In der chemischen Zusammensetzung der Wässer herrschen Na- und K-Karbonate und Bikarbonate, sowie Na- und K-Chloride vor. In geringerer Menge sind Ca- und Mg-Karbonate und Bikarbonate anwesend.

In der chemischen Zusammensetzung kommt es zu keinen grossen Änderungen ; für alle Wässer dieses Gebietes hat die Formel $A_1S_1A_2$ (in der Reihenfolge der abnehmenden Werte) der PALMERschen Charakteristik allgemeine Gültigkeit. Die Mineralisation der Wässer erreicht Werte bis 12 000 mg/l. Ein wichtiger Hinweis für die Genesis dieser Wässer ist der erhöhte Brom- und Jodgehalt, der genetische Cl/Br-Koeffizient beträgt in allen Fällen < 1000 ; die Wässer können daher nicht durch Auslaugen der salzigen Tone resp. der nahen Andesite entstehen, wie einige ältere Theorien behaupten. Das Oxydations-Reduktions-Potenzial der Wässer hat mässigen Reduktions- bis mässigen Oxydationscharakter und bewegt sich im Bereich von $-32 - +39$ mV. Die p_H-Werte der Wässer liegen in der saueren Zone (6,55—6,93), der Sulfatgehalt zeigt in den letzten 50 Jahren ständig steigende Tendenz. Die jungtertiäre vulkanische Tätigkeit macht sich durch Zufuhr von bedeutenden Mengen von freiem CO_2 ins Wasser geltend.

In der geochemischen Entwicklungsgeschichte unterscheidet man bei den hydrogeochemischen Umwandlungen folgende Etappen :

1. Entstehung des primären Wassers, dessen Zusammensetzung sich derjenigen des Meereswassers nähert,

2. Prägung des natriumbikarbonatischen Charakters als Folge der biogenen Sulfatreduktion,

3. Bildung von CO_2 postvulkanischen Ursprungs und Betonung des natrium-bikarbonatischen Charakters des Wassers,

4. Emigration der Bitumina, Einsickern der Oberflächenwässer und allmähliches Eintreten von Oxydationsbedingungen.

Bei der Spektralanalyse der Wässer wurden im Abdampfrückstand Spuren von Ag, Cu, Pb, Zn, Sn, Ni festgestellt ; in den Wässern der südmährischen und slowakischen Ölfelder fand man von diesen Elementen vereinzelt nur Ni. Wie man durch genaue Untersuchungen der mährischen Wässer zeigte, ist Kupfer ein ständiger Bestandteil aller Wassertypen, einschliesslich der Oberflächenwässer. Die übrigen Elemente konnten hier in den Ölfeldwässern nicht festgestellt werden. Die in den Mineralwässern von Luhačovice vorgefundenen Assoziationen sind daher ein Hinweis auf die Anwesenheit von Erzen in den unterirdischen Wasserläufen.

Unabhängig von dieser Feststellung fand man auch in den Spalten der Andesite Bänder (Aushauchungen) von sulfidischen Erzen, hauptsächlich von Sphalerit, Chalkopyrit und Galenit, sowie grosse Brocken von Pyrrhotin. Die flächenmässige Ausdehnung der hydrochemischen Provinz der sekundär durch diese Metalle angereicherten Wässer ist gross und bezeugt die Bedeutung dieses neuen erzführenden Gebietes. (Ungefähr 20 km von den Austrittstellen des Wassers wurde in den Spalten der Andesite die Anwesenheit von Erzen gemeinsam mit den angeführten Assoziationen von Spurenelementen festgestellt.)

In den ausserhalb der näheren Umgebung von Luhačovice zutagetretenden Mineralwässern kommt jedoch diese Gruppe von Erzelementen nicht vor.

Alle diese Umstände führten zu Überlegungen, welche Rolle die ehemaligen schwefelwasserstoffhaltigen Wässer nicht nur bei der Bildung der Erzvorkommen, sondern auch im geochemischen Zyklus der vertretenen chemischen Elemente überhaupt, wohl spielen konnten.

Diese Überlegungen sind in der graphischen Darstellung des geochemischen Zyklus der chemischen Elemente niedergelegt.

Dieser Zyklus besteht aus drei Phasen.

In der ersten Phase begegnen einander die Schwermetalle tragenden Lösungen (die hydrothermalen Lösungen?) und die durch freien Schwefelwasserstoff angereicherten Ölfeldwässer. An der Kontaktstelle und während des ganzen weiteren Aufstieges des Wassers kommt es zur Ausscheidung der

Sulfide dieser Metalle, besonders Pb, Zn, Cu, Fe usw. Die Ölfeldwässer waren in dieser Phase die Träger der Reduktionsbedingungen und gaben Anlass zur Bildung der Erze. Am Ende dieser Phase ist die Zufuhr von CO_2 in die Ölfeldwässer vorauszusetzen.

In der zweiten Phase erfolgte die Emigration der Kohlenwasserstoffe und der allmähliche Rückgang der Reduktionsbedingungen. Die Ölfeldwässer behalten zwar ihren mässig reduzierenden Charakter, intensive biogene

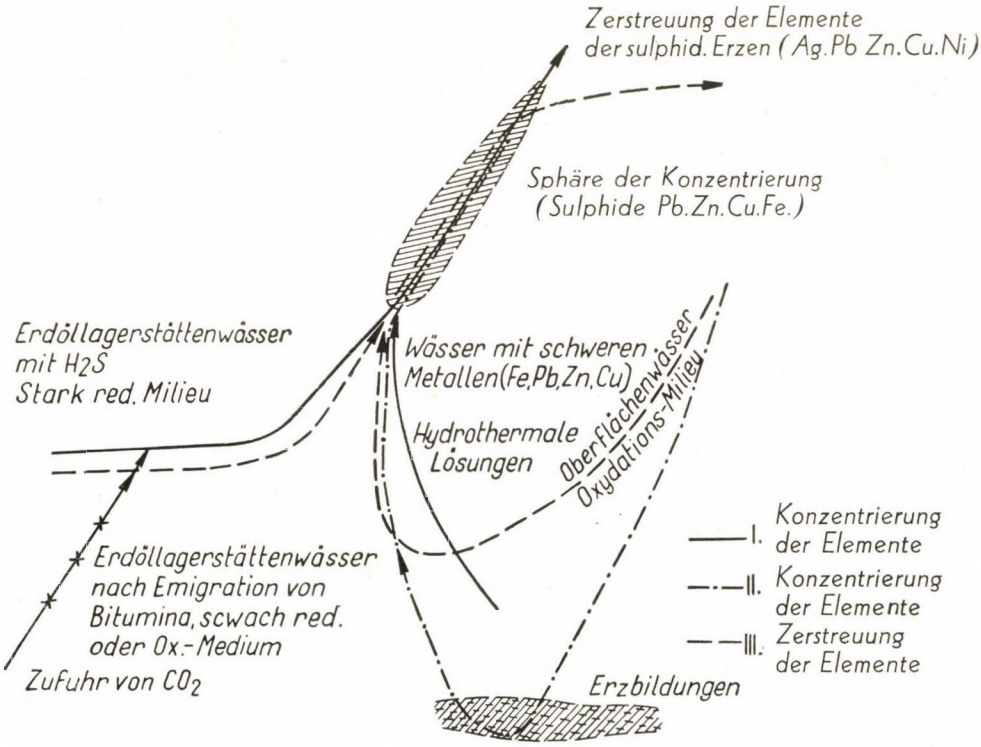


Abb. 6. Geochemischer Zyklus der Elemente

Reduktionsprozesse spielen sich aber nicht mehr ab. Nach gewisser Zeit gewinnen die Wässer der ehemaligen Erdöllagerstätten sogar mässig oxydierende Eigenschaften, die dann im gegebenen Fall durch Zuführung von sauerstoffreichem Oberflächenwasser verstärkt werden. Falls diese Wässer zu ihrem Aufsteigen jene Wege benützten, in denen in der ersten Phase die Sulfide der Schwermetalle abgeschieden wurden, so erfolgt eine allmähliche, wenn auch sehr langsame Verteilung der die angereicherte Erzzone bildenden Elemente. Diese Vorgänge werden durch das freie CO_2 unterstützt.

Die dritte Phase ist grundsätzlich eine Analogie der zweiten. Die Ölfeldwässer (gleichfalls nach der Emigration der Kohlenwasserstoffe) treffen bei

ihrem Aufsteigen auf die Oberflächenwässer, die bei ihrem Abstieg bis in die tiefliegenden Gesteine der Erdkruste gelangten und hier in den Erzlagerstätten, deren Existenz wir voraussetzen, durch jene Elemente angereichert werden, die sie, schon vermischt mit Ölfeldwässern, im hochsteigenden Teil

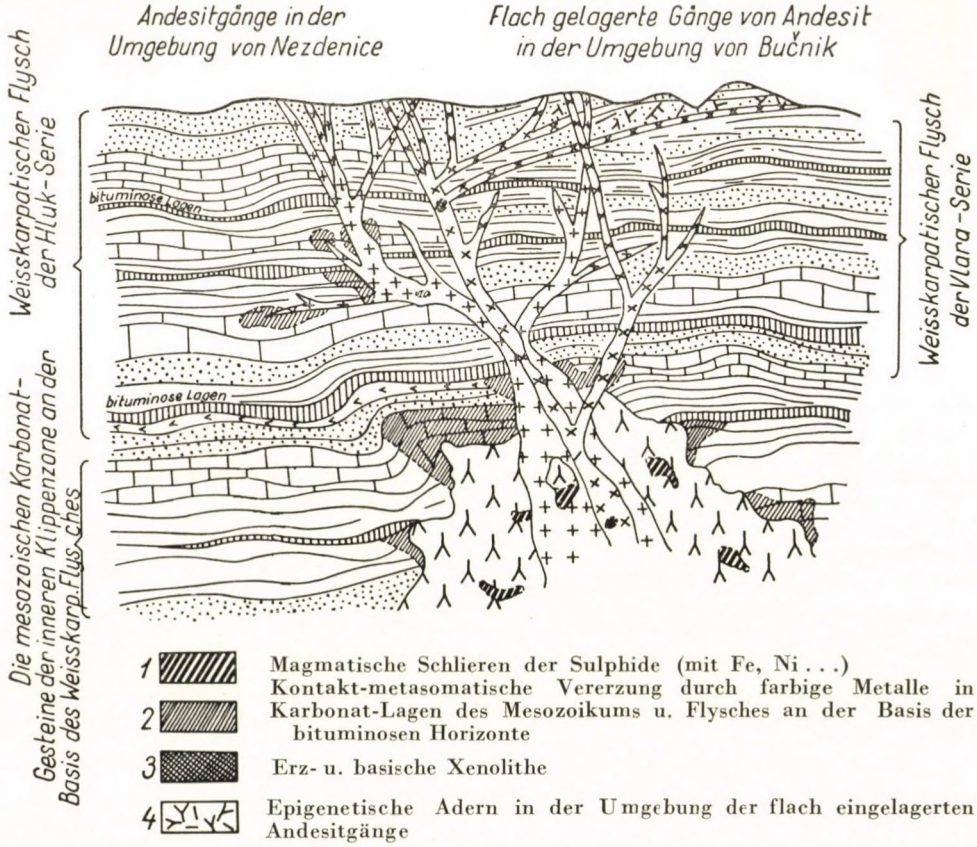


Abb. 7

ihres Kreislaufes allmählich an die Oberfläche tragen. Auch in diesem Fall ist die Beteiligung von Kohlendioxyd anzunehmen.

Es konnte nicht festgestellt werden, ob das juvenile CO_2 direkt in die Ölfeldwässer oder zuerst in die Oberflächenwässer gelangt und mit diesen dann bei deren Aufstieg in die Ölfeldwässer. Wahrscheinlich spielen sich diese Vorgänge gleichzeitig auf den verschiedenen Zufuhrwegen von CO_2 ab. Es ist auch begreiflich, dass die zweite und dritte Phase gleichzeitig verlaufen kann. Die genaue Reihenfolge (sollte sie überhaupt existieren) kann allerdings nicht festgesetzt werden, was aber für die hier abgeleiteten Schlussfolgerungen keine Bedeutung hat.

b) Lučenec — Levice (Slowakei)

Diese Gegend gehört zu den hydrogeochemisch interessantesten Gebieten der Tschechoslowakei. In einer schmalen Zone längs der tschechoslowakisch-ungarischen Grenze tritt eine grosse Anzahl von Mineralwässern zutage, die wir in folgende Gruppen teilen :

a) natriumchloridische Wässer (metamorphe Ölfeldwässer mit hoher Mineralisation),

b) natriumkarbonatische Wässer (Ölfeldwässer, deren Charakter durch Sickerwasser und grosse Mengen von freiem CO_2 etwas unterdrückt wurde),

c) kalziumbikarbonatische Wässer (sog. einfache Säuerlinge, durch Auslaugen der Gesteine entstanden),

d) natriumsulfatische Wässer (gemischter Typ).

Am interessantesten sind zweifellos die Wässer der letzgenannten Gruppe, die nur im östlichen Teil des angeführten Gebietes vorkommen, und zwar einerseits wegen ihres Chemismus, andererseits durch ihre Genese und Eigenschaften, die zur Bildung von Travertin und wahrscheinlich auch von Erzlagerstätten Anlass gaben. Zum Unterschied von den drei erstgenannten gehören die Wässer dieser Gruppe zu den warmen Quellen.

Durch genaue Untersuchungen der chemischen Zusammensetzung der Wässer dieser Zone wurde festgestellt, dass diese Wässer zweierlei und möglicherweise auch dreierlei Ursprung haben :

a) aus dem Erdöl (»fossiles Wasser«), natriumbikarbon. Typ,

b) durch Auslaugen entstanden (»vadoses Wasser«), kalziumsulfatischer Typ, und vielleicht auch

c) postvulkanisch (»juveniles Wasser«) ; Typ unbekannt, mit stark erhöhter Temperatur.

In der geochemischen Entwicklungsgeschichte der Wässer kann man die folgenden Etappen von hydrogeochemischen Umwandlungen unterscheiden :

a) Entstehung von primärem Wasser, dessen Zusammensetzung dem Meereswasser ähnelt,

b) Bildung des natriumbikarbonatischen Charakters,

c) Vermischung mit dem kalziumsulfatischen vadosen Wasser, Änderung des chemischen Verhaltens (Bildung des natriumsulfatischen Typs),

d) Zufuhr von CO_2 und von Dämpfen juvenilen Wassers (?) gemeinsam mit einer Anzahl von spezifischen Elementen,

e) Emigration der Bitumina aus der Umgebung der Wässer und

f) Einsickern des Oberflächenwassers.

Bei den juvenilen Wässern setzt man eine stark erhöhte Temperatur voraus, da die bezüglichen Wässer eine mittlere Jahrestemperatur um 30° C aufweisen. Das Kohlendioxyd hat zweifellos postvulkanischen Ursprung; die Möglichkeit seiner Entstehung durch die Oxydation der Bitumina, die von einigen Autoren für gewisse Gebiete angenommen wird, halte ich hier für ganz ausgeschlossen. Die grösste Bedeutung dürfte die Etappe sub 4. haben, d.h. die Zufuhr des heissen Wassers, bzw. der überhitzten Wasserdämpfe gemeinsam mit CO_2 und einigen wichtigen chemischen Elementen.

Durch Spektralanalyse der Wässer und der aus dem Wasser abgesetzten Sinter und Travertine wurde in diesem hydrogeochemischen Gebiet eine ganz aussergewöhnliche Gruppierung von Spurenelementen festgestellt : Hg, As, Co, Ge, Ta, Tl, In, Bi usw. Alle diese Elemente wurden zwar nicht in jedem einzelnen Wasser gefunden, mit Bestimmtheit wurde aber ihre Anwesenheit in den aus den Quellen abgeschiedenen Sintern konstatiert. Es ist möglich, dass viele dieser Elemente in den Wässern deshalb nicht vorgefunden wurden, da ihre geringfügige Konzentration nicht die Empfindlichkeitsgrenze der Spektralanalyse erreicht. Bei der Sedimentation von Travertin werden diese Elemente gemeinsam mit $CaCO_3$ ausgefällt, so dass sie hier in bereits feststellbaren Mengen konzentriert werden.

Die erwähnte Gruppe von Elementen findet man nur in den im Osten dieses Gebietes vorkommenden Wässern, längs der tschechoslowakisch—ungarischen Grenze, zwischen den Ortschaften Šahy und Levice. Nie wurden sie aber in Ölfeldwässern oder in den die Gipslagerstätten auslaugenden Wässern festgestellt. Man muss daher annehmen, dass sie mit dem heissen juvenilen Wasser aufsteigen. Eine andere Möglichkeit wäre dann noch das Einsickern der kalziumbikarbonatischen Oberflächenwässer in die tieferen Teile der Erdkruste. Diese Wässer könnten bei ihrem Abstieg Erzlagerstätten bzw. Erzimprägnationen in den Gesteinen durchfliessen und hier durch die die Erzlagerstätten bildenden Mineralien angereichert werden. Im Erdinnern werden die Wässer gleichzeitig auf hohe Temperaturen erhitzt und bei ihrem Aufstieg vermischen sie sich mit den übrigen zwei Typen. Diese Variante halte ich im gegebenen Gebiet für wahrscheinlicher. Den beschriebenen geochemischen Zyklus erläutert das bezügliche Schema.

Dieses Schema klärt allerdings nur die Anwesenheit und Konzentration der Elemente in den Travertinen und Sintern der Quellen, sagt aber nichts über die Rolle des Wassers der ehemaligen Erdöllagerstätten bei der Entstehung der Lagerstätten von Erzen. Es kann sein, dass es sich in diesem Fall um eine Analogie der Erzlagerstätte von Sulphur Banc handelt. Durch ihre Existenz konnten — und wir nehmen an, dass sie es auch getan haben — die Ölfeldwässer das Ausfällen dieser Elemente verursachen. Die geologischen Bedingungen waren hier für ihre Konzentration sehr günstig. In diesem Zusammenhang wäre auch die Untersuchung der Spurenelemente im angren-

zenden Teil Ungarns, besonders in den Thermalquellen, von grossem Interesse. Anlässlich der Untersuchung der Spurenelemente in den Mineralwässern, Sintern und Travertinen der Mittelslowakei wurde nämlich festgestellt, dass gewisse Gruppen von Spurenelementen in zwei Provinzen vorkommen :

a) die Provinz mit der bereits erwähnten, in einem schmalen Streifen längs der tschechoslowakisch—ungarischen Grenze vorkommenden Gruppe ;

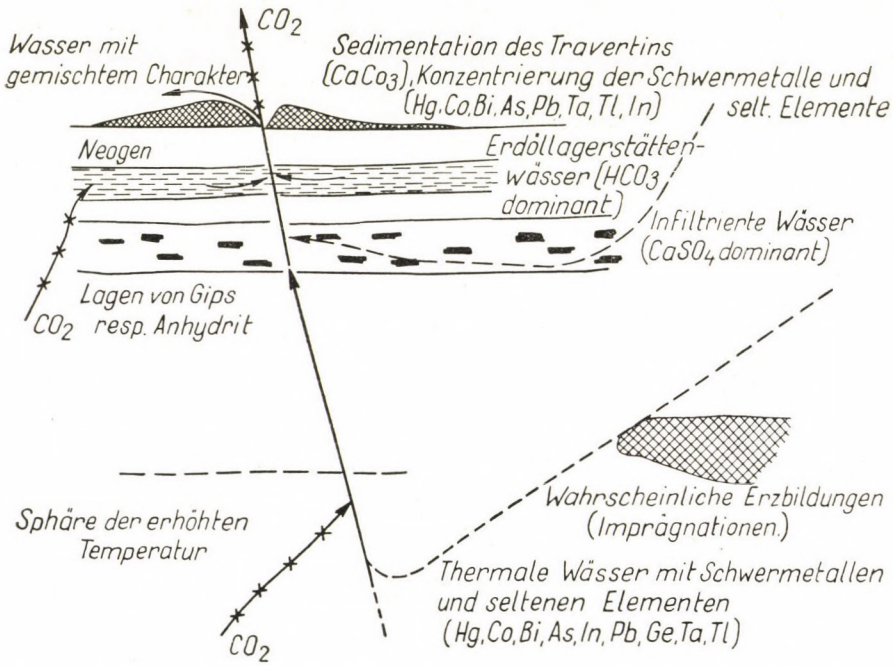


Abb. 8. Die Entstehung der chem. Zusammensetzung der Mineralwässer im SO der Slowakei (Lučenec—Levice)

b) die Provinz mit der Gruppe Ag, Pb, Cu, Zn (in den Wässern der Mittelslowakei allgemein weit verbreitet).

Diese zonare Verteilung deutet darauf hin, dass sich die gleiche Gruppe wie unter *a)* im angrenzenden Teil Ungarns, annähernd westlich der Linie Šahy (Tschechoslowakei) — Budapest, vor allem in den Thermalquellen, befinden sollte. Würde diese Annahme bestätigt werden, so wäre dies ein Beweis für die grosse Bedeutung der Ölfeldwässer bei der Bildung einiger Lagerstätten von sulfidischen Erzen. Die vollkommene Abgeschlossenheit der Horizonte, die früher gewiss schwefelwasserstoffreiche Ölfeldwässer enthielten und die tektonische Unberührtheit der Deckschichten bieten günstige Voraussetzungen zur Konzentration von Sulfiden solcher Elemente, wie z. B. Hg. Ich halte es für sehr wahrscheinlich, dass in den tieferen Partien der Erdkruste auf unga-

rischem Gebiet reiche vererzte Zonen vorkommen. Über den Charakter der Vererzung kann man viel durch Spektralanalyse der Wässer und deren Ablagerungen erfahren. In einer mit mächtigen Schichtfolgen junger Sedimentgesteine bedeckten Gegend hat die Spektralanalyse der Wässer die gleiche Bedeutung wie eine Tiefbohrung und ausserdem können auch die kartographisch ausgewerteten Analysen viel zuverlässigere Ergebnisse bieten.

Sehr richtig wirft GERMANOW [15] der magmatogenen Theorie über die Entstehung der Erze eine Reihe von Mängeln vor, vor allem das vollkommene Ausserachtlassen der aktiven regionalen Rolle der geologischen Bedingungen. Der magmatogenen Theorie zufolge haben die hydrothermalen Lösungen, d. h. die Wässer und deren spezifische Komponenten (einschliesslich der Metalle und des Schwefels der Sulfide) ihren Ursprung ausschliesslich im Magma.

Die erwähnte Theorie gab aber bisher noch keine zuverlässige Aufklärung über die Verfrachtung der Sulfide durch die magmatischen Wässer. Die Annahme, dass die beiden wichtigen Komponenten, Schwefel und Metalle, aus einer Quelle stammen und durch ein- und dieselbe Lösung transportiert werden, ist unhaltbar, da es infolge der geringen Löslichkeit der Sulfide rasch zu deren Ausfällen kommen müsste.

Alle diese Tatsachen unterstützen GERMANOWs Theorie, dass der Ursprung des Schwefels der Sulfide im geologischen Medium zu suchen ist ; die Konzentration der Sulfide beginnt bei der Begegnung der schwefelwasserstoffhaltigen Wässer mit Chloriden oder anderen lösbaren Verbindungen dieser Metalle.

In grösseren Tiefen gibt GERMANOW die Möglichkeit einer rein chemischen Sulfatreduktion zu, die bei erhöhter Temperatur (über 100° C), d. h. in einem Temperaturbereich, in dem mikrobielles Leben nicht mehr möglich ist, verläuft. Diese Reduktion geht durch die Reaktion von gelösten und festen Sulfaten mit Methan unter Entstehung von H_2S und CO_2 vor sich.

Was die vertikale zonare Verteilung der Wässer betrifft, so werden zwei hydrogeochemische Profile (von der Oberfläche nach unten gerechnet) unterschieden :

a) $HCO_3 - SO_4'' - Cl$ in nicht bituminösen Gesteinen, und

b) $HCO_3 - SO_4'' - H_2S - Cl$ in bituminösen Gesteinen.

Die hoch mineralisierten Wässer der chloridischen Gruppe, d. h. unseren Kenntnissen zufolge die Wässer des natrium-kalzium-chloridischen Typs, sind wichtig durch ihren Gehalt an einigen, in erhöhtem Mass angesammelten Komponenten, wie Ba, Sr, Fe, Cu, Zn, Pb, B u. a. (fossile Wässer, nicht aber Erdöllagerstättenwässer).

Die oben angeführten Tatsachen gaben Anlass zu GERMANOWs folgender Schlussfolgerung : falls eine aus dem magmatischen Herd oder aus tieferen wasserführenden und durch eine der genannten Komponenten angereicherten Horizonten stammende wässrige Lösung im hydrogeochemischen Profil dieses oder jenes Typs zirkuliert, so wird sie in den einzelnen hydrogeochemischen

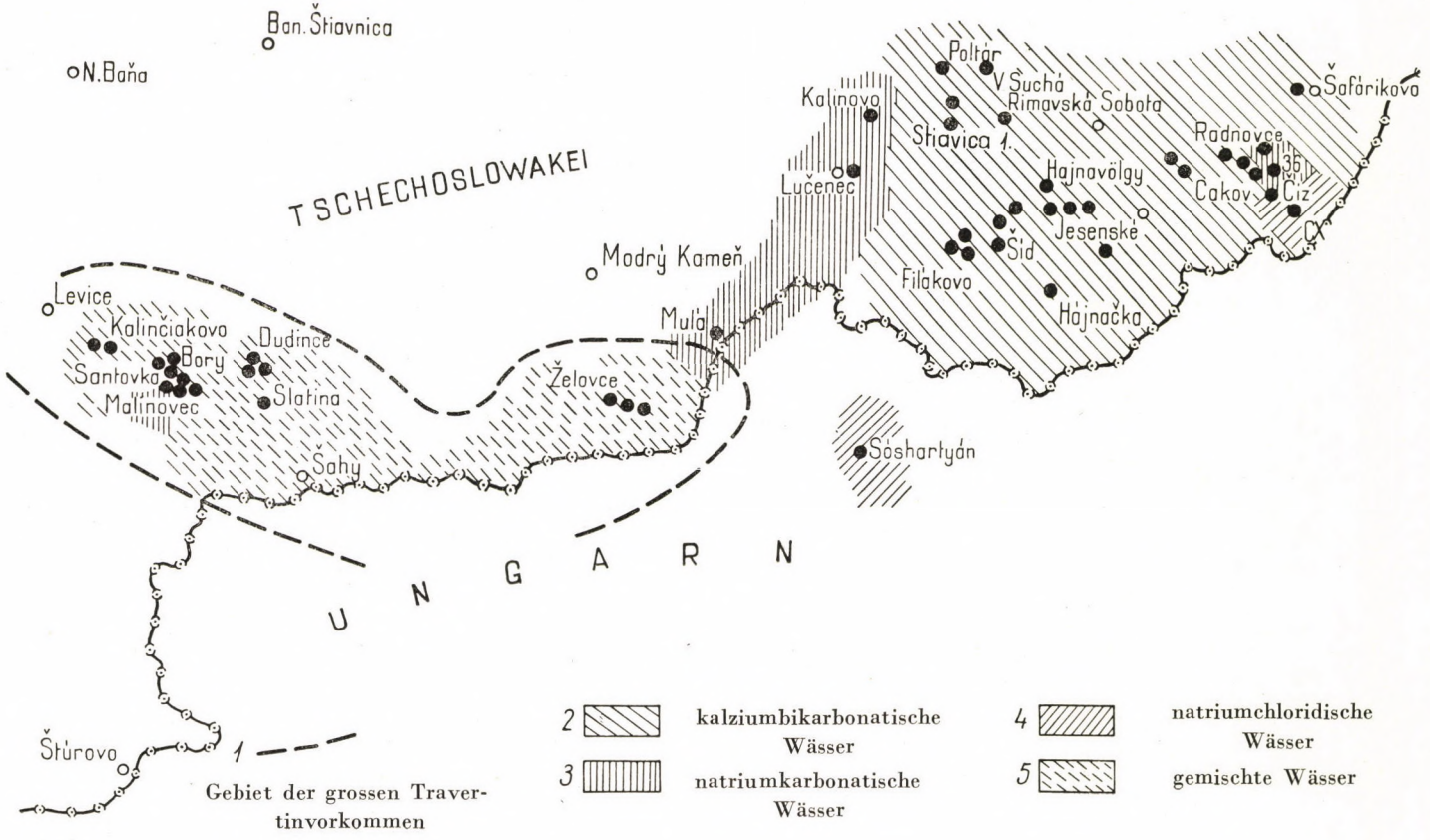

Ban. Štiavnica
N. Baňa
TSCHECHOSLOWAKEI
Levice
Kalinčiakovo
Bory
Santovka
Malinovec
Dudince
Slatina
Šahy
Modrý Kameň
Mulá
Želovce
Lučenec
Kalinovo
Poltár
V. Suchá
Rimavská Sobota
Štiavica 1.
Hajnavölgy
Jesenské
Šíd
Filákovo
Hájnačka
Radnovce
Cakov
Čiz
Šafárikovo
Sóshartyán
UNGARN
Štúrovo
1
Gebiet der grossen Travertinvorkommen
2 kalziumbikarbonatische Wässer
3 natriumkarbonatische Wässer
4 natriumchloridische Wässer
5 gemischte Wässer

Abb. 9

Zonen durch die jeweils anfallenden Bestandteile angereichert. Die aus solchen Wässern entstehenden hydrothermalen Minerale können daher durch einige Komponenten der Wässer des hydrogeochemischen Profils angereichert werden, ungeachtet dessen, dass die Mineralkomponenten der Erzgänge bei ihrer Bildung vom Charakter des Mischwassers abhängig sind. Das heisst mit anderen Worten, dass in der tiefsten hydrogeochemischen Zone — in der Zone der hoch mineralisierten natrium-kalzium-chloridischen Laugen — die Wässer durch Lithium, Bor, Natrium, Kali, Chlor u. a. angereichert werden können ; in den höheren Zonen ist die Bildung von Sulfiden der Schwermetalle möglich, noch höher der Karbonate und Sulfate. In der kalziumbikarbonatischen Zone können die Karbonate unter den übrigen Erzkomponenten bereits eine vorherrschende Stellung einnehmen.

All dies bedeutet, dass es bei der Entstehung von Sulfiden der Schwermetalle mehrere Möglichkeiten gibt :

a) Kontakt der natrium-kalzium-chloridischen, durch Erze (Cu, Fe, Zn usw.) angereicherter Grundwässer mit den Wässern der höheren Zone, d. i. mit den natrium-bikarbonatischen, schwefelwasserstoffhältigen Wässern ;

b) Kontakt des kalzium-bikarbonatischen oder sulfatischen Wassers der oberen Zone mit dem schwefelwasserstoffhältigen Wasser des natrium-bikarbonatischen Typs ;

c) Kontakt der hydrothermalen Lösungen mit den schwefelwasserstoffhältigen Wässern.

Hieraus ist ersichtlich, dass die Anwesenheit von hydrothermalen Lösungen zur Bildung der sulfidischen »hydrothermalen« Erze nicht notwendig ist.

Die beiden beschriebenen Gebiete (Luhačovice und Lučenec—Levice) zu denen wir auch die westböhmischen Gegenden reihen können, sind nur ein kleines Beispiel jener Gebiete, in denen die Beteiligung der Ölfeldwässer an der Entstehung der hydrothermalen Erze anzunehmen ist. Bei Luhačovice, und gleichfalls auch bei Lučenec—Levice ist die vulkanische Tätigkeit an das (jüngere?) Tertiär gebunden, die hier vorkommenden Ölfeldwässer stammen aus dem Jung- und Alttertiär. Bei Karlsbad datiert die vulkanische Tätigkeit aus dem Jungtertiär bis Quartär, die Ölfeldwässer stammen jedoch aus der Kreide. Wie man sieht, sind die Ölfeldwässer in den Sedimentgesteinen sehr verbreitet : nicht nur vom geographischen Standpunkt aus, sondern auch quantitativ nehmen die Ölfeldwässer gemeinsam mit den hoch mineralisierten fossilen Laugen unter den übrigen Wässern der Erdkruste eine führende Stellung ein ; die kalzium-bikarbonatischen Wässer bilden hier scheinbar keine Ausnahme. Die Anwesenheit von Ölfeldwässern wurde in Tiefen bis 6000 m festgestellt, es ist nicht ausgeschlossen, dass sie auch in noch grösseren Tiefen vorkommen. Man ist heute der Ansicht, dass sich die hydrothermalen Prozesse

gewöhnlich in Tiefen bis 5000 m, seltener bis 10 000 m, abspielen. Diese Annahmen können aber auch stark übertrieben sein, denn sie entstanden nur auf Grund der bestehenden Prinzipien der magmatischen Juvenilität, ohne Beachtung der Ölfeld- und anderen Grundwässer und der von ihnen gebildeten spezifischen Bedingungen.

Unter diesen Voraussetzungen spricht daher nichts gegen die Annahme, dass die hydrothermalen sulfidischen Erze, ähnlich wie bei den sedimentären Prozessen, durch blossen Kontakt der magmatischen Lösungen, bzw. der die diesbezüglichen Mineralien verfrachtenden Dämpfe, mit den schwefelwasserstoffhaltigen Wässern gebildet werden konnten.

Falls wir diese Möglichkeit zugeben, dann ist GERMANOWs Voraussetzung einer rein chemischen Sulfatreduktion in grossen Tiefen überflüssig, denn die Kapazität der Desulfatisation in den Ölfeldwässern genügt zum Ausfällen einer gewaltigen Menge von Sulfiden, abgesehen davon, dass sich die hydrothermalen Prozesse — falls wir die erwähnte Theorie akzeptieren — in viel grösserer Nähe der Erdoberfläche abspielen können, als im Falle der tatsächlichen Gültigkeit der magmatogenen Theorie nötig wäre. Selbstverständlich hatten auch in diesem Fall — ähnlich wie bei den Schwefellagerstätten — die quantitativen Verhältnisse beider Media sowie deren Kapazität bei der Entstehung der Lagerstätten ausschlaggebende Bedeutung.

Durch eingehende Untersuchungen der tschechoslowakischen Mineralwässer wurde erwiesen, dass das juvenile Wasser — soweit man überhaupt von seiner Existenz sprechen kann — eine Ausnahme bildet. Praktisch gehören alle kalten und heissen Quellen der Tschechoslowakei (ebenso Ungarns) zu den vadosen, fossilen oder gemischten Wässern, wogegen das juvenile Wasser (falls es überhaupt vorkommt) nur einen kleinen und unbedeutenden Teil der heissen Quellen bildet. Keinesfalls können wir behaupten, dass die juvenilen Wässer den heissen Quellen ein bedeutendes Quantum von Mineralsalzen zuführen.

Es wurde festgestellt, dass die Sedimentgesteine bis in grosse Tiefen reich an mineralisierten Wässern verschiedensten Charakters sind. Die von GERMANOW vorgeschlagene vertikale hydrogeochemische zonare Verteilung der Wässer entspricht unseren in den verschiedensten Gebieten Mitteleuropas gemachten Feststellungen. Das hydrogeochemische Profil der bituminösen Gesteine gestaltet sich unserer Ansicht nach wie folgt :

a) die Zone der kalzium-bikarbonatischen Wässer, in verhältnismässig geringer Tiefe unter der Erdoberfläche, gewöhnlich einige zehn Meter. Die Wässer sind sehr schwach mineralisiert, der Gehalt an gelösten anorganischen Stoffen überschreitet nur ausnahmsweise 1000 mg/l, im Wasser herrschen grösstenteils Oxydationsbedingungen vor ;

b) die Zone der kalzium-sulfatischen Wässer liegt unter der kalzium-bikarbonatischen Zone, nimmt manchmal aber auch ihre Stelle ein. Die Mine-

ralisation der Wässer erreicht Werte um 2000 mg/l; meist weisen sie Oxydationsbedingungen auf;

c) die Zone der natrium-bikarbonatischen Wässer, der Gehalt an gelösten mineralischen Salzen erreicht Werte von einigen g/l, manchmal auch einige Zehner g/l; das Wasser zeigt gewöhnlich sehr starke Reduktionsbedingungen, in tektonisch gestörten Geländen wirkt es schwach reduzierend bis oxydierend;

d) die Zone der hoch mineralisierten natrium-kalzium-chloridischen Wässer. Hier erreicht die Mineralisation hohe Werte, manchmal einige Zehner bis Hunderte g/l. Das Wasser zeigt unter Umständen Reduktionsbedingungen bis starke Reduktionsbedingungen.

Derartige Profile sind in den sedimentären Schichtfolgen verschiedener Gebiete Mitteleuropas ziemlich häufig, oft finden wir sie z. B. in der Tschechoslowakei, in Ungarn und Polen. In einigen Fällen sind die Grenzen dieser hydrogeochemischen Zonen allerdings nicht scharf, sondern weisen eine Reihe von Übergängen auf.

Hoch mineralisierte Wässer, die einst gewiss den Charakter von Ölfeldwässern trugen, wurden in einer Anzahl von Erzgruben festgestellt. Ein allgemein bekanntes Beispiel sind die Wässer der Quecksilberlagerstätte Steamboat Springs, Sulphur Banc u. a. Auch EMMONS[1] erwähnt bei den chemischen Analysen der Wässer von Erzlagerstätten das sehr bemerkenswerte Vorkommen von hoch mineralisierten Salzlaugen. Von den in der Tschechoslowakei bekannten Austrittstellen sind vor allem die heissen Quellen von Banská Štiavnica zu nennen. Diese Wässer gehörten früher zweifellos zum natriumbikarbonatischen Typ, später jedoch änderte sich ihr Chemismus durch Mischen mit sulfatischem Wasser. Die Folgen dieser Mischung sind besonders dann ersichtlich, wenn wir die graphische Deutung der Wässer von Brusno mit den Wässern von Banská Štiavnica vergleichen — jenes Wasser ist kalt, dieses heiss (Temperatur 48,7° C) und tritt in einem Stollen in der Tiefe zutage. Diese Austrittstelle befindet sich in einem breiten Gebiet tertiärer andesitischer Eruptivgesteine.

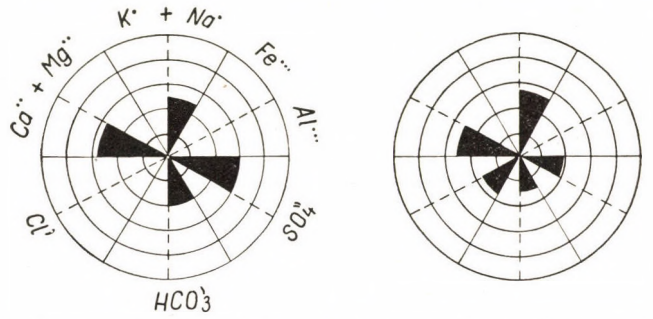
Unter der Andesitdecke befinden sich daher die geologisch älteren Wässer der einstigen Erdöllagerstätten, die in der geologischen Vergangenheit einige wichtige Vorgänge beeinflussen konnten.

Ein ähnliches Beispiel sind die westböhmischen Thermalquellen, vor allem Karlsbad, Franzensbad u. a. Auch hier hatte das ursprüngliche Wasser natriumbikarbonatischen Ölfeldcharakter und stammte gewiss aus den Kreideablagerungen. Nach der Zuführung von Sulfaten änderte sich jedoch das chemische Verhalten dieser Quellen.

[1] EMMONS W. H.: The Enrichment of Ore Deposits, US Geol. Survey, Bull. 625. 1917.

Weitere Änderungen im ursprünglichen Chemismus des Wassers wurden nicht beobachtet. Daraus schliesst man, dass das juvenile Wasser — falls es existierte — das resultierende Wasser durch keine spezifischen Komponenten angereichert hat, und zwar deshalb, da alle Bestandteile dieses Wassers vor Erreichen der Oberfläche gefällt wurden. Den einzigen Rückstand konnten die Spurenelemente bilden, die in spezifischen »Erzassoziationen« in den Sintern und Travertinen anwesend sind.

Die aus den Ölfeldern stammenden Mineralwässer zerlegen nun — wie ich vermute — die Lagerstätten jener Metalle, zu deren Bildung sie im früheren Abschnitt ihre Existenz beigetragen hatten. Hierzu ist allerdings zu bemerken,



Lokalität:	Banská Štiavnica	Brusno
Mineralisation mg/l:	2133,0	3000 – 4000
Temperatur °C:	48,7	16,5– 19,6

Abb. 10

dass es sich in diesem Fall heute schon um Wässer mit Oxydationscharakter handelt.

Ungemein interessant ist der Ursprung der Sulfate in den gemischten Mineralwässern Westböhmens. (Dass es sich hier um Mischwässer handelt, die ursprünglich zum Typ der Ölfeldwässer gehörten, geht aus ihrem ziemlich hohen Gehalt an Jod und Brom und anderen typischen Bestandteilen hervor.)

In diesem Zusammenhang sei besonders der *Karlsbader* heisse »Sprudel« erwähnt, der jährlich 6000 t Salze an die Oberfläche befördert, hiervon

ca. 1300 t Na_2CO_3
1000 t NaCl
2400 t Na_2SO_4
1000 t $CaCO_3$.

Auf Grund der erfolgten Untersuchungen der Schotterterassen und Travertine wird das Alter des Sprudels auf ungefähr 250 000 Jahre geschätzt

(das Alter der Quelle in ihrer heutigen Zusammensetzung [29]). Nehmen wir also an, dass die Angaben über das Alter stimmen, dann brachte die Quelle bis zum heutigen Tage die phantastische Menge von 1 500 000 000 t Salz aus dem Erdinnern an die Oberfläche, davon 600 000 000 t Natriumsulfat. Es ist problematisch, ob man den Sulfation-Gehalt aus dem Gips der tertiären Sedimente ableiten kann ; keinesfalls kann aber der Sulfatkomponente der Wässer juveniler Ursprung zugeschrieben werden, denn der Charakter der heissen Wässer dieses Typs unterscheidet sich überhaupt nicht von den in diesem Gebiet vorkommenden kalten Wässern, z. B. von den Quellen von Marienbad.

Es dürfte eher wahrscheinlich sein, dass die Sulfatkomponente aus den älteren Gesteinen stammt. Herr Prof. Szádeczky-Kardoss hatte die Güte uns mitzuteilen, dass die natrium- und magnesium-sulfatischen Wässer Ungarns ihre sulfatische Komponente aus den an Bakteriopyrit, d. h. an feinen Pyritkügelchen reichen Kisceller Tonen beziehen. Hier sind daher folgende Vorgänge anzunehmen :

I.	$FeS_2 + 7\,O + H_2O$	$= FeSO_4 + H_2SO_4$
IIa.	$6\,FeSO_4 + 3\,O + 3\,H_2O$	$= 2\,Fe_2(SO_4)_3 + 2\,Fe(OH)_3$
IIb.	$2\,FeSO_4 + H_2SO_4 + O$	$= Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$
III.	$FeSO_4 + 2\,NaHCO_3$	$= Na_2SO_4 + Fe(HCO_3)_2$
IV.	$4\,Fe(HCO_3)_2 + O_2 + 2\,H_2O$	$= 4\,Fe(OH)_3 + 8\,CO_2$.

Es ist allerdings begreiflich, dass der Verlauf der beschriebenen Prozesse viel komplizierter sein und eine ganze Reihe von untergeordneten Vorgängen durchmachen kann. In Westböhmen können sich bei Beteiligung der verschiedensten Wässer ähnliche Vorgänge abspielen ; der resultierende Wassertyp ist in beiden Fällen gleich.

Die diesbezüglichen Prozesse können vor allem in folgenden zwei Richtungen verlaufen :

a) Beide Varianten gehen von der Voraussetzung aus, dass die Gesteine dieses Gebietes reich an Pyrit sind. Das vadose sauerstoffreiche Wasser oxydiert Pyrit und andere Sulfide nach Schema I—II. Dieses scheinbar sauere Wasser kommt im Erdinnern mit natriumbikarbonatischem, sauerstoffreiem reduzierend wirkenden Wasser mit stark erhöhter Temperatur in Berührung (III). Auf diese Weise könnte an den Kontaktstellen und während des weiteren Wasserlaufes in einigen Fällen Siderit abgesetzt werden :

$$Fe^{\cdot\cdot} + 2\,HCO_3' \rightleftharpoons H_2CO_3 + Fe^{\cdot\cdot} + CO''.$$

Ein Teil des Eisens bleibt in Lösung und wird erst nach Erreichen der Erdoberfläche in Form von Hydroxyd gefällt. Diesen Vorgang bezeugt der hohe

Eisengehalt im Wasser des Sprudels, sowie der Umstand, dass sich an den in die Quelle getauchten Gegenständen Hydroxyd absetzt.

b) Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass die Sulfide unter Beteiligung von Schwefelwasserstoff der Ölfeldwässer durch Fällen des Eisens und anderer Schwermetalle aus den möglicherweise hydrothermalen Lösungen entstanden, was im gegebenen Gebiet gewiss möglich war. In dieser Phase ihrer Existenz, waren die Ölfeldwässer vielleicht auch die Ursache der Konzentration der Sulfide.

In der zweiten Phase oxydierten jedoch die vadosen Wässer den Pyrit und bewirkten nach Schema III auf diese Weise die Änderung der chemischen Zusammensetzung der Wässer.

Die Sulfide können in jungen (tertiären) Gesteinen enthalten sein, in viel grösserem Ausmass ist jedoch ihr Vorkommen in den älteren, vortertiären Gesteinen vorauszusetzen.

Diese Varianten, besonders die zweite, die Entstehung der chemischen Zusammensetzung der Wässer Westböhmens betreffend, sind scheinbar annehmbarer, als meine ursprüngliche Theorie über die Mischung der natriumkarbonatischen und kalziumsulfatischen Wässer der neogenen Sedimente. Das Einzugsgebiet des Wassers muss ausserordentlich gross sein ; die Kapazität der Quelle bezeugt die Akkumulation von gewaltigen Mengen natriumbikarbonatischen Wassers in den Gesteinen der böhmischen Kreideformation. Es ist begreiflich, dass es in einem geologisch so schwierigen Gebiet nicht leicht ist, genaue Schlussfolgerungen zu ziehen, um so mehr, als hier die Tiefen ab 1000 m für uns terra incognita sind. Es ändert sich jedoch nichts an der Tatsache, dass man den Ursprung der Sulfate wohl kaum in den neogenen Sedimenten suchen kann, wenn man in Erwägung zieht, dass im Jahr 1937 die Gipsausbeute auf der ganzen Welt ungefähr 10 000 000 t betrug. Um so auffälliger ist die Menge der vom Sprudel bereits hochbeförderten Salze, wobei jedoch nicht berücksichtigt wird, dass diese Wässer in der geologischen Vergangenheit wahrscheinlich an Mineralsalzen reicher waren als heute. Der Verlauf der geschilderten Prozesse konnte zwar nicht verlässlich bewiesen werden, eine Diskussion über die Möglichkeit ihrer Existenz dürfte aber überflüssig sein. Dass diese Prozesse nicht nur möglich, sondern auch wahrscheinlich sind, beweist der Einfluss der Ölfeldwässer auf die chemische Zusammensetzung der Gesteine, vor allem der Eruptivgesteine (siehe Artikel Vb).

Ich vertrete wie GERMANOW den Standpunkt, dass die geologischen Bedingungen bei der Entstehung der hydrothermalen sulfidischen Erze ein sehr wichtiger Faktor sind. Das in den Gesteinen enthaltene Wasser ist ein untrennbarer Bestandteil der geologischen Verhältnisse. Es wurde bewiesen, dass die hydrothermalen Lösungen, zumindest in den angeführten Fällen, die Wässer durch keine quantitativ bedeutende Komponente angereichert

haben. Falls es aber trotzdem zu einer gewissen Anreicherung kam, fand diese in der Zusammensetzung der zutage tretenden Wässer keinen Ausdruck, da die metallischen Komponenten vor Erreichen der Oberfläche durch den Schwefelwasserstoff der Wässer gefällt wurden.

Es bleibt daher noch zu beweisen, ob in der geologischen Vergangenheit in den Ölfeldwässern so gewaltige Akkumulationen der für die Anhäufung von wirtschaftlich wertvollen Lagerstätten von Schwefel, Sulfiden usw. erforderlichen Komponenten existierten. Zu Überlegungen dieser Art muss nicht einmal die Menge der Ölfeldwässer in den bekannten grossen Erdölgebieten errechnet werden, hierzu genügt eine sehr einfache Berechnung, die von den im Karlsbader Sprudel festgestellten bekannten Tatsachen abgeleitet wurde. Die Zugehörigkeit dieser Quelle zu den Wässern der ehemaligen Erdöllagerstätten der Böhmischen Kreide steht ausser Zweifel und wurde schon früher bewiesen [56].

Während der 250 000 Jahre ihres Bestehens in der heutigen Zusammensetzung beförderte die erwähnte Quelle mehr als 1,5 Milliarden t von mineralischen Salzen aus dem Erdinnern an die Oberfläche. Die angeführte Zeitspanne ist allerdings minimal. Nehmen wir nun an, dass die Sulfatkomponente der Wässer aus den neogenen gipsführenden Sedimenten stammt, so entspricht diese Zahl verhältnismässig gut der Wirklichkeit. Aus der Gesamtmenge der hochbeförderten Salze entfallen 250 Millionen t auf Natriumchlorid, 325 Millionen t auf Natriumkarbonat und 250 Millionen t auf Kalziumkarbonat. Daraus ist ersichtlich, um welch grosse Mengen es sich in diesem Fall handelt und zugleich wird dadurch auch die vorausgesetzte Entstehung von grossen Travertinakkumulationen begründet. Der Sprudel beförderte ausser den angeführten Salzen noch 600 Millionen t Natriumsulfat zutage, zu dessen Entstehung die gleiche Menge Gips, genauer 574 956 000 t, nötig wären, wenn meine alte Theorie über das chemische Verhalten dieser Quelle ihre Gültigkeit behält [56].

Würden unter günstigeren Bedingungen alle Sulfate reduziert werden, so würden im Verlaufe der geologischen Entwicklung nur aus der angeführten Menge 143 908 923 t H_2S entstehen, der 135 440 275 t elementaren Schwefels liefern könnte, bzw. unter anderen Bedingungen 506 750 190 t FeS_2. Es ist aber nochmals zu betonen, dass der älteste Bestandteil dieses Wassers ohne Zweifel aus der Kreide stammt ; in dieser Summe ist daher gewiss nicht die ganze Menge von Schwefelwasserstoff enthalten, der seit der Entstehung dieses Wassers, d. h. vom Kreidezeitalter bis zum jüngeren Tertiär, gebildet wurde.

Um welch gewaltige Massen von H_2S es sich handelt, geht aus folgenden Überlegungen hervor : wenn wir annehmen, dass die desulfizierenden Bakterien für jeden Liter des vom Sprudel emporgebrachten Wassers nur 10 mg H_2S produzierten, dann wären während des minimalen Bestehens dieser

Quelle, d. h. in den angegebenen 250 000 Jahren, 2 592 000 t Schwefelwasserstoff entstanden, der eine Lagerstätte mit der Kapazität von 9 143 854 t Pyrit bilden könnte. Diese Annahme ist natürlich zu niedrig gegriffen, da während der Existenz der Ölfeldwässer in diesem Gebiet (von der Kreide bis zum Neogen) hundert- und tausendmal mehr Schwefelwasserstoff gebildet werden konnte. Dabei berücksichtige ich nur das bereits aus den Kreideablagerungen gelöste Wasser und lasse das Wasser, das bis heute in den Sedimenten der Böhmischen Kreide anwesend ist, ausser acht, welches bestimmt die Menge des bereits gelösten Wassers überschreitet.

Aber auch in diesem Fall konnte der verhältnismässig geringe Gehalt an H_2S in 1 Liter Wasser zur Bildung von grossen Sulfidanhäufungen ausreichen. Erwägen wir nur, wie wichtig dieser Prozess sein könnte, wenn die durchschnittliche Schwefelwasserstoffproduktion der Bakterien Werte von 600 mg/l oder mehr erreichen würde.

Quantitative Einwendungen gegen die mögliche Existenz der angeführten Prozesse in der Natur sind daher unhaltbar.

IV. Die Beteiligung der Ölfeldwässer an der Bildung des Travertins

Für die Entstehung der grossen Travertinanhäufungen gibt es bisher zwei Erklärungen :

a) Travertin entsteht durch die Wasserpflanzen, die Verluste von CO_2 und daher auch das Ausfällen von $CaCO_3$ aus der Lösung verursachen,

b) die Entstehung der Travertine ist ein rein physikalischer Vorgang ; das Ausfällen des Travertins wird durch die Änderung der physikalischen Bedingungen verursacht, sobald das Wasser die Erdoberfläche erreicht.

Obzwar wir die Existenz des erstgenannten Vorganges annehmen müssen, so ist er quantitativ doch so bedeutungslos, dass die Möglichkeit der Entstehung grosser Travertinvorkommen praktisch ausgeschlossen ist.

Der Wirklichkeit dürfte eher der unter *b)* genannte Vorgang entsprechen, die diesbezüglichen Theorien berücksichtigen aber überhaupt nicht den Typ der die Travertinlagerstätten aufbauenden Wässer und lassen auch die Bedingung ausser acht, dass hier Wässer von spezifischer Zusammensetzung entstehen müssen.

Grosse Travertinvorkommen gibt es in der Tschechoslowakei in Westböhmen (Karlsbad u. a.), in Mähren (Tučín bei Přerov) ; die wirtschaftlich wichtigsten Lagerstätten befinden sich aber in der Slowakei. Bei der Prüfung der hydrogeochemischen Übersichtskarte der Slowakei stellen wir fest, dass hier die Travertinlagerstätten ausschliesslich an 2 Wassertypen gebunden sind :

a) an die kalziumsulfatischen Wässer und

b) an die natriumsulfatischen Wässer.

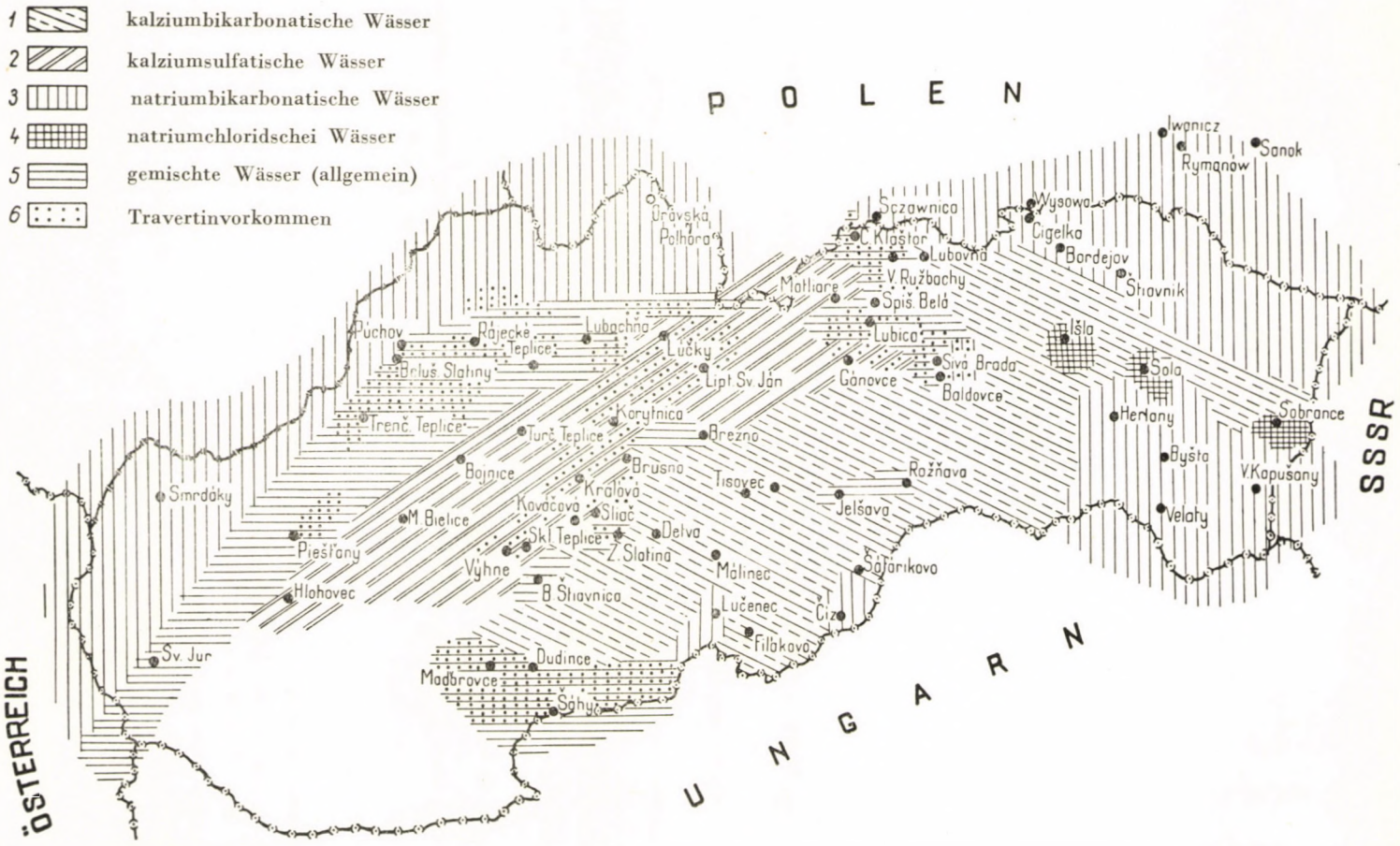

1 kalziumbikarbonatische Wässer
2 kalziumsulfatische Wässer
3 natriumbikarbonatische Wässer
4 natriumchloridschei Wässer
5 gemischte Wässer (allgemein)
6 Travertinvorkommen
POLEN
UNGARN
ÖSTERREICH
SSSR
Iwanicz
Sanok
Rymanów
Wysowa
Cigelka
Bardejov
Štiavnik
Sczawnica
C. Kláštor
Lubovňa
V. Ružbachy
Spiš. Belá
Matliare
Orávská Polhora
Lubica
Gánovce
Sivá Brada
Baldovce
Išla
Sola
Herlany
Sobrance
Byšta
V. Kapušany
Velaty
Rožňava
Jelšava
Tisovec
Šafárikovo
Čiz
Lučenec
Filákovo
Málinec
Delva
Brezno
Brusno
Korytnica
Lipt. Sv. Ján
Lučky
Lubachňa
Rájecké Teplice
Púchov
Brluš. Slatiny
Trenč. Teplice
Turč. Teplice
Bojnice
Kralová
Kováčová
Sliač
Skl. Teplice
Z. Slatina
Výhne
B. Štiavnica
M. Bielice
Smrdáky
Piešťany
Hlohovec
Sv. Jur
Dudince
Madbrovce
Šahy

Abb. 11

Diese Erscheinung ist keinesfalls ein Zufall; durch genaue Untersuchungen wurde festgestellt, dass diese beiden Wassertypen bei der Bildung grosser Travertinlagerstätten ein sehr wichtiger Faktor sind.

Das typische Beispiel einer Gegend mit häufigen Travertinvorkommen ist z. B. die Lokalität Sivá Brada (Ostslowakei).

Hier treten Mineralwässer des gleichen Typs wie bei Lučenec—Levice zutage; der natriumchloridische Typ der Ölfeldwässer wurde allerdings nicht vorgefunden, ist aber hier durch den gleichen hydrogeochemischen Typ, der seinen Ursprung jedoch im Salz hat, vertreten. Die Travertinvorkommen sind hier an die Zone der natriumsulfatischen Wässer gebunden. An der Zusammensetzung der einzelnen Wassertypen dieses Gebietes sind folgende Salze beteiligt:

Wassertypen			
natriumbikarbonatisch	natriumchloridisch	kalziumbikarbonatisch	natriumsulfatisch
NaCl	NaCl	$Ca(HCO_3)_2$	NaCl
$NaHCO_3$	$CaSO_4$	$Mg(HO_3)_2$	Na_2SO_4
$Ca(HCO_3)_2$		$CaSO_4$	$CaSO_4$
$Mg(HCO_3)_2$			$Ca(HCO_3)_2$
J, Br			$Mg(HCO_3)_2$
			J, Br

Der natriumsulfatische Wassertyp entsteht hier, ähnlich wie bei Lučenec-Levice und an jedem anderen Ort der Tschechoslowakei und Mitteleuropas durch Mischung der natriumbikarbonatischen und kalziumsulfatischen Wässer. Die natriumbikarbonatischen Wässer dieses Gebietes stammen aus den paläogenen Sedimenten; die kalziumsulfatischen sind vadose Wässer, die in den gipsführenden Triasablagerungen mineralisiert werden.

Die chemische Zusammensetzung der kalziumsulfatischen Wässer dieses Gebietes kennen wir nicht, auf Grund der Analysen ähnlicher Wässer aus der Mittelslowakei können wir aber voraussetzen, dass sie hauptsächlich aus folgenden Salzen gebildet werden: $CaSO_4$, $Ca(HCO_3)_2$, $Mg(HCO_3)_2$. Das ursprüngliche natriumbikarbonatische Wasser (dieser Typ ist für den beschriebenen Vorgang als der wichtigste zu betrachten) enthält stets eine mehr oder weniger bedeutende Menge von Ca- und Mg-Bikarbonaten. Dieses Wasser ändert sich durch Mischen mit dem kalziumsulfatischen Typ und weist gleichzeitig noch weitere Mengen von saueren Ca- und Mg-Karbonaten auf. Die Umwandlung des chemischen Verhaltens dieses Wassers kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$2\,NaHCO_3 + CaSO_4 = Na_2SO_4 + Ca(HCO_3)_2.$$

Unter den normalerweise an der Erdoberfläche herrschenden Bedingungen würde das Wasser eine solche Menge von Ca- und Mg-Karbonaten einfach nicht aufnehmen. In den tieferen Partien der Erdoberfläche herrschen allerdings ganz unterschiedliche Temperaturen und Druck, die zur Folge haben, dass die Salze in Lösung bleiben. Eine sehr wichtige Rolle spielt dabei die Menge des Kohlendioxyds. Es ist bemerkenswert, dass alle Travertin ablagernden Wässer reich an Kohlendioxyd postvulkanischen Ursprungs sind (oder es in der geologischen Vergangenheit waren), von dessen Anwesenheit die Menge des in Lösung bleibenden Kalziumkarbonats abhängig ist.

Die Mineralwässer des genannten Typs sind eigentlich durch Kalziumkarbonat übersättigte Lösungen. Sobald die Wässer dieses Typs die Erdoberfläche erreichen, kommt es zum raschen Absinken des partialen Drucks des Kohlendioxyds und daher zu seinem Entweichen in die Atmosphäre, zur Umwandlung der Bikarbonate in Karbonate und zu deren Fällung in Form von kalkhaltigem Tuff oder Travertin aus der Lösung. Die Geschwindigkeit der Ausfällung und der Bildung des Travertins ist in den einzelnen Fällen verschieden und hängt u. a. auch von der Ergiebigkeit der Quelle, von den atmosphärischen Niederschlägen usw. ab.

Die Travertine können begreiflicherweise auch aus kohlendioxydreichen Mineralquellen anderer Typen, z. B. aus kalziumbikarbonatischen, natriumbikarbonatischen und kalziumsulfatischen Quellen entstehen. Auf Grund der slowakischen Vorkommen kann man aber annehmen, dass dieser Vorgang nie die gleiche quantitative Bedeutung wie bei den geschilderten natriumsulfatischen Wässern erreicht.

Auf die gleiche Weise wie bei Sivá Brada entstanden auch die Travertine von Lučenec—Levice usw.; in Böhmen wurden so die bekannten Travertine von Karlsbad gebildet.

In einigen Fällen kam es in den Travertinen zur Ansammlung gewisser Elemente, z. B. von Mangan. Im Vergleich mit den übrigen Wässern der Slowakei ist Mangan in den Mineralwässern dieses Gebietes ebenfalls in erhöhtem Mass vorhanden, sein Gehalt erreicht Werte bis 8 mg/l. Diese Tatsache steht mit den aus einigen Lokalitäten westlich von Sivá Brada (Kyšovce) bekannten Lagerstätten von Manganerzen in direktem Zusammenhang; quantitative Untersuchungen des Mangans in den Wässern dieses Gebietes zeigten jedoch, dass seine Verbreitung viel grösser ist, als auf Grund der bekannten in Förderung stehenden Lagerstätten von Manganerzen zu schliessen wäre.

In den Travertinen der südöstlichen und mittleren Slowakei sammelt sich in erhöhtem Ausmass Germanium an. In den Travertinen von Badín (Kreis Banská Bystrica) wurde die grösste Konzentration dieses Elementes, u. zw. 3,46% GeO_2 in einer bei 110° C getrockneten Probe festgestellt. Durch genaue Untersuchung der tschechoslowakischen Travertine wird man gewiss noch weitere erhöhte Konzentrationen anderer Elemente feststellen.

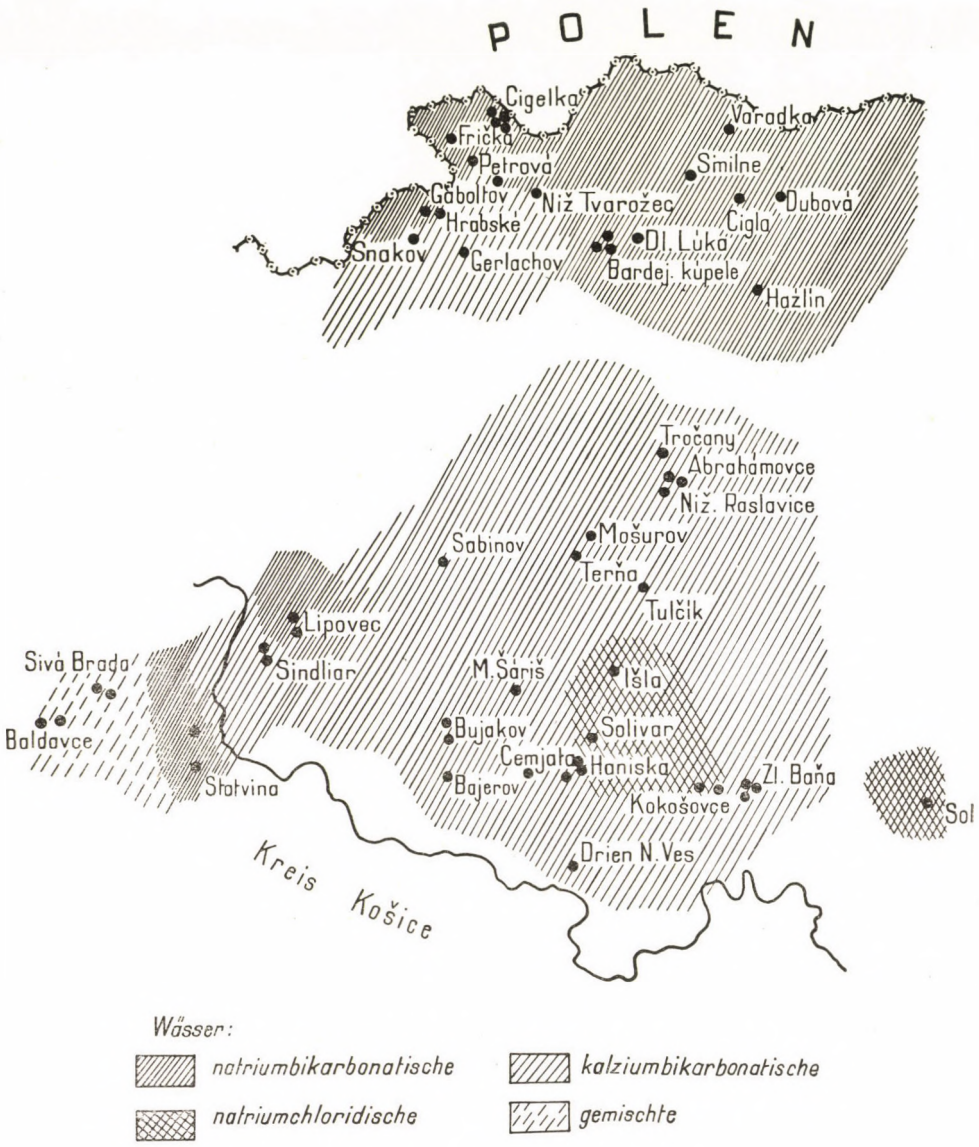


Abb. 12

Mit Rücksicht auf die Anhäufung von erhöhten Manganquanten in den nordostslowakischen Mineralwässern und Travertinen, sowie von Germanium in den Travertinen der südöstlichen und mittleren Slowakei ist das Auftreten einer erhöhten Menge von radioaktiven Elementen in einigen Travertinen Mitteleuropas sehr interessant. Auch hier spielten die Ölfeldwässer bei der Anhäufung von radioaktiven Elementen in den Travertinen

eine wichtige Rolle. Für diese ungewöhnliche Erscheinung habe ich folgende Erklärung: die radioaktiven Elemente waren ursprünglich in den Ölfeldwässern, u. zw. wahrscheinlich in den natrium-bikarbonatischen, enthalten. Es ist allgemein bekannt, dass das Erdöl und die Ölfeldwässer stets reich an radioaktiven Elementen sind, welcher Umstand auch die Grundlage der



Abb. 13 Manganinhalt der Mineralwässer im Kresie Prešov in mg/l

radioaktiven Methoden zur Erkundung von Erdöl- und Erdgaslagerstätten bildet. Das Erdöl enthält durchschnittlich in 1 Tonne 100 g Uran, die Ölfeldwässer 10 g Uran in 1 Tonne [33]. Der Ra-Gehalt ist im Erdöl verhältnismässig niedrig, in den salzhaltigen Wässern der Erdöllagerstätten erreicht er aber bemerkenswerte Höhen. Die Ölfeldwässer enthalten bis 10^{-10} g/ml Ra, während der Gehalt dieses Elementes im Meereswasser und in den Wässern der Erdoberfläche nur die Grösse 10^{-15} g/ml/Ra und in den sog. radioaktiven Quellen nicht mehr als 10^{-13} g/ml Ra erreicht. Ein Teil des Ra- und U-Gehaltes im Erdöl und in den Wässern stammte aus den Nebengesteinen, einen gewissen Teil bezieht es jedoch aus dem organischen Material, aus dem das Erdöl entstand und das auch an der Bildung des Chemismus der Erdölwässer beteiligt ist.

Nach den in den ölführenden Gebieten erfolgten tektonischen Störungen wurde den Ölfeldwässern der Kontakt mit der Erdoberfläche ermöglicht. Beim Aufstieg zur Erdoberfläche kamen die natriumbikarbonatischen Wässer mit kalziumsulfatischen Wässern in Berührung, wobei der natriumsulfatische Charakter gebildet wurde, so dass das hieraus entstehende Wasser durch Karbonate der alkalischen Erden übersättigt wurde.

Sobald das Wasser die Oberfläche erreichte und Änderungen in den thermodynamischen Verhältnissen eintraten, fielen die $Ca^{\cdot\cdot}$ und $Mg^{\cdot\cdot}$ Bikarbonate in Form von Travertin aus der Lösung und gemeinsam mit diesen wegen seiner geringen Löslichkeit auch $RaSO_4$. (Wie bekannt, können nur sulfatfreie Wässer, oder solche, in denen eine minimale Menge von Sulfaten gelöst ist, Radiumsalze aus den Gesteinen auslaugen. Auf diese Weise kam es in den Travertinen zu einer gewissen Akkumulation von Ra ; den grössten Anlass zu dieser Anhäufung gaben also die Ölfeldwässer. Das Vermischen der natriumbikarbonatischen und kalziumsulfatischen Wässer scheint daher eine notwendige Bedingung für die Entstehung von Travertinlagerstätten zu sein.) In den Ölfeldern der USA wurde allerdings festgestellt, dass die Karbonate der alkalischen Erden in gewissem Ausmass auch aus den durch kalziumkarbonatische Sickerwässer wenig gestörten Ölfeldwässern gefällt werden. Sinter setzt sich an den Futterrohren der Tiefbohrungen, besonders an den perforierten Stellen ab ; er ist stark durch radioaktive Elemente angereichert, so dass die Bohrlochdiagramme (bei Bohrlochmessungen mit Gammastrahlen) starke Anomalien aufweisen [18].

V. Der Einfluss der Ölfeldwässer auf die chemische Zusammensetzung der Gesteine

Ausser den angeführten Vorgängen, die unter Umständen grosse Anhäufungen wichtiger Rohstoffe verursachten, konnten die Ölfeldwässer auch die chemische Zusammensetzung der Sediment- und Eruptivgesteine beeinflussen. Auch in diesem Fall kann es sich um bedeutende Anhäufungen von Salzen handeln.

A) Die Ölfeldwässer und die Konzentration der Salz in den Sedimentgesteinen

Die Anwesenheit zahlreicher Ölfeldwässer in den Sedimentgesteinen hat manchmal Änderungen in deren chemischem Verhalten zur Folge. Es handelt sich hier um einige der bereits beschriebenen Erscheinungen, wie z. B. das Auslaugen von Gips aus den Gesteinen, seine Reduktion durch Bakterien unter Entstehung von Schwefelwasserstoff, um die mögliche Bildung von Pyrit und Anreicherung der Gesteine. Wie bereits gesagt, können diese Vorgänge eine grosse Bedeutung haben, aber auch dann, wenn wirt-

schaftlich wichtige Akkumulationen nicht entstehen, wird der Chemismus der Sedimentgesteine stark beeinflusst. Umwandlungen der Gesteine werden aber nicht nur durch die genannten Vorgänge, sondern auch durch den sog. Ionenaustausch verursacht, der aber quantitativ nicht so wichtig ist.

Eine der wichtigsten Erscheinungen bei der Beeinflussung des Chemismus der Sedimentgesteine durch die Ölfeldwässer ist das Durchsalzen des Bodens, das bei der Migration der natrium-bikarbonatischen oder natrium-kalziumchloridischen Grundwässer aus den Erdöllagerstätten zur Erdoberfläche erfolgt. Die wichtigste Voraussetzung hierzu ist in beiden Fällen der hohe Sulfatgehalt der Sediment-Gesteine und Böden. Die Migration der beiden erwähnten Wässer aus der Lagerstätte zur Erdoberfläche wurde unwiderlegbar bewiesen ; diese Erscheinung selbst, bzw. einige ihrer Folgen, sind der Gegenstand einiger Varianten der geochemischen Prospektionsmethoden, die bei der Erkundung von Erdöl- und Erdgaslagerstätten Anwendung finden.

Beim Kontakt der Grundwässer mit den gipshaltigen Gesteinen und Böden kann es zu folgenden Reaktionen kommen :

1) Die natriumkalziumchloridischen Grundwässer reagieren mit den in den Gesteinen bzw. Böden anwesenden Na- und Mg-Sulfaten wie folgt :

$$CaCl_2 + Na_2SO_4 = 2\ NaCl + CaSO_4.$$

Die Folgen dieses Vorganges sind das Anreichern des Bodens durch Gips und die Bildung von sulfatischen Anomalien (Gipsanomalien) in den Böden.

2) Die natriumbikarbonatischen Wässer reagieren mit dem in den Böden und Gesteinen befindlichen Gips wie folgt :

$$2\ NaHCO_3 + CaSO_4 = Na_2SO_4 + Ca(HCO_3)_2.$$

Diese Reaktion hat den Rückgang von Gips in den Böden und Gesteinen und starke Anreicherung der Böden durch Natriumsulfat zur Folge.

Die zweite Reaktion ist die Ursache der gewaltigen Akkumulationen von Natriumsulfat, das im Boden an einigen Stellen eine Menge erreicht, die nur in hunderttausenden von Tonnen errechnet werden kann. Die Reaktion ist die gleiche wie bei der Entstehung der natriumsulfatischen Wässer, allerdings müssen bei der Anhäufung von Natriumsulfat in den Böden gewisse geologische und klimatische Bedingungen gegeben sein. Zu grossen Anhäufungen kommt es in den tief gelegenen, verhältnismässig trockenen Gegenden, d. h. in Gebieten mit sehr geringfügigen atmosphärischen Niederschlägen. Eine wichtige Rolle spielt die erschwerte Zirkulation der Grundwässer und die Möglichkeit ihrer raschen Verdunstung.

Geeignete Gebiete sind in dieser Hinsicht Südmähren, gewisse Gebiete in Ungarn und Rumänien usw. Ein wegen des hohen Vorkommens von Natriumsulfat interessantes Gebiet liegt östlich von Brünn (Mähren, Tsche-

choslowakei), etwa zwischen den Ortschaften Šaratice und Židlochovice. Dieses Gebiet hat eine Fläche von ca. 240 km². Der Salzgehalt der Böden und Sediment-Gesteine beträgt einige Gramm bis 300 g/dm³. Die Mächtigkeit der sulfathaltigen Schichten erreicht hier bis 6 m und mehr. Wenn wir eine durchschnittliche Salinität von 100 g/dm³ und eine durchschnittliche Mächtigkeit der salzhaltigen Schichten von 2 m annehmen, so ergibt sich hier unter diesen Bedingungen ein Salzgehalt von 480 000 t. Diese Zahl stellt allerdings den minimalen Salzgehalt auf einer minimalen Fläche dar, denn das sulfathaltige Gebiet nimmt praktisch den Grossteil Südmährens ein, und der Sulfatgehalt sowie die Mächtigkeit der sulfathaltigen Schichten liegt im Durchschnitt höher.

Die an Natriumsulfat und anderen Salzen reichen Böden mit dem gleichen Ursprung wie in Südmähren, sind auch in Ungarn ausserordentlich verbreitet und der Salzgehalt erreicht dort Werte von zumindest einigen Millionen Tonnen.

B) Der Einfluss der Ölfeldwässer auf die chemische Zusammensetzung der Eruptivgesteine

Im Hinblick auf dieses Problem wurden in der Tschechoslowakei zwei Gebiete studiert, u. zw. die jungen Eruptivgesteine Südostmährens sowie der Umgebung von Mladá Boleslav und Pardubice in Böhmen.

Chemische Analysen der Eruptivgesteine Südostmährens sind schon aus dem Jahr 1858 bekannt ; die neuesten Analysen wurden 1954 im geochemischen Laboratorium der Universität in Brünn durchgeführt. Es zeigte sich, dass die allgemein für Andesite gehaltenen Gesteine ausserordentlich reich an Alkalien, vor allem an Natrium, sind. Der Na_2O-Gehalt liegt zwischen 7,69—5,59%. Die Alkalität der Gesteine kommt aber in deren mikroskopisch feststellbarer Zusammensetzung nicht zum Ausdruck. Auf Grund der geochemischen Untersuchungen der Gesteine konnte die Schlussfolgerung gezogen werden, dass unbestimmbare Minerale der Grundmasse die Träger der Alkalität sind, welche Feststellung sehr wichtige Folgen hat. Es ist allgemein bekannt, dass das Magma bei der Differenzierung mit fortschreitender Kristallisation ständig sauerer wird. Bei den Effusivgesteinen ist die Grundmasse im allgemeinen sauerer als die Einsprenglinge, und der nicht auskristallisierte Rückstand (die als vulkanisches Glas erstarrten Stoffe) enthält einen bedeutenden Anteil von SiO_2.

In den Gesteinen Südmährens wurde festgestellt, dass die Grundmasse arm an SiO_2 ist, so dass sie dank dem Vorhandensein grosser Mengen von Na schliesslich alkalischen Charakter annimmt. Diese Tatsache ist schwer durch Differentiation zu erklären, viel wahrscheinlicher wäre die sekundäre Zufuh r von bedeutenden Na-Mengen in das Gestein. Die primäre Alkalität ist auch vom geologischen Standpunkt aus problematisch.

Allgemein wird angenommen, dass zur Differentiation der extrem alkalischen Gesteine tektonische Ruhe nötig ist. Deshalb sind die alkalischen Gesteine für die nicht orogenen Gebiete charakteristisch, die subatlantischen Gesteine dagegen für die Faltungsgebiete. Die tschechoslowakischen Basalte und Andesite treten in ausgesprochen orogenen Gebieten auf, bei ihnen ist daher nicht mit ruhiger Entwicklung zu rechnen. Den Si-Defizit und Na-Überschuss kann man nur schwer durch Assimilation der Tiefengesteine (die zur Oberfläche beförderten Xenolithe sind pazifizisch) oder Sedimentgesteine aus dem Flysch usw. erklären. In diesem Fall würde sich der Säuregrad des Magmas durch die Assimilation der quarzhaltigen Sandsteine erhöhen.

Eine Erklärung hierfür gibt uns die geochemische Position dieser Gesteine. Die abgelagerten Gesteine des genannten Gebietes sind ölführend (unweit treten die schon erwähnten Quellen von Bad Luhačovice zutage). Wir nehmen an, dass das Magma, das in die ölführenden Schichten gelangte, hier mit den Ölfeldwässern reagierte, die noch heute bis 5000 mg/l Na enthalten. Die Wässer bildeten in den Gesteinen Zonen mit starken Reduktionsbedingungen, welche die Kristallisation so beeinflussen konnten, dass nicht Ferrisilikate, sondern weiterhin Ferrosilikate, d. h. dunkle Minerale, gebildet wurden, die wir aus den mikroskopischen Untersuchungen der Grundmasse kennen (vgl. Szádeczky-Kardoss [45]).

In Verbindung mit den Eruptivgesteinen Südostmährens muss die bemerkenswerte Anreicherung der natriumbikarbonatischen Mineralwässer durch Bor erwähnt werden, die gleichfalls in den Quellen von Luhačovice zu beobachten ist. Die Ölfeldwässer des mährischen Neogens enthalten durchschnittlich 100 mg HBO_2' in 1 Liter Wasser, ausnahmsweise wurden bis 200 mg/l festgestellt, während aber die Mineralwässer von Luhačovice in einigen Fällen bis 400 mg HBO_2' in 1 Liter Wasser enthalten. Dieser Umstand kann nur mit der Anreicherung der natriumbikarbonatischen Wässer durch das Bor der Gesteine geklärt werden, fraglich bleibt allerdings, welches eigentlich das Muttergestein des Bors ist. Sehr annehmbar erscheint die Ansicht, dass die stark durch Natron angereicherten Andesite auch das Bor aus den natriumkalziumchloridischen Grundwässern aufgenommen haben, die wahrscheinlich unter der Zone der natriumbikarbonatischen Wässer vorhanden sind. Für die erwähnte interessante Anomalie im Chemismus der Gesteine gibt es wohl kaum eine andere Erklärung. Beide Tatsachen bestätigen aber die Möglichkeit der Entstehung der sog. »hydrothermalen« Erze und Minerale, so wie sie in Absatz III beschrieben wurde.

Es ist nicht ausgeschlossen, dass man bei genaueren Untersuchungen der Gesteine noch weitere Anomalien entdecken wird.

[2] Pacák, O.: Chemická povaha čedičových vyvřelin na území speciálný mapy I., Mladá Boleslav. Sborník SÚG, Praha 1952.

Eine ähnliche Na-Zufuhr in die Gesteine beschreibt PACÁK[2] bei den Eruptivgesteinen von Mladá Boleslav und Pardubice in Böhmen. Er nimmt an, dass die Zufuhr des Natriums in die Gesteine durch jene Wässer erfolgt, die die Alkalien aus den Sedimentgesteinen ausgelaugt haben. Leider aber prüfte PACÁK nicht die chemischen Analysen der Mineralwässer aus der Böhmischen Kreideformation. Wie bereits erwähnt, sind die Wässer der Böhmischen Kreide natriumbikarbonatisch und enthalten daher beträchtliche Quanten von Na. Auch in diesem Fall ist es sehr wahrscheinlich, dass die Anreicherung der Eruptivgesteine durch Alkalien sekundär erfolgte, u. zw. beim Eindringen des Magmas in die wasserführenden Gesteine, hier also in die natriumbikarbonatische Zone. In einigen Eruptivgesteinen Böhmens wurden verkohlte organische Rückstande und Asphalt gefunden, was diese Ansicht bestätigt.

BIBLIOGRAPHIE

1. AHLFELD, F.: Über die Bildung von Schwefellagerstätten. Chemie der Erde, **1933/34.**
2. ALLEN, E. T., GRENSHAW, S. H. u. a.: The mineral sulphides of iron. Amer. Jour. Sci. **33,** 1912.
3. ANDRUSOV, N.: Guide des Excursions du VII. Congrès International. 29. 1891.
4. BADER, E.: Vanadium in organogenen Sedimenten. Zentralbl. f. Min., Geol. u Pal., **1937,** A.
5. BAIN, H. F.: The lead and zinc deposits of the Ozarc Region. Trans. Am. Ins. Min. Met. **22.** 1892.
6. BASTIN, E. S.: The problem of the natural reduction of sulphates. Bull. Amer. Assoc. of Petrol. Geol., **10,** 12. 1926.
7. BERG, G.: Die Bildung von Schwefel in Gips. Zeitschr. prakt. Geol., **1917.**
8. BEYERINCK, M. W.: Über Spirillum desulfuricans als Ursache von Sulphat-Reduktion. Zentralbl. f. prakt. Bakt., Abt. II. **1,** 1895.
9. CISSARZ, A. und MORITZ, H.: Untersuchungen über die Metallverteilung in Mansfelder Hochofenprodukten u. ihre geochemische Bedeutung. Metallwirtschaft, **12,** 1933.
10. CLARKE, F. W.: The data of geochemistry. Washington 1924.
11. DELDEN, A.: Beitrag zur Kenntnis der Sulphatreduction durch Bakterien. Zentralbl. f. Bakt., Abt. II. **11,** 1903—1904.
12. ELLION, L.: A thermophylic sulphate-reducing bacterium. Zentralbl. f. Bakt., Abt. II. **63,** 1924—1925.
13. FERSMAN, A. E.: Geochemische Migration der Elemente ; Teil II., Halle 1930.
14. GAHL, R. und ANDERSON, B.: Sulphate-reducing bacteria in oil-field waters of California. Zentralbl. f. Bakt., **1928,**
15. GERMANOW, A. I.: О возможном участии подземных вод в гидротермальном рудообразовании. Isw. Akad. Nauk SSSR, ser. geol. **1953,** No. 6.
16. GINSBURG-KARAGIČEVA, T. K.: Microflora of oil waters and oil-bearing formations and biochem. processes caused by it. Bull. Amer. Assoc. of Petrol. Geol. **17,** 1933.
17. GINSBURG-KARAGIČEVA, T. L. und RODIONOVA, K. : Beitrag zur Kenntnis der im Tiefseeschlamm stattfindenden biochem. Prozesse. Biochem. Ztg. **5,** 1935.
18. GOTT, G. B. and HILL, J. V.: Radioactivity in some oil fields of Southeastern Kansas. US Geol. Survey Bull., **988,** E. 1953.
19. HENSEL, J. u. a.: Balneografia Slovenska. SAV Bratislava 1951.
20. HÖFER, H.: Das Erdöl u. seine Verwandten. 1912.
21. HUNT, W.: The origin of the sulphur deposits of Sicily. Econ. Geol., **1915.**
22. ISAČENKO, B.: Sur la fermentation Sulfhydrique dans la Mer Noire. Compt. Rend. (Paris), **178,** 1924.
23. JENNEY, W. P.: The chemistry of ore deposition. Trans. Amer. Inst. Min. Eng., **33,** 1903.
24. KALIZKI, K.: Нефтяное месторождение Шор-Су и Каннис-Баши. Geol. Kom. Leningrad 1915.

25. LEUTWEIN, F.: Geochemische Untersuchungen an Alaun u. Kieselschiefern Thüringens. Archiv f. Lagerstättenforschung. H. **82,** 1951.
26. LINDTROP, N. T.: Нефтяные воды района Новый Грозный. Neft. Chosj. **6,** 1925.
27. LINDTROP, N. T.: Outline of water problems in the New Groznyj Oil Field, Russia. Bull. Amer. Assoc. of Petrol. Geol., **11,** 1927.
28. MEYER, L.: Chemische Untersuchung der Thermen zu Landeck usw. J. prakt. Chem., **91,** 1864.
29. MICHLER, O.: Wie alt ist der Karlsbader Sprudel? Schlägel u. Eisen, **1937.**
30. MILLS, R. A. and WELLS, R. C.: The evaporation and concentration of waters associates with petroleum and natural gas. US Geol. Surv. Bull., **693,** 1919.
31. MURRAY, J. and IRVIN, R.: On the chemical changes which take place in the composition of water associated with blue mud on the floor of the Ocean. Trans. Royal Soc. Edinb. **37,** 1895.
32. OWTSCHINNIKOW, A. M.: Минеральные воды. Moskau—Leningrad 1947.
33. RANKAMA, K., and SAHAMA, TH : Geochemistry. Chicago 1950.
34. RENICK, B. C.: Some geochemical relations of Ground water and associated Gas in the Lance Formation, Montana., Jour. Geol. **1924.**
35. ROGERS, G. S.: The Sunset-Midway oil-field, Calif. U. S. Geol. Surv. Prof. Paper, **117.** 1919.
36. SAUKOW, A. A.: Геохимия ртути. Moskau, 1946.
37. SAUKOW A. A. Геохимия. Moskau 1951.
38. SEKANINA, J.: Moravská síra a nerosty s ní sdružené. Zpr. kom. na přír. věd. průzkum Moravy, odd. mineralog., č. **6,** Brno. 1935.
39. SCHNABEL, E.: Geologie Moravy I., Praha 1928.
40. SIEBENTHAL, C. F.: Origin of the zinc and lead deposits of the Joplin Region. US Geol. Surv. Bull., **606,** 1915.
41. STOČES, B.: Nerostné suroviny, I.—II. Ostrava 1947.
42. STUTZER, O.: Die wichtigsten Lagerstätten der Nicht-Erze. 1911.
43. SULIN, V. A.: Воды нефтяных месторождений в системе природных вод. Moskau 1946.
44. SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: Die Haupttypen des artesischen Wassers der Ungarischen Grossen Tiefbene. Hidrologiai Közlöny, **1941.**
45. SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: Die Migration der chemischen Elemente. Acta Geologica Acad. Sci. Hungaricae, **2,** 1953.
46. THIELE, G. A.: Experiments bearing on the biochemical reduction of sulphate waters. Econ. Geol. **25,** 1930.
47. TREIBS, A.: Über das Vorkommen von Clorophyllderivaten in einem Ölschiefer aus der oberen Trias (II. Mitt). Ann. Chem., **509,** Berlin 1934.
48. TREIBS, A.: Chlorophyll- u. Häminderivate in bituminösen Gesteinen, Erdölen, Erdwachsen u. Asphalten (III. Mitt.), Ann. Chem., 510. Berlin. 1934.
49. TREIBS, A.: Chlorophyll- u. Häminderivate im bituminösen Gesteinen, Erdölen, Kohlen, Phosporiten (IV. Mitt.). Ann. Chem., **517,** Berlin. 1937.
50. UKLONSKY, A. C.: Месторождение Шор—Су. Taschkent 1928.
51. USINSKY, N. G.: The problem of origin of sulphurated hydrogen on the coast of the Caspian Sea. Azerb. Neft. Chosj., **1926,**.
52. VINOGRADOV, A. P.: Biogeochemical research in the SSSR. Nature, **1951.**
53. ZÝKA, V.: Hydrogeochemische Zonen in Mitteleuropa ; Acta Geologica. **4,** 1957.
54. ZÝKA, V.: Geochemie minerálních vod v oblasti Šafarikovo—Lučenec—Levice. Geolog. zprávy, Slov. Akad. vied. Bratislava 1955.
55. ZÝKA, V. und IURÁNEK, J.: Příspěvek ke geochemii minerálních vod záp. a severozáp. části Prešovského kraje. Práce VÚN. Praha 1956.
56. ZÝKA, V.: Kritický pohled na stávající názory na vznik západočeských zřídel minerálních vod. Časopis VSB, Ostrava 1957.

ROLE OF OIL FIELD WATERS IN THE ACCUMULATION AND DISTRIBUTION OF CHEMICAL ELEMENTS

V. ZYKA

Abstract

The waters of oil fields are a rather important geochemical factor. Their reducing environment as well as their peculiar properties implied the accumulation of enormous quantities of various substances. It could be ascertained that the role of oil field waters in the accumulation and distribution of various chemical elements is considerably more important than it was presumed up to now. Their existence in itself is characterized by the accumulation of

a considerable quantity of elements, *e. g.* Na, K, Cl, Br, J, B, Sr, Ra, U, V etc. The reducing medium of oil field waters brought about the accumulation of pyrite in the surrounding rocks. It is most likely that it was the hydrogen sulfide of the oil field waters that in many cases brought about the formation of polymetallic ore deposits, considered up to now as having a hydrothermal origin. The same can be contended also in connection with many deposits of sedimentary ores. The igneous rocks, conspicuous among the others by their high content of alkali elements, in some cases may have obtained the bulk of their alkali elements from the oil waters. This refers above all to sodium. The mixing of oil waters of the sodium bicarbonate type with waters containing calcium sulfate in many countries of Central Europe brought about the formation of enormous masses of travertine.

Under adequate climatic conditions migrating oil waters deposited in the vicinity of the superficial layers of rocks rich in calcium sulfate large quantities of sodium sulfate.

The overwhelming majority of the known sulfur deposits owes its origin to the processes of the biogenic reduction of sulfates, taking place in oil waters.

Consequently from the waters in question there are produced iodine, bromine and several other constituents of oil waters ; from the raw materials, the deposits of which were formed directly by oil field waters, there are produced sulfur and other constituents. Sodium sulfate, deposited by waters in the sedimentary rocks, is not exploited, instead of it in such occurences there are produced so-called bitter or Glauber salt waters. The possibility is not excluded that many ore deposits exploited at present in a certain sense also represent products of the oil field waters.

РОЛЬ НЕФТЯНЫХ ВОД В ПРОЦЕССАХ АККУМУЛЯЦИИ И РАССЕЯНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

В. ЗЫКА

Резюме

Нефтяные воды являются прекрасным геологическим фактором. Своей восстановительной средой, равно как и своими свойствами они вызвали накопление громадного количества различных материалов. Оказывается, что значение нефтяных вод в процессах аккумуляции и рассеянии химических элементов гораздо больше, чем полагалось до сих пор. Одно лишь существование нефтяных вод отличается накоплением целого ряда элементов, в том числе Na, K, Cl, J, Br, B, V, Ra, U, Sr и др. Сильно восстановительная среда нефтяных вод вызвала накопление пирита в окружающих горных породах. Сероводород нефтяных вод был, по всей вероятности, в ряде случаев причиной возникновения полиметаллических месторождений руд, у которых до сих пор предполагалось гидротермальное происхождение. Это же самое можно утверждать и о многих месторождениях осадочных руд. Богатые алкалическими элементами изверженные горные породы могли, в свою очередь, в некоторых случаях принять большинство алкалических элементов из нефтяных вод. Это касается в первую очередь натрия. Смешение нефтяных вод натриево-бикарбонатного типа с кальциево-сульфатными водами привело в многих государствах средней Европы и в других местах к созданию громадных масс травертина.

При подходящих климатических условиях мигрирующие нефтяные воды вблизи поверхностных слоев горных пород, богатых сернокислым кальцием, осадили громадные массы сернокислого натрия.

Подавляющее большинство известных в настоящее время залежей серы обязано своим существованием процессам биогенной редукции сульфатов, происходящей в нефтяных водах.

Следовательно, предмет промысловой добычи составляют: иод, бром и другие составные части нефтяных вод ; из сырья, возникновение залежей которого непосредственно обусловлено нефтяными водами посредством травертинов, — сера и т. п. Сернокислый натрий, осажденный водами в осадочных горных породах, не добывается, но зато в этих местах добываются т. н. горькие или глауберовые воды. Не исключается и возможность, что многие добываемые рудные залежи в известном смысле слова представляют собой также продукт нефтяных вод.

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója Műszaki felelős : Farkas Sándor

A kézirat nyomdába érkezett : 1958. X. 30. Terjedelem : 19,50 (A/5) ív, 53 ábra

47175/59 — Akadémiai Nyomda, Budapest V., Gerlóczy utca 2 — Felelős vezető : Bernát György

The *Acta Geologica* publish papers on geological and relative subjects in English, German, French and Russian.

The *Acta Geologica* appear in parts of various size, making up one volume yearly.

Manuscripts should be addressed to :

Acta Geologica, Budapest 62, Postafiók 440.

Correspondence with the editors and publishers should be sent to the same address.

The rate subscription to the *Acta Geologica* is 110 forints a volume. Orders may be placed with "Kultura" Foreign Trade Company for Books and Newspapers (Budapest, VI., Népköztársaság útja 21. Account No. 43-790-057-181) or with representatives abroad.

Les *Acta Geologica* paraissent en français, allemand, anglais et russe et publient des travaux du domaine des sciences géologiques.

Les *Acta Geologica* sont publiés sous forme de fascicules qui seront réunis en un volume par an.

On est prié d'envoyer les manuscrits destinés à la rédaction à l'adresse suivante :

Acta Geologica, Budapest 62, Postafiók 440.

Toute correspondance doit être envoyée à cette même adresse.

Le prix de l'abonnement annuel est 110 forints.

On peut s'abonner à l'Entreprise du Commerce Extérieur de Livres et Journaux «Kultura« (Budapest, VI., Népköztársaság útja 21. Compte-courant No. 43-790-057-181) ou à l'étranger chez tous les représentants ou dépositaires.

«*Acta Geologica*» публикует научные статьи из области геологических наук на русском, немецком, английском и французском языках.

«*Acta Geologica*» выходит отдельными выпусками разного объема. Несколько выпусков составляют ежегодно один том.

Предназначенные для публикации рукописи следует направлять по адресу :

Acta Geologica, Budapest 62. Postafiók 440.

По этому же адресу направлять всякую корреспонденцию для редакции и администрации.

Подписная цена «*Acta Geologica*» — 110 форинтов за том. Заказы принимает предприятие по внешней торговле книг и газет «Kultura» (Budapest, VI., Népköztársaság útja 21. Текущий счет № 43-790-057-181) или его заграничные представительства и уполномоченные.

Ára: 56,— Ft

INDEX

MINERALOGIA — PETROGRAPHIA — GEOCHIMIA

BÁRDOSSY, GY: The Geochemistry of Hungarian Bauxites, Part II. — Geochemie der ungarischen Bauxite II. — Геохимия бокситов Венгрии. Часть II. 255

FÖLDVÁRI, A.: "Hydroaerolitic" Rocks in the Quaternary Deposits of Hungary — Hydroaerolitische Gesteine im ungarischen Quartär — Гидроаэролитические горные породы в четвертичных отложениях Венгрии 287

GRASSELLY, GY.: Die Veränderlichkeit der Komplex-Anionenpotentiale in anisodesmischen und mesodesmischen Strukturen — Variability of the Complex Anionic Potential in Anisodesmic and Mesodesmic Structures — Изменчивость комплексного анионного потенциала в анизодесмических и мезодесмических структурах 293

KLIBURSZKY, B.: Die physikalischen Grundlagen der geochemischen Potentialberechnung — Physical Bases of the Geochemical Potential Computations — Физические основы вычисления геохимического потенциала 313

KRIVÁN, P.: Tundrenerscheinungen mit Eislinsen und Eisblättrigkeit in Ungarn — Tundra Phenomena with Ice Lenses and Ice Foliation in Hungary — Тундровые явления с линзами и полосами льда в Венгрии 323

OVCHINNIKOV, L. N.: Experimental Study of the Processes of Ore Genesis — Experimentale Untersuchung der Erzbildungsprozesse — Экспериментальное изучение процессов рудообразования 337

SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: Hydrated Ionic Radii and Hydrothermal Ore Genesis from the Point of View of the Geochemical Potentials 351

SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: Bemerkungen zu einer Arbeit von F. Leutwein und K. Doerffel — Comments on a Paper by F. Leutwein and K. Doerffel — Примечания к одной из работ Ф. Лейтвейна и К. Дёрффеля 359

VENDEL, M.: Die Substituierbarkeit der Ionen und Atome von geochemischem Gesichtspunkte aus, II. — The Replaceability of Ions and Atoms from the Geochemical Point of View, Part II. — Замещаемость ионов и атомов с точки зрения геохимии, II. 381

ZYKA, V.: Die Rolle der Ölfeldwässer bei der Akkumulation und Verteilung der chemischen Elemente — Role of Oil Field Waters in the Accumulation and Distribution of Chemical Elements — Роль нефтяных вод в процессах аккумуляции и рассеяния химических элементов 435