ACTA GEOLOGICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

REDIGIT

SZÁDECZKY-KARDOSS E.

TOMUS II. FASCICULI 1–2.

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA

BUDAPEST, 1953

ACTA GEOLOGICA

A

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA FÖLDTANI KÖZLEMÉNYEI

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

Az Acta Geologica orosz, francia, német és angol 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, géppel írva, 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 Kiadó«-nál (Budapest, V., Alkotmány-utca 21. Bankszámla 04-878-111-48), a külföld számára pedig a »Kultúra« Könyv- és Hírlap-Külkereskedelmi Vállalatnál (Budapest, VI., Sztálin-út 21. Bankszámla; 45-790-057-50-032 sz.), vagy külföldi képviseleteinél és bizományosainál.

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

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

Предназначенные для публикации рукописи (в напечатанном на машинке виде) 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 в стране принимает Akadémiai Kiadó (Alkotmány-utca 21). Текущий счёт № 04-878-111-48), а для заграницы предприятие по внешней торговле книг и газет »Kultúra« (Budapest, VI., Sztálin-út 21. Текущий счёт № 45-790-057-50-032), или его заграничные представительства и уполномоченные.

INDEX

Tomus II

Bárdossy Gy., Bárdossy S. L.: Contributions to the Geochemistry of Titanium — Данные к геохимии титана 191

Bulla B.: L'évolution des formes superficielles de l'Alföld — Образование поверхностных форм Венгерской Низменности 1

Csajághy G., Scherf E., Széky-Fux V.: Theoretische und praktische Ergebnisse der chemischen Aufschliessung des Kalitrachyts — Теоретические и практические отношения химического вскрытия калитрахита 15

Egyed L.: The Formation of Deep-sea Troughs and Related Geophysical Phenomena — Образование глубоководных грабенов и связанные с ним геофизические явления 33

Эдьед Л.: Сжимаемость элементов — *Egyed L.:* On the Compressibility of Elements 205

Фельдвари-Фогл М.: Термический анализ образцов глин и лёсса Венгерской Низменности — *Földvári—Vogl M.:* Analyse thermique des échantillons d'argile et de loess de l'Alföld 51

Földvári-Vogl M., Kliburszky B.: Neue grundsätzliche Gesichtspunkte zur Theorie und Praxis der Differentialthermoanalyse — Новые принципиальные точки зрения к теории и практике дифференциального термического анализа 215

Kiss J.: Vestige végétal dans la bauxite de Gánt (Communiqué préliminaire) — Древние остатки в гантском боксите (предварительный доклад) 63

Kretzoi M.: Quaternary geology and the vertebrate fauna — Расчленение четвертичного периода на основании фауны позвоночных 67

Kretzoi M.: Ostrich and Camel Remains from the Central Danube Basin — Остатки страуса и верблюда из венгерского бассейна 231

Kriván P.: Die erdgeschichtlichen Rhytmen des Pleistozänzeitalters — Геохронологическая ритмичность плейстоцена 79

Kriván P.: Die Bildung der Karbonatsedimente im Zwischengebiet von Donau und Theiss — Образование карбонатных пород в области между Дунаем и Тиссой 91

Majzon L.: Contributions to the Stratigraphy of the Dachstein Limestone — Данные к стратиграфии известняка дахштейн 243

Макранци Б.: Относительное распределение радиоактивности в некоторых кислых изверженных породах Венгрии — *Makranczi B.:* Répartition relative de la radioactivité dans les parties constituantes de quelques roches acides éruptives de la Hongrie — 251

Mihálty I.: La division des sédiments quaternaires de l'Alföld — Расчленение четвертичных осадков венгерской низменности 109

Михальи-Ланьи И.: Классификация венгерских разновидностей лёсса и прочих образований сыпучей пыли — *Mihályi-Lányi I.:* Classification des variétés du loess de Hongrie et d'autres formations de poussière éolique 121

Nemecz E.: Les minéraux ferrifères des bauxites — Железистые минералы бокситов 257

Szádeczky-Kardoss E.: Studien über die geochemische Migration der Elemente. I. Teil. Die Ionenwichte und ihre geochemisch-geologische Rolle — Изучение геохимической миграции элементов. I. Удельные весы ионов и их геохимическо-геологическая роль 135

Szádeczky-Kardoss E.: Studien über die geochemische Migration der Elemente. II. Teil. Die Absonderung der Magmaprovinzen — Изучение геохимической миграции элементов. II. Отделение магматических областей 145

Szádeczky-Kardoss E.: Studien über die geochemische Migration der Elemente. III. Teil. Über die Rolle der Oxydationsgrade, der Ionenwichten und der Ionenpotentiale in der Gesteinsmetamorphose — Изучение геохимической миграции элементов. III. Роль степени окисления, удельных весов ионов и ионного потенциала в процессе метаморфоза пород 269

Szádeczky-Kardoss E.: Vorläufiges über Anionenpotentiale und Verbindungspotentiale — Предварительный очерк об анионных потенциалах и потенциалах химических соединений 285

Szalay S.: The Enrichment of Uranium in Some Brown Coals in Hungary — Обогащение ураном некоторых бурых углей Венгрии 299

Sztrókay K. I., Balyi K.: Reflexionsmessung und theoretische Wertbestimmung an opaken Erzmineralien — Измерение рефлексии и теоретическое определение величин на опакных рудных минералах 169

Sztrókay K. I., Földvári-Vogl M.: A New Stone Meteorite from Hungary — Новый метеорный камень из Венгрии 313

Tokody L.: Proustit und Xanthokon von Baia Lăpușului (Láposbánya), Rumänien — Пруститит и ксантокон из Байа Лапушулуй—Лапошбанья (Румыния) 185

Tokody L.: Kritische Bemerkungen zur Struktur des Hessits — Критические замечания к структуре Гессита 327

ACTA GEOLOGICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

REDIGIT

SZÁDECZKY-KARDOSS E.

TOMUS II

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
BUDAPEST, 1954

L'ÉVOLUTION DES FORMES SUPERFICIELLES DE L'ALFÖLD

Par
B. BULLA,
Université Lorand Eötvös à Budapest

Discours prononcé à l'occasion du Congrès de l'Alföld, le 27 Septembre 1952

Les Mémoires concernant la tectonique et la stratigraphie de l'Alföld présentés au Congrès de l'Alföld tenu à Budapest en 1952, en élucidant l'évolution géologique de l'Alföld, ont démontré que cette plaine d'une étendue d'environ 100 000 km², située entre les orogènes alpides et les montagnes à structure faillée de l'ancienne chaîne variscienne représente, quant à son passé stratigraphique et la physionomie actuelle de sa surface une plaine remblayée, et même une plaine à remblayage complexe. A sa surface la différence de niveau relative n'atteint nulle part les cent mètres. Dans son remblayage, à part de sédiments lacustres et de marais, le rôle principal a été joué par des sédiments fluviaux et subaériques (graviers, sables, limons, sables mouvants, loess). Son évolution géomorphologique et la formation de son relief actuel sont l'oeuvre de processus de remblayage limnique, fluvial et subaérique, d'érosion fluvial et de déflation agissant de concours avec les mouvements tectoniques.

La synthèse géomorphologique de l'Alföld n'a pas encore été faite. Avec l'aide et sous la direction de l'Académie Hongroise des Sciences l'on poursuit actuellement des recherches de morphologie analytique. Selon le plan ces recherches seront accomplies en 1954 et c'est alors que commencera l'élaboration de leurs résultats. C'est la cause de ce que nous ne connaissons pas encore l'histoire de l'évolution morphologique du territoire entier. A côté de certains terrains dont la géomorphologie est bien connue, comme la vallée du Danube entre Budapest et Mohács, le terrain de collines de sable de la Kiskunság, le plateau de loess de la Bácska septentrionale, la vallée de la Tisza entre Szolnok et Szeged, la Nyírség, le terrain aux pieds des montagnes Mátra et Bükk, la plaine de Szatmár—Bereg, il y a des terrains dont l'étude géomorphologique n'a commencée que dernièrement (le terrain entre les fleuves Tisza—Maros—Körös, Bodrogköz), mais il y en a aussi d'autres, dont l'étude détaillée ne commencera que l'année prochaine (Jászság, Nagykunság, le terrain alluvial de Heves—Borsod, le bassin des Sárrét). Le portrait morphologique que nous pouvons faire de la partie de l'Alföld située en Hongrie est encore fragmentaire. L'un des buts de ce mémoire est justement de révéler les insuffisances de

nos connaissances et l'indication des questions qui nécessitent encore des recherches ultérieures.

La première synthèse géomorphologique de l'Alföld, aujourd'hui surannée, a été construite par Jenő *Cholnoky* en 1910 [1]. La monographie de *Halaváts* sur le terrain situé entre le Danube et la Tisza [2] donne une image relativement simple de l'Alföld, tracée surtout d'après les observations propres de l'auteur. Les insuffisances et les erreurs de la synthèse de *Cholnoky* trouvent facilement leur explication dans l'insuffisance de nos connaissances d'alors concernant la tectonique, la stratigraphie et la morphologie de la région. Les explications de *Cholnoky* ont été acceptées généralement non seulement par les traités de géographie et de géologie hongrois, mais elles figuraient et figurent encore dans la litérature étrangère aussi (comme dans *Supan—Obst :* Grundzüge der allgemeinen Geographie, *Klute :* Handbuch der geogr. Wissenschaft, les oeuvres de *Mahatschek* et *Someşan)*. Le point de départ de la synthèse de *Cholnoky* est l'hypothèse de *Lóczy*, selon laquelle l'Alföld a été au Pleistocène un bassin à climat sec, sans écoulement. Quoique cette hypothèse a été réfutée déjà en 1906 par *Cvijič*, qui a démontré la série des terrasses pliocènes et pleistocènes du Bas-Danube et l'origine antécédente de la vallée, *Cholnoky* n'a pas pris en considération ni les résultats de *Cvijič*, ni les observations de *Halaváts* concernant la formation de la section du Danube située entre Budapest et l'embouchure de la Drave, qui pourtant ont déjà fait pressentir notre point de vue d'aujourd'hui. Selon cette hypothèse la surface remblayée de l'Alföld représente *la surface originale du Pleistocène inférieur*, qui a été divisée en deux parties par l'effondrement léger du terrain à l'Est de la Tisza survenu à la fin du Pleistocène ; le terrain situé entre le Danube et la Tisza représente la surface pleistocène inférieure plus haute et le terrain à l'Est de la Tisza la surface plus basse de cette époque. La conclusion que le remblayage de l'Alföld a pris fin déjà dans la première moitié du Pleistocène a été obtenue par *Cholnoky* en se basant sur deux prémisses. L'une c'est qu'il a considéré, de concert avec *Lóczy*, que les formations loessiques de l'Alföld sont des formations du Pleistocène inférieur, l'autre que — selon ses observations — la terrasse pleistocène inférieur du Danube, (selon la nomenclature de *Cholnoky*, la terrasse »de la citadelle« aujourd'hui dénommée la IV-e terrasse) se fond successivement dans la surface de l'Alföld en aval de Budapest. Donc, selon *Cholnoky*, la surface loessique et la surface de la terrasse sont des formations de même temps. A l'exception du Danube, qui selon *Cholnoky* se trouvait à sa place actuelle au bord Ouest de l'Alföld déjà au Pleistocène inférieur, les autres fleuves n'ont creusé leur lit dans la couverture de loess uniforme que postérieurement, dans la seconde moitié du Pleistocène. Les fleuves ont disséqué la couverture de loess, ils y ont formé de larges plaines alluviales, après avoir construit leur terrasse de la fin du Pleistocène dans leurs vallées jeunes (selon la nomenclature de *Cholnoky* »la terrasse de la ville«, aujourd'hui la terrasse No. II.). Déjà au Pleistocène supérieur,

c'est-à-dire après l'établissement des fleuves, le vent a recouvert certaines parties du plateau de loess d'une épaisse couche de sable enlevé du lit des fleuves en décrue. (Danube, Tisza.) C'est ainsi que se sont formés, selon *Cholnoky*, les terrains de collines sableux de la Nyirség et de la Kiskunság sur une base uniforme de loess. Ainsi, selon *Cholnoky*, les formes majeures de l'Alföld sont, dans l'ordre de leur évolution : les planches de loess du Pleistocène inférieur (les bases de la Kiskunság et de la Nyirség, la partie septentrionale de la Bácska jusqu'à Telecska, le plateau de loess entre les fleuves Tisza—Maros—Körös et la Hajduság), les terrains alluviaux holocènes (les alluvions du Danube, la plaine de l'Hortobágy, le terrain alluvial non endigué de Heves—Borsod, la Jászság, la Nagykunság, les terrains marécageux Sárrét), les terrains de collines sableux entre le Danube et la Tisza et de la Nyirség. Les fragments des terrasses du Pleistocène supérieur peuvent être suivis tout le long du Danube et le long de la Tisza jusqu'à Szolnok ; les dunes littorales qui suivent le cours de la Tisza à l'Est sont des formations holocènes [3].

Cettes synthèse représentant sous une forme simple l'évolution géomorphologique de l'Alföld s'est révélée comme inconciliable avec les recherches commencées par nous au début de la troisième décade de notre siècle et ayant comme objet l'évolution des vallées et la chronologie du loess. C'est l'auteur de ce mémoire qui a essayé de construire une image de la géomorphologie de l'Alföld plus conforme aux faits [4, 5, 6]. Il a démontré que dans l'Alföld il n'y a nulle part une surface de loess datant du Pleistocène inférieur ; les surfaces de loes de l'Alföld se sont formées dans le temps de la dernière glaciation et à l'époque du sapin et du bouleau postglaciale, ce sont donc des formations de la fin du Pleistocène. Il a démontré que dans l'Alföld il n'y a jamais eu une couverture de loess uniforme; le réseau fluvial, dont la forme était considérablement différente de sa forme actuelle, est antérieur à la couverture de loess. Il a prouvé que l'emplacement actuel de la vallée du Danube, aux pieds de l'escarpe transdanubien est tout récent, il ne s'établit qu'après la dernière époque interglaciale ; que la formation progressive du cône de déjection de Szentlőrinc n'a pas pris fin avec l'époque levantine, mais a continué aussi à l'époque pleistocène ; enfin il a indiqué la période chaude et sèche, à noisetier, du vieux Holocène comme temps de formation des accumulations de sable de la Kiskunság et de la Nyirség, et c'est dans la période humide—froide, à hêtre, de l'Holocène que se sont formés les larges terrains alluviaux de l'Alföld et s'est effectuée l'érosion latérale active. D'autres données utiles ont été fournies par les études sur les sables de *Kádár* [7] et les observations faites par *Láng* [8] dans la vallée de la Tisza, dont il résulte qu'il faut mettre en doute l'existence de la terrasse pleistocène supérieur dans le secteur Szolnok—Szeged.

Il est devenu évident que les formes d'ensemble du relief géomorphologique de l'Alföld sont dans l'ordre de leur formation : des cônes de déjection du Levantin—Pleistocène (le cône de déjection du Danube au bord Nord de la

Kiskunság, le cône de déjection du Maros de l'Alföld ; des surfaces de loess de la dernière époque glaciale (fin du Pleistocène, le plateau de loess de la Bácska, les surfaces à loess de la Hajdúság et de la Jászság, le plateau de loess entre les fleuves Tisza—Maros—Körös), des fragments de la II-e terrasse du Danube (Pleistocène supérieur), terrains à sables mouvants de l'Holocène ancien (Kiskunság, Nyirség) avec des dunes transversales et du type lybien, des sillons de vent, des monticules de sable, nommés garmada et des dunes paraboliques ; des terrains alluviaux larges, de grande étendue, qui accompagnent les fleuves, des plaines formées en partie par l'érosion latérale avec les rangs arqués des dunes littorales de la rive gauche de la Tisza se déplaçant progressivement vers l'ouest (Hortobágy, Nagykunság), des terrains bas marécageux, recouverts périodiquement d'eau (surtout avant les travaux d'assainissement : le bassin des Sárrét, le centre de la Jászság, le terrain alluvial de Heves—Borsod, la Bodrogköz, le marais d'Ecsed), enfin les cônes de déjection aux pieds des montagnes Mátra et Bükk.

L'ensemble de cette image morphologique a été confirmé par la synthèse tectonique et stratigraphique de *Sümeghy* publiée en 1944 [9]. Cet auteur en a aussi relevé les lacunes. *Sümeghy*, d'après les données des sondages qu'il a exécuté, est arrivé à la conclusion que l'affaissement de l'Alföld a été un évènement d'allure inégale, compliqué quant à l'espace et le temps, contrairement à l'avis de *Lóczy* et de *Cholnoky*, selon lequel l'affaissement du bassin entier de l'Alföld s'est effectué à partir de la moitié du Pliocène jusqu'au Pleistocène supérieur d'une façon uniforme. L'affaissement commençant à la limite du Pannonien inférieur et supérieur a continué dans la période levantique, mais il a été restreint à la partie Sud de l'Alföld et au territoire du fossé profond situé entre la Jászság et la ligne Budapest—Vecsés—Cegléd—Kecskemét qui marque la direction du Danube à l'époque levantine. La Mezőföld et la partie Nord-Ouest du terrain situé entre le Danube et la Tisza n'y ont pas participé. Le degré de l'affaissement a été, selon *Sümeghy*, différent dans les différentes parties du territoire. La plaine de Szatmár—Bereg, la Nyirség, le plateau de loess de la Hajdúság et la partie nord de la Bácska forment les parties les moins affaissées ; le fossé de la Drave, la partie Sud de la Bácska et la Nagykunság se sont effondrées d'avantage ; enfin les parties les plus affaissées sont la Jászság (le bassin de la Zagyva), le fossé de Szolnok—Titel, le terrain alluvial de Heves—Borsod, la Bodrogköz, les bassins du marais d'Ecsed et des Sárrét. Et même l'affaissement de ce dernier continue encore, puisque le remblai holocène y a une épaisseur de 30 à 60 mètres. Au point de vue géomorphologique *Sümeghy* a énoncé trois conclusions importantes. La première c'est qu'il n'admet pas la faille méridionale danubienne supposée par *Lóczy*, la deuxième c'est qu'il considère la Nyirség, y compris la plaine de Szatmár—Bereg comme une formation des cônes de déjection de l'Hernád, de la Bodrog (Ondava, Tapoly, Ung, Latorca), de la Tisza, de la Kraszna et de la Szamos, au lieu d'un plateau de loess recouvert

de sables mouvants. Mais nous devons considérer comme erronée sa conclusion que la vallée du Danube, entre Budapest et l'embouchure de la Drave s'est formée à sa place actuelle, seulement dans l'époque holocène. Cette supposition ne s'accorde pas avec nos recherches sur la géomorphologie des terrasses.

En 1950 l'Institut Géologique de Hongrie a inauguré le levé géologique du territoire situé entre le Danube et la Tisza, sous la direction de *Sümeghy* et de *Miháltz*. Dans ces travaux ont pris part comme collaborateurs géomorphologues l'auteur de ce mémoire et A. *Kéz*. Nous sommes d'avis que le travail coordonné des géologues et des géographes a été bien fructueux. Nous avons établi que le terrain de collines de sable de la Kiskunság n'est pas une table de loess recouverte de sable, mais bien le cône de déjection pleistocène du Danube. Son caractère de cône de déjection est prouvé aussi bien par sa construction (stratification horizontale et verticale, alternante des couches de sable fluvial, sable mouvant, loess, loess sableux, loess d'infusion) que par ses formes superficielles (surface d'un cône incliné et s'élargissant vers le Sud-Est, sur laquelle il y a des lits d'érosion danubienne s'éparpillant radialement, les masses de sables remuées des dunes littorales accompagnant les anciens cours d'eaux, l'affinement vers le sud du détritus à partir de la pointe du cône de déjection). Nous avons établi dans la vallée du Danube la présence d'une terrasse inconnue jusqu'ici. Cette terrasse de l'Holocène inférieur, haute de 3 à 5 mètres, a été remblayée dans la période du noisetier et creusée au commencement de la période du chêne. Nous avons retrouvé cette même terrasse dans la vallée de la Tisza entre Szolnok et Szeged, et même nous l'avons pu suivre dans la vallée de la Körös jusqu'à Kunszentmárton. Ainsi nous avons pu vérifier l'hypothèse de *Sümeghy* concernant la formation de la vallée de la Tisza dans l'époque holocène inférieur.

En 1951 nous avons continué, avec l'aide de l'Académie Hongroise des Sciences, l'étude de l'évolution géomorphologique de l'Alföld. Des trois groupes de recherches l'un a travaillé entre le Danube et la Tisza, un autre — sous la direction du prof. *Kádár* — avait pour but d'élucider les conditions géomorphologiques de la Nyirség, de la Hajdúság et de la plaine Szatmár—Bereg, et le troisième — sous la direction du prof. *Prinz* — travaillait dans la partie Sud de la plaine de la Tisza. Des rapports préliminaires sur ces travaux ont déjà paru dans le Bulletin du groupe de recherches géographiques de l'Académie [10, 11], mais l'investigation des grands territoires ne se fera qu'en 1953 et 1954, ainsi le résumé suivant des travaux sur l'évolution géomorphologique de la partie hongroise de l'Alföld contient des hypothèses relatives à certaines régions qui sont encore à vérifier.

Comme le relief du terrain dépend toujours du concours des forces endogénétiques et exogénétiques, l'on peut conclure des caractères morphologiques des formes d'ensemble de la surface de l'Alföld aux mouvements structuraux en cours ou qui ont déjà eu lieu. Sous ce rapport la ligne de la Tisza entre Titel

et Szolnok et, dans sa continuation, la ligne de la Zagyva paraissent être d'une grande importance. A l'Est de cette ligne, à l'exception de la Nyirség, il y a des plaines d'accumulation jeunes et basses, à l'Ouest de cette ligne, du terrain de collines de Gödöllő jusqu'au rebord de Telecska le trait caractéristique est une surface élevée modelée par l'érosion. Ces deux territoires ont chacun un autre trait caractéristique : à l'Ouest la ligne du Danube de Budapest jusqu'à l'embouchure de la Drave, à l'Est la ligne de la Tisza, de Szolnok à Záhony. L'origine et le rôle morphologique de la ligne du Danube sont encore contestés. *Lóczy*, *Cholnoky* et *Prinz* la considèrent comme une faille du Levantin. Selon *Bulla* et *Scherf* il s'agit d'une ligne structurale du Pleistocène supérieur ; selon *Sümeghy* la vallée du Danube est d'origine érosionnaire, formée par l'affaissement du fossé profond de Baja—Apatin qui a eu lieu, à l'avis de *Sümeghy* au commencement de l'époque holocène.

La ligne du Danube sépare la planche pannonienne—levantine de la Mezőföld du cône de déjection levantin — pleistocène de la partie Nord-Ouest de la région située entre le Danube et la Tisza. Elle sépare donc un terrain de dénudation d'un terrain à accumulation. C'est un fait d'une haute importance. Si des mouvements jeunes n'avaient pas eu lieu le long de la ligne du Danube, le fleuve aurait pu persister sur la ligne de contact du plancher levantin et de la surface du cône de déjection après l'élaboration du cône de déjection. A la fin de l'époque pleistocène le fleuve a coulé en effet sur cette ligne, son lit principal suivait la ligne Soroksár—Ócsa—Szabadszállás—Császártöltés—Baja. Dès lors le fleuve a progressé de 20 à 25 kilomètres vers l'ouest, contre l'inclinaison du plancher de la Mezőföld. Il n'est pas probable que cette progression ait eu lieu par l'effet de la loi de *Baer*. Il est bien plus probable que des affaissements jeunes (Pleistocène sup.) l'ont attiré à eux. En effet, dans sa vallée le remblai pleistocène supérieur dépasse — selon *Sümeghy* — les 20 à 50 mètres.

L'origine tectonique de la ligne de la Tisza, entre Szolnok et Záhony, a été déjà signalée par *Kádár* [12], et *Sümeghy* a donné l'explication de son évolution. Selon lui ce sont les dépressions holocènes (Rétköz, Bodrogköz, affaissements de rebord en Heves—Borsod, Jászság) qui ont attiré le fleuve à sa place actuelle. La vallée de la Tisza est de même aussi une limite morphologique. La rive droite est accompagnée d'affaissement de rebord bas à accumulations, sur la rive gauche — la Nyirség et la motte élevée de la Hajdúság exceptées — il y a des plaines dénudées par une érosion latérale. Cette partie de l'Alföld, avec la région de la Basse-Tisza qui s'y joint, est une contrée peu étudiée au point de vue géomorphologique.

Les affaissements et les soulèvements survenus à différentes époques, de degré et d'étendue fort variables et dont ceux survenus récemment sont bien d'accord avec les résultats des recherches géophysiques ont eu pour résultat des processus de dénudation et d'accumulation qui diffèrent d'intensité dans les diverses régions et causent des changements dans le réseau hydrographique,

ce qui a pour conséquence la diversité de l'image géomorphologique, selon les terrains. Sur cette base on peut désigner dans la partie hongroise de l'Alföld des régions dont la physionomie morphologique présente des traits plus ou moins différents. Ces régions géomorphologiques sont les suivantes :

1. La »Mezőföld« du comitat de Fejér. Selon *Sümeghy* c'est une planche levantine, selon les recherches morphologiques en cours, sa majeure partie, située au Nord-Ouest, est une pénéplaine à érosion-dénudation levantine-pleistocène, avec la vallée d'érosion, à terrasses, tectoniquement préformée de la Sárvíz, l'affaissement pleistocène supérieur des lacs Balaton et de Velence et de la Sárrét ; sa partie, d'étendue moindre, située au Sud-Est, représente un terrain d'affaissement pleistocène, avec le cône de déjection de la Sárvíz et le sable mouvant qui en a été enlevé par le vent à l'époque du noisetier et déposé dans les environs de Paks. Déjà *Lóczy* père a compris la Mezőföld dans le territoire de l'Alföld. Il nous semble, avec raison, parce que l'énergie du relief n'y atteint pas les cent mètres et son altitude absolue reste au-dessous de 200 mètres. Sur les pentes argileuses de la vallée de la Sárvíz on voit d'intéressantes petites formes, des vallées à corrasion modelées par la solifluction glaciaire et des éboulements contemporains. Sa couverture de loess, datant de la dernière époque glaciaire n'est pas épaisse dans sa partie Nord, le loess est fortement sableux. Par conséquent, on n'y voit pas, ou à peine, les petites formes de la dénudation du loess. Au Sud-Est la couverture de loess devient successivement épaisse de 30 à 40 mètres et dans la coupure de Paks, de renommée internationale, on peut voir la suite entière des couches pleistocènes. Vers la vallée à terrasses du Danube la Mezőföld finit par un abrupt et haut rebord tectonique — érosif (»la haute muraille«).

2. Le territoire situé entre le Danube et la Tisza, la Kiskunság au sens large, entre les vallées du Danube et de la Tisza, la partie du plateau de loess de la Bácska exceptée. On l'appelle aussi le terrain de collines de sable entre le Danube et la Tisza. Au point de vue structural et morphologique il est constitué de trois parties : *a)* du fossé profond levantin — pleistocène de Vecsés—Cegléd—Alpár—Kecskemét *b)* du terrain d'affaissement pleistocène qui s'y joint vers le Sud et *c)* à l'Ouest de la plaine alluviale du Danube. Ce dernier terrain est selon *Sümeghy* la suite de la planche pliocène de la Mezőség en dedans de la ligne Baja—Kecskemét—Vecsés avec la vallée d'érosion du Danube à sa surface, à mon avis c'est une suite de dépressions du Pleistocène supérieur avec des failles en escalier qui ont attiré vers eux le Danube. Les deux premiers terrains mentionnés font partie du cône de déjection levantin — pleistocène du Danube. C'est le caractère de cône de déjection qui établit la physionomie et les formes de la surface. Le résultat le plus signifiant de nos recherches des années passées est justement d'avoir reconnu le cône de déjection du Danube. Cette constatation a réfuté l'opinion d'autrefois qui a considéré la Kiskunság comme une table de loess recouverte d'une couche de sable continue. Le cône de déjection

a été formé sur le terrain d'affaissement pleistocène par le Danube qui, jusqu'au commencement de la dernière période glaciaire, se dirigeait vers le Sud-Est et se divisait en plusieurs branches. Sa surface est légèrement inclinée vers le Sud-Est. La matière dont il est constituée montre un assortiement dans la même direction. Vers les alluvions du Danube et de la Tisza le cône de déjection finit par un rebord d'érosion, au Sud dans les environs de Majsa, Halas, Kistelek, il se soude progressivement à la surface des terrains bas à craie de marais recouverts d'une couche de sable holocène. Ses formes sont variables. Sa surface est sillonnée par des lits du Danube ancien se dispersant radialement des environs de Budapest que *Cholnoky* a considéré comme des sillons causés par le vent. Les rives Est des lits sont accompagnées de sables mouvants disposés en grandes taches (Tatárszentgyörgy, Orgovány, Izsák, Bikatorok, Bugac, Fülöpszállás, Illancs). La formation du sable mouvant et son accumulation se sont fait en deux instances, dans la dernière période glaciaire (Würmien) et dans la période du noisetier (Holocène ancien). L'on y voit les formes caractéristiques du sable à demi fixé (dunes littorales, sillons de vent, crêtes résiduaires, garmadas, dunes longitudinales, dépressions creusées par le vent avec des petit lacs sodiques), mais il n'y pas trace de barkhanes.

Entre les terraines sableux il y a des plains recouvertes de sable limoneux, de loess sableux et de loess d'infusion. L'évolution du cône de déjection a pris fin à la dernière époque glaciaire. Depuis lors sa surface est soumise à une lente érosion, elle se dégrade.

La vallée du Danube qui à l'Ouest se joint au cône de déjection est, d'après son caractère morphologique, une plaine fluviale à terrasses (la plaine de Csepel—Solt—Baja) avec les monticules-témoins de Solt et de Tételhalom. Le premier remblayage de la plaine a eu lieu dans la dernière période glaciaire. Le remblayage a été suivi, dans la période postglaciale à la fin du Pleistocène par le creusement de la II-e terrasse du Danube. L'érosion a été suivie à la période boréale du noisetier par un nouveau remblayage, dans la période du chêne par une nouvelle période d'érosion et une nouvelle terrasse (terrasse holocène anc.), enfin dans la période du hêtre est survenu, par érosion latérale, l'élargissement du terrain d'inondation actuel. La question contestée de la formation de la vallée du Danube, déjà mentionnée, ne pourra être décidée que par des sondages profonds.

3. La planche de loess de la Bácska septentrionale se joint au Sud à la Kiskunság, au Nord-Est de la ligne Baja—Kecel. Vers les alluvions du Danube elle finit par un rebord d'érosion entamé par le Danube. Ce rebord d'érosion est, selon nos recherches, la terrasse pleistocène sup. No II du Danube. La surface sillonnée de vallées d'érosion de la planche de loess recouverte en une épaisseur de 8 à 10 m de loess d'infusion et de loess typique de la dernière glaciation s'incline légèrement vers le Sud-Est. Son élévation lente d'un côté se poursuit encore de nos jours comme le prouvent les recherches morphologiques

et les nivellements. C'est l'élévation holocène qui a amené vers la Tisza les eaux du cône de déjection de la Kiskunság. Les eaux ont rempli de vastes dépressions et y ont déposé leurs sédiments calcaires-vaseux, loessiques. L'origine des sables déposés sur le bord Nord-Ouest de la planche de loess est encore contestée.

4. Nyirség. La Nyirség est, pareillement à la Kiskunság, un cône de déjection levantin-pleistocène, avec une surface fort variée. *Cholnoky* l'a considérée comme une table de loess recouverte de sables. Son caractère de cône de déjection a été établi par *Sümeghy* et *Kádár*. Son évolution a pris fin, selon *Kádár*, dans le Pleistocène supérieur. Sa surface est sillonnée par des lits en voie de remblaiement. Dans la dernière période glaciaire et dans la période du noisetier le vent a formé des dunes du type lybien, des monticules paraboliques, des garmadas et des sillons de vent. Vers les alluvions de la Tisza la Nyirség s'abaisse avec un rebord d'érosion, lavé par les eaux du fleuve ; le rebord est accompagné par la terrasse holocène inférieure de la Tisza. Au rebord Sud-Est *Kádár* a démontré la terrasse pleistocène supérieure de la Tisza—Szamos et a justifié ainsi notre hypothèse antérieure qu'à l'époque pleistocène l'ancienne Tisza a coulé avec la Szamos sur le territoire actuel de l'Érmellék et en accueillant les eaux des Körös elle se jeta au Danube quelque part dans les environs de Szentes.

5. L'aile Est du cône de déjection de la Nyirség s'est affaissée vers la fin de l'époque pleistocène. Cette partie affaissée forme la plaine de Bereg—Szatmár. Son étude morphologique est en cours.

6. Comme le plateau de loess de la Bácska septentrionale se joint au cône de déjection danubien de la Kiskunság, de même, vers l'Ouest, se joint à la Nyirség le plateau mamellonné de la Hajdúság formé de loess d'infusion de la dernière glaciation. Vers la Hortobágy elle se termine avec un rebord d'érosion entamé par la Tisza de l'époque holocène inférieure.

7. Dans la partie Sud-Est et Est de la Hongrie, dans la région frontière, il y a deux grands cônes de déjection levantin-pleistocène, les cônes de déjection de la Maros et de la Sebes-Körös. La limite du cône de déjection de la Maros coïncide à peu près avec la ligne Hódmezővásárhely—Orosháza—Békéscsaba, celle du cône de déjection de la Sebes-Körös avec la ligne Berettyóújfalu—Füzesgyarmat. Leur évolution a été expliquée par *Sümeghy* selon la théorie de *Cholnoky*. Nous ne pouvons plus accepter ce point de vue. L'étude géomorphologique de leur surface à légère inclinaison vers l'intérieur de l'Alföld, recouverte de loess d'infusion et parsemée de branches mortes, se fera l'année prochaine.

A l'Ouest de la Hajdúság et du cône de déjection de la Sebes-Körös, jusqu'à la Tisza s'étend une plaine unie presque comme la surface d'une table, d'une grande étendue qui se prolonge au-delà du Hármas-Körös jusqu'au cône de déjection de la Maros. Cette plaine a été le terrain d'inondation de la Tisza avant les travaux de régularisation. Son remblayage, respectivement son affaissement n'a pu durer que jusqu'à la fin de l'époque pleistocène, parce que nous avons pu établir une terrasse holocène inférieur le long de la Tisza et de la

Körös. Le terrain est composé d'une couche de 6 à 10 mètres de loess d'infusion, ou plutôt d'un limon loessique formé des alluvions loessiques sous le climat de steppe de l'époque holocène inférieur boréal, au-dessus il y a une mince couche d'alluvions holocènes. Ce vaste territoire est une plaine travaillée par l'érosion latérale de la Tisza et de la Körös, comme le prouve le grand nombre de bras morts. Les changements de place du lit de la Tisza sont indiqués aussi par les rangées parallèles, en forme d'arc, des dunes littorales qui suivent le fleuve de Rakamaz jusqu'à l'embouchure de la Körös. Les petites formes anthropogènes du paysage sont les tumulus appelés »kunhalom«. Le microrelief des terrains sodiques mérite une étude plus détaillée que celle de *Strömpl.* Le territoire est divisé en deux parties par la dépression holocène de la Sárrét et de la Körös. La partie Nord est constituée par la Hortobágy [8] et la Nagykunság [9], la partie Sud forme la région de la Basse—Tisza [10]. A leur surface il y a par endroits de minces couches de sable de formation holocène.

Les éléments morphologiques les plus jeunes du relief de l'Alföld sont les terrains d'affaissement holocène, les niveaux d'accumulation fluviale de nos temps. L'affaissement qui a duré de l'Holocène inférieur jusqu'à nos jours et qui se poursuit encore actuellement est démontré non seulement par les sondages profonds mais aussi par la présence d'eaux stagnantes, les marécages, les sols d'alluvions et de marais. Les affaissements sont tous des affaissements de rebord.

Parmi ces terrains le plus étendu c'est le bassin de la Grande- et de la Petite-Sárrét [11], la Jászság [12] avec le canal appelé Csőrszárok, un travail humain, puis suivent le terrain d'alluvions de Heves—Borsod, qui n'est pas encore endigué [13], la Bodrogköz [14], la Rétköz [15] et enfin le bassin du marais d'Ecsed [16].

L'évolution des affaissements de rebord holocènes a eu d'importantes conséquences au point de vue géomorphologique. Le bassin des deux Sárrét a formé le réseau hydrologique du Körös, la série de dépressions holocènes s'étendant du marais d'Ecsed jusqu'à la Jászság a attiré la Tisza à sa place actuelle.

La Jászság et l'affaissement de Heves—Borsod forment la base locale d'érosion des eaux du pied des monts Mátra et Bükk. Par suite de son effondrement les vallées conséquentes dirigées vers l'affaissement ont, en se creusant, découpé le cône de déjection en un terrain de collines d'érosion. Le versant couvert de limon à solifluction et de loess avec des zones de limon rouge brun, et découpé en longues crêtes par des vallées à terrasses ne fait pas partie du terrain de l'Alföld.

LITTÉRATURE

1. *Cholnoky J.:* Az Alföld felszíne. (La surface de l'Alföld.) Földrajzi Közlemények 1910.
2. *Halaváts Gy.:* Az Alföld Duna—Tisza közötti részének földtani viszonyai. (Les conditions géologiques de la partie de l'Alföld située entre le Danube et la Tisza.) Földtani Intézet Évkönyve, 1895.
3. *Cholnoky J.:* A Tiszameder helyváltozásai. (Les changements du lit de la Tisza.) Földrajzi Közlemények, 1906.
4. *Bulla B.:* Terraszok és szintek a Duna jobbpartján Adony és Mohács között. (Terrasses et niveaux sur la rive droite du Danube entre Adony et Mohács.) M. Tud. Akad. Mat. és Term. tud. Értesítője, 1936.
5. *Bulla B.:* Der pleistozäne Löss im Karpatenbecken (Le loess pleistocène dans le bassin des Carpathes.) Földtani Közlöny, 1937—38.
6. *Bulla B.:* Az Alföld felszínének kialakulása. (L'évolution de la surface de l'Alföld.) Földrajzi Zsebkönyv, 1947.)
7. *Kádár L.:* Futóhomoktanulmányok a Duna—Tisza közén. (Recherches sur le sable mouvant dans le terrain situé entre le Danube et la Tisza.) Földrajzi Közlemények, 1935.
8. *Láng S.:* Folyóterraszta nulmányok. (Etudes sur les terrasses des fleuves.) Földtani Közlöny, 1938.
9. *Sümeghy J.:* A Tiszántúl. (Le pays outre la Tisza.) Budapest, 1944.
10. *Bulla B.:* A Kis-Kunság kialakulása és felszíni formái. (L'évolution et les formes superficielles de la Kis-Kunság.) A Földrajzi Könyv- és Térképtár Értesítője, 1951.
11. *Kádár L.:* A Nyirség geomorfológiai problémái. (Les problèmes géomorphologiques de la Nyirség.) A Földrajzi Könyv- és Térképtár Értesítője, 1951.
12. *Kádár L.:* Tektonikus tájelemek az Alföldön. (Eléments tectoniques du paysage de l'Alföld.) Földrajzi Közlemények, 1939.

RÉSUMÉ

Le terrain de l'Alföld occupant presque la moitié du territoire de la Hongrie est une plaine à remblayage complexe. Son remblaiement a été effectué, hors des sédiments lacustres, surtout par des dépôts fluviaux et subaériques. L'évolution géomorphologique de la superficie et la formation de sa physionomie actuelle sont le jeu d'ensemble des divers processus de remblayage et des mouvements pliocènes-pleistocènes de l'écorce de la terre. L'auteur donne un aperçu de l'évolution de la surface de l'Alföld en analysant l'importance de ces processus au point de vue de la morphologie superficielle, en se basant d'une part sur les recherches antérieures *(Halaváts, Cholnoky, Bulla, Sümeghy)* et d'autre part sur les résultats des recherches en cours depuis deux années sous les auspices de l'Académie Hongroise des Sciences, en traçant l'image morphologique des cônes de déjection pliocènes-pleistocènes, des derniers plateaux de loess de l'époque glaciaire, du terrain recouvert de loess d'infusion situé à l'Est de la Tisza et des terrains d'alluvions récents, ainsi que l'histoire de l'évolution du réseau hydrographique de l'Alföld (Duna, Tisza et ses affluents). Dans chaque cas il signale aussi les questions ouvertes et controversées.

ОБРАЗОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ФОРМ ВЕНГЕРСКОЙ НИЗМЕННОСТИ

Б. Булла

Резюме

Область Венгерской низменности, занимающая приблизительно половину территории Венгрии, по физиономии поверхности, как и по истории геоморфологического развития является насыпанной, а именно комплексно насыпанной равниной. На ее поверхности энергия рельефа не достигает 100 м. В ее насыпке, наряду с осадками стоячих вод (болотными и лимническими осадками) главную роль играли в первую очередь флювиоглациальные и субаэрические отложения. Сыгранность процессов флювиоглациальной, лимнической и субаэрической насыпки и тектонических движений обусловила историю геоморфологического развития территории, как и оформление настоящего облика.

По геоморфологическим и геологическим исследованиям, проведенным по программе в течение двух последних лет при поддержке Венгерской Академии Наук, как и по предыдущим исследованиям, территория Венгерской низменности начала погружаться вдоль краевых тектонических линий на рубеже между нижним и верхним панноном. В левантике погружение продолжалось, однако уже не распространялось на всю территорию низменности, а только на ее большую половину, расположенную к югу и юго-востоку от линии Бая — Кунсеитмартон — Сатмарнемети, как и на территории Ясшага. Новая фаза погружения наступала в плейстоцене. Погружение распространялось на более значительную территорию, чем в левантике. Только северная часть области между Дунаем и Тиссой была упущена, внутри линии Бая — Кечкемет — Цеглед. Размеры плейстоценового погружения не были одинаковы и однообразны. В самой меньшей мере погрузились Сатмарская равнина, Ниршег, Гайдушаг и северная часть Бачки; более значительно погрузились Надькуншаг и левантийская депрессия средней низменности со рвом Дуная, наконец, наиболее значительно погрузились Ясшаг, Сольнок-Тительский ров, пойма округов Гевеш и Гёмёр, Междубодрогье, и область рек Береттьо и Кёрёш (бассейн Шаррэтов); это последнее погружение продолжалось и в голоцене.

Эти погружения различной продолжительности и различных размеров, распространяющиеся на территории различных величин, наглядно выявляются в отличающихся по областям денудационных и аккумуляционных процессах, в изменениях линий речной сети, короче: в геоморфологической картине, изменяющейся согласно отдельным областям. Территории, показывающие в большей или меньшей мере отклоняющийся морфологический облик (геоморфологические регионы), в последовательности их оформления, на части низменности, принадлежащей Венгрии, являются следующими:

1. Мезёфёльд комитага Фейер. Левантийская-плейстоценовая эрозионно-денудационная почти-равнина с тектонически преформированной долиной р. Шарвиз, и с ново-плейстоценовой депрессией Шаррэта и озера Веленце.

2. Кишкуншаг, северная часть области между Дунаем и Тиссой, за исключением той части лёссовой платформы Бачки, которая находится на территории Венгрии. С тектонической и морфологической точки зрения можно разделять его на две части:

а) на востоке клиновидный левантийский-плейстоценовый глубокий ров, находящийся между линиями Будапешт—Цеглед—Тисса и Будапешт—Кечкемет—Альпар, с левантийско-плейстоценовым конусом выноса Дуная, который до линии Фюлёпсаллаш—Кишкёрёш—Кишкунхалаш покрывает и среднюю часть Кишкуншага. Поверхность огромного конуса выноса полого спускается с СЗ-а на ЮВ. Поверхностные формы его разнообразны. Русла Дуная, радиально разбегающие из района Будапешта на бывших конусах выноса, массы песка, сопровождающие восточные берега русел и выдутые из них (береговые дюны, кучи, ветровые бороздки, продольные дюны, ветровые бурки, дефлационные впадины с солонцеватыми озерами), между песчаными местностями во многих местах с лёссовыми пятнами последнего ледникового периода, на юге с пойменными низинами, содержащими луговой известняк и известковый ил и покрытыми тонким голоценовым песочным покровом. Выдувание сыпучего песка на этой территории два раза явилось характерным: в последнем ледниковом периоде (вюрм) и в древнеголоценовой (бореальной) орешниковой фазе (Илланч, Татарсентдьёрдь, Бугац, Бикаторок, район Фюлёпсаллаша).

б) К огромному конусу выноса на западе присоединяется долина Дуная. По ее морфологическому характеру эта область является эрозионной равниной (равнина Чепел—Калоча—Бая) с эрозионными горами-свидетелями Шольтского холма и Тэтелхалома, с террасовыми полями Дуная № II (новоплейстоценовое) и № I (древнеголоценовое), как и террасовыми островами и с голоценовой поймой. Развитие долины Дуная. Вопрос спорной линии Дуная.

3. К Кишкуншагу с юга, к юго-востоку от линии Бая—Кецел присоединяется лёссовая платформа Северной Бачки. Она является односторонне возвышенной, наклоняющейся полого к юго-востоку, волнообразно эродированной поверхностью, покрытой в некоторых местах песком и лёссовым песком. Материалом ее является нанос Дуная последнего ледникового периода на него залегали инфузионный лёсс и типичный лёсс того-же периода. На востоке, вдоль долины Тиссы она заканчивается эрозионным лёссовым краем, постепенно снижающимся от Альпара до Сегеда.

4. Ньиршег. Подобно конусу выноса Кишкуншага он также является древнеплейстоценовым—ново-плейстоценовым конусом выноса разнообразной поверхности с эрозионными руслами, формами бореального скопления сыпучего песка последнего ледникового периода и древнего голоцена, с продольными дюнами, ветровыми бороздками, с бассейнами солонцеватых озер и с пятнами лёсса.

5. К Ньиршегу на западе присоединяется платформа Гайдушага, состоящая из лёсса последнего ледникового периода со слабо волнистой поверхностью, а на востоке плейстоценовый конус выноса рек Тисса и Марош.

6. Сатмар-берегская равнина.

7. В юго-восточном углу страны располагаются северное крыло плейстоценового конуса выноса реки Марош и присоединяющаяся к нему с севера Чанад-бекешская инфузионная лёссовая территория конца плейстоцена. С геоморфологической точки зрения эта территория еще мало изучена. Изучение этой области происходит в настоящее время. С северо-востока к ней присоединяется обломочный конус р. Шебеш-Кёрёш.

8. Промежуточная территория между конусом выноса р. Марош и реками Кёрёш и Тисса занята просторной равниной (нижняя часть области за Тиссой, Большая равнина), насыпанной в плейстоценовое время флювиоглациальными и субаэрическими осадками, но смытой уже в ново-плейстоценовое и древне-голоценовое время боковой эрозией и покрытой на большой территории инфузионным лёссом. Она является чрезвычайно однообразной, ровной, гладкой поверхностью, засыпанной расчлененными перегибами русла (топями) рек Кёрёш и Тисса, и в некоторых местах береговыми дюнами. Кёрёш и Тисса сопровождаются древне-голоценовой террасой.

9. Равнинный облик и равнинные формы, напоминающие во многих чертах нижнюю часть области за Тиссой, появляются к северу от реки Кёрёш, в Надькуншаге между Хортобадем и реками Береттьо и Тисса. Вся область является плейстоценовой впадиной, смытой в древне-голоценовое время боковой эрозией, с широко распространенными инфузионными лёссовыми участками и многочисленными топями, свидетельствующими о постепенной миграции реки Тиссы на запад и о перемещении русла реки. Тисса и Кёрёш сопровождаются хорошо развитой древне-голоценовой террасой климатического происхождения. Насыпка ее происходила во время древне-голоценового бореального, теплого степного климата, а его вырезка в более влажной и прохладной буковой фазе. Буковая фаза является также временем бокового эрозионного смытия местности. На этой территории встречаются широко распространенные солончаки с интересным микрорельефом. Хорошо развитые цепи и ряды береговых дюн, сопровождающих настоящее и покинутое русло р. Тисса от д. Тисачеге до устья реки Кёрёш, являются характерными морфологическими образованиями местности.

10. Северо-восточным продолжением Надькуншага является древне-голоценовая платформа Хортобадя, засыпанная ручейками и топями, вдоль Тиссы с древне-голоценовой террасой и береговыми дюнами, во внутренней части с солончаками.

11. Северный обломочный склон Низменности (подошва гор Матра и Бюкк), с террасовыми долинами и конусами выноса рек Задьва, Тарна и Эгер, на поверхности с солифлюкционным саманом, как и лёссом последнего ледниковсго периода, содержащим зоны красновато-бурого самана.

12. Голоценовые впадины, области современной флювиоглациальной аккумуляции: бассейн Шарретов, плоская котловина Ясшага, Гевеш-боршодская открытая пойма, Междубодрогье и Эчедское болото. О погружении свидетельствуют увязающиеся воды, пойменные земли и болотные почвы. Бассейн Шарретов образовал речную систему Кёрёша, а серия впадин Эчедского болота — Междубодрогья — Боршодской поймы — Ясшага — рва нижней Тиссы привлекла Тиссу на ее теперешнее место. На этой и на смежных территориях вырабатывали реки (Тисса, Кёрёш, Задьва) свою современную пойму.

ERRATUM

Les signes explicatifs de la carte de l'article de M. B. *BULLA* (ACTA GEOLOGICA, Tomus II, fasc. 1—3, p. 14) ont été intervertis, l'ordre correct des signes est comme suit :

1 La limite de l'Alföld

2 Cônes et versants de déjection levantins-pleistocènes

3 Le cône de déjection sableux-loessique de la Nyirség

4 Planches de loess typique de la dernière époque glaciaire (Würmien)

5 Surface dénudée par l'érosion latérale holocène inf. du loess d'infusion de la dernière époque glaciaire. Son rebord est une terrasse fluviale holocène inf.

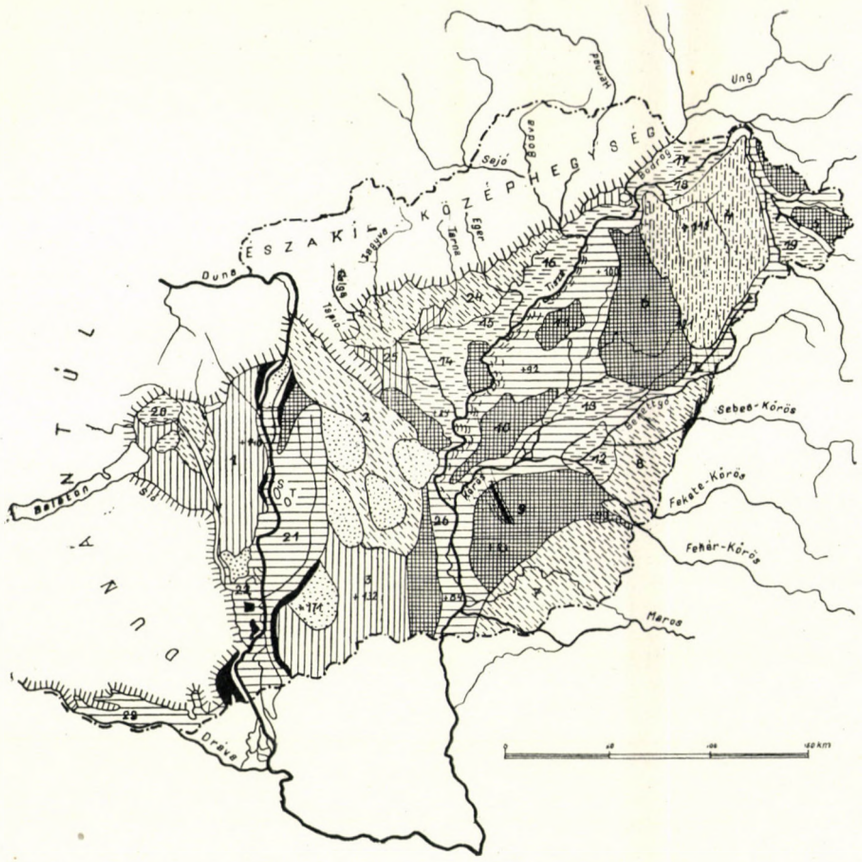
6 Dunes littorales holocènes des environs de la Tisza

7 Affaissements holocènes

8 Terrain d'inondation actuel

9 Terrain de sable mouvant pleistocène sup. et holocène inf.

10 Terrasse holocène inf, du Danube, terr. No II (pleistocène sup.)



Esquisse géomorphologique de la partie hongroise de l'ALFÖLD par B. *Bulla*

EXPLICATION DES SIGNES:

1. La limite de l'Alföld
2. Cônes et versants de déjection levantins — pleistocènes
3. Le cône de déjection sableux — loessique de la Nyirség
4. Planches de loess typique de la dernière époque glaciaire (Würmien)
5. Surface dénudée par l'érosion latérale holocène inf. du loess d'infusion de la dernière époque glaciaire. Son rebord est une terrasse fluviale holocène inf.
6. Terrasse holocène inf. du Danube, terr. No II (pleistocène sup.)
7. Terrain de sable mouvant pleistocène sup. et holocène inf.
8. Terrain d'inondation actuel
9. Affaissements holocènes
10. Dunes littorales holocènes des environs de la Tisza

87 130 Elvation au-dessus de la mer en mètres

OS Colline Solt

OT Colline Tételhalom

Frontière de la Hongrie

La flèche indique le cours de la Tisza et de la Szamos dans l'Érmellék

LES NOMS DES TERRITOIRES MARQUÉS SUR LA CARTE :

1. La planche levantine dénudée de la Mezőföld avec une couverture de loess et de cône de déjection.
2. Le cône de déjection du Danube dans la Kis-Kunság : sur la surface loessique-sableuse les terrains à sable mouvant de Tatárszentgyörgy—Soltszentimre—Bikatorok, de Fülöpszállás, de Bugac et de Lakitelek—Alpár.
3. Le plateau de loess de la Bácska septentrionale avec le terrain de sable mouvant d'Illancs.
4. La surface sableuse-loessique du cône de déjection levantin-pleistocène de la Nyirség.
5. La plaine de Szatmár—Bereg.
6. Le plateau de loess de la Hajdúság.
7. Le cône de déjection de la Maros.
8. Le cône de déjection de la Sebes-Körös.
9. Le plateau de loess d'infusion de la Basse-Tisza.
10. Nagykunság.
11. Hortobágy.
12. Le terrain d'affaissement holocène de la Petite-Sárrét.
13. Le terrain d'affaissement holocène de la Grande-Sárrét.
14. Le terrain d'affaissement du rebord de la Jászság.
15. Le terrain d'affaissement du rebord de Heves.
16. Le terrain d'affaissement du rebord de Borsod.
17. Bodrogköz.
18. Rétköz.
20. Le terrain marécageux du comitat de Fejér (Sárrét).
21. Le terrain d'inondation récent du Danube (la plaine de Csepel—Solt).
22. Sárköz.
23. La région voisine de la Drave et l'Ormánység.
24. Le versant formé de cônes de déjection aux pieds des montagnes Mátra et Bükk.
25. La région de la Tápió.
26. Le fossé profond pleistocène de la Tisza.

THEORETISCHE UND PRAKTISCHE ERGEBNISSE DER CHEMISCHEN AUFSCHLIESSUNG DES KALITRACHYTS

Von

G. CSAJÁGHY, E. SCHERF und V. SZÉKY-FUX

Ungarische Geologische Anstalt und Lorand Eötvös Universität, Budapest

Vorgetragen in der Sitzung der Ungarischen Akademie der Wissenschaften vom 1. April 1952

1. Die bisherigen Ergebnisse der Feldspataufschliessung

Das Problem der Aufschliessung von kalihaltigen Silikatgesteinen wird in Ländern, die solche Gesteine, aber keine löslichen Kalisalze besitzen, immer dann aktuell, wenn die Beschaffung dieser Kalisalze auf Schwierigkeiten stösst. Die technischen Untersuchungen über dieses Problem reichen weit in die Vergangenheit zurück, schon in der Zeit des ersten Weltkrieges schwoll das diesbezügliche Patentschrifttum in den verschiedenen Ländern gewaltig an. Von einer ausführlichen Beschreibung dieser Patente soll hier jedoch abgesehen werden, da in der Literatur darüber bereits mehrere zusammenfassende Darstellungen veröffentlicht wurden [7, 10, 11].

Nach der Beendigung des ersten Weltkrieges wurde auf diesem Gebiete dann nur noch wenig Arbeit geleistet. Der Grund hierfür besteht darin, dass dieses Problem für die grösseren Kaliverbraucher (Sowjetunion, Vereinigte Staaten von Amerika) viel von seiner Bedeutung einbüsste, da man dort auf Kalisalzlagerstätten gestossen war, die von ähnlicher Ausdehnung waren wie jene in Deutschland und Frankreich.

In Finnland, das keine löslichen Kalisalze besitzt, dagegen in seinen Pegmatiten über gewaltige Feldspatvorräte verfügt, befasste sich in neuerer Zeit *E. S. Tomula* mit der Aufschliessung des Feldspats [20, 21].

In Ungarn hatte sich mit dieser Frage zuletzt *J. Györki* beschäftigt [5]. Zu dieser Zeit waren in Ungarn kaliumreiche magmatische Gesteine noch unbekannt. *Györki* untersuchte die Möglichkeiten einer industriellen Verarbeitung von Phonolith aus dem Mecsekgebirge, der einen K_2O-Gehalt von 0,98—5,58% aufwies, zur Gewinnung von löslichem Kalisalz. Er gelangte zu dem Ergebnis, dass das Material nicht mit magnetischer Separation angereichert werden könne, und dass die erwähnten Gesteine wegen des schwierigen Abbaus des Sanidinfeldspats nicht als Basis für die Kaligewinnung in Betracht kämen. Damit war dieses Problem wieder auf einen toten Punkt angekommen.

2. *Die petrochemische Charakterisierung des Kalitrachyts von Telkibánya*

Von Grund auf änderte sich indessen die Lage im Sommer 1950 bzw. anfangs 1951, als festgestellt wurde, dass das übrigens längst bekannte Gestein des »Kányahegy« bei Telkibánya (Eperjes-Tokajer Gebirge) — das von *Pálfy* als Trachyt [13] und von *Liffa* als Orthoklas-Amphibol-Rhyolith [9] beschrieben wurde — in Wirklichkeit Kalitrachyt ist, der mit seiner mineralischen und chemischen Zusammensetzung im vulkanischen Zuge der Karpaten eine ganz besondere Gesteinsart darstellt.

In dieser vulkanischen Zone hatte die synorogene und postorogene vulkanische Tätigkeit unter den charakteristisch subalkalischen Laven nur vereinzelt Glieder der K-Na-Reihe gebildet. Stark K_2O-haltige Gesteine von ähnlicher Zusammensetzung wie der Kányahegyer Kalitrachyt sind — zumindest auf Grund der zur Verfügung stehenden Analysenergebnisse — nur an den hydrothermalisch stark zersetzten und edelmetallführenden Fundorten anzutreffen. In dieser Beziehung scheint die Lösung der bisher nicht geklärten Frage des Zusammenhanges zwischen hohem K_2O-Gehalt und der Goldvererzung eine interessante Aufgabe darzustellen.

Jedenfalls steht fest, dass die Magmadifferentiation sowohl bei der Bildung des Kalitrachyts als auch bei der Bildung der goldführenden Quarzgänge eine sehr bedeutende Rolle gespielt hat. Die Reihenfolge der vulkanischen Eruptionen, die sich im Gebiet von Telkibánya—Alsókéked in der sarmatischen Zeit abgespielt hatten, stellt zugleich auch eine charakteristische Differentiationsreihe dar:

Pyroxenandesit—Rhyolit—Kalitrachyt

Der Kalitrachyt als Kristallisationsderivat der Lava des Pyroxenandesits, der im Aufbau des Gebiets eine dominierende Rolle spielt, kann gleichsam als das Gestein einer Restlava aufgefasst werden. Solche differentiierte Gebiete, in denen intermediäre und saure Laven zusammen auftreten, sind auch für Vererzungen überaus geeignet [19].

Die mineralische und chemische Zusammensetzung des Kalitrachyts sei hier wie folgt zusammengefasst: am auffallendsten sind seine porphyrischen Einsprenglinge (70—80% des Volumens) aus Sanidin, die einen durchschnittlichen Durchmesser von 1,2—4,0 mm besitzen. Neben dem Sanidin findet man nur spärlich Plagioklase. Die farbigen porphyrischen Gemengteile werden stark in den Hintergrund gedrängt. Unter ihnen dominiert Amphibol, das hier einen Opazitrand aufweist. Hypersthen ist wesentlich seltener (s. Mikroskopaufnahme Nr. 1). Das Grundmaterial ist entsprechend der besonderen Zusammensetzung

des Kalitrachyts sehr mannigfaltig. Am häufigsten ist eine hyalopilitische (vgl. Mikroskopaufnahme No. 1) oder pilotaxitische (vgl. Mikroskopaufnahme Nr. 3) Textur anzutreffen, doch zeigt sich auch häufig eine schöne sphärolithische (vgl. Mikroskopaufnahme Nr. 4) bzw. trachytische Textur. Oft verändert sich das Gestein infolge der hydrothermalen Wirkung, das Sanidin serizitisiert sich (vgl. Mikroskopaufnahme Nr. 2), kaolinisiert sich, der Platz von Amphibol und Hypersthen wird von Chlorit, Epidot, Kalzit und Limonit eingenommen. Der auf Grund der mikroskopischen Untersuchung festgestellte Kalitrachytcharakter wird durch die chemische Analyse in vollem Ausmass bestätigt. Der durchschnittliche K_2O-Gehalt von 60 Mustern, die von der Oberfläche des Berges bzw. aus dem Gestein der im Berginnern teilweise noch begehbaren, alten Bergwerksstollen eingesammelt wurden, übertraf sogar die diesbezüglich gehegten Erwartungen.

Durchschnittlicher K_2O-Gehalt ... 10,57%

Durchschnittlicher Na_2O-Gehalt .. 0,66%

Das Material des Gesteins stammt von zwei aufeinander folgenden Eruptionen, wobei der K_2O-Gehalt der zweiten Eruption bedeutend grösser ist als der durchschnittliche K_2O-Gehalt (12—14%). Das Material der beiden Eruptionen ist auch auf Grund seiner geologischen Lage gut voneinander zu unterscheiden.

Maximaler K_2O-Gehalt 14,01%

(*Na_2O-Gehalt* ..... 0,29%)

Der K_2O-Gehalt dieses Gesteins kommt nahe an den theoretischen K_2O-Gehalt des Kalifeldspats (16,9%) und übertrifft sogar den des in der Natur vorkommenden Orthoklases. So wurde z. B. der K_2O-Gehalt eines aus Pegmatit stammenden Orthoklases bestimmt, wobei ein K_2O-Gehalt von insgesamt 12,39% und ein Na_2O-Gehalt von 2,84% festgestellt wurde. Dies bedeutet, dass der analysierte Kalitrachyt fast ausschliesslich aus Sanidin bestand und dass das K_2O : Na_2O-Verhältnis bei ihm wesentlich günstiger war. Der grosse durchschnittliche K_2O-Gehalt und die auf Grund der geologischen Aufnahme zu erwartende grosse Menge dieses Gesteins liessen den Gedanken aufkommen, die Frage der Kaliumgewinnung näher zu untersuchen. Zu diesem Behufe wurde eine Reihe von Laboratoriumsversuchen ausgeführt. Die Analysenangaben des zur Kaliumaufschliessung verwendeten Kalitrachyts waren folgende :

Kalitrachyt, Kányahegy (Eperjes—Tokajer Gebirge)

	%	Werte nach Niggli und Basen		Molekular-normen		
SiO_2	60,93	si	262	Or	67,3	
TiO_2	0,93	al	37	Ab	4,1	L=78,5
Al_2O_3	14,65	fm	14	An	7,1	
Fe_2O_3	3,24	c	18			
FeO	0,29	alk	31	Wo	5,6	
CaO	3,98	k	0,96	En	1,1	
MgO	0,33	mg	0,08	Hy	0,5	M=11,5
MnO	0,05	ti	3	Fs	3,6	
K_2O	10,60	c/fm	1,34	Ru	0,7	
Na_2O	0,43	qz	+38			
P_2O_5	0,14	L	48,6	Q	10	Q=10
H_2O^+	1,40	M	9,6			
H_2O^-	0,66	Q	41,8			
CO_2	2,64					
Zusammen:	100,27					

Analytiker: V. Tolnay.

Auf Grund der mikroskopischen und chemischen Untersuchung ist die mineralische Zusammensetzung des Kalitrachyts folgende:

77% Feldspat (Sanidin)
10% farbige Gemengteile (hauptsächlich Amphibol)
3% Eisenhydroxyd
10% Quarz (im Grundmaterial).

3. *Das Ergebnis der Laboratoriumsversuche*

Nach gründlichem Studium des beträchtlichen Patentschrifttums und der wissenschaftlichen Literatur [2, 10, 11] kamen die Verfasser zum Ergebnis, dass sich zur Mobilisierung des K_2O-Gehalts des Feldspats am besten die Aufschliessung mittels $CaO+CaCl_2$ eignete. Die Grundlage für diese Auffassung bildete das aus der chemischen Analytik wohlbekannte Verfahren zur Alkalibestimmung von *Lawrence—Smith*, mit dem eine Kaliummobilisation von quantitativer Wirkung erzielt werden kann. Die vorher ausgeführten Versuche fussten auf den Untersuchungsergebnissen von *Neumann* und *Draisbach*, die in folgenden hauptsächlichen Punkten zusammengefasst werden können [11]:

1. Die grösste K-Gewinnung ergab sich bei gleichzeitiger Verwendung von Feldspat+CaO+$CaCl_2$.

2. Die Feinheit der Pulverisierung hatte einen günstigen Einfluss auf den Wirkungsgrad.

3. Die günstige Temperatur für die K-Gewinnung liegt um 650° C. Bei höheren Temperaturen als 750° C nimmt die Menge des löslichen K_2O plötzlich ab, so dass bei mehr als 850° C der Wirkungsgrad fast ganz unbedeutend war. *Neumann* und *Draisbach* erklärten diese Erscheinungen mit der Verflüchtigung des entstandenen Kaliumchlorids bei höheren Temperaturen.

4. Der Auslaugungsrückstand der bei höheren Temperaturen als 650° C vorgenommenen Aufschliessungen weist hydraulische Eigenschaften auf. Nach der Meinung von *Neumann* und *Draisbach* ist diese Methode eventuell auch für die grossbetriebliche K-Gewinnung geeignet. In Anbetracht des Umstandes, dass der Aufschliessungsrückstand das Zehnfache der Kaliproduktion betragen würde, glauben sie jedoch nicht, dass eine solche Fabrik Kalisalz zu konkurrenzfähigen Preisen herstellen könnte.

Die mit einem Gemisch von CaO+$CaCl_2$ arbeitende Aufschliessungsmethode wurde neuerdings wieder von *Tomula* untersucht [20, 21]. Der Zweck seiner Versuche war die Ausbeute des K_2O-Gehaltes der in den finnischen Pegmatiten befindlichen Orthoklase. Nach seiner Meinung ist der chemische Faktor, der das Kalium aus dem Feldspatgitter herausreisst, das elementare Cl in statu nascendi.

Bei Berücksichtigung der von den früheren Forschern erzielten Ergebnisse und in Anbetracht des Umstandes, dass bei der *Lawrence—Smith*schen Methode die Salzsäure, die bei Erhitzung bei niedrigeren Temperaturen entsteht, aus dem gegenwärtigen NH_4Cl und $CaCO_3$ gleichfalls $CaCl_2$ bildet, entschlossen sich die Verfasser, bei ihren hier beschriebenen Versuchen von Anfang an mit $CaCl_2$ zu arbeiten. Doch wurde das $CaCl_2$ nicht allein, sondern im Sinne der Erfahrungen der früheren Forscher mit CaO vermischt angewandt.

Aus den vorhergehenden Versuchen, die auf Grund der Überlegungen von *Neumann* und *Draisbach* bzw. *Tomula* angestellt wurden, ging klar hervor, dass bei einer Temperatur von rund 600° C eine Kalisalzgewinnung von quantitativer Wirkung nicht möglich ist. Als aber die Temperatur versuchsweise auf 800—850° C erhöht wurde, konnten überraschend gute Ergebnisse erzielt werden. Aus diesem Grunde wurden sämtliche späteren Untersuchungen — mehr als 60 — bei 800—900° C durchgeführt, wobei versucht wurde, durch systematische Veränderung der Versuchsbedingungen das bei dieser Temperatur günstigste Mischungsverhältnis und die günstigste Erhitzungsdauer festzustellen. Abweichend von *Tomula* wurde in den Versuchen in jedem Falle statt CaO das billigere $CaCO_3$ verwendet und die Menge des benutzten $CaCl_2$ nach Möglichkeit vermindert. Die Ergebnisse bei den verschiedenen Versuchsbedingungen sind in Abb. 1 und in den Tabellen I, II und III zusammengefasst:

TABELLE I

Erhitzungsdauer	Wirkungsgrad in % bei			
	800°	850°	900°	950°
60 Min.	95,6	96,0	95,7	57,6
45 Min.	95,3	96,2	97,3	67,3
30 Min.	92,3	96,2	96,5	75,6
15 Min.	90,1	92,7	96,0	95,6
5 Min.	85,9	91,3	96,9	95,7

Zu den Versuchen eingemessene Quantität ..... Trachyt 3 g $CaCO_3$ 6,25 g $CaCl_2$ 1,75 g

Mischungsverhältnis (in Gewichtsteilen) ..... Trachyt 1 g $CaCO_3$ 2,08 g $CaCl_2$ 0,58 g

Konstant : Mischungsverhältnis *Veränderlich : Erhitzungstemperatur und -dauer*

TABELLE II

$CaCl_2$-Menge	Wirkungsgrad %
3 g	97,8
2,5 g	97,3
2,0 g	96,4
1,5 g	90,6

Zu den Versuchen eingemessene Quantität ..... Trachyt 3 g $CaCO_3$ 7,14 g $CaCl_2$ veränderlich

Mischungsverhältnis (in Gewichtsteilen) ..... Trachyt 1 g $CaCO_3$ 2,38 g $CaCl_2$ veränderlich

Konstant : Temperatur 850 °C *Erhitzungsdauer* 90 *Min.* *Veränderlich : $CaCl_2$-Menge*

TABELLE III

$CaCO_3$-Menge	Wirkungsgrad %
8,93 g	96,5
7,14 g	96,7
6,25 g	96,3

Zu den Versuchen eingemessene Quantität ..... Trachyt 3 g $CaCO_3$ veränderlich $CaCl_2$ 2 g

Mischungsverhältnis (in Gewichtsteilen)..... Trachyt 1 g $CaCO_3$ veränderlich $CaCl_2$ 0,66 g

Konstant : Temperatur 850 °C *Erhitzungsdauer* 90 *Min.* *Veränderlich : $CaCO_3$-Menge*

Aus diesen Versuchen können folgende Feststellungen abgeleitet werden:

1. Je 3 g Trachyt beträgt bei 850° C die kleinste vom praktischen Gesichtspunkt verwendbare $CaCO_3$-Menge 6,0—6,25 g, d. h. auf 1 Gewichtsteil Trachyt entfallen 2,02—2,08 Gewichtsteile $CaCO_3$. Eine weitere Erhöhung der $CaCO_3$-Menge hat bei 800—850° C keine weitere Erhöhung des Wirkungsgrades zur Folge.

2. Je 3 g Trachyt beträgt bei 850° C die notwendige Menge $CaCl_2$ im Minimum 1,75 g, d. h. 0,58 Gewichtsteile $CaCl_2$ je 1 Gewichtsteil Trachyt.

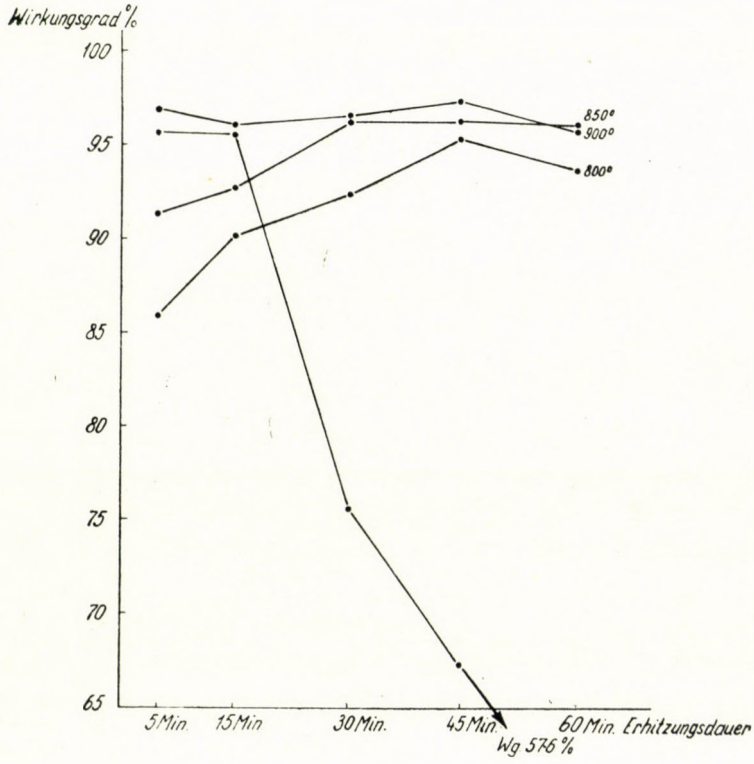


Abb. 1

Die Änderung des Wirkungsgrades in Funktion der Temperatur und Erhitzungsdauer (Die abwärts gerichtete Kurve bezieht sich auf 950° C)

Wird die Menge des $CaCl_2$ auf weniger als 1,75 g herabgesetzt, so sinkt der Wirkungsgrad der K_2O-Ausbeute wesentlich.

3. Das beste Ergebnis wurde bei einer Temperatur zwischen 850—900° C erzielt. Dieses Resultat behielt seine Gültigkeit auch dann bei, als die ursprüngliche Menge des Trachyts (3 g) auf das 27fache, d. h. auf 80 g vermehrt wurde. Dies soll vor allem deshalb erwähnt werden, weil einige Forscher bei Einmessun-

gen von 1 g zu guten Ergebnissen gelangten, während sich der Wirkungsgrad verschlechterte, als sie die Menge des eingemessenen Feldspates auf 10 g erhöhten.

4. Zur Erhitzung auf die maximale Temperatur (850—900° C) sind 30—45 Minuten selbst dann vollauf genügend, wenn die Trachytmenge 80 g beträgt. Als Endergebnis der durchgeführten Laboratoriumsversuche wurde für die Aufschliessung des Feldspats folgendes optimales Mischungsverhältnis festgestellt:

Eingemessene Menge (g): Trachyt 3,0 $CaCO_3$ 6,25 $CaCl_2$ 1,75
Eingemessene Menge (Gewichtsteil): Trachyt 1,0 $CaCO_3$ 2,08 $CaCl_2$ 0,58
Temperatur: 850—900° *C*
Erhitzungsdauer: 30—45 *Min. bei der angegebenen Temperatur.*

Dieser verwickelte, mehrphasige chemische Prozess kann nur in jenem Falle wirklich kontrolliert werden, wenn der genaue Ablauf der einzelnen Phasen bekannt ist. Denn nur wenn das Wesen der hier für die Aufschliessung des Feldspats ausgearbeiteten Methode geklärt ist, kann ein objektives Urteil über ihre Aussichten für die Praxis abgegeben werden.

Die Kenntnis des Mechanismus der sich abspielenden Reaktionen ist demnach nicht nur ein interessantes theoretisches Problem, sondern auch für die Praxis von grösster Bedeutung.

4. *Die mineralogische und strukturelle Deutung der Laboratoriumsversuche*

In den hier durchgeführten Versuchen steht man eigentlich einem verwickelten SiO_2—CaO—Al_2O_3-System gegenüber, in welchem mit der Bildung von Gehlenit, Anorthit und anderen Ca-Silikaten gerechnet werden muss [3, 4, 14, 15]. Bei den hier angewandten Versuchsbedingungen (maximal 850—900° C) geht die Reaktion in fester Phase vor sich, wo aus dem fein verteilten Material sich Gehlenit ($2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$) sowie besonders Dikalziumsilikat ($2CaO \cdot SiO_2$) auch weit unter dem Schmelzpunkt bilden können [6]. Unter der Voraussetzung, dass die Aufschliessung des Feldspats auf der vollständigen Vernichtung der Struktur, auf der Bindung des Kaliums durch Chlor und des Siliziumdioxyds durch Kalziumoxyd beruht, wurde folgende Gleichung aufgestellt:

$$\underset{\text{Sanidin}}{K_2O.Al_2O_3.6SiO_2} + 11CaO + CaCl_2 = \underset{\substack{\text{Gehlenit} \\ \text{Aufschliessungsrückstand}}}{2CaO.Al_2O_3 \,.\, SiO_2} + \underset{\text{Dikalziumsilikat}}{5(2CaO \,.\, SiO_2)} + 2KCl$$

Zur Bestätigung der Richtigkeit der Gleichung wurden die Versuchsreihen auch mit der Analyse des unlöslichen Rückstands ergänzt, der sich beim Versuch mit einer Menge von 80 g Trachyt ergab. Nach der Erhitzung und nach Auslaugung des löslich gewordenen Kaliums wurde der ausgelaugte Rückstand analysiert, wobei folgende Zusammensetzung gefunden wurde:

		Mol-Verhältnis	
SiO_2	27,48%	0,4565 Mol	6,971 Mol
Al_2O_3	6,69%	0,0653 Mol	1,000 Mol
Fe_2O_3.....	1,79%		
CaO	57,14%	1,0189 Mol	15,525 Mol
MgO	0,77%		
K_2O	0,04%		
Na_2O	0,07%		
$-H_2O$	0,61%		
$+H_2O$	3,70%	0,2104 Mol	3,205 Mol
CO_2	0,58%		
Cl	1,88%		
Zusammen ...	100,75%		
	—0,42%	(Abzug des mit dem Cl äquivalenten O)	
	100,33%		

Im Sinne der Gleichung müssten im Auslaugungsrückstand auf 12 Moleküle CaO sechs Moleküle SiO_2 und ein Molekül Al_2O_3 fallen. In Wirklichkeit wurde auf Grund der obenerwähnten Analyse und nach den aus dem Rückstand berechneten Molekülverhältnissen die Feststellung gemacht, dass auf ein Molekül Al_2O_3 ungefähr 15 CaO- und 7 SiO_2-Moleküle fielen. Dies bildet aber an und für sich noch keinen Beweis für die Unrichtigkeit der Gleichung, weil bei den Versuchen nicht mit reinem Feldspat, sondern mit Trachyt gearbeitet wurde, in dem ausser dem Kalifeldspat noch farbige Gemengteile und im Grundmaterial sogar auch Quarz enthalten sind.

Wenn auf Grund der im 2. Abschnitt angegebenen mineralischen Zusammensetzung die zur Aufschliessung der farbigen Gemengteile des Eisenhydroxyds sowie des Quarzes notwendige $CaCO_3$- bzw. $CaCl_2$-Menge ausgerechnet und dann zu der Menge dazugegeben wird, die der Kalifeldspat im Sinne der obigen Gleichung verbraucht, so stimmt der für das $CaCO_3$ theoretisch berechnete Wert fast vollkommen mit der experimentell festgestellten, günstigsten minimalen Menge überein. All dies beweist die Richtigkeit der angestellten theoretischen Erwägungen.

Die Übereinstimmung in bezug auf $CaCl_2$ ist nicht so gut. Der Grund dafür ist, dass das $CaCl_2$ in einer grösseren Menge als notwendig beigegeben werden muss, da es als flüchtige Verbindung bei 850—900° C in grösserem Ausmass sublimiert wird.

Die Richtigkeit der hier aufgestellten Gleichung wird aber nicht nur durch die Übereinstimmung zwischen der theoretisch festgestellten und der praktisch verbrauchten $CaCO_3$-Menge bewiesen, sondern auch durch das Ergebnis der Röntgenaufnahmen der mikroskopischen und mineralogischen Untersuchungen und durch kristallchemische Überlegungen.

Im Zusammenhang mit dieser Versuchsreihe wurden von *E. Nemecz* zwei Röntgenaufnahmen gemacht: 1. vom ursprünglichen, zu feinem Pulver gemahlenen Kalitrachyt und 2. vom nicht ausgelaugten Aufschliessungsrückstand. (s. Tab. S. 25)

Im Diagramm des ursprünglichen Gesteins stammt die Mehrzahl der Linien vom Feldspat (Fsp.). Eine genauere Bestimmung des Feldspats könnte nur durch eine Präzisionsaufnahme erfolgen. Aus den obigen Angaben ist bloss der Schluss möglich, dass der Feldspat Adular, Mikroklin oder Sanidin ist. Neben dem Feldspat ist auch Quarz (Q.) anzutreffen. Die mikroskopischen Untersuchungen bestätigen — wie aus dem Vorstehenden hervorgeht — mit Gewissheit die Gegenwart von Sanidin und Quarz. Einige Linien stammen von anderen Gemengteilen des Gesteins — auf Grund der mikroskopischen Beobachtungen —, von Amphibol, Hypersthen usw.

Der wesentlichste Zug des aufgeschlossenen Musters besteht darin, dass sich in ihm *keine einzige Feldspatlinie* von entsprechender Intensität *zeigt.* Dies bildet den Beweis dafür, dass die Aufschliessung des Gesteins, die *Vernichtung bzw. Umwandlung der Sanidinstruktur vollkommen war.* An Stelle des Feldspats zeigten sich nur die stärksten Linien des Gehlenits (G.), sowie zwei weitere Linien, die als $\beta 2CaO.SiO_2$ angesehen werden können, weil sie mit dessen stärkster Linie übereinstimmen.

Das Ergebnis der Röntgenaufnahmen steht also mit der aufgestellten Gleichung in völligem Einklang.

Der Aufschliessungsrückstand wurde auch mit dem Mikroskop untersucht. Der Rückstand besteht zum Teil aus wasserklaren, durchsichtigen, gut abgegrenzten Gehlenitkörnern von hohem Brechungsindex, deren Doppelbrechungen, Brechungsindizes und optische Eigenschaften mit den im Schrifttum angegebenen Werten vollkommen übereinstimmten.

Der andere Gemengteil bildet undurchsichtige, unregelmässige Körner von häufig schwammiger Struktur. Die Körner sind häufig von gelber, blassbrauner Farbe, ihre Brechungsindizes sind hoch. Unter den erwähnten Versuchsverhältnissen müsste sich (zwische 675°—1456° C stabiles) $\beta 2CaO \cdot SiO_2$ bilden [8]. Dies wird auch durch die bei der Röntgenaufnahme erhaltenen Linien angezeigt. Der Brechungsindex der Körner (1,64) und auch andere Eigenschaften wiesen auf diese Verbindung hin.

Die Grundbedingung der sich in der festen Phase abspielenden chemischen Prozesse ist, dass die fragliche Komponente des Minerals oder der Verbindung, an der die Reaktion vor sich geht, sich aus der Bindung des Gitters befreie und

Ursprünglicher Kalitrachyt			Aufgeschlossener Kalitrachyt	
d in kX		I.	d in kX	
4,21	Fsp., Q.	st	3,15	G.
3,74	Fsp.	mst	2,761	G.
3,32	Fsp., Q.	sst	2,605	
3,21	Fsp.	mst	2,189	$\beta 2CaO \cdot SiO_2$
3,00	Fsp.	mst	1,974	$\beta 2CaO \cdot SiO_2$
2,898	Fsp.	m		
2,578	Fsp.			
2,161				
2,124				
1,797	Fsp.			
1,541	Q.			
1,596	Fsp.			
1,431	Fsp.			
1,376	Q.			
1,284	Fsp.			
1,254	Fsp.			
1,180				
1,082				

(sst=sehr stark, st=stark, mst=mittelstark, m=mittel)

mit ihrem Reaktionspartner eine Wechselwirkung eingehe. Das chemische Reaktionsvermögen des fraglichen Materials steht in einem engen Zusammenhang mit dem strukturellen Aufbau des Gitters, das Reaktionsvermögen der verschiedenen Abarten desselben Materials kann infolge der Gitterabweichungen sehr unterschiedlich sein. Das Reaktionsvermögen ist an der Oberfläche, besonders an den Kanten und Spitzen am grössten, weil die hier befindlichen Massenpunkte unter der einseitigen Wirkung der Gitterkräfte stehen. Das Reaktionsvermögen kann also durch die Vergrösserung der Oberfläche in grossem Ausmass erhöht werden. Einer der gewichtigsten Gründe für den hervorragenden Wirkungsgrad, der bei den hier beschriebenen Versuchen erzielt wurde, bestand darin, dass der zur Aufschliessung verwendete Trachyt aussergewöhnlich feinkörnig war (0,05—0,02 mm).

Bedeutend kann das Reaktionsvermögen durch Auflockerung des Kristallgitters bzw. durch Erhöhung der Temperatur gesteigert werden. In diesem Falle

befreien sich nämlich die einzelnen Massenpunkte des Gitters nach Erreichung der maximalen Schwingungszahl von ihrer Bindung, tauschen ihren Platz mit den Teilen ihres Reaktionspartners und bauen so das Gitter einer neuen Verbindung auf [8]. Diese günstige Wirkung wurde bei den hier ausgeführten Versuchen bei einer Temperatur von 850—900° C erzielt.

Die gestellte kristallchemische Aufgabe war die Befreiung des an Feldspat (Sanidin) gebundenen Kaliums. Es ist allbekannt, dass in der tektosilikatischen Struktur des Sanidins (Abb. 2) dreierlei Bindungen vorhanden sind [3, 16, 18]:

Si—O—Si Si—O—Al Al—O—Al

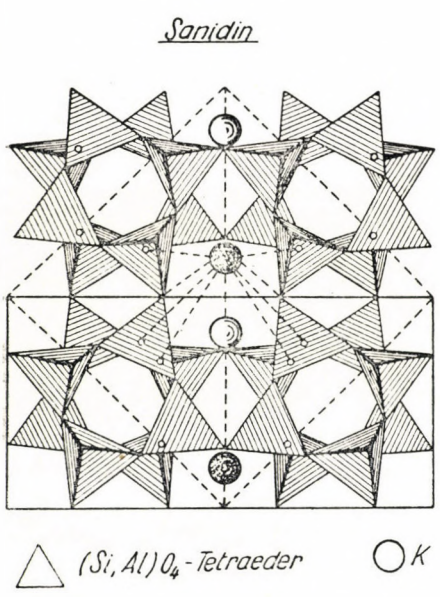


Abb. 2
Blick in die Richtung der pseudotetragonalen a-Achse. Die Aufgabe bestand kristallchemisch darin, das in Sanidinbindung befindliche K zu befreien.

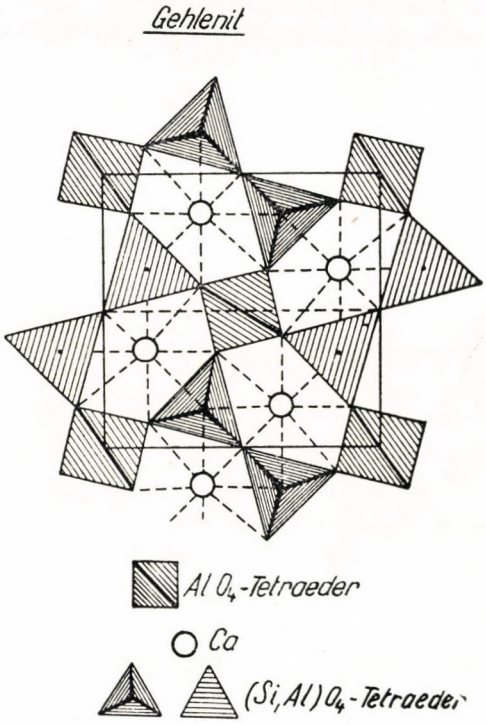


Abb. 3
Als Wirkung des energischen chemischen Eingriffs zerfallen die Viererringe des Sanidins, und aus den Si-O-Al- und Al-O-Al-Bindungen entsteht Gehlenit.

Diese sind hinsichtlich ihrer elektrostatischen Anziehungskraft nicht gleichwertig. Im ersten Fall besitzt nämlich jedes Si^{4+}-Atom +4e elementare Ladungen, wobei es gleichzeitig mit den 4 benachbarten Sauerstoffatomen in Berührung steht. Auf jedes O-Atom, das eine Ladung von —2e darstellt, wirkt also ausser den mit ihm in Berührung stehenden Si-Atomen noch je eine Ladung

von +1e, zusammen also eine Ladung von +2e ein, wodurch es gerade neutralisiert wird. Bei der Si—O—Al-Bindung bleibt hingegen 1/4 der elektrostatischen Anziehung der O-Atome und bei der Al—O—Al-Bindung die Hälfte befriedigt. In der Elementarzelle des Feldspats sind 9 Si—O—Si, 6 Si—O—Al und 1 Al—O—Al-Bindungen vorhanden, es bleiben also in jeder Elementarzelle $6.1/4+1.1/2=2$ Elektrovalenzen übrig, die von der +2e-Ladung der in das Tetraedergerüst eingebauten 2 K-Atome neutralisiert werden. Das eine K-Atom befriedigt $4.1/4=1$, das andere K-Atom $2.1/4+1.1/2 = 1$ Elektrovalenz.

Bei Erhöhung der Temperatur nimmt das Reaktionsvermögen des Kaliums bedeutend zu, wobei das Kalium, das durch einen gleichzeitig vorgenommenen energischen chemischen Eingriff ($CaO+CaCl_2$) aus der Sanidinstruktur befreit werden kann, mit $CaCl_2$ eine Wechselwirkung eingeht: hierbei bilden sich KCl und Ca-Silikat. *Der energische chemische Eingriff bewirkt den Zusammenbruch der Struktur, die Umwandlung der dreidimensionalen Gerüststruktur zu einem zweidimensionalen Schichtgitter.* Die Viererringe der Sanidinstruktur zerfallen, aus den Si—O—Al- und Al—O—Al-Bindungen entsteht zusammen mit dem ins Gitter tretenden Ca Gehlenit und aus den Si—O—Si-Bindungen mit dem Ca Dikalziumsilikat.

Der Prozess verläuft ähnlich wie die sich in der Natur abspielenden Umwandlungen des Feldspats (Kaolinisierung, Serizitisierung, Montmorillonitisierung usw.). In den chemischen Reaktionen, die in den festen Phasen vor sich gehen, wird die Befreiung des Kaliums durch die Umwandlung der dreidimensionalen Gerüststruktur in ein zweidimensionales Schichtgitter zustande gebracht.

Der Gehlenit wird auf Grund seines strukturellen Aufbaus und seiner guten Spaltbarkeit nach (001) neuerdings in die Schichtsilikate eingereiht, doch wird auch auf seine enge Verbindung mit den Sorosilikaten hingewiesen. Diese enge Verbindung kommt auch in seiner strukturellen Formel zum Ausdruck: $2\ CaO.Al_2O_3.SiO_2=Ca_2(Al)\ (Al, SiO_7)$. Der Gehlenit kann als eine Netzstruktur aufgefasst werden, in der (Si, AlO_7) Doppeltetraeder mit (AlO_4)-Tetraedern abwechseln. In die durch deren Verknüpfung enstehenden Komplexe fügen sich in 8er Koordination die Ca-Atome in paralleler Anordnung zu (001) ein (Abb. 3) [3, 12, 17].

In der Elementarzelle des Gehlenits befinden sich gleichfalls zwei Moleküle $Ca_2(Al)(Al, SiO_7)$. In der Zelle sind nur zwei Bindungstypen vorhanden, Si—O—Al und Al—O—Al. Im ersten Fall bleibt, wie schon im Feldspatgitter zu sehen war, 1/4 der elektrostatischen Anziehung der O-Atome und bei der Al—O—Al-Bindung 1/2 der elektrostatischen Anziehung unbefriedigt. Da aber im Gehlenitgitter 16 Si—O—Al und 8 Al—O—Al-Bindungen sind, so bleiben in jeder Elementarzelle $16.1/4+8.1/2=8$ Elektrovalenzen frei, die dann durch +8e-Ladungen von 4 Ca neutralisiert werden.

Aus den Si—O—Si-Bindungen bildet sich ein ähnliches Schichtsilikat, 2 $CaO.SiO_2$. Diese Verbindung ist ein wichtiger Gemengteil des Zements. Seine Gitterstruktur ist noch unbekannt, deshalb konnte auch seine Rolle in der Aufschliessungsreaktion strukturell noch nicht geklärt werden.

5. *Theoretische und praktische Ergebnisse der Versuche*

Das Gestein des Kányahegy bei Telkibánya (Eperjes-Tokajer-Gebirge) ist ein ausserordentlich kaliumreicher *Kalitrachyt.*

Es ist den Verfassern gelungen, im Laboratoriumsmassstab die *quantitative Gewinnung des Kaliums aus Feldspat* zu lösen. Die Aufschliessung wurde mittels $CaCO_3$ und $CaCl_2$ durchgeführt.

Es wurde der chemische Mechanismus und der gitterstrukturelle Ablauf des Aufschliessungsprozesses abgeklärt. Auf Grund der Laboratoriumsversuche könnte auch eine grossbetriebliche Verwirklichung dieses Verfahrens in Betracht kommen. Das zur Aufschliessung notwendige Kalziumkarbonat steht in Ungarn unbegrenzt zur Verfügung und ist auch eines der billigsten mineralischen Rohstoffe. Das Kalziumchlorid könnte aus den schädlichen Rückstandslaugen einer Ammoniak- bzw. Sodafabrik gewonnen werden.

Der neben dem Kaliumchlorid anfallende, 90% des Kalitrachyts ausmachende Aufschliessungsrückstand kann nach entsprechender Einstellung des hydraulischen Moduls als Zementgrundstoff Verwendung finden. Nach den hier ausgeführten Untersuchungen sind Alkalien in ihm nur mehr in Spuren anzutreffen, so dass seine Qualität voraussichtlich entsprechen würde. Die Zementproduktion würde dann die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens gewährleisten, da sie die Herstellungskosten des Kalisalzes stark vermindern würde.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Kaligewinnung aus K-haltigen Silikatgesteinen bzw. die Feldspataufschliessung stellt in Ländern, die über keine löslichen Kalisalze verfügen, ein altes Problem dar. Die Verfasser der vorliegenden Abhandlung haben im Kányahegy bei Telkibánya (Eperjes-Tokajer-Gebirge) einen Kalitrachyt gefunden, der sehr reich an K_2O ist. Der durchschnittliche K_2O-Gehalt der aus verschiedenen Vorkommen genommenen gegen 60 Proben betrug 10,57%, der maximale K_2O-Gehalt belief sich auf 14,01%.

Die Aufschliessung erfolgte mit Hilfe von $CaCO_3$ und $CaCl_2$. Im Laufe der Laboratoriumsversuche gelang es, durch systematische Änderung der Versuchsbedingungen das günstigste Mischungsverhältnis (1 Trachyt:2,08 Gewichtsteile $CaCO_3$ und 0,58 Gewichtsteil $CaCl_2$) und die günstigste Temperatur (850—900 °C) festzustellen. Bei dieser Temperatur genügte eine Erhitzungsdauer von 30—40 Min. selbst dann zur Ausbeute von 98—97% K_2O, wenn die im allgemeinen verwendete Kalitrachytmenge von 3 g auf 80 g erhöht wurde.

Ausser dem günstigsten Mischungsverhältnis und der günstigsten Temperatur ergaben die Versuche auch die Klärung des Reaktionsmechanismus in bezug auf seinen mineralogischen und gitterstrukturellen Ablauf. Hierbei wurde folgende Gleichung aufgestellt:

$$K_2O.Al_2O_3.6SiO_2 + 11CaO + CaCl_2 = 2CaO.Al_2O_3.SiO_2 + 5(2CaO.SiO_2) + 2KCl$$

unlöslicher Rückstand

Der Gehlenit und das Dikalziumsilikat, die sich im Sinne dieser Gleichung bilden, konnten auch auf Grund des Brechungsindexes und des Röntgendiagramms nachgewiesen werden.

Auf Grund der Ergebnisse der Laboratoriumsversuche liegt der Gedanke an eine grossbetriebliche Anwendung dieses Verfahrens nahe. Der unlösliche Rückstand bildet bei entsprechender Einstellung des hydraulischen Moduls einen brauchbaren Grundstoff für die Zementproduktion, während das andere Endprodukt das lösliche KCl ist. Die grosse Menge des anfallenden Zementes würde die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens gewährleisten, da der Zement die Herstellungskosten des Kalisalzes stark senken würde.

SCHRIFTTUM

1. *Alexandrow, W. G.:* A talaj fel nem vehető káliumának átalakulása felvehetővé baktériumok hatása alatt. (Die Umwandlung des durch den Boden nicht aufnehmbaren Kaliums zu aufnehmbaren infolge der Wirkung von Bakterien.) Mezőgazd. Dok. Közp. Nr. 2549.

2. *Gushman—Gogeshall:* USA Patente Nr. 987436/1911 und 987554/1911. Veröff. Chem. Eng. (1913) S. 224 und Metallurg. Chem. Eng. **15.** (1915) S. 99.

3. *Eitel, W.:* Physikalische Chemie der Silikate. 2. Aufl. S. 33, 42, 404—406, Leipzig, 1941.

4. *Greig, J. W.:* Amer. Journ. of Sci. (15) **13.** (1927) S. 35—41.

5. *Györki J.:* Über einige alkalihaltige Gesteine vom technologischen Gesichtspunkt. Földt. Közl. *LXIII.* (1933) S. 189—192.

6. *Jander, V.—Petri, J.:* Die Bildung von Anorthit und Gehlenit durch Reaktion im festen Zustande. Z. Elektrochem. **44.** (1938) S. 747—754.

7. *Jesser, L.:* Chemische-technische Verwertung des Kalifeldspats. (Doelter: Handb. d. Mineralchemie. II. 2. S. 567—579. 1917.)

8. *Kühl, H.:* Zement-Chemie I. S. 194—199, II. S. 58—64. Berlin 1951.

9. *Liffa A.:* Az Eperjes—Tokaji hegység geológiai felvételének eddigi eredményei és a felvétel ezidőszerinti helyzete. Beszámoló a Földt. Int. vitaüléseinek munkálatairól. Függ. a Földt. Int. 1943. évi jelentéséhez. (Die bisherigen Ergebnisse der geologischen Aufnahme des Eperjes—Tokajer-Gebirges und der gegenwärtige Stand der Aufnahme. Ber. ü. d. Arbeiten der Diskussionssitz. d. Ung. Geol. Anst. — Anhang z. Jahresber. 1943 d. Ung. Geol. Anstalt. — Nur ungar.)

10. *Messerschmidt, A.:* Die Nutzbarmachung der kalihaltigen Gesteine. Actes de la IV. Conférence internationale de Pédologie, Rome, 12—13. Mai 1924. Vol. II. S. 607—703. Roma, 1926.)

11. *Neumann, B.—Draisbach, F.:* Die Aufschliessung von Feldspat zum Zwecke der technischen Kaligewinnung. Zeitschr. f. angewandte Chemie, **29.** I. Teil, (1916) S. 313—319, 326—331.

12. *Náray-Szabó I.:* Kristálykémia (Kristallchemie, nur ungar.). S. 101. Budapest 1944.

13. *Pálfy M.:* Magyarország arany- és ezüstbányáinak geológiai viszonyai és termelési adatai. M. Áll. Földt. Int. gyakorlati füzetei (Die geologischen Verhältnisse und Produktionsdaten der Gold- und Silbergruben Ungarns. Übungshefte d. Ung. Geol. Anst. — Nur ungar.) Budapest, 1929.

14. *Rankin, G. E.—Stepherd, E. S.:* Zeitschr. f. anorg. Chemie. **71.** (1911) S. 19—64.

15. *Rankin, G. E.:* Zeitschr. f. anorg. Chemie. **92.** (1915) S. 213—296.

16. *Schiebold, E.:* Zeitschr. f. Krist. **66.** (1928) S 488—493.

17. *Strukturbericht.* II. (1928—1932) S. 148. Leipzig 1937.

18. *Strunz, H.:* Mineralogische Tabellen, **62**, S. 225. Leipzig 1949.

19. *Széky-Fux V.—Herrmann M.:* Telkibánya-Alsókéked környyékének petrogenézise. (Die Petrogenese der Umgebung von Telkibánya—Alsókéked. Ungar. mit. russ., engl. u. deutscher Zusammenfassung.) Földtani Közl. LXXXI. 7—9. (1951) S. 250—263.

20. *Tomula, E. S.:* Über den Abbau des Kalifeldspats zur Gewinnung löslicher Kalisalze. I. Soumalaisen Tiedeakatemia Toimnitukaia (Annales Academiae Fennicae. Ser. A. Tom. XLIX. Nr. 5. S. 1—24. Helsinki 1938.)

21. *Tomula, E. S.:* Über den Abbau des Kalifeldspats zur Gewinnung löslicher Kaliverbindungen. II. (Annales Academiae Fennicae Ser. A. Tom. LIX. Nr. 12. S. 1—23. Helsinki 1943)

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРАКТИЧЕСКИЕ ОТНОШЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ВСКРЫТИЯ КАЛИТРАХИТА

Г. Чаяги, Э. Шерф, В. Секи-Фукс

Резюме

Извлечение калия из калиесодержащих силикатных горных пород, как и вскрытие полевых шпатов является старой проблемой в странах, не распоряжающихся водорастворимыми калиевыми солями. Авторы на горе Каньяхедь, в районе д. Телкибанья нашли калиевый трахит, весьма богатый окисью калия. Среднее содержание K_2O 60 проб, взятых из различных месторождений, было равно 10,57%, а максимальное содержание K_2O 14,01%.

Вскрытие было испольнено карбонатом кальция и хлористым кальцием. В течение лабораторных исследований при помощи систематических изменений условий опытов удалось определить наивыгоднейшую пропорцию смеси — 2,8 весовых долей $CaCO_3$ и 0,58 весовых долей $CaCl_2$, как и температуру — 850—900° С. При этой температуре время прокаливания в 30—40 мин. достаточно для извлечения 96—97% калия даже в том случае, если обычно примененное количество трахита в 3 г возвышено на 80 г.

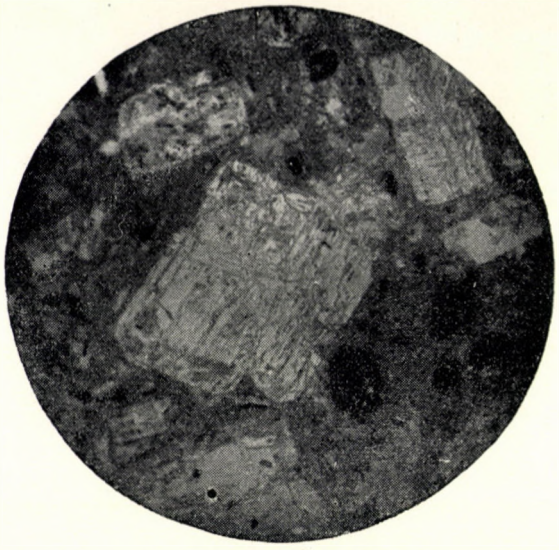
Наряду с определением наивыгоднейшей пропорции смеси и температуры, механизм реакции, как и ее протекание с минералогической точки зрения, как и в отношении структуры решетки также были выяснены и было составлено следующее уравнение:

$$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + 11CaO + CaCl_2 = 2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot + 5(2CaO \cdot SiO_2) + 2KCl$$

нерастворимый остаток

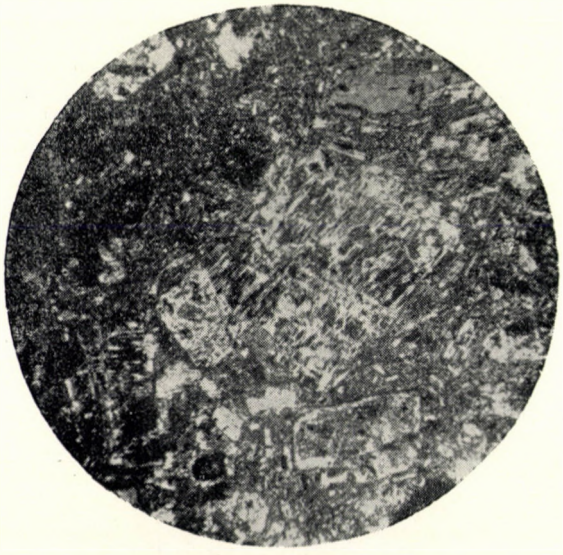
Гэленит и двукальциевый силикат, образующиеся согласно реакционному уравнению, были выявлены и на основании показателя преломления и рентгеновской диаграммы.

Нерастворимый остаток при соответствующей обстановке гидравлического модуля образует основной материал цемента используемого качества, другой конечный продукт водорастворимый KCl. Образующееся большое количество цемента обеспечило бы экономичность процесса, так как оно в значительной мере унизило бы расходы производства калиевой соли.



Mikroskopaufnahme Nr. 1.

Kalitrachyt, Máriabánya, Kányahegy. Der dominierende Gemengteil im hyalopilitischen Grundmaterial sind die mehrere Millimeter grossen Sanidinkristalleinsprenglinge. Neben diesen spielt opazitisierter Amphibol nur eine unbedeutende Rolle. ($K_2O = 10{,}87\%$) 1 : 22,5.



Mikroskopaufnahme Nr. 2

Kalitrachyt, Máriabánya, Kányahegy. Wie auf Mikroskopaufnahme Nr. 1. Die häufige Veränderung des Gesteins ist gut sichtbar, der Sanidin ist fast vollständig serizitisiert, der Amphibol ist zu limonitischen Haufen umgewandelt. 1 : 22,5. +Nik.

Mikroskopaufnahme Nr. 3
Kalitrachyt vom oberen Teil des Kányahegy bei Telkibánya. Serizitisierte Sanidinkristalle von mehreren Millimetern in pilotaxitischem Grundmaterial. Die farbigen Gemengteile (Amphibol, Hypersthen) sind nur in Form von opazitisierten Resten zu sehen. (K_2O=11,07%) 1 : 35.

Mikroskopaufnahme Nr. 4
Kalitrachyt von sphärolithischer Textur vom Kányahegy bei Telkibánya. (K_2O=10,60%) 1 : 60.

THE FORMATION OF DEEP-SEA TROUGHS AND RELATED GEOPHYSICAL PHENOMENA

By
L. EGYED

University Lorand Eötvös, Budapest

Lecture delivered at the Hungarian Academy of Sciences, November 19, 1952

The boundaries of the Pacific Ocean are at present the most interesting parts of the Earth from the tectonical and geophysical point of view. The existence of oceanic deeps, the parallel running strips of negative isostatic anomalies, the volcanic activity, the deepfocus earthquakes and the orogenic character of this region draw the attention to these areas.

There are different suggestions for the explanation of these phenomena, most of them, however, do not show the close interrelation between these phenomena and, on the other hand, are too complex. The first and in general mostly accepted theory is the „buckling hypothesis" of F. A. *Vening Meinesz* [1]. According to this theory the crust suffered a down-warping in consequence of horizontal forces and a sialic root was formed in the sima as shown in Fig. 1. This „down-buckling" should be the cause of the formation of the deep-sea troughs and of isostatic anomalies as well.

This hypothesis, without supposition of subcrustal convection currents, is not, however, able to give a reliable explanation for inward-buckling instead of outward deformation of the crust and, even applying the above supposition, it cannot explain properly and in a simple manner the shifting into continental direction of the area of isostatic anomalies relative to oceanic deeps. One of the most interesting explanations of these problems is that of Ross *Gunn* [2] whose theory, in spite of implicit geological and geophysical contradictions and arbitrary suppositions not having been proved, contains many correct ideas. On his theory the strong elastic crust, in consequence of horizontal forces was effected by faulting along which the lithosphere overthrusted and partly bended, partly folded (Fig. 2). The overthrusted part suffered quick erosion and a great mass of sediment covered the place of faulting. According to the author's arbitrary supposition the locality of the fault lies halfway between the top of the mountain ridge and the bottom of the oceanic deep. The volcanic zone, with maximum tensional stress, may be found on the bended part of the lithosphere.

This explanation contains many a difficulty. To begin with, we can hardly imagine erosion filling up the area of the underthrusted part. In such a case, approaching the shore one ought to find increasingly older rocks as a consequence

of erosion. This supposition, however, is not proved by observational data. Consequently difficulties arise in explaining, on this basis, the positive anomalies of the oceanic side of deep-sea troughs. Furthermore, this theory implies the

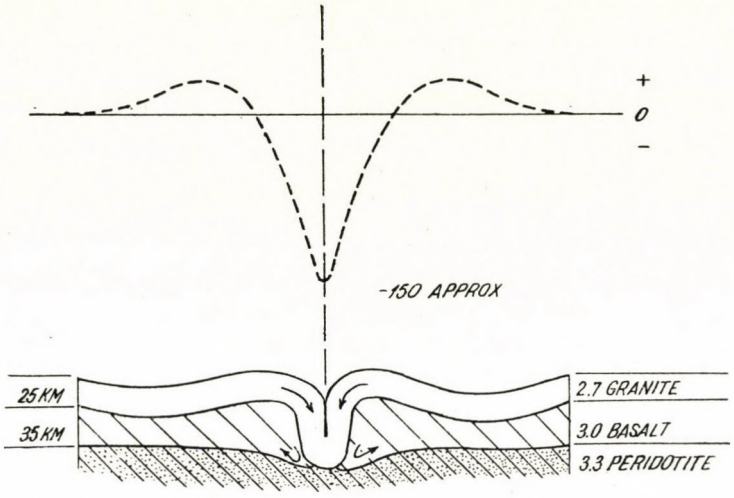


Fig. 1. „Down-buckling" of the Earth's crust according to *Vening Meinesz*

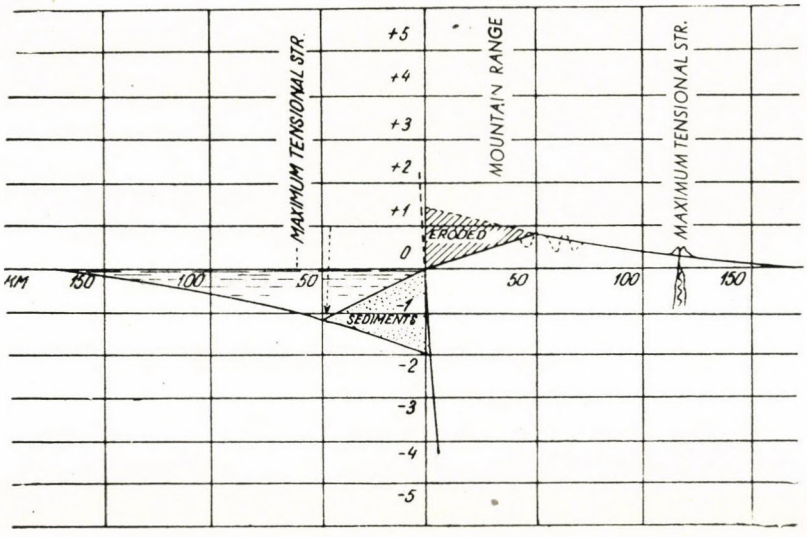


Fig. 2. The origin of oceanic deeps according to Ross *Gunn*

wrong supposition that the sial can be found in oceanic as well as in continental areas.

In the following, we attempt to give a very simple and natural explanation for the origin of deep-sea troughs and related phenomena, and show that our

explanation and the results drawn by it are in full agreement with the data of observation.

First let us state that oceanic deeps are due to horizontal compression originating in the Earth's crust and all the above-mentioned phenomena can be

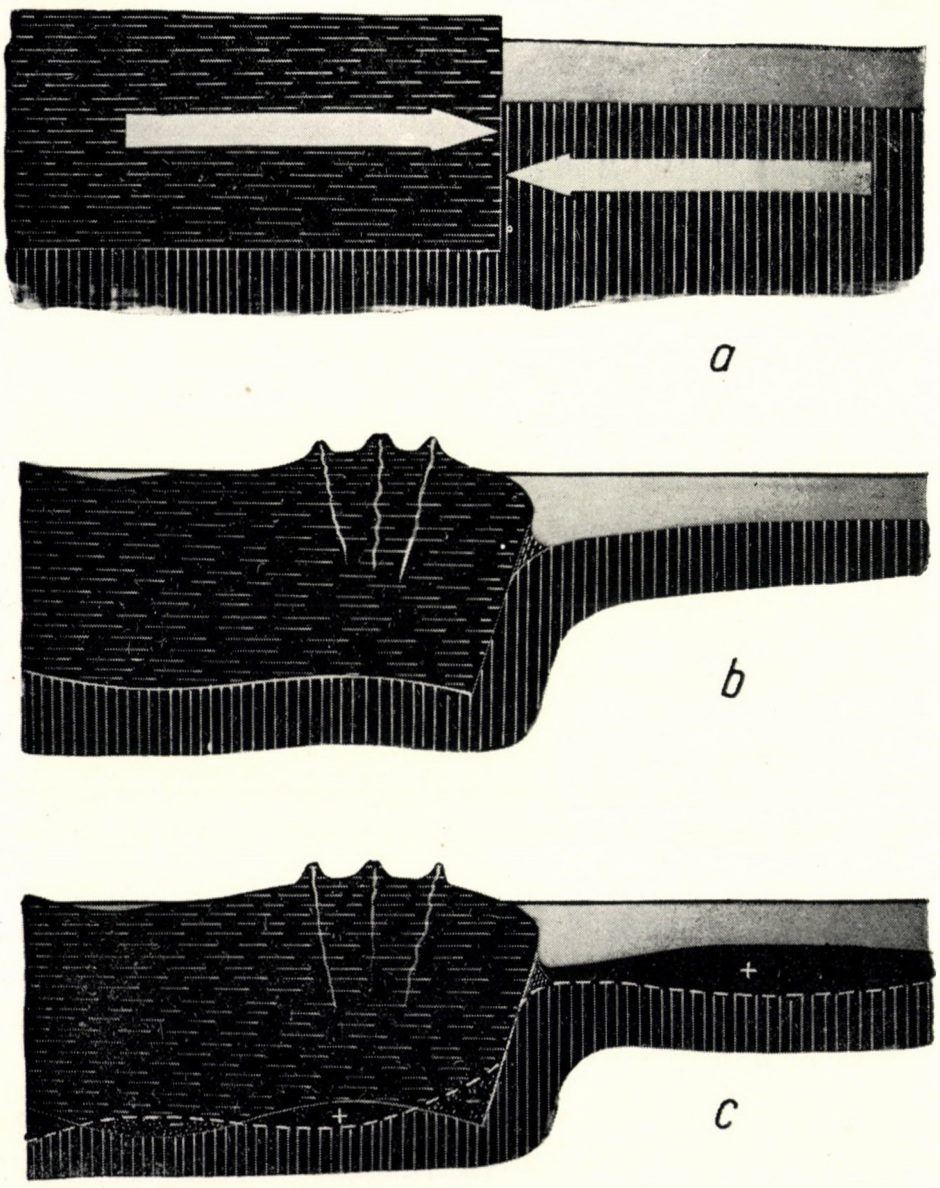


Fig. 3. Explanation of the formation of deep-sea troughs and related phenomena

regarded as consequences of this fact. The mechanism of the formation of oceanic deeps is the following: According to isostasy the sialic masses of the continents are floating on the highly viscous and denser simatic magma, consequently, the most frequent continental level lies 4800 m higher than the bottom level of the ocean. The average thickness of the crust is 30 km and is two-layered. Fig. 3 shows the cross-section of the theoretical profile of the Earth's crust in the boundary areas. Evidently, all horizontal forces originating on the border line between continent and ocean form a couple of forces (action-reaction) and produce therefore the bending of the crust (Fig. 3/a—3/b). It is apparent from these figures that the oceanic deep has been formed on the contact line of the continent and the ocean and the area of the oceanic deep, in consequence of the above described mechanism, is of oceanic character. The extent of the crust's bending can be measured by the deviation of the deep's depth computed from the most frequent oceanic bottom level. From this explanation undoubtedly also follows the inward-warping of the crust.

According to the principles of isostasy the lower continental areas have to be thinner than those of a higher position. In those cases, however, where the formation of the crust's surface is not a consequence of isostasy only but, in the first place, that of a deformation caused by horizontal forces we have to reckon with deviations from the results of the above suppositions. This is the direction where the cause of great isostatic anomalies in this area must be looked for. Fig. 3/c theoretically shows the difference between mass-distribution according to isostasy and, on the other hand, to elastic deformation. The effects of deviation from the point of view of isostasy are marked by positive and negative signs, respectively. Due to this mechanism *negative anomalies must evidently be found on the continental side of the oceanic deep and must be accompanied by positive anomalies on both sides.*

This supposition is in perfect accordance with observations. Further it follows that the maximum of negative anomalies must grow with the depth of the deep. In case the deep-sea trough is of oceanic character the curve representing the maximum of negative anomalies as a function of the depth of the deep must show zero at the place where the depth of the deep is around 4700 m.

In Fig. 4 this connection is represented by a diagram according to data of *Vening Meinesz* [1]. The curve clearly shows the maximum anomaly as being a monotonous function of the depth of the deep, the zero point of which is at a depth of 4700 m. All these support the above establishments and suppositions as well as our theory of the origin of deep-sea troughs.

It is evident that any part of the bended crust is under tensional stress. It is known that the rocks are breaking easier under tensional stress than under a crushing stress and, on the other hand, the crushing forces are supported by a very thick layer. Consequently, a deep fault-system is produced at the maximum of the bending moment and by this an active volcanic zone is formed.

The crust is also bended in the area of the shallow basin beyond the volcanic strip. However, only the upper part of the crust is crushed, the lower parts are under tension. It means that here only the phenomena of plutonism can be observed.

The distribution of magnetic anomalies round the island of Java refers to the reality of this inference [3].

It is quite evident that pressure causing deformation will produce shearing stress in the crust and the underlying magma in consequence of which a system of stress trajectories will evolve. On the weakest point of this system part of

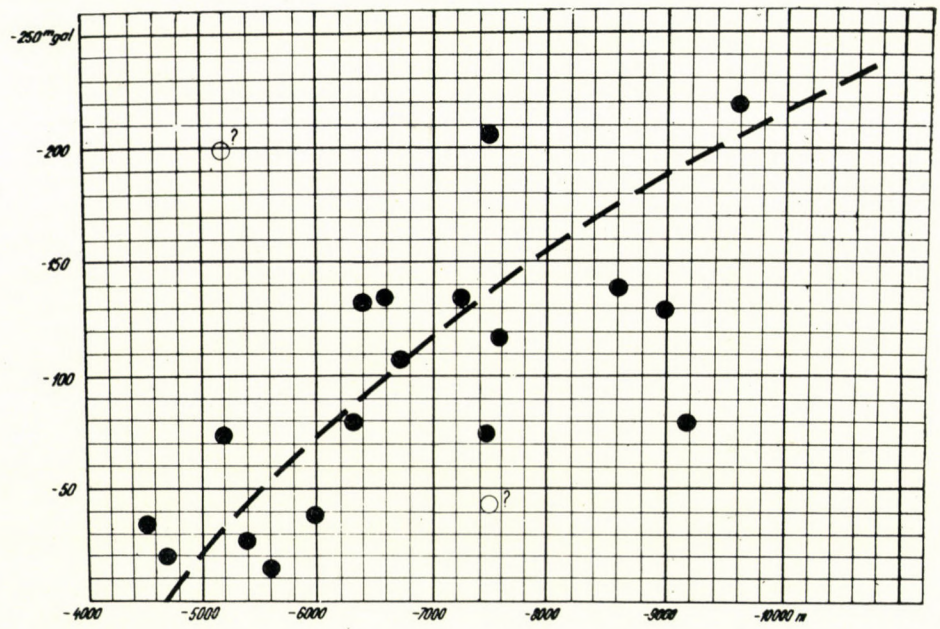


Fig. 4. Maximum of negative anomalies as a function of the maximum depth of the deep

the stress is released by displacement along elementary planes and, consequently, this process is accompanied by heavy earthquakes. Among the planes of trajectories the weakest will be that underlying the continent and intersecting the continental side of the deep.

The development of this plane is promoted also by the difference in the composition of rocks i. e. by the difference of strength of the continental and oceanic masses. To support this we show in Fig. 5 the line of intersection of the plane of the hypocenters with the surface in the surroundings of Japan. It almost coincides with the continental side of the deep.

We can conclude from the investigations of H. *Benioff* [4] that this fault plane originates from the sima. From observational data he comes to the conclusion that oceanic deeps are of fault origin and the periodical distribu-

tion of energy of intermediate and deepfocus earthquakes is the result of a uniform sliding. The above statement, however, is not proved by the energy

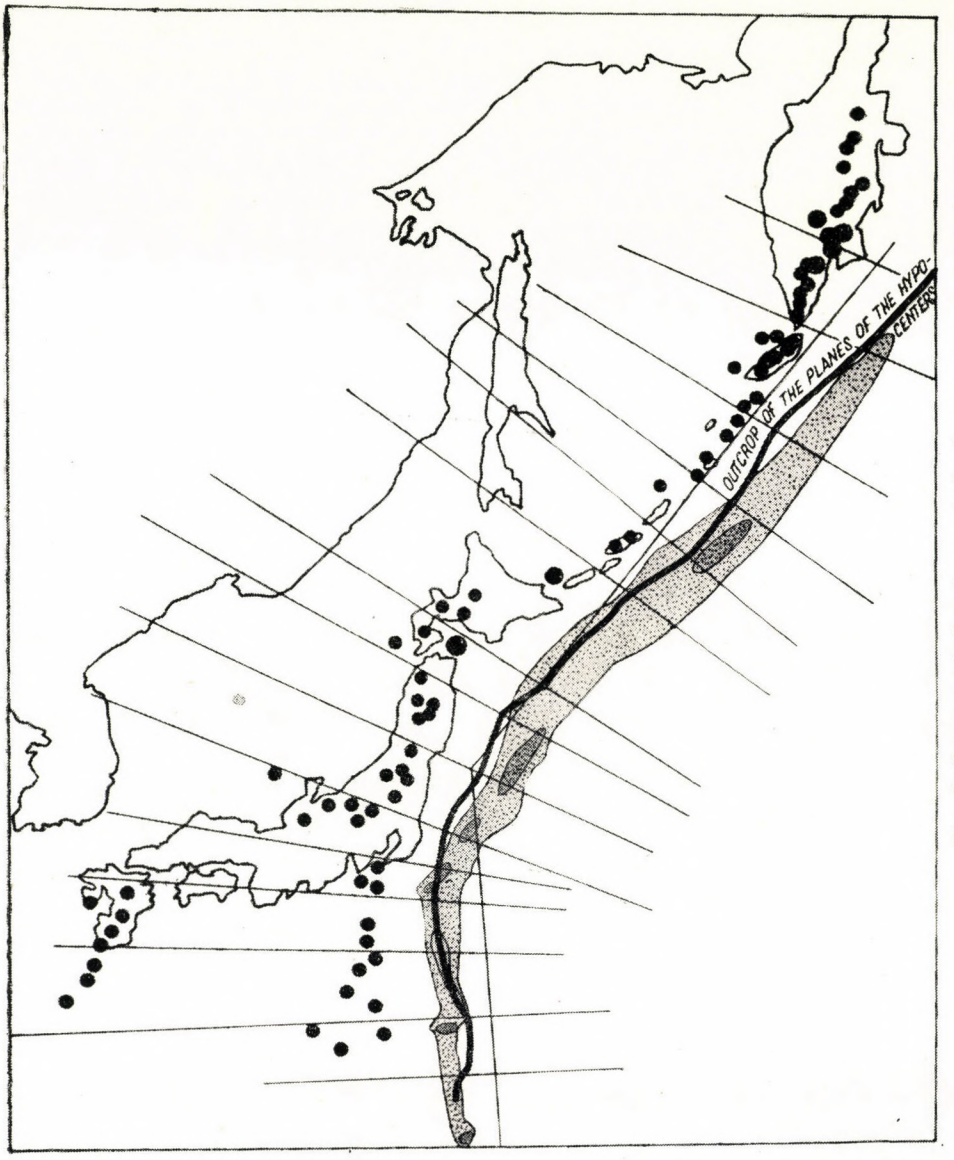


Fig. 5. Outcrop of the planes of the hypocenters

of shallow earthquakes, moreover, the earthquakes of the crust do not take place, in most cases, only along one plane (Fig. 6).

In many cases a wide shelf has formed from sediments on the border of the continent and the ocean, the composition of which is more plastic than

the crust itself. This plastic layer is squeezed out by deformation taking place in the course of the above mechanism and is producing the parallel row of islands as seen in the case of Sumatra. In the case of Java, however, this row of islands can be found on a deeper level.

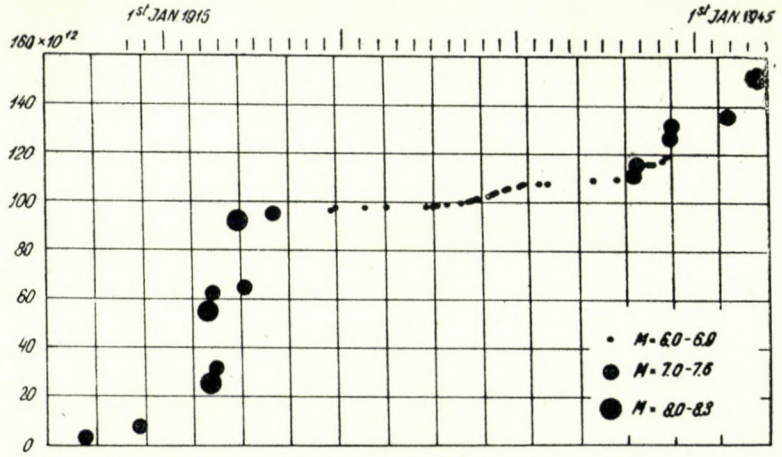


Fig. 6/a. Strain-rebound increments of Tonga-Kermadec shallow sequence (h < 70 km)

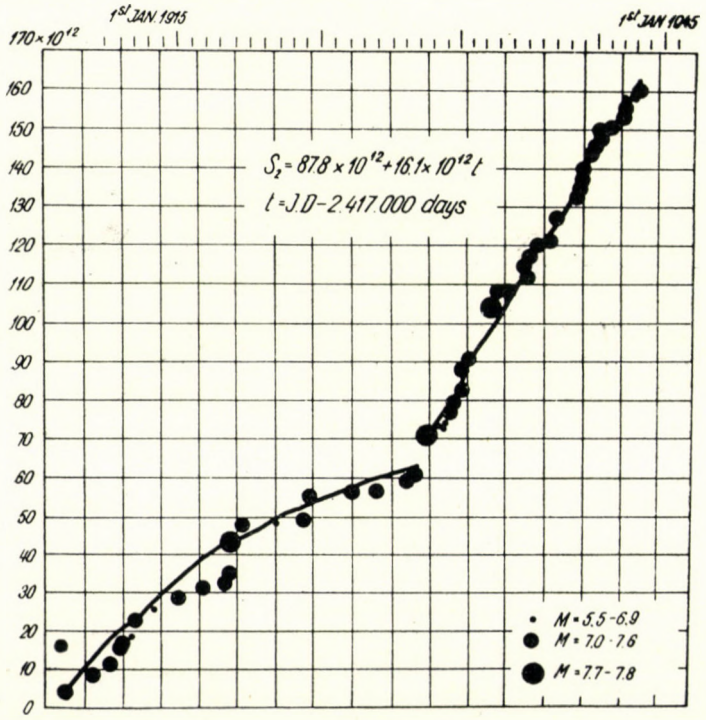


Fig. 6/b. Strain-rebound increments of Tonga-Kermadec deep sequence (h=70—480 km) after *Benioff*

In order to support our theory by experimental data let us look into the quantitative consequences of it. The continental mass bordered by an oceanic area may be considered as a plate resting on a plastic mass and the problem is reduced therefore to a two-dimensional one. On account of isostasy the problem coincides with the question of the deformation of a semi-infinite bar resting on an elastic support.

The discussion of the problem — following the results of *Vening Meinesz* [1] Ross *Gunn* [2] and S. *Timoshenko* [5] respectively, may be treated on the basis of the following differential equation of fourth order

$$EJ\frac{d^4y}{dx^4} + ph\frac{d^2y}{dx^2} + g \cdot y \cdot \delta = 0$$

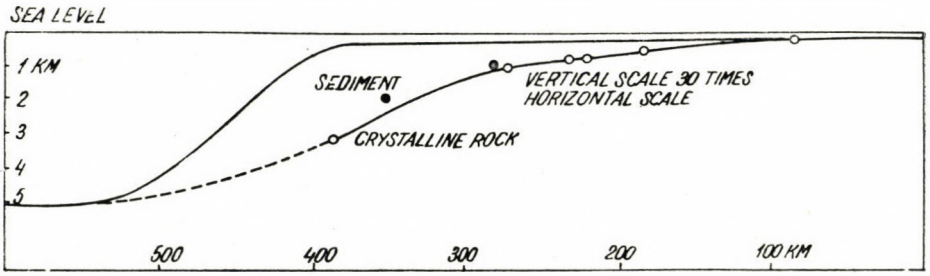


Fig. 7/a. Structure of a continental shelf based on seismic investigation

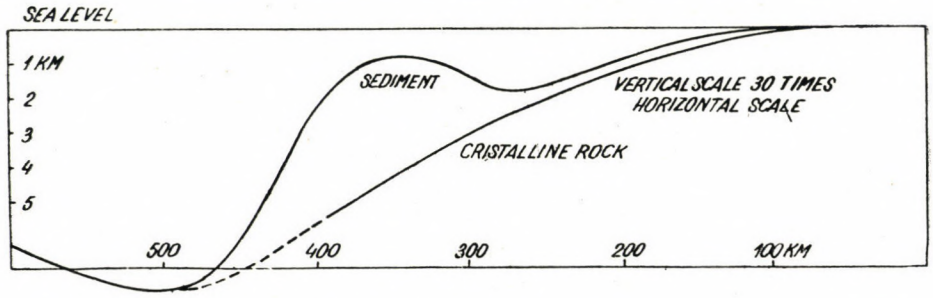


Fig. 7/b. Hypothetical deformation

where E is the Young modulus, J the section moment of inertia $\left(J = \frac{h^3}{12}\right)$, p the horizontal compressional stress, h the thickness of the plate, g the gravity acceleration and δ the difference in density between the magma and the ocean water ($\delta = 2{,}3$).

The solution of the above differential equation may be found by substitution of $y = Ce^{-\lambda x}$ The solution is periodic if $p \geq \sqrt{\frac{4EJg\delta}{h^2}}$ and has the following form :

$$y = C_1 \cos \mu_1 x + C_2 \cos \mu_2 x + C_3 \sin \mu_1 x + C_4 \sin \mu_2 x .$$

It means that at a pressure of sufficient magnitude the deformation (perhaps between two fault lines) shows a periodical iteration (such may be the surroundings of Japan). The non-periodic solution is as follows :

$$y = Ce^{-\mu x} \sin (\nu x + \delta) = C_1 e^{-\mu x} \sin \nu x + C_2 e^{-\mu x} \cos \nu x$$

where

$$\mu = \sqrt{\sqrt{\frac{g\delta}{4EJ}} - \frac{ph}{4EJ}}, \quad \nu = \sqrt{\sqrt{\frac{g\delta}{4EJ}} + \frac{ph}{4EJ}}.$$

The maximum tensional stress in the crust must be on the spot where the bending moment is the greatest.

As $M = -E \cdot J \frac{d^2y}{dx^2}$, the extreme is where $\frac{d^3y}{dx^3} = 0.$

This is 0 if

$$\operatorname{tg} \nu x_v = \frac{\nu(3\mu^2 - \nu^2) C_1 + \mu(3\nu^2 - \mu^2) C_2}{\nu(3\mu^2 - \nu^2) C_2 - \mu(3\nu^2 - \mu^2) C_1}.$$

x_v gives the distance of the volcanic zone from the border of the oceanic deep.

Applying these theoretical results to the area of the island of Java, namely to profile No 7 of *Vening Meinesz* [1], the equation of the deformed surface is given by

$$y = Ce^{-\mu x} \sin (\nu x + \delta) = Ce^{-\mu x} \sin \nu (t - x)$$

where the origin of the coordinate system coincides with the border of the continental side of deep-sea troughs. As the average length of a wave is about 600 km, it follows that $\nu = 10{,}4 \cdot 10^{-8}$ cgs.

By transformation of

$$\xi = x_0 - x = t + \frac{2\pi}{\nu} - x,$$

the direction of the coordinate system is reversed and its origin is fixed at the shore of Borneo. The form of the function will be :

$$y = Ce^{\mu\xi - \mu x_0} \sin \nu\xi$$

By substitution of $\eta = \log \frac{y}{\sin \nu\xi}$, and $A = \log C - \mu x_0 \log e$

we receive the linear equation

$$\eta = (\mu \log e) \, . \, \xi + A.$$

Since the values of y and $\sin \nu\xi$ for each ξ represent data to be read from the profile No 7 of *Vening Meinesz*, their quotient represented on a logarithmic ordinate (Fig. 8) will result in the above equation and we get $\mu = 6{,}1 \, . \, 10^{-8}$ cgs. The above data and the diagram give also the values

$$C = 2{,}9 \, . \, 10^5 \text{ cm}, \quad \delta = 87^\circ = 1{,}51$$

so the present profile is approximated by the following equation :

$$y = 2{,}9 \, . \, e^{6{,}1 \, . \, 10^{-8} x} \, . \, \sin (10{,}4 \, . \, 10^{-8} \, x + 1{,}51) \, .$$

Considering this equation as a basis we constructed the profile shown in Fig. 9 and computed the isostatic anomalies. Further, we supposed [6] the crust to consist

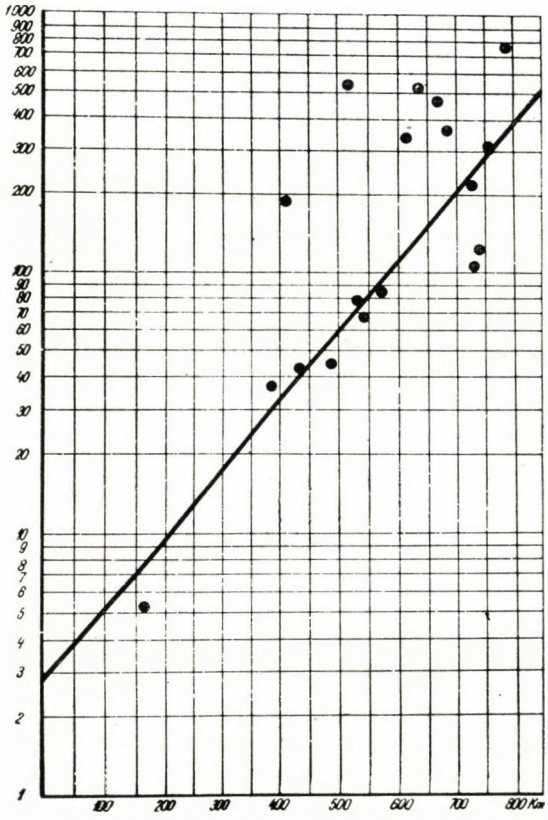


Fig. 8. Diagram of $\log \frac{y}{\sin \nu\xi}$ to establish present value of μ

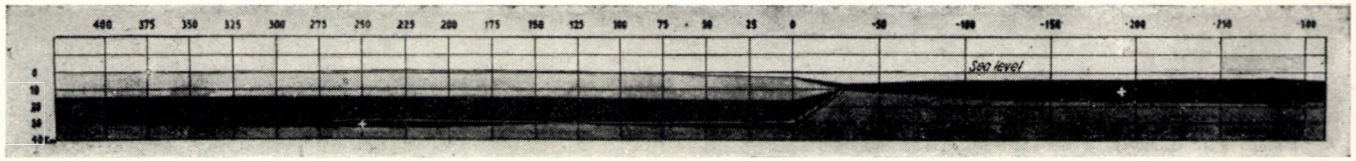


Fig. 9. Theoretical profile across Java

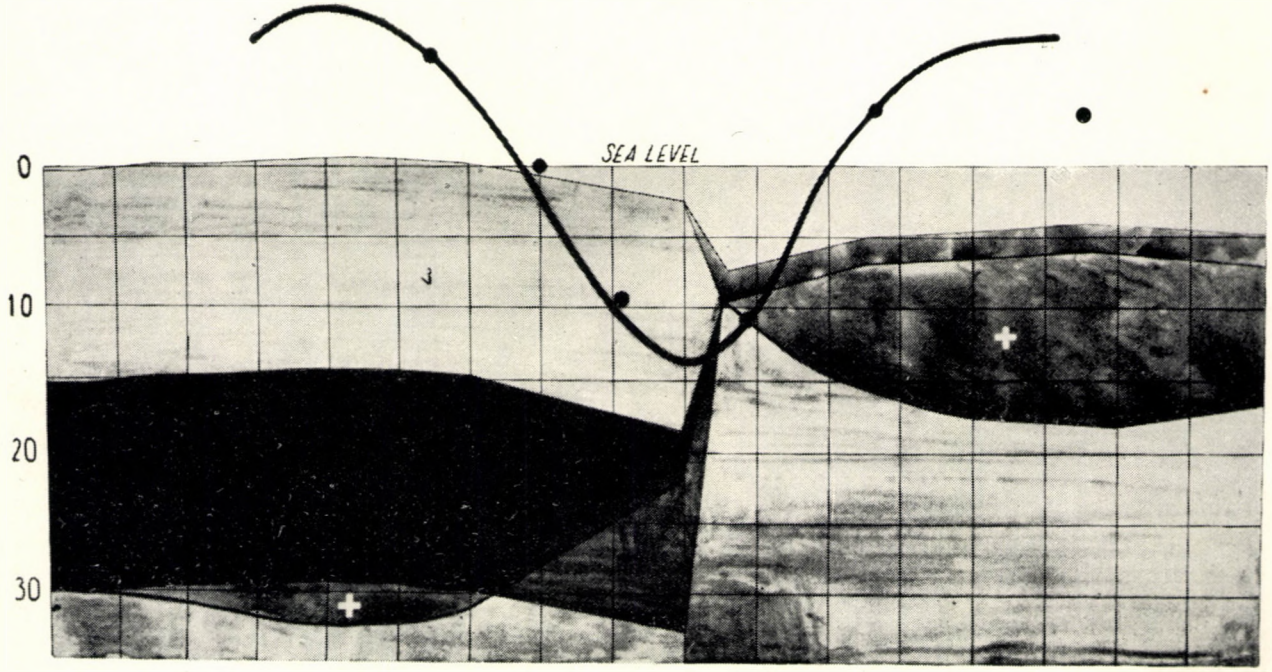


Fig. 10 Theoretical profile across Java, scale 1 : 10, isostatical anomaly values compared with observational data
● observed values ■ computed values

of two layers with a density of 2,7 and 3,0 respectively and the bottom of the ocean, under a sedimentary layer of a thickness of 2 km to consist of a magma of a density of 3,3 g/cm^3. Anomaly is a result of difference of mass distribution between a profile determined by deformation and that of isostatical equilibrium (Fig. 10). It can be stated that the computed curve well agrees with the observational data.

Examination of the position of the volcanic zone shows that the first destroyed part remained in the course of further actions also the weakest part of the crust. Deformation, as a consequence of orogenic forces, continued with time but, after the development of the volcanic belt, that part of the crust lying between the volcanic zone and the deep, became much more independent than it was before. The wave-length differences of the profile mentioned above refer to this circumstance so that the deformations due to the differential equation are shown only by the areas beyond the volcanic zone. Furthermore, the above circumstances are responsible for the fact that no second volcanic zone developed on the oceanic side of the deep.

The primary half-wave length must have been equal to the distance between Borneo and Java. This is 360 km which gives

$$\nu = 8{,}8 \cdot 10^{-8} \text{ cgs} .$$

Applying the above procedure and considering the less deformed parts in order to establish μ we get $\mu = 7{,}7 \cdot 10^{-8}$ cgs. (Fig. 11).

From these two values $\delta = 164^\circ$ and $\operatorname{tg} \nu x_v = -1.17$ i. e. $x_v = 258$ km.

This place calculated from the continental side border of the oceanic deep lies in the volcanic zone (Fig. 12).

From the theoretical values of μ and ν we may deduce the following equations:

$$EJ = \frac{g\delta}{(\mu^2 + \nu^2)^2}; \quad ph = \frac{2g\delta(\nu^2 - \mu^2)}{(\mu^2 + \nu^2)^2} \quad \text{and} \quad E = \frac{3(\mu^2 + \nu^2)^4}{2g^2\delta^2(\nu^2 - \mu^2)^3} \cdot p^3$$

By substitution of the known values we receive

$$E = 1{,}64 \cdot 10^{-18} \cdot p^3.$$

Let us take into consideration that, in general,

$$10^9 \text{ din/cm}^2 < p < 10^{10} \text{ din/cm}^2$$

and

$$10^{11} \text{ din/cm}^2 < E < 10^{12} \text{ din/cm}^2$$

consequently the above function gives the more precise limits of p

$$4 \cdot 10^9 \text{ din/cm}^2 < p < 8{,}5 \cdot 10^9 \text{din/cm}^2.$$

From these two limits the upper value is more probable. It corresponds to

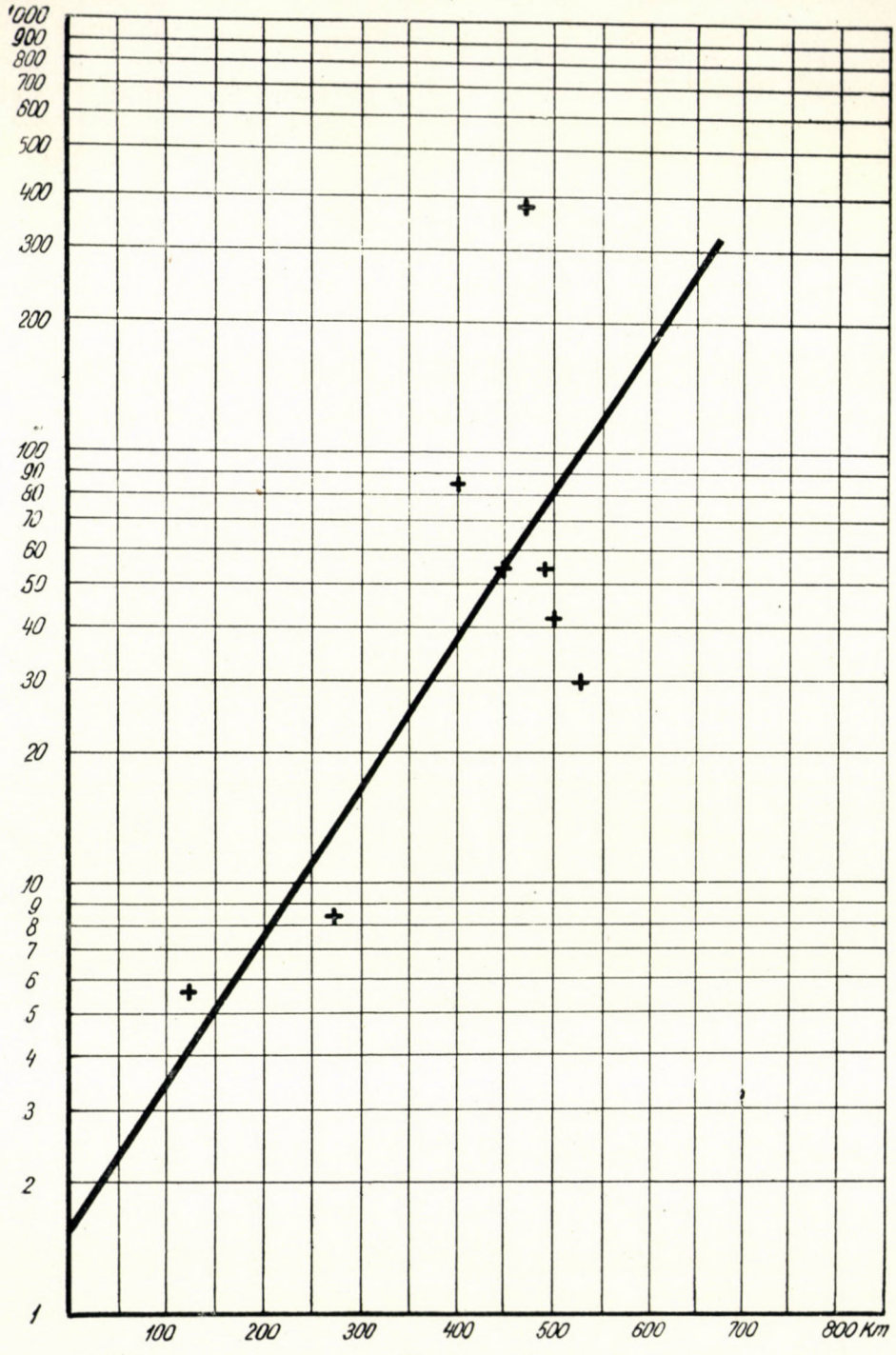


Fig. 11. Diagram of $\log \frac{y}{\sin \nu\xi}$ to establish primary value of μ

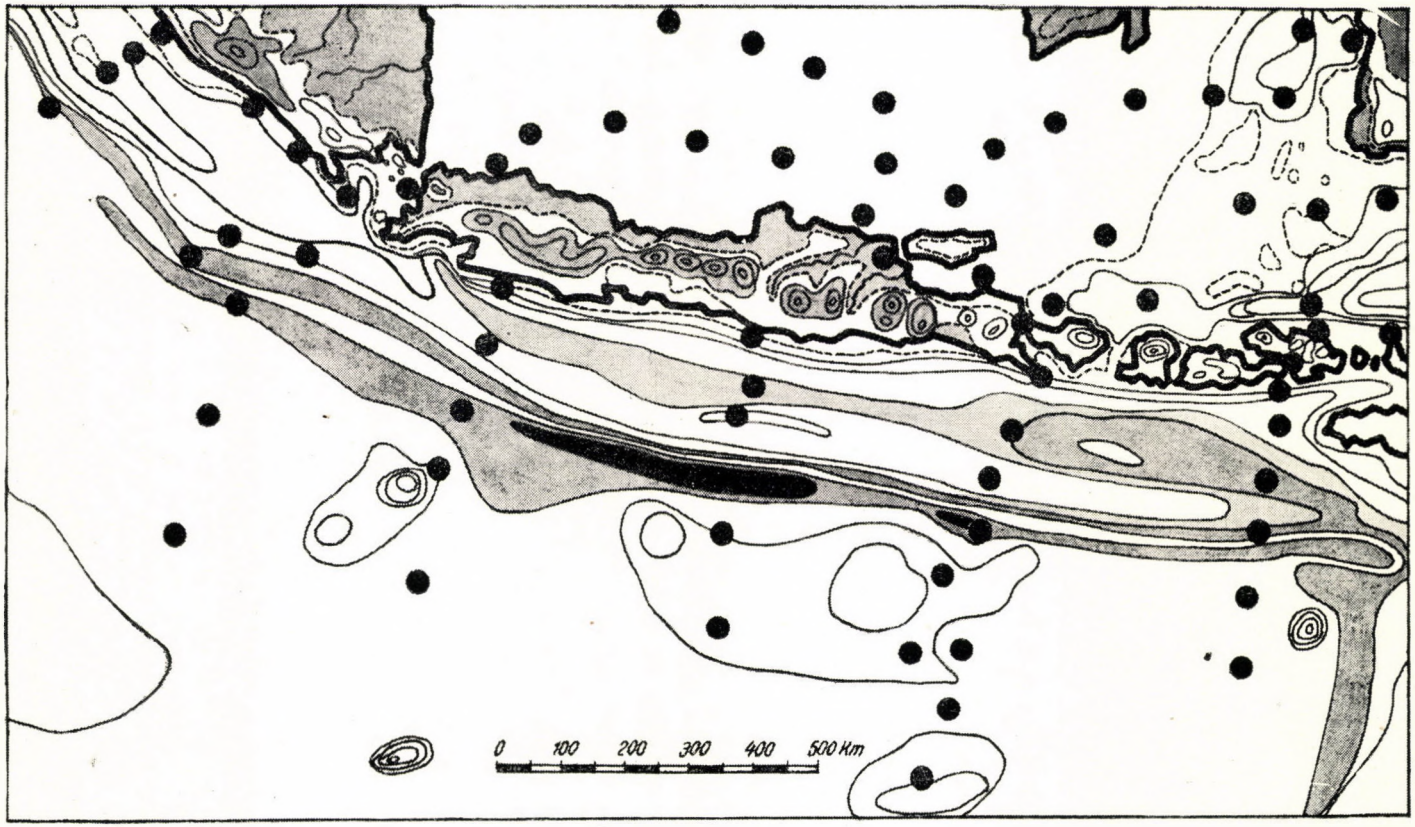


Fig. 12. Topography of the surroundings of Java with volcanic range and oceanic deeps

a thickness of 50—70 km of the crust. Consequently, from the point of view of elasticity we have to reckon with a thicker crust than from the point of view of isostasy.

Let us compute the value of *ph* from the above equations ;

$$ph = 4{,}47 \cdot 10^{16} \text{ cgs.}$$

Taking into consideration that the shearing strength of the rocks and the magma, though somewhat increasing under pressure, but considerably decreasing by temperature, cannot be more than 10^9 $^{din}/_{cm^2}$. As a result of this fact, the horizontal stress must be borne by an essentially greater surface. Considering the relative data we may compute this surface to be of 500 km. This corresponds to the magnitude of the depth of deepfocus earthquakes.

The equilibrium of the Earth's crust, as shown by isostatical phenomena, is determined by the following 3 factors :

1) the hydrostatic equilibrium,
2) the regional loading of the crust and
3) the horizontal orogenic forces.

On most parts of the Earth's crust isostatic equilibrium subsists especially where there are no essential level oscillations. It is known that the elastic behaviour of the crust taking up regional loading, prevails especially in postorogenic areas (Alps, Carpathian Mountains). Here also an effort to local isostatic equilibrium can be found although the order of magnitude is less [6]. In the preorogenic areas it is the third agent which plays a dominant part.

Let us take into consideration that in the examined area the inner basin and part of the submerged continental area lying between the deep-sea trough and the island are slowly sinking areas, basins i. e. geosynclines. Orogenic horizontal forces are steadily acting on the sediments accumulating in this basin. The rigid blocks compress these sediments from both sides in the inner basin, from one side in the outer basin and, meanwhile, produce foldings and overthrusting in the deeper, more consolidated layers of the crust. Should the horizontal forces stop their activity the position of the crust will again be regulated by isostasy and the earlier folded masses will emerge. By this process their upper parts suffer tension and, therefore, show fissures of the characteristical shape of young mountain ranges.

To support this idea we show in Fig. 13 and 14 the gravity profile of the Carpathian Monuntains in comparison with that of a Japanese region. It is evident that the running of the anomalies is the same in both cases. Moreover, regarding the position of the miocen volcanic belt of the Carpathian and that of the recent volcanic area of Japan we can establish that, relative to isostatic anomalies, both can be found in exactly the same place. Only, the isostatic anomalies of the Carpathian profile are less than those of Japan which is a consequence of adjustment going on for a long time. The distribution of the intensity of the

earthquakes shows the area to be one of vertical movement. The sedimentary masses of extreme thickness in eastward direction of the Carpathian Mountains show signs of a powerful denudation having taken place in this area.

Finally, we have to mention the cause of these phenomena. Essentially, we have to solve the problem of the origin of horizontal compressive forces. All other problems depend on the solution of this problem. The cooling-shrinking process could produce such horizontal forces and by this theory many an objection would be cleared up, in this case, however, the above phenomena could be observed along any shore whatever. Magma currents also may produce horizontal forces, but magmatic currents can only exist above a depth of 1000 km. On the contrary, if magma currents are existing close to the crust, according to the usual explanation, the deepfocus earthquakes produced by them are always connected with oceanic deeps i. e. with the signs of a »downward-sinking magma«. However, no place can be found where an upward magmatic current can be observed.

It is probable that horizontal forces are in close relation with the rotation of the Earth. This problem is not yet entirely solved, but the frequency curve of intermediate and deepfocus earthquakes, as a function of *Chandler*'s period, shows a definite periodicity. Moreover, the distribution of earthquakes shows a central-symmetric pattern. One may conclude therefore that the cause of the origin of horizontal forces is closely connected with the rotation of the Earth

LITERATURE

1. *Vening Meinesz, F. A.* : Gravity expeditions at sea, 1923—1938. Vol. IV. Delft. 1948.
2. *Gunn, R.* : Quantitative aspects of juxtaposed ocean deeps, mountain chains and volcanic ranges. Geophysics. Vol. XII, 1947.
3. *van Bemmelen, R. W.* : The Geology of Indonesia. Vol. IA, 1949, p. 296.
4. *Benioff, H.* : Seismic evidence for the fault origin of oceanic deeps, Bull. Geol. Soc. Am., Vol. 60, 1949, p. 1837—1856.
5. *Timoshenko, S.* : Résistance des matériaux. T. I—II, Paris-Liège, 1947.
6. *Egyed, L.* : Some notes concerning the question of isostasy. Acta Technica Academiae Scientiarum Hungaricae, Tomus IV, 1952.

SUMMARY

The paper contains a new conception of the formation of deep-sea troughs by which, on the basis of its mechanism, author deduces the isostatical, seismical, volcanological and orogenic phenomena accompanying the development of the oceanic deeps by quantitative method. He bears in mind that the point of application of the horizontal forces does not coincide in the oceanic and continental areas as well. The oceanic deep is formed on the margin of the oceanic and continental areas as a consequence of the couple of horizontal forces by inward warping of the crust (Fig. 3). The deep itself is of oceanic character. There are developed, in consequence of crustal deformations, a row of islands, a shallow sea behind it and, on the place of the greatest tension stress, the volcanic belt. Isostatical anomalies show the difference between the distribution of mass produced by deformation and the distribution of mass deriving from supposition of isostatical equilibrium respectively. Theoretical computations based on a profile of *Vening Meinesz* well agree with observational data (Fig. 10). To establish the position of the volcanic belt, however, the deformation beyond the volcanic belt can be taken into consideration only on behalf of the deep fracture observed in this area. The depressed part of the continental area is of geosynclinal character. Two profiles are shown to support this idea (Fig. 13—14).

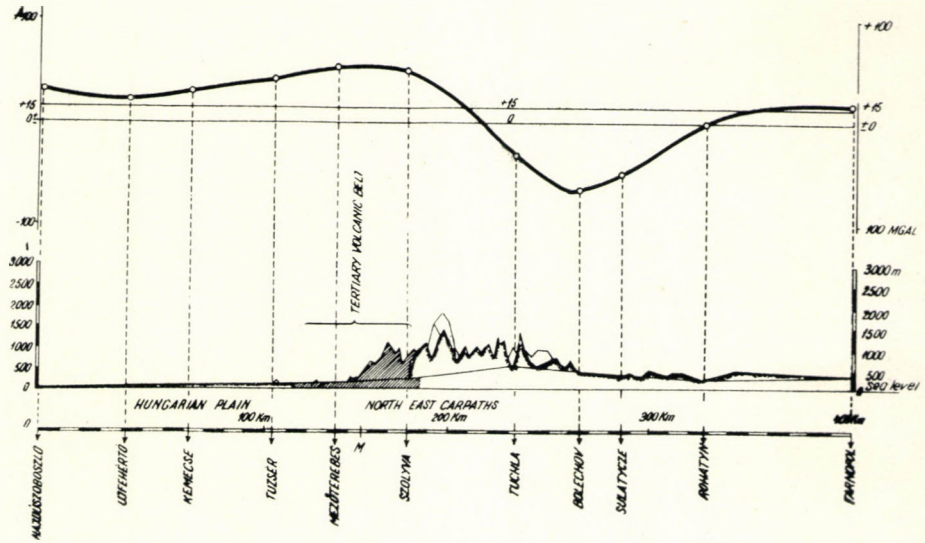


Fig. 13. Profile across the NE Carpathian Mountains

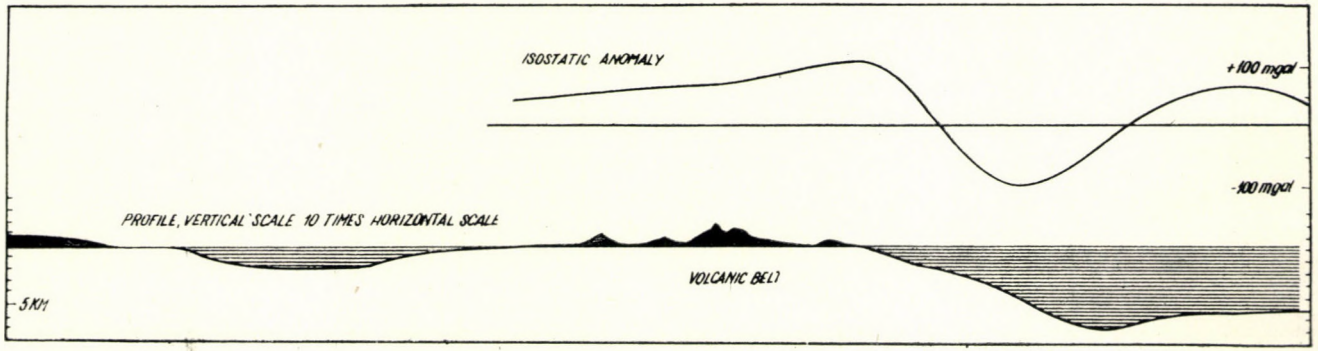


Fig. 14 Profile across Japan

ОБРАЗОВАНИЕ ГДУБОКОВОДНЫХ ГРАБЕНОВ И СВЯЗАННЫЕ С НИМ ГЕОФИЗИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

Л. Эдьед

Резюме

Решается вопрос о происхождении глубоководных грабенов, и выведены — на основе их механизма — путем квантитативного метода сопровождающие их изостатические, сейсмические, вулканологические и орогеновые явления. Имеется ввиду, что точка атаки горизонтальных сил не совпадает на океанских и континентальных областях. Глубоководный грабен возникает в результате горизонтальных сил вследствие прогиба земной коры (рис. 3) на границе океанских и материнских территорий. Собственно грабен—океанского характера. В результате деформации земной коры создается архипелаг и, за ним, мелькое море и, на месте наибольшего напряжения прогиба — вулканический пояс. Изостатические аномалии показывают дифференцию между распределением масс как результат деформации и распределением масс, происходящим по предположению изостатического равновесия. Теоретические вычисления по профилю *Венинг Мейнеса* согласуются с измерительными данными (рис. 10). Для того, чтобы определить положение вулканического пояса, принимается во внимание только деформация за вулканическим поясом, именно по причине глубоких сбросов находящихся в этой области. Впуклая часть континентального пространства имеет геосинклинальный характер. Это представление обосновывается на профилях, показанных с целью сравнения (рис. 13, 14).

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОБРАЗЦОВ ГЛИН И ЛЁССА ВЕНГЕРСКОЙ НИЗМЕННОСТИ

М. Фельдвари-Фогл

Венгерский Государственный Геологический Институт, Будапешт

Прочитано на съезде исследователей Низменности 26-го сентября 1952 г.

По случаю посещения картографических групп Й. Шюмеги и И. Михальца в 1951 г. Академии Наук, возникла необходимость того, чтобы для установления происхождения глин Венгерской Низменности было определено содержание в них глинистых минералов. Автор взял на себя исполнение этих исследований при помощи дифференциально-термического метода.

Исследованию были подвергнуты около 40 образцов глины и лёсса. Часть изученных образцов происходит из северного участка р. Тисса, из окрестностей сел Тисадоб, Тисалуц и Серенч, и была собрана картографической группой И. Михальца, а другая часть происходит из территории, распространяющейся в северном направлении от сел Асод и Хевиздьерк до гор Матра и является коллекцией картографической группы Й. Шюмеги.

Подобные исследования были произведены, между прочим, Совери на четвертичных глинах Финляндии, также при помощи дифференциально-термического анализа. Из результатов исследований было выявлено, что хотя определение преобладающей разновидности глинистых минералов не в каждом случае удается, установление названия группы уже является значительным достижением ; кроме того было выявлено, что сопоставление термических кривых выяснит родство или разность отдельных месторождений.

Спорным является вопрос о том, не было ли бы целесообразно удалять из образцов до проведения термических анализов те добавочные примеси, которые также имеют термический эффект, появляющийся на термических кривых в виде пиков. Здесь я в первую очередь имею в виду гумусовые вещества и карбонат кальция. Однако ввиду того, что определение являлось бы невозможным только при наличии весьма большого количества органических веществ и что содержание извести, даже в случае ее значительного количества, не препятствует оценке, я считала целесообразным избегать применения предварительной обработки кислотой, чтобы она не оказывала влияния на свойства глинистого минерала.

При оценке полученных термических кривых затруднением является то, что здесь нельзя считаться с чистыми месторождениями глинистых минералов, так как отдельные разновидности или группы обычно встречаются совместно, или переслаиваются. В большинстве случаев поэтому следует удовлетворяться наименованием преобладающей группы глинистых минералов.

Из термических кривых №№ 1—5 видно следующее:

Рис. 1 — образцы, содержащие преимущественно группу филлита, пики около 800° С указывают на содержание извести, величина начального пика отмечает количество содержания глинистых минералов.

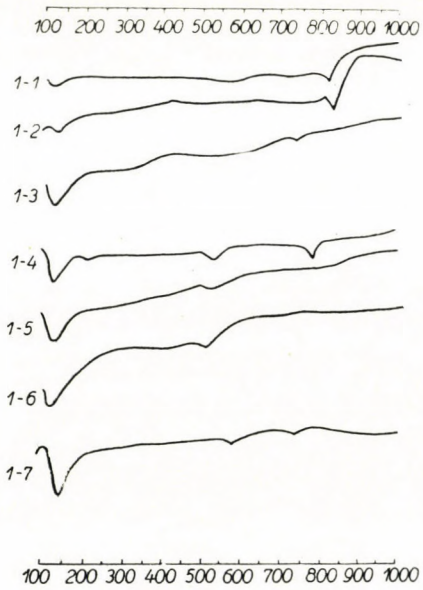


Рисунок № 1

1—1: Тисадоб, бурение № 91, 0,7—1,4 м светло-бурый »саман«, плейстоцен
1—2: Тисадоб, бурение № 91, 4,2—5,0 м »известковистый саман«, плейстоцен
1—3: Тисадоб, бурение № 91,9,0—9,6 м желтовато-бурый глинистый саман, плейстоцен
1—4: Тисадоб, бурение № 91, 15,4—16,2 м желтовато-бурая глина, плейстоцен
1—5: Тисадоб, бурение № 91, 5,2—27,2 м светло-бурая глина, плейстоцен
1—6: Тисалуц, бурение № 110, 5,9—7,0 м желтовато-красная обломочная глина
1—7: Тисалуц, бурение № 110, 9,2—10,0 м светло-красная глина, плейстоцен

Рис. 2 — показывает термические кривые 7 образцов, взятых из разреза бурения в Тисалуц, расположенные по порядку нарастающих глубин. В общем здесь обнаруживается та же картина, как на рис. 1, однако возможно, что в образцах №№ 2—5, 2—6 и 2—7 наряду с иллитом присутствует также монтмориллонит; на эту возможность указывают более объемная форма и намного более

гребневидное развитие начального пика кривых. Интересным является наблюдение, что содержание глинистых минералов согласно нарастающим глубинам заметно вырастает (увеличение площади начальных пиков) и монтмориллонит появляется в самых глубоких образцах. Выступ из постепенного нарастания количества глинистых минералов обнаруживается только в

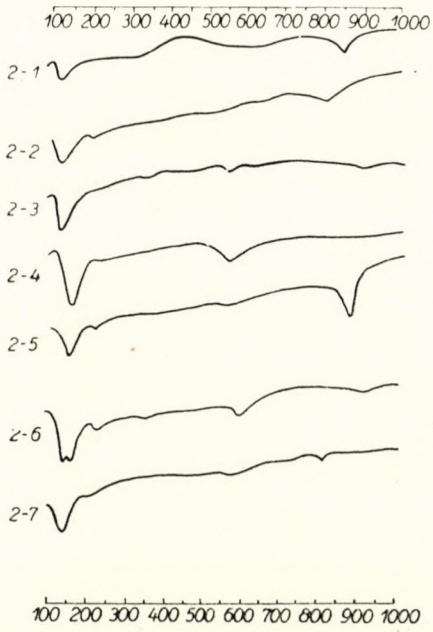


Рисунок № 2

2—1: Тисалуц, бурение № 98, 1,6— 2,2 м буроватый »саман«, плейстоцен
2—2: Тисалуц, бурение № 98, 3,8— 4,6 м красновато-бурый »глинистый саман«, плейстоцен
2—3: Тисалуц, бурение № 98, 4,6— 5,4 м красновато-бурый »глинистый саман«, плейстоцен
2—4: Тисалуц, бурение № 98, 7,2— 7,6 м серовато-бурый, »глинистый саман«, плейстоцен
2—5: Тисалуц, бурение № 98, 8,0— 9,4 м охристо-желтая глина, плейстоцен
2—6: Тисалуц, бурение № 98, 9,4—10,0 м светло-бурая глина, паннон ? плейстоцен ?
2—7: Тисалуц, бурение № 98, 11,4—11,6 м светло-желтая глина, плейстоцен

связи с образцом № 2—5, у которого вследствие повышенного содержания извести содержание глинистых минералов сравнительно меньше.

Рис. 3 — глинистые минералы, относящиеся главным образом также к группе иллита, особенно у первых образцов с небольшим содержанием извести. У образцов №№ 3—1 и 3—4 содержание глинистых минералов весьма небольшое.

Рис. 4 — образец № 4—1 с высоким содержанием гумуса и извести и небольшим количеством глинистых минералов. Образцы №№ 4—2 и 4—3 с высоким содержанием извести и небольшим количеством глинистых минералов. Остальные образцы содержат небольшое количество извести, на основании начального гребневидного пика содержание глинистых минералов скорее указывает на

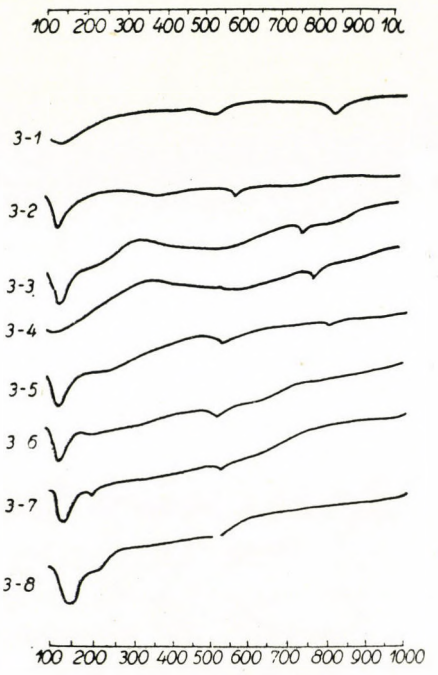


Рисунок № 3

3—1: Сиксо, бурение № 92, 9,8—10,4 м красновато-бурые, в некоторых местах глинистые обломки, плейстоцен
3—2: Сиксо, бурение № 92, 11,2—12,4 м светлая глина
3—3: Серенч, бурение № 4, 0,2— 1,0 м бурый глинистый саман, плейстоцен
3—4: Серенч, бурение № 4, 5,0— 6,2 м светло-бурый саман, плейстоцен
3—5: Серенч, бурение № 4, 7,2— 7,6 м серовато-бурая глина, плейстоцен
3—6: Серенч, бурение № 4, 13,0—14,2 м серовато-бурая глина, плейстоцен
3—7: Серенч, бурение № 4, 14,2—15,0 м светло-бурый глинистый саман, плейстоцен
3—8: Серенч, бурение № 4, 20,2—21,2 м темно-серовато-бурая обломочная глина, плейстоцен

монтмориллонитовый тип, но они, по всей вероятности, также содержат иллит.

Рис. 5 — широкие, большие, гребневидные начальные пики, характерные для группы монтмориллонита. Эндотермический пик около 600° С и экзотермический пик около 950° С у образцов №№ 5—2 и 5—3 указывает на наличие каолина.

Химический анализ большей части изученных образцов также был выполнен. Результаты этих анализов соответствуют установлениям, опре-

деленным на основании термических исследований. На основании химического анализа также сейчас-же бросается в глаза отклоняющийся химический состав образцов №№ 5—2 и 5—3, в которых термический анализ отмечает наличие каолина. Эти два образца характеризуются сравнительно низким содержанием кремнекислоты, существенно более высоким содер-

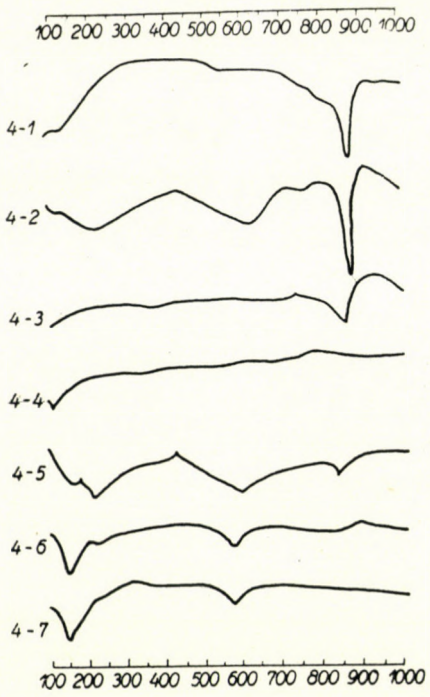


Рисунок № 4

4—1: Хевиздьёрк, образец № 5, желтовато-бурый »нижний лёсс«, плейстоцен
4—2: Хевиздьёрк, образец № 6, желтоватый »средний лёсс« плейстоцен
4—3: Хевиздьёрк, образец № 7, желтовато-бурый лёсс, плейстоцен
4—4: Хевиздьёрк, образец № 8, красновато-бурая глина из нижнего слоя, плейстоцен
4—5: Хевиздьёрк, образец № 9, красновато-бурая глина из верхнего слоя, плейстоцен
4—6: Шолт-Тителтетё, бурение до глубины 30 м, 11,80—14,80 м красная глина
4—7: Вамошдьёрк, 3,65—4,80 м, красная глина

жанием окиси алюминия и окиси железа, кроме того ничтожным содержанием щелочей, как и более значительным содержанием воды, чем в других образцах. Принимая за основание количество окиси алюминия, полученное при анализе, в первую очередь была сделана попытка вычисления минерального состава этих двух образцов.

В связи с образцом № 5—2 были получены следующие величины:

каолин	47 %
кварц	20 »

гидроокись железа (лимонит) ..... 20 %
влага и прочие ..... 10 »

В связи с образцом № 5—3:

каолин ..... 72 %
кварц ..... 7 »
гидроокись железа ..... 13 »
влага и прочие ..... 7 »

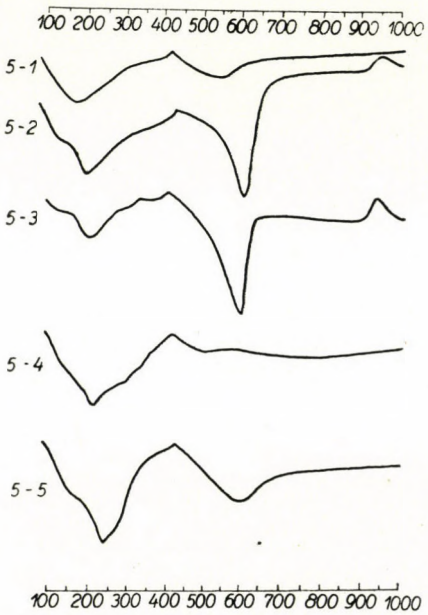


Рисунок № 5

5—1: Тард, бурение № II, желтовато-красная глина, плейстоцен
5—2: Марказивараля, образец № 3, продукт континентального выветривания андезита, паннон
5—3: Марказивараля, образец № 4, продукт континентального выветривания андезита, паннон
5—4: Асод, кирпичный завод, образец № 10, буроватый лёсс, плейстоцен
5—5: Асод, кирпичный завод, образец № 11, бурая глина

Вычисление являлось более трудным в связи с иллитовыми и монтмориллонитовыми образцами, так как, с одной стороны, нельзя было решить вопрос о том, в какой пропорции представлен иллитовый тип, и в каком соотношении—монтмориллонитовый тип. В тех образцах, в которых монтмориллонит также присутствует. Другой трудностью являлось то, что при вычислении глинистого минерала, исходя таким же образом из величины окиси алюминия, был выявлен недостаток калия. Это может быть вызвано двумя причинами: тем, что в иллите калий частью заменяется натрием или другим металлом, или же тем, что часть алюминия происходит из полевого шпата и что на этом основании были расчитаны слишком высо-

кие величины иллита. Несмотря на все эти заутрднения, для сравнения мы вычислили минеральный состав большинства образцов на этом основании:

Образец № 2—3:

иллит	43 %
кварц	40 »
гидроокись железа	7 »
влага и прочие	9 »

Образец № 2—5:

иллит	51 %
кварц	18 »
гидроокись железа	8 »
кальцит	16 »
влага и прочие	7

Образец № 2—7:

иллит	61 %
кварц	19 »
гидроокись железа	8 »
влага и прочие	7 »
кальцит	5 »

На основании изучения литературы (работ, приведенных под №№ 2. 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 и 11) можно сделать вывод, что обстоятельство образования при выветривании горной породы той или иной разновидности глинистых минералов, является результатом нескольких факторов. Одним важным фактором является то, что ионы, необходимые для построения данного глинистого минерала, должны присутствовать в исходной породе. Остальными двумя факторами являются формирование благоприятных условий pH, как и температуры, необходимых для образования данного глинистого минерала. Изменение условий дает возможность преобразования одного глинистого минерала в другой и при помощи беспрерывного преобразования, при измененных условиях равновесие перемещается в направлении более устойчивого глинистого минерала. Вообще наблюдалось, что теплый, влажный климат благоприятствовал образованию каолинов и латеритовых типов, а нормальное почвообразование создало монтмориллонитовый тип. Медленное выветривание, связанное с сухим климатом или длительными периодами мороза чаще всего имело последствием образование иллитовидных глинистых минералов.

На основании сказанного, полученные результаты могут быть истолкованы следующим образом:

1. Все образцы, показывающие только иллитовые минералы, имеют плейстоценовый возраст. Иллит, может быть в качестве самой позднейшей формы преобразования, по всей вероятности, образовался при холодном,

Обозначение образца	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3
1—1. Тисадоб, бурение № 91, 0,7—1,4 м.	56,92	0,76	11,70	4,40
1—3. Тисадоб, бурение № 91, 9,0—9,6 м.	69,00	0,90	11,22	5,42
1—5. Тисадоб, бурение № 91, 25,2—27,2 м.	65,62	0,83	13,27	4,97
1—6. Тисалуц, бурение № 110, 5,9—7,0 м.	62,14	1,17	14,72	5,99
1—7. Тисалуц, бурение № 110, 9,2—10,0 м.	66,00	0,72	14,46	4,47
2—3. Тисалуц, бурение № 98, 4,6—5,4 м.	64,88	1,00	12,44	6,62
2—5. Тисалуц, бурение № 98, 8,0—9,4 м.	47,30	0,84	14,71	7,02
2—7. Тисалуц, бурение № 98, 11,4—11,6 м.	53,50	0,77	17,51	5,92
3—1. Сиксо, бурение № 92, 9,8—10,4 м.	74,12	0,37	7,95	6,16
3—2. Сиксо, бурение № 92, 11,2—12,4 м.	63,37	0,96	17,71	3,19
3—4. Серенч, бурение № 4, 5,0—6,2 м.	64,36	0,57	12,95	5,80
3—6. Серенч, бурение № 4, 13,0—14,2 м.	63,59	0,68	14,11	5,84
3—7. Серенч, бурение № 4, 14,2—15,0 м.	66,30	0,92	13,19	5,10
3—8. Серенч, бурение № 4, 20,2—21,2 м.	60,52	0,90	15,45	5,20
4—1. Хевиздьёрк, образец № 5,	58,68	0,83	10,04	4,43
4—2. Хевиздьёрк, образец № 6,	47,00	0,69	9,59	4,14
4—3. Хевиздьёрк, образец № 7,	51,82	0,69	9,93	3,89
4—4. Хевиздьёрк, образец № 8,	67,54	0,86	12,94	5,04
4—5. Хевиздьёрк, образец № 9,	59,56	0,84	11,90	5,04
4—6. Шолт-Тителтетё	62,58	0,59	15,06	5,61
4—7. Вамошдьёрк	60,67	0,95	15,54	5,89
5—1. Тард, бурение № II.	65,02	0,75	14,71	5,42
5—2. Марказивараля, образец № 3.	42,66	1,57	18,25	17,69
5—3. Марказивараля, образец № 4.	40,75	1,23	28,13	12,02
5—4. Асод, кирпичный завод, образец № 11.	66,57	1,04	9,38	8,88
5—5. Асод, кирпичный завод, образец № 10.	68,93	1,05	10,79	7,29

MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O^+	H_2O^-	P_2O_5	CO_2	Всего	Анализатор
0,08	1,97	7,91	1,11	1,86	3,93	2,69	0,24	6,28	99,85	Шимо
0,07	1,46	0,89	1,24	2,05	3,87	4,20	0,20	0,00	100,52	Шимо
0,08	0,71	0,64	0,79	1,52	4,63	6,15	0,02	0,23	99,46	Шимо
0,16	1,41	0,52	0,50	1,48	5,45	5,90	0,08	0,16	99,68	Эмст
0,11	1,85	0,94	0,63	1,36	4,54	5,13	0,13	0,19	100,53	Шимо
0,24	1,12	1,56	0,71	1,80	4,93	4,97	0,02	следы	100,21	Эмст
0,09	1,89	9,28	0,56	2,26	4,78	4,87	0,21	6,76	100,57	Шимо
0,15	1,26	3,17	0,76	1,67	6,00	7,65	0,02	1,74	100,22	Шимо
следы	0,82	2,54	0,18	0,71	3,12	2,48	следы	1,81	100,26	Гузи
0,04	1,13	0,56	0,38	1,82	5,15	5,92	0,01	0,26	100,50	Шимо
следы	1,51	2,46	0,88	2,03	4,02	4,37	следы	1,09	100,04	Шереньи
следы	1,22	1,06	1,26	2,00	4,95	5,76	следы	0,02	100,40	Гузи
0,05	1,28	0,95	1,13	1,95	4,33	4,61	0,11	0,17	100,09	Шимо
следы	1,41	1,02	0,95	2,05	5,09	7,48	следы	—	100,07	Шереньи
0,05	2,46	8,26	1,14	1,89	3,06	2,54	0,04	6,94	100,36	Шимо
0,06	2,30	15,59	0,85	1,28	3,16	2,69	0,09	12,64	100,08	Шимо
0,05	2,95	12,83	1,10	1,58	3,49	2,16	0,10	10,36	100,50	Шимо
0,06	1,70	0,93	1,05	1,82	4,19	4,03	0,06	0,23	100,45	Шимо
0,05	1,84	5,51	0,91	1,66	4,22	4,98	следы	3,99	100,41	Шимо
следы	1,34	1,16	0,88	1,10	5,53	6,37	»	0,24	100,46	Гузи
следы	1,22	2,46	0,61	1,42	0,61	4,90	»	1,13	100,16	Шереньи
0,04	1,36	1,03	1,04	1,66	5,19	4,42	»	с леды	100,64;	Гузи
0,08	0,66	0,97	0,49	0,38	9,77	7,98	»	»	100,50	Немеш
0,04	0,46	0,52	0,30	0,26	11,35	5,26	»	0,12	100,44	Шимо
0,09	1,91	1,27	1,14	1,71	5,08	3,35	»	с леды	100,42	Немеш
0,08	1,54	1,10	1,40	2,06	3,45	2,43	»	»	100,12	Немеш

сухом климате. В четвертичных глинах Финляндии Совери также чаще всего выявил наличие иллитов. В шведских и норвежских четвертичных глинах Викландер (12) и Коллини (13) таким же образом больше всего нашли иллитовые минералы.

2. Некоторые образцы, содержащие частью монтмориллонит, были определены, как имеющие паннонский возраст (напр. образцы №№ 2—6 и 2—7). В связи с образцами, приведенными на рис. №№ 4 и 5, хотя они также имеют плейстоценовый возраст, образование монтмориллонита может быть обусловлено влиянием материала близких эруптивных гор.

3. Два образца, содержащие каолин и происходящие из с. Марказ (№№ 5—2 и 5—3), имеют верхнепаннонский возраст и являются продуктами континентального выветривания андезита.

Наконец, в виде дополнения, я также изучала несколько образцов голоценовых глин Задунайской области. На термических кривых характерные пики глинистых минералов не появлялись, процесс выветривания повидимому еще не продвинулся в достаточной мере.

Возникшие проблемы открыли дальнейший путь исследований. Мы уже приступили к сбору месторождений глин различных фаунистически хорошо определенных геологических возрастов и в дальнейшем пытаемся проследить взаимосвязь между геологическим возрастом, относящимся к нему климатом и образующимся глинистым минералом, принимая, естественно, во внимание материал горной породы, служащей исходной основой.

*

В моей работе участвовали: Вера Кобленц [составление термических кривых]; Б. Шимо, г-жи Немеш и Гузи, Э. Шереньи и М. Эмст [исполнение химических анализов].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Soveri, U.:* Ann. Acad. Scient. Fennicae, Ser. A/III, 1950.
2. *Norton, F. N.:* Amer. Mineral., **24,** 1—17 (1939).
3. *Noll, W.:* Tscherm. Min. u. Petr. Mitt., **43,** 175 (1934).
4. *Gruner, J. W.:* Amer. Mineral., **24,** 624 (1939).
5. *Folk, R. L.:* Amer. Journ. of Science, 245, No. 6, 1947.
6. *Correns, O. W.:* Выступление на IV-ом конгрессе почвоведения, состоявшемся в **1950** г. в Амстердаме, к докладу: «Genesis and synthesis of clay minerals«·
7. *Millet, G.:* IV. конгресс почвоведения, Амстердам, **1950.** IV. Transactions, Vol. III, 37—40.
8. *Rios, G.—Garcia, G.:* IV. конгресс почвоведения, Амстердам, Transactions, Vol. I.
9. *Hénin, S.:* Intern. Geol. Congress (London), 1948, Part XIII.
10. *Nagelschmidt, G.:* Mineral. Mag. J. Mineral. Soc. **27,** 59—61, 1944.
11. *Grim, R. E.—Bradley, W. F.:* Intern. Geol. Congress (London), 1948, Part XIII.
12. *Wiklander, L.:* Geologiska Föreningens Förhandlingar, **72,** 1950, H. 2.
13. *Collini, B.:* Geologiska Föreningens Förhandlingar, **72,** 1950, H. 2.

Р е з ю м е

Из образцов, собранных в течение 1951 г. картографическими группами Венгерского Геологического Института, работавшими на территории Венгерской Низменности, и происходящих главным образом из северной части Низменности, дифференциально-термическим методом было исследовано около 40 образцов. Главной целью этих исследований являлось определение глинистых минералов, преобладающих в отдельных разновидностях глин.

Результатом проведенных исследований явилось установление, что особенно в близкой от реки Тисса области северной части Низменности преобладающей разновидностью глинистых минералов в плейстоценовых осадках является группа иллита, но вблизи гор, состоящих из магматических пород, в плейстоценовых осадках я также нашла глинистые минералы монтмориллонитового типа. Глинистый минерал изученной единственной серии верхне-паннонских образцов оказался каолином. Для полноты картины большинство изученных образцов было подвергнуто и химическому анализу.

Суммируя на основании литературных данных сведения, имеющиеся в настоящее время в нашем распоряжении о возникновении глинистых минералов, я пыталась истолковать возможности образования минералов, находящихся в образцах глин.

ANALYSE THERMIQUE DES ÉCHANTILLONS D'ARGILE ET DE LOESS DE L'ALFÖLD

M. FÖLDVÁRI—VOGL

RÉSUMÉ

Nous avons examiné, à l'aide de la méthode différentielle thermique, une quarantaine d'échantillons de la partie septentrionale de l'Alföld, recueillis, en 1951, par les groupes de l'Institut Géologique qui levaient la géologie de l'Alföld. C'est la détermination du type d'argile dominant dans chacune des espèces d'argile qui était le but principal de nos recherches.

Il en résulte que, surtout dans la partie septentrionale de l'Alföld à proximité de la Tisza, l'espèce dominante d'argile des sédiments pléistocènes est le groupe d'illite. Mais, à proximité des montagnes à roches magmatiques, j'ai trouvé, dans les sédiments pléistocènes, des argiles de type de montmorillonite aussi. L'argile de l'unique série examinée d'échantillons pannoniens supérieurs s'est montrée kaoline. Pour être complet nous avons établi l'analyse chimique de la plupart des échantillons.

En résumant, en vertu de la littérature et de nos connaissances disponibles jusqu'à présent concernant la genèse des argiles, j'ai essayé d'interpréter les possibilités de genèse des minéraux de nos échantillons d'argile.

VESTIGE VÉGÉTAL DANS LA BAUXITE DE GÁNT

(COMMUNIQUÉ PRÉLIMINAIRE)

Par
J. KISS

Université Loránd Eötvös, Budapest

Au cours de nos recherches sur la bauxite nous avons trouvé dans la bauxite de Gánt (com. de Fejér) un vestige végétal intéressant. Il est bien connu que la bauxite est une formation terrestre très pauvre en fossiles. E. *Vadász* [1] a recueilli de la bauxite brun jaunâtre — jaune clair de Gánt des fragments incertains représentant de moules internes de coquilles lisses de Gastéropodes, et de la bauxite de Perepuszta il mentionne des vestiges végétaux carbonisés. *Noszky* a trouvé des dents de crocodiles dans une argile bauxitique des environs d'Olaszfalu.

T. *Kormos* a recueilli dans la bauxite d'Istrie des Gastéropodes terrestres, ainsi que des vestiges de plantes. Parmi les chercheurs étrangers c'est *Lapparent* qui le premier a démontré la présence de vestiges d'animaux et de végétaux microscopiques dans la bauxite de France. La littérature ne fait pas mention de vestiges fossiles dans les autres occurrences importantes de l'étranger, un ou deux cas exceptés.

Nous avons trouvé dans le résidu de lavage de la bauxite de Gánt, située en une épaisseur de plusieurs mètres entre des mottes de dolomie, de couleur jaune clair, brun jaunâtre, avec des taches et des stries blanches, d'innombrables petits fragments de tests de couleur brun résine, de 1 à 2 mm, à structure cellulaire, rappelant la structure du test d'un fruit végétal. Au microscope l'on a pu établir que la matière du test est formée d'une matière cristalline (anisotrope) mais insoluble dans les acides. Après l'incinération de la matière organique chitineuse le test s'est transformé sans réduction de volume notable en une matière solide, isotrope, de couleur de cendre.

La structure cellulaire est restée reconnaissable, ce qui prouve l'effet conservateur de la silice.

La structure des tests consiste en hexagones se rencontrant sous un angle de 120°, à l'intérieur de la cellule on observe une structure réticulée (fig. 1).

Le seul exemplaire entier est réniforme-globuleux, à sa pointe basale l'on voit des stries radiales. L'intérieur du test a une structure finement réticulée, qui renfermait probablement les spores.

En partant de ces faits l'on peut qualifier les vestiges végétaux de la bauxite de Gánt comme des sporangiums des fougères, qui ressemblent beaucoup aux formations analogues des *Osmundacées* récentes. La famille des *Osmundacées*

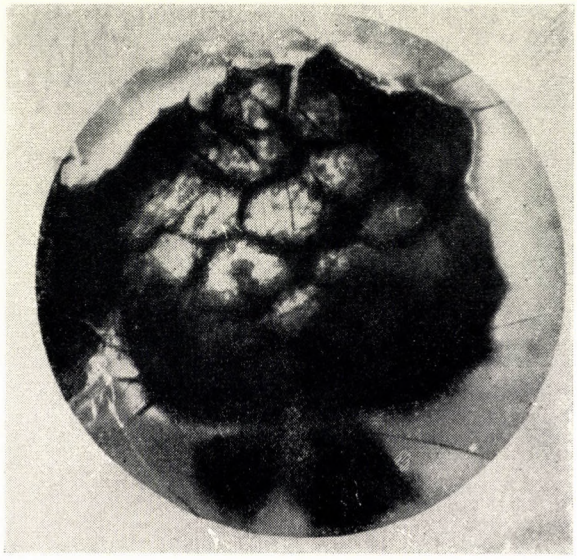


Fig. 1

a vécu surtout à l'ère mésozoique (Jurassien, Crétacé inf.) et à l'Eocène inf. ensuite son importance a fortement diminué (fig. 2.).

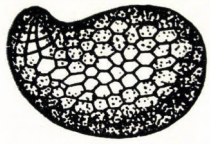


Fig. 2

La présence des fougères confirme l'hypothèse de *Vadász*, selon laquelle la formation de la bauxite est liée à des terrains humides-marécageux.

*

L'Institut de Botanique Systematique nous a prêté son concours pour la détermination du vestige de fougère, s'occupe de son examen détaillé.

LITÉRATURE

1. *Vadász E.:* La géologie de la bauxite. Budapest, 1952 (en hongrois).
2. *Hirmer:* Paläobotanik I. München—Berlin, 1927.

ДРЕВНИЕ ОСТАТКИ В ГАНТСКОМ БОКСИТЕ

(ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЙ ДОКЛАД)

Я. Киш

В течение исследований боксита, проведенных в с. Гант (округ Фейер), были найдены поразительно интересные растительные остатки. Общеизвестно, что боксит является континентальным осадком, весьма бедным древними остатками. Э. Вадас (1) отметил в гантском желтовато-буром или светло желтом боксите обломок ядра брюхоногого с гладкой скорлупой, а в боксите с. Перепуста обуглившиеся растительные остатки. Носки нашел в бокситовой глине района с. Оласфалу зуб крокодила. Т. Кормош собрал из боксита Истрии брюхоногих определенно континентального происхождения, а также и остатки растений. Из зарубежных исследователей Лаппаран впервые выявил в боксите Франции наличие растительных и животных остатков микроскопических размеров. О древних остатках других значительных заграничных бокситовых месторождений, за исключением одного или двух, литература не упоминает.

В отмученном остатке гантского бело-крапчатого и полосатого, светло желтого, желтовато-бурого бокситового типа, залегающего мощностью в несколько метров между доломитовыми глыбами, я нашел бесчисленные обломки смолянобурых оболочек ячеистой структуры, размером в 1—2 мм, которые на первый взгляд указывали на структуру околоплодника плода растения. Под микроскопом было установлено, что вещество околоплодника имеет кристаллическую (анизотропную) структуру и состоит из соединения, нерастворимого в кислотах. После удаления хитинового органического вещества посредством прокаливания, околоплодник преобразовался в устойчивое, пепельно-серое изотропное вещество, показывающее едва заметное усаживание. Ячеистая структура на нем и в дальнейшем осталась хорошо познаваемой. Это укрепляет роль неорганических солей (кремнекислоты) в консервировании околоплодника.

Структура околоплодника состоит из гексагональных ячеистых структур, соприкасающихся под углом 120°, внутри ячейки обнаруживается дальнейшая сетчатая структура (рис. 1).

Единственный целый экземпляр имеет почкообразно округленную форму, у его базального кончика наблюдается радиальная струйчатость.

Внутренность околоплодника имеет сетчатую структуру, в которой, по всей вероятности, находились споры.

На основании всего этого, растительные остатки, найденные в гантском боксите, могут быть рассмотрены как спорангии папоротников, весьма похожие на подобные образования семейства Osmundaceae, живущего и в настоящее время. Семейство папоротников Osmundaceae жило главным образом в мезозое (юра, нижний мел) и нижнем эоцене, и до настоящего времени играло сильно уменьшающуюся роль (рис. 2).

Его присутствие в боксите поддерживает известное предположение В а д а с а, по которому одной из функций образования боксита является наличие влажной, болотистой области.

*

В определении остатка папоротника мне оказал помощь Институт Систематической Ботаники дальнейшие подробные исследования будут исполнены в том же институте.

ЛИТЕРАТУРА

1. В а д а с: Геология боксита. Издательство Венгерской Академии Наук, 1952 г.
2. *Hirmer*: Paläobotanik I. München—Berlin. 1927.

QUATERNARY GEOLOGY AND THE VERTEBRATE FAUNA

By
M. KRETZOI
Hungarian Geological Institute, Budapest

Lecture delivered at the Alföld Congress, Budapest, September 27, 1952

Historical geology follows all the other historical sciences in endeavouring to forge its chronological chain of events from links which correspond to three requirements: they must be unique events happening only once and never repeating themselves, they must be members which in the chain of logic cannot be interchanged and, lastly, they must not be of too long a duration. At the present stage of research, paleontology alone can furnish geology with material satisfactory in respect of these three conditions. This explains why research in historical geology is based from its beginning up to the present time on data supplied by paleontology.

The areas of our present continents not planed off by continental ice sheet are built up mostly by epicontinental deposits of different periods. Details of their history are known to us mainly by the study of mollusc-remains found everywhere in these deposits. This way of geological research based with few exceptions on the history of the marine malacological fauna was, however, bound to fail in the later periods when, in these areas, the sea turned either into a brackish then freshwater lake or into swamps or rivers or even continental deposits. This very situation prevails in the Pliocene and Quaternary deposits attaining in some places a very considerable thickness. No wonder that we became isolated with our special Pannonian stratigraphy, and that, for the lack of an adequate molluscan fauna, researchers in Upper Pliocene and Quaternary are still groping in the dark. In addition, coming nearer to recent times more and more precise horizonting becomes necessary and, generally speaking, possible. In the Pleistocene, however, the species of molluscan faunae do not follow each other as rapidly as would be desirable from the point of view of stratigraphy. In this period, we can only rely on the quick phylogeny of the members of mammalian faunae to keep pace with stratigraphic requirements. In the Holocene, even this study of the mammalian phylogeny turns into an instrument far too coarse to be of real assistance to the stratigrapher who, therefore, is compelled to hand over the decisive role to the archeologist who, in his turn, can but fall back on phytogeographical data based on palinology.

Under these circumstances, it is obvious that when it comes to the strati-

graphic division of the Great Plain of Hungary which is filled by Quaternary deposits of several hundred meters' thickness, it is the task of vertebrate and mammalian paleontology respectively, to decide the subdivision of the glacial series and its delimitation downwards. On the other hand, it rests with the palinologist to fix sharply the Pleistocene-Holocene boundary and to furnish finer details within stages. Finally, minute partition of the Holocene calls for the archeologist.

The present study endeavours to develop in conformity with our present knowledge the data furnished by vertebrate-paleontology into a uniform Quaternary chronology. In order to attain this end, it examines first of all the question of the lower boundary of the Quaternary period, outlines the periods ensuing from the data of mammalian paleontology, endeavours to accord these periods with other recurrent ones established during the Quaternary and, finally, attempts the correlation of the Quaternary deposits of the Hungarian Basin with other periods apparently well established.

The Delimitation of the Quaternary Period

Although all questions concerning boundaries may be considered as having only a secondary significance, from the point of view of the field geologist it is of utmost importance to know where these boundaries should be placed and to realise that they must not be shifted at random. It is therefore important that the question of the lower boundary of the Quaternary should be seriously dealt with at a Congress to be convened to discuss the practical problems connected with the geological surveying of the Hungarian Basin.

Up to the present, mainly arguments connected with glaciology and faunal development have been advanced in the course of the often rather heated disputes, the glaciologists — with rare exceptions — wishing to draw the line representing the lower boundary of the Quaternary at the beginnings of glaciation, while vertebrate-faunists start the Pleistocene and the Quaternary, respectively, with the sudden appearance of the genera *Equus*, *Bos*, *Canis*, or with the extinction of the forms of life characteristic of the Tertiary.

The glaciological determination of the boundary has lost its accuracy and convincing power the moment it became evident that from the *Unio wetzleri* horizon upwards we have to consider the probability of advancing ice attaining Pleistocene dimensions.

Even those who argue on the basis of the extinction of certain faunistic elements do not agree with each other, and it seems to be quite improbable that between the partisans of the three different ways of fixing the boundary a compromise can be attained, because they lay stress, quite at random, upon the extinction of this form or that. Some scholars mark the end of the Pliocene by the disappearance of the *Mastodons*, although even in Europe this occurred at

different times, not to mention the fact that the *Dinotheres* extinct in Europe since the end of the lower Pliocene lingered in Africa up to the middle of the Pleistocene. Others close the Pliocene with the extinction of the genera *Epimachairodus*, *Mimomys*, *Hypolagus* etc., all missing in the Later Pleistocene.

Under the given circumstances only the faunistical boundary fixed by the appearance of the South Asian *Archidiskodon (Elephas)* and *Leptobos (Bos)* as well as of the American *Canis*, *Equus*, *? Epimachairodus*-line is suitable for the separation of the Pliocene and the Pleistocene. It must be added, however, that this boundary is by no means as clearly defined as the lower boundary of the Pliocene (appearance of the *Hipparion*-faunae on the Eurasian continent) and that the appearance of fluvio-glacial sediments in the Middle Pliocene also obscures the boundary.

On considering the question when did the Tertiary fauna actually become extinct, we are astonished to find that, whilst the *Proboscidean*, *Rhinoceroses*, *Equines*, large *Bovines* or large *Carnivores* really did become extinct at the upper limit of the Pliocene, the Tertiary fauna as a whole with its *Elephants*, *Rhinoceroses*, *Bovids*, *Horses*, *Lions*, *Hyenas* did not disappear from the Arctogaea with »the beginning of cold climate« but, on the contrary, after the culmination of the Pleistocene, i. e. at the beginning of the new warm — Holocene — period! They lingered for some time in the refuges of Africa and Southern Asia but by the end of the Pleistocene, within a geologically insignificant span, the prevailing continental animals of the Tertiary period i. e. the »ruling« mammals became extinct and ceded their place to the new, the human fauna! The replacement of the mammalian fauna by man meant the same catastrophic change which had taken place on the boundary of the Cretaceous and the Paleocene when *Reptiles* had been replaced by *Mammals*. However, not only the mammalian faunae confirm a coherent Tertiary period, including also the Pleistocene, for, obviously, with its similar crust movements and glacials the Pleistocene attached itself to the Tertiary as its concluding part. The only disputable point is whether the Holocene should be considered as the beginning of a new geological period or as a short transition to it. For the time being, it seems to be useless to argue this point.

Phases of Evolution of the Mammalian Fauna in the Quaternary

At the opening of the twentieth century the scholars of Pleistocene faunae relinquished the idea of monoglacialism and accepted the polyglacialism of *Penck* and *Brückner* and, under their influence and that of *Nehring*, set about with feverish haste to establish »cold« and »warm« faunae, and the »postglacial fauna of the steppe period« respectively. This trend also penetrated into our country but could not attain a firm footing, although, in fact, it survived in a different

form. Whereas in Germany, even today, it is a matter of serious discussions which mammoth fauna should be wedged, as a »glacial« one, into their »interglacial« faunae with *trogontherii* and *antiquus*, the Hungarian scholars, towards the end of the second decade, growing tired of the barren theoretical play of shifting faunae to and fro, returned to the most rigid monoglacialism and more or less persist in it to this day. The reason for this conspicuous reversion was the fact that, at that time, Hungarian scholars only knew faunae from two very restricted Pleistocene periods (some faunae of the »depression« between the first and second wave and of the last faunal wave) which they, being unable to divide them among the four glacial and three interglacial periods, simply considered to be arguments in favour of a homogenous and indivisible glaciation.

Some lucky findings filling up gaps in their faunistic and stratigraphical knowledge and the purposeful exclusion of foreign faunal data from their research work helped the Hungarian scholars to create a basis on which, if developed further, they could bring their own particular problems nearer to solution.

Researches have shown that the development of our Quaternary faunae shows five consecutive principal types. We propose to call them faunal waves (»Faunenwellen«), because the course of their development can best be explained by comparing them to the waves of the sea collapsing into themselves. In each of these five »waves« evolution does not begin with the highly differentiated top forms of the preceding fauna, but again springs from a more primitive (perhaps even the same) faunal type and so attains its own evolutional peak. In other words, these faunal waves do not, with rare exceptions, develop from each other as evolutional descendants. On the other hand, within these waves, from their bottom to the crest, certain evolutionary changes, a certain development can be perceived — especially in dimensions — inasmuch as every form of life within one wave attains a higher degree of development than the corresponding form attained within the preceding wave. This briefly means that under certain circumstances, especially under the effect of climatic changes caused by the advancing ice sheet, the forms of life within a wave continue to develop, attain a perceptibly higher evolutional degree and greater size than their predecessors, and that towards the end of the wave they die out (?) giving up their places to the corresponding but more primitive forms within the next wave which, in their turn, pass through the same evolutionary specialization and disappear from the stage in the same manner. Summarising, whereas the German school presumes migration and recurrence of a warm and a cold mammoth fauna, our researches prove that, in the course of the Quaternary period, five non-recurring faunal waves succeeded each other. Each of these faunal waves, assimilating according to need to the environmental influences caused by climatic changes and the advance of the ice sheet, developed its own »cold« (arid-continental) top forms which with the reappearance of the former — milder, humid — environmental

conditions became extinct and ceded their place to the small, unspecialized forms of the new faunal wave. Within each wave these differences in specialization can, of course, be proved only in relation to some smaller forms. In connection with the larger-sized forms, the striking feature is that moving from preceding to succeeding wave we find them becoming gradually more primitive, which fact further proves that one cannot speak of recurring but only of new faunal waves.

Where, within one faunal wave, no increase in the sizes of forms can be observed, there the fact is indicative of the rate of progression that on the ridge of the waves all the forms are missing which were present in the trough of each wave, i. e. in its initial stage, but for the lack of adaptability gradually disappeared when the process of specialization by acclimatization set in.

The five faunal waves can briefly be characterised as follows :

First faunal wave : faunae with *Mastodon*, *Archidiskodon planifrons-meridionalis*, *Leptobos*, tridactyl *Allohippus*, (immigrated) *Canis* of American type, *Parailurus*, *Protarctos*, archetypal *Cervids*. The primitive elements gradually become extinct, and on the crest of the wave we get a modernised *meridionalis*-fauna. Barót-Köpec, Kisláng, Dunaalmás, Süttő (the travertine), Perrier, Tegelen, Senèze, Valdarno a. s. f. represent this faunal wave. Its fluviatile gravels, sands and terrestrial deposits are covered under the name of Villafranchian. Probably, this faunal wave can be divided into two phases of faunal evolution : a lower phase, with *Mastodons* and »*Elephas*« *planifrons*, and an upper one, with »*E. meridionalis*«.

Second faunal wave : faunae without Mastodons, with »*Elephas trogontherii*«, *Bison*, monodactyl form of *Equus*, with *Alces*, *Megaloceros*, *Cervus*, *Capreolus*, in place of the (extinct) primitive cervids (cf. *Rusa)*, with extinct — or nearctic — *Carnivora* and *Rodents* appearing for the last time simultaneously with new types *(Epimachairodus*, *Pachycrocuta*, *Nyctereutines*, *Baranogale*, *Pannonictis*, *Dolomys*, *Mimomys*, *Trogontherium*, *Hypolagus* a. s. f.). Generally speaking, with this faunal wave all groups which do not reach the end of Pleistocene, disappear. Classic habitats of the remains from this faunal wave are the red clays of the fissures in the Villány Mountains (Villány, Csarnóta, Beremend), Püspökfürdő, Gombaszög, the caves of the Schwäbische Alb (Sackdillingen, Moggaster) and the Forest-bed series of Cromer. Hence the designation »Cromerian«. The first of the two phases of this wave (Villányian) is characterized by certain forms doomed to become extinct later, and the second (Mosbachian) by the absence of these forms.

Third faunal wave : faunae with *Elephas (Palaeoloxodon) antiquus*, »*Rhinoceros merckii*« represented by peculiar species or subspecies of the groups characteristic of the cave-bear faunae with Mammoth and woolly Rhinoceros. This very incompletely known stage has been made familiar by the fauna of Steinheim (Germany). The occurences in caves of the Mediterranean are still

to be revised. On the basis of its culture this stage is called the Chellean stage, but this name is incorrect as it has been taken over from archeology and originally indicates a stage in human culture. Up to the present time we are unable to distinguish its phases.

Fourth faunal wave : this Pleistocene faunal wave, which is the best known of all, is characterised by *mammoth*, *horses*, *bisons*, *Bos primigenius*, *Megaloceros*, *red deer*, *reindeer*, *ibex*, *Rupicapra*, *cavebear*, *hyena*, *wolf* and *lion*, by the *polar fox* and the *Gulo*, by rodents such as the *Microtines*, the *lemmings*, large and dwarf *hamsters*, *jumping mice*, *Citellus*, *Ochotona* and, besides the usual insectivores, by the *Desmana*.

Abundant occurrences and findings, cultural remains and favourable stratigraphical data enable us to subdivide this faunal wave. On the basis of investigations made but still requiring completion in many respects, we distinguish four phases :

1*st phase :* without arctic microfauna, with meridional forms, e. g. *Macaca*, *Testudo ;* the large mammals appear in remarkably small species. In Hungary this phase is well characterised by the fissure of Süttő.

2*nd phase :* the fauna has a subarctic forest character, the dominant form is the *cave-bear*, but *Asinus* and *Cuon*, both missing in the next phase, are still present. Characteristic occurrences are Subalyuk, Ponorohába, Cotencher a. s. f.

3*rd phase :* the former arctic fauna without *Asinus* and *Cuon*. This phase yields most of the cave-faunae. It is represented in Hungary by the Szeleta cave, the Istállóskő, the Herman cave a. s. f.

4*th phase :* in the faunae characterized by the preponderance of the reindeer instead of the cave-bear, there appear the characteristic forms of the tundra — the *lemmings* — and the rodents of the cold steppe *(Cricetus*, *Citellus*, *Ochotona*, *Allactaga)* and steppe birds, e. g. *Syrrhaptes*. Thoroughly examined occurrences of this phase are in Hungary Pilisszántó, Puskaporos and the Remetehegy abri.

Fifth faunal wave : following the extinction or disappearance of the *mammoth*, woolly *rhinoceros*, *elk*, *giant deer*, *reindeer*, *cave-bear*, *lion*, *hyena*, *Gulo* and of many northern rodents of the cold steppe there develops, in the Holocene, the faunal picture as it exists today under our climate. Apart from the mixed forest and steppe character of this fauna, and the absence of the large Pleistocene forms its most remarkable feature is the appearance of domestic animals.

The first two of these five faunal waves represent consecutive waves of immigration from North America and Siberia, the third gives an opportunity to infiltration of the south-eastern (and even southern) elements, the fourth indicates an increase in strength of the elements from the inner parts of the Eurasian continent, and the last wave shows the advance of the western-southern humid element.

Correlation of the Faunal Waves

It is not our intention to interfere with the parties disputing for several decades the point of how to reduce to a common denominator the diverse divisions of the Quaternary beds. On the other hand, it is absolutely necessary for us to elaborate the question of how a division of ages based on the paleontology of terrestrial vertebrates can be placed within the great malacological-stratigraphical system of historical geology. In addition, we must deal separately with the chronological division developed independently by the geomorphologists and astronomers ; with the first, because of the practical problems of the identification of deposits, and with the latter, because of its absolute importance from the point of view of chronology.

So far it has been very difficult to establish parallelistic moments, for while stratigraphical and malacological data were being collected mainly on the Mediterranean and Atlantic coasts, morphological (glaciological) data and data emanating from terrace studies all issue from sources in the neighbourhood of the Alps and in the area of the retreating continental ice sheet. The two divisional systems could only then and there be brought into accord when and where it was possible to reconcile the morphological system of terraces with an identical number of changes in sea level of the same direction and volume (i. e. in the region of the Mediterranean). Only in this manner did it prove successful to project, with the aid of an intercalation of the system of fluvial terraces, the chronology determined by the fluctuations of the glaciers onto the rhythmicality of the Mediterranean sea level changes and, by this route, onto the sedimentary cycles and malacological horizons of Hungary. It became possible, by this method, to correlate the Günz glaciation with the Calabrian, the Mindel with the Sicilian, the Riss with the Tyrrhenian and the Würm with the Monastirian. (However, the correlation of the northern [climatic] malacological marine horizons is still very uncertain.)

At this stage, only a thin line separated the marine malacological chronology from being brought into parallelism with the division, based on vertebrate-paleontology, of the continental deposits and the isolated sediments of the caves.

Ever since the end of the last century it would have been possible to establish parallelism on basis of the four glacials, had it not been prevented by the obstinate search of vertebrate-paleontologists for »cold« and »warm« faunae. A fair amount of data had been collected in support of the vertebrate-faunal character of the terraces of different ages, yet belated recognitionand acknowledgement of the consecutive faunal waves prevented the full recognition of the true connections. Now that the theoretical calculations of *Milankovič* and *Mišković* relating to the astronomical chronology of the Glacials — especially in the evaluation of *Soergel* and *Bacsák* — turned the

recognition of the Glacials in a new direction. The periods considered up to now simply as a succession of subsequent faunal waves became a practical reality replacing the supposed succession of cold and warm faunae.

It would be an exaggeration, of course, to maintain that it is possible to evaluate faunistically every environmental influence or, reversely, to retrace in a reliable manner all faunistical differences to changes of environment. On the contrary, quite a number of problems are still open. The question of the stadials and interstadials, together with the problems of the so-called »Vollgliederung«, is for the time being faunistically inapproachable. May be, this is because we do not dispose of sufficient faunistical data, or, because we still look at the interstadials — on the authority of *Soergel* — through the eyes of the old contemplators of the glacial periods.

Finally, a new point has come to be of importance : in the succession of faunal waves we do not yet perceive the adequate factor evolving the glacial periods. However, this is to a large extent a paleogeographical question, besides, it is not solely a problem of the glacial periods.

All this, of course, should not prevent us from correlating the four main glaciations of the Pleistocene together with the four bundles of terraces attached to them and the four phases of the fluctuation of the Mediterranean coast, with the four faunal waves of the period. Consequently :

Calabrian = Villafranchian = *Planifrons-Meridionalis* faunae. To this is attached the Günz glaciation and the fifth terrace of the rivers as also the Neoroumanian orogene.

Sicilian = Cromerian = Arnian + Mosbachian = *Trogontherii* faunae. Mindel glaciation and fourth bundle of terraces ; Bakinian orogene.

Tyrrhenian = Chelléan = *Antiquus* faunae. Riss glaciation, third bundle of terraces.

Monastirian = *Primigenius* faunae. Würm glaciation and second bundle of terraces.

Holocene period = present fauna, first terrace.

In conclusion, it should briefly be mentioned that from the chronological periods of archeology the Mousterian would cover the second phase (with *Cuon* and *Asinus*), the Aurignacian-Solutréan the third phase and the Magdalénian the last or fourth phase of the *primigenius* faunae.

Determination of the Age of our Quaternary Sediments

In relation to continental sediments the division of the Quaternary as outlined above is in many respects devoid of any practical value : it refers to marine sediments, to the regressions and transgressions and in the inner regions, at the best, to local terrace systems, sometimes to the sediments of caves and fissures, but leaves open the problem of the age of the enormous Quaternary

sediments filling up the youngest basins, in the first line that of the Hungarian Plain.

In order to surmount this very substantial obstacle and to get our chronology confirmed in the field, since without such a confirmation it remains hanging in the air, we must grasp every opportunity to interpose this or that sediment into the chronological order. In this respect the following are the most important Hungarian data :

1. Our »Meridionalis«-gravels and (at least the greater part) of our »Mastodon«-gravels are of Calabrian age. Thus, the high-level gravels and sands of the Danube-delta south of Budapest, at Ercsi and the outcropping, highly deposited part of the gravel extending from the Bakony and Velence Mountains to the SE as far as the Danube (Kisláng) and, finally, the sand and pebble beds of drillings below 300 m in the Alföld, with *Mimomys* of old shape (Szeged, Makó), should be ranged into this Age, to which also belong the travertines above Süttő and Dunaalmás (as its lower part).

2. The *Tulotoma böckhi* strata of the Hungarian Plain (to depths of 250 m and more), the terrace gravels of the Várhegy in Buda and the red clays of the fissures of the Villány region are considered to be of Sicilian age.

3. The fissures of the Calabrian travertine in Süttő were filled up in the first phase of the Monastirian, the low travertines at Tata belong to its second phase and all occurrences of typical loess to its last phase (typical locality for our chronology is Ságvár). Besides, all occurrences being certainly of second terrace origin belong to this age. The subsurface »blue clays and sands« of the Hungarian Plain produced without exception findings of Monastirian age.

4. Finally, the first terrace always yielded Holocene fauna. It is a grave deficiency of our chronology that due to the lack of paleontological findings and owing to the complicated character of the terraces, the huge gravel cover of the rim of the Little Hungarian Plain and of its adjoining system of terraces could not be properly classified.

The question of loess represents another serious problem to be solved. It is still undecided whether deposits existed before the Monastirian IV which could be considered as loess. It is easily imaginable that under our climatic conditions typical loess did not form until the Monastirian IV, inclining towards the arid-subarctic as proved by its subarctic tundra or steppe fauna, set in.

Many further data need to be carefully collected before we can proceed to the classification of the huge series of fluviatile sediments from the Quaternary covering the Great Hungarian Plain. Even if we rely on the scanty data at our disposal today, we can, with a fair amount of certainty, classify from the succession of coarse grained layers the thick series of Quaternary deposits of the Great Hungarian Plain, parallel to the pebble terraces, possessing in the alternations of clay-sand-pebble layers observable in the sections of deep borings, a reliable control.

SUMMARY

Comprehensive vertebrate-paleontological researches indicate five phases in the Quaternary chronology of the Great Hungarian Plain, which are characterised not — as was hitherto believed — by the alternation of the same cold and warm faunae, but by the succession of five faunal families or faunistic waves of easily discernible types. These five faunal waves are as follows:

1st wave : faunae with »*Mastodon*« *arvernensis* and »*Elephas*« *meridionalis*. Calabrian (Villafranchian) stage, fifth (Günz) terrace, gravels with *E. meridionalis*. Chief occurrences : Baród-Köpec, Kisláng, Süttő.

2nd wave : »*Trogontherii*« faunae. Sicilian (Cromerian), fourth (Mindel) terrace. Chief occurrences : Villány Mountains, Püspökfürdő, Gombaszög, Brassó, a. s. f.

3rd wave : faunae with *E. antiquus*. Tyrrhenian. Third (Riss) terrace. Only Hungarian occurrence : Solymár.

4th wave : faunae with *E. primigenius*. Monastirian. Second (Würm) terrace. This wave can be divided into four phases : warm fauna with *Testudo* and *Macaca*, fauna with *Asinus* and *Cuon*, fauna with cave-bear, mammoth and bison and, finally, an arctic-subarctic tundra and steppe fauna.

5th wave : present (forest and steppe) fauna.

РАСЧЛЕНЕНИЕ ЧЕТВЕРТИЧНОГО ПЕРИОДА НА ОСНОВАНИИ ФАУНЫ ПОЗВОНОЧНЫХ

М. Крецой

Резюме

На основании независимых от результатов исследований посторонних дисциплин, сводных исследований фауны позвоночных котловины гор Карпат, расчленение четвертичного периода может быть осуществлено следующим образом :

I. Калабрийский ярус. — Фауны : Anancus, Archidiskodon planifrons — meridionalis, Leptobos, Allohippus (tridaktyl=трехпальцевый !), с примитивными формами Canis, Parailurus, Protarctos, Eucladocerus, Metadicroceros. Это соответствует фаунистическому типу местностей Перрье, Сенеце, Валдарно, Тегелен. Местонахождения : Барот — Кёпец, Кишланг, Дунаалмаш, Шюттё (травертин) ; в нижней фазе (баротский подъярус) лигниты (Леффе) травертины, а в верхней фазе широко распространенные песчано — гравийные покровы, (арнский подъярус) — т. е. континентально — флювиатильное развитие яруса — виллафранкский ярус.

II. Сицилийский ярус. — Фауны без мастодонтов (Anancus, мамонт) с »Elephas trogontherii«, бизоном, однопальцевым monodactyl ? Equus, вместо дюжих »rusoid« и »polyclad« оленей с видами Alces, Megaloceros, Cervus, Capreolus, как и появляющимися здесь в последний раз южными и неарктическими формами Epimachairodus, Pachycrocuta, Nyctereutina, Baranogale, Pannonictis, Dolomys, Mimomys, Trogontherium, Lagotherium (= Hypolagus). Классические месторождения ; террароссовые заполнения щелей Вилланьских гор (Беременд, Виллань, Чарнота), Пюшпёкфюрдё, Гомбасёг, Брашшо. Сюда относятся пещеры Швабской Альбы (Саккдиллинген, Моггастер), Мауер, Мосбах, кромерская серия Форест бед, Сензел и т. д. Характер фауны в его нижней части (вилланьский подъярус) определяется появлением перечисленных древних форм, а в верхней части (мосбахский подъярус) — их отсутствием ; первая характеризуется слоями терра росса, а последняя гальками террасы № IV (миндель), по крайней мере в континентальном развитии яруса.

III. Тирренский ярус. — Фауны с Hesperoloxodon antiquus,»Rhinoceros« mercki, с группами следующих фаун пещерного медведя, но со свойственными, характеристичными для яруса видами или подвидами. Макрофауна этого, фаунистически еще неполно известного яруса представляется Штейнгеймом, а его микрофауна еще не опубликованной фауной шоймарской пещеры.

IV. Монастирский ярус. — Вюрмские фауны с мамонтом, пещерным медведем и Rangifer-ом можно разделять на четыре фазы :

1. Теплая фауна с южными формами, как напр. Testudo, Macaca, небольшой Leo, небольшая Crocuta и т. д. Эту фазу, хорошо известную во Франции и Испании, характеризует фауна заполнений щелей д. Шюттё.

2. Характеристичная субарктическая фауна с пещерным медведем, Asinus-ом и Cuon-ом. Аналогии фаун этой фазы, сопровожденных западной мустьерской культурой, предоставлены пещерой Шубайук, местонахождениями дд. Понорохаба и Уппонь, как и недавно вскрытым, более глубоким плейстоценовым горизонтом пещеры в д. Чаквар.

3. Предыдущая арктическая фауна без Asinus-a и Cuon-a, сопровожденная оринякской и солютрейской культурами. Этот горизонт представлен пещерой Селета, горой Ишталлошкё, пещерой Германн и т. д.

4. Господство пещерного медведя возьмет на себя Rangifer, наряду с которым присутствуют Dicrostonyx, Lemmus, Gulo как и субарктические степные элементы. Магдаленская культура. Хорошо обыщенными местонахождениями этой фазы являются пещера Пушкапорош, каменная ниша горы Реметехедь в д. Пилишсанто.

Весь ярус в своем разнообразии показывает на местности едва ли синхронизируемую серию отложений глины, самана, песка и лёсса. На настоящей степени развевленных изысканий можно установить только то, что осадки террасы № II, как и типичный лёсс следует отнести сюда. Все месторождения типичного лёсса, подтвержденные культурой, оказались магдаленскими.

V. Голоцен. — Современная фауна с его лесными и степными формами.

В противоположность соображениям, обоснованным старой интерпретацией ледниковых и междуледниковых периодов, т. е. многократным возвращениям одной и той же холодной или теплой фауны, самым значительным характером очерченного в предыдущем фаунистического разделения четвертичного периода является последовательность пяти волн фауны, окончательно сменяющих одна другую.

Из пяти фаунистических волн первые две представляют две консекутивные волны иммиграции из Северной Америки и Сибири, третья показывает инфильтрацию юго-восточных и южных элементов, четвертая отмечает продвижение евразийских внутриконтинентальных элементов к западу, а пятая, в противоположность этому, наступление западного — южного влажного элемента.

DIE ERDGESCHICHTLICHEN RHYTHMEN DES PLEISTOZÄNZEITALTERS

Von
P. KRIVÁN
Ungarische Geologische Anstalt, Budapest

Vorgetragen auf dem Ungarischen Alföld-Kongress, am 27. September 1952

Zum Studium der Sedimentbildung im ungarischen Pleistozän können wir die Wasser-(Süsswasser-) Ablagerungen nicht zu Grunde nehmen, aus folgenden Ursachen :

1. Diese sind nur sekundäre Derivate der Luft, des eigentlichen sedimentbildenden Mediums der Kontinente.

2. Sie haben sich unmittelbar aus dem Wasser abgesetzt, sodass sie von der Differenzierung der Meeressedimente im Wesentlichen nur in ihrer kontinentalen Lage — d. h. in ihrem Gehalt an Potenzialenergie — abweichen.

3. Sie haben einen ausgesprochenen Übergangs- (amphotären) Charakter, da ihr Ablagerungsmedium mit dem wichtigsten transportierenden Medium übereinstimmt.

4. Die Stelle ihrer Ablagerung ist ein kontinentaler Becken. (Bei atmogenetischen Sedimenten bedeutet dies die Stufen der Potenzialenergie, nämlich die Tiefebenen z. B. das Zwischengebiet von Donau und Theiss, den Westteil des Dunántul, Paks.)

Letzteres bedeutet keinen Widerspruch, da es nur auf die Verschiedenheiten der anemo- und hydrogenetischen kontinentalen Sedimente hinweist. Diese Verschiedenheit wird auch von den anemogenen Sedimentreihen des ungarischen Pleistozäns bewiesen. Die mächtigste anemogene Sedimentreihe (Löss und Treibsand) kam dort zustande, wo originell oder während der Transportierung, Inseln minimaler topographischer Böschung, also Stufen der Potenzialenergie vorhanden waren oder sich bildeten z. B. bei Paks oder im Süden der Ebene zwischen Donau und Theiss.

Die charakteristisch-kontinentalen anemogenen Sedimente reinen Typs konnten sich in jeder kontinentalen Periode bilden ; sie konnten von den Uranfängen der Sedimentbildung aus zwar lückenhafte, aber doch vollkommen anemogene Sedimentreihen zustande bringen, wenn nur dazu die entsprechende Topographie (Energiestufen) zur Verfügung stand.

Bisher wurde die Gliederung des Pleistozäns nicht auf Grund des sedimentbildenden Mediums, des Trägers des geologischen Rhythmus, nämlich des

Windes vorgenommen, sondern auf Grund der klimatischen Verhältnisse, die, wenn auch von der Solarität beeinflusst, doch nur Funktionen des Windes sind.

Wenn wir die solare Wirkung, die nur vom Breitengrad des Ortes abhängt, als konstanten Faktor ausser Acht lassen, ist es klar, dass die klimatischen Veränderungen selbst Funktionen und daher nicht bestimmende, sondern nur kennzeichnende, begleitende Erscheinungen des herrschenden regionalen Windsystems sind. Deshalb hat das Bestreben, das Pleistozän laut einem System zu gliedern, das selbst auf Grund einer abhängigen Veränderlichen, nämlich des Klima geschaffen wurde, keinen einheitlichen Erfolg erzielt. Diese Unsicherheit kennzeichnet z. B. die stratigraphische Einordnung der rein anemogenen Sedimente. Löss und Treibsand wurden gleichmassen als während der Glazialen gebildete Sedimente betrachtet.

Es ist klar, dass der geologische Rhythmus mit einem rhythmischen Richtungswechsel des sedimentbildenden Mediums gleichbedeutend ist. Dieser Richtungswechsel ist bei der Luft eine Funktion der Jahreszeiten und hat bei den anemogenen Sedimenten eine rhythmische Ablagerung zu Folge. Wenn irgendetwas — z. B. das Inlandeis — diesen Richtungswechsel auf die Dauer beeinflusst, also die Herrschaft einer bestimmten Windrichtung auf längere Zeit sichert, so bedeutet das über die jährliche Rhythmizität hinaus die Ausbildung von Sedimentationszyklen.

Wenn wir der jahreszeitlichen Rhythmizität des ablagernden Mediums auf Grund der Lösstextur folgen, so finden wir, dass der Staub, der aus der Luft auf eine trockene, grasbewachsene Oberfläche herabfiel, keine rhythmische Anordnung besitzt. Im Löss, das auf trockener Oberfläche zustandekam, liegen die Glimmerteilchen parallel mit den Wurzellöchern orientiert. Die Löcher werden von den grösseren Quarzkörnern (gerolltes Material) und den Schwermineralien mantelartig umgeben. Der gutsortierte Staub—Gesteinsmehl—sondert sich vom gröberkörnigen, gerollten Material ab. Diese Absonderung weist auf die Arbeit verschiedener Windrichtungen hin.

Wenn der Staub auf eine nasse, grasbedeckte Oberfläche fiel, so weist der solcherart gebildete Löss eine Schichtstruktur, also eine rhytmische Ablagerung auf. Die etliche Zehntelmillimeter dicken Schichten des gutsortierten Gesteinsmehls wächseln sich rhythmisch mit Schichten von parallelgerichteten Glimmer, Schwermineralien und gerollten Körnern grösser als 0,1 mm ∅. Es unterscheiden sich also zwei Gruppen über und unter 0,1 mm ∅. Der Anteil der grösseren Gruppe beträgt ungefähr 5%. Es handelt sich also um die Absonderung zweier Korngrössegruppen : die eine ist auf Grund von Korngrösse und spezifischem Gewicht sortiert, die andere ist z. T. gerollt, und von wechselndem spezifischem Gewicht.

Das Grundmaterial des Lösses, das Gesteinsmehl enthält keine Schwermineralien. Es besteht aus Quarz und Karbonaten. Andererseits beweisen die

Körner über 0,1 mm ∅ (zusammen mit den gleich grossen und kleineren Körnern von Schwermineralien) eine überraschende Ähnlichkeit mit der Zusammensetzung der naheliegenden Fluss-Sedimente. Diesen Zusammenhang haben *Vendl*, *Takács* und *Földvári* zum Beweis der lokalen Abstammung des Lösses (nämlich aus der Donau) benutzt. Es ist unbedingt richtig, die Schwermineralien und die groben Quarzkörner aus den Donausedimenten herzuleiten, aber das bedeutet nicht, dass die lokale Herkunft des ganzen Lössmaterials bewiesen sei. Diese auf Schwermineralien begründete Ansicht ist schon mit Rücksicht auf die räumliche Verteilung der Schwermineralien unhaltbar. Wenn wir in Betracht nehmen, dass in den Lössproben von der westlichen, der Donau näherliegenden Flanke des Börzsönygebirges sehr grosse Mengen von Schwermineralien vorkommen, so können wir das Minimum an Schwermineralien auf der Ostflanke des Gebirges nur mit der Wirkung lokaler Winde erklären. Der lokale Wind schleppt nämlich mit seiner kleinen Deflationswirkung den Donausand auf die Westseite hinauf, aber infolge der topographischen Steigung lässt er ihn dort auch fallen. So kommt auf die Ostseite kaum etwas hinüber.

Die Ansicht, laut welcher das Lössmaterial aus dem Überschwemmungsgebiet der Flüsse herstammt, ist selbst dann falsch, wenn wir die rhythmische Struktur des Lösses nicht kennen. Zur Entstehung von Löss auf der Ostseite der Donau ist die Deflationswirkung von Westwinden nötig. Selbst wenn wir ausser Acht lassen, dass die Donau während der Lössbildung, und hauptsächlich vorangehend, grobe Schotter ablagert, und ihr Bett mit Kieselstein füllt, müssen wir auch eine so starke Deflation annehmen, die die ganze Geschiebemenge der Donau durchbewegt und in der Windrichtung sortiert hat. Wenn also der Löss bzw. sein Grundstoff von den Donausedimenten stammen sollte, müssten wir zusammen mit ihm, auch den gleichwertigen Donautreibsand finden. Dagegen ist die Zusammensetzung des Lösses in der vorausgesetzten Deflationszone ungefähr dieselbe, wie in den Gebieten weiter östlich. Die neuesten Untersuchungsergebnisse haben bewiesen, dass während der Lössbildung praktisch minimale Mengen von Treibsand entstanden. Der regionale Treibsand und der Löss sind einander antagonistisch und schliessen sich gegenseitig aus. Da aber während der Lössbildungsperioden der regionale Ostwind herrschte, möchten wir annehmen, dass die zur Lössbildung nötige Deflation vom Ostwind zustandegebracht wurde. In diesem Fall sollte aber das klastische Material der Donau in westlicher Richtung zu finden sein, nach der Windrichtung sortiert. Die geologischen Tatsachen rechtfertigen die obigen Voraussetzungen nicht. Deshalb ist es vielleicht garnicht nötig zu erwähnen, dass die Deflationswirkung der Winterwinde stark von der zementierenden Wirkung des Eises vermindert wird. Die Theorie lokaler Lössbildung verknüpft Erscheinungen, die nicht zusammengehören.

Die Füllung des Beckens des ungarischen Alföld mit hydrogenetischen Sedimenten bedeutet keine genetische Herleitungsrichtung für die Lössbildung,

sondern nur Anlass und Gelegenheit, um an den präformierten Stufen der Potenzialenergie vor sich gehen zu können.

Wenn wir auf die rhythmische Struktur des Lösses zurückkehren, so ist es klar, dass die Körner über 0,1 mm ∅ und die Schwermineralien lokaler Abstammung sind, nämlich Produkte der schwachen Deflationswirkung der überwiegend westlichen lokalen Sommerwinde. Diese können wir als lokalen westlichen Anteil bezeichnen zum Unterschied vom gutsortierten Grundmaterial das von den weit herkommenden, östlichen Winterwinden abgesetzt wurde. Dieses letztere Material von Korngrösse unter 0,1 mm ∅ nennen wir den östlichen Anteil. Die Menge ähnlich grosser Schwermineralienkörner lokaler Abstammung ist so gering, dass sie praktisch gar nicht in Rechnung gezogen werden kann.

In einer anemogenen Sedimentreihe können wir bei einer Schicht für Schicht fortschreitenden Probeentnahme, die Intensitätsverhältnisse der Windrichtungen durch die Mengenanteile der zwei obengenannten Gruppen veranschaulichen. Im Laufe der Untersuchung der Pakser Lösswand haben wir eine Windkurve hergestellt. Mit dieser Methode haben wir Angaben erzielt, die die Kenntnis der Windverhältnisse im Pleistozän wesentlich ausbreiten und weitergeführt eine wichtige Rolle bei der Klärung älterer Verhältnisse auf den Kontinenten spielen.

Auf die Herkunft des Lössmaterials zurückkommend können wir behaupten, dass dessen grösster Teil fremder, östlicher Herkunft ist. Damit haben wir uns von der lange ausschlaggebenden Konklusion von *Vendl*, *Takács* unn *Földvári* befreit. Mit der Klärung der Herkunft des Lössmaterials können wir die synthetisierenden Feststellungen von *Bulla* als bewiesen betrachten. Und nachdem wir bei der Frage der Herkunft schon auf den erdgeschichtlichen Rhythmus des Pleistozäns hingewiesen haben, ja seine Kenntnis gleichmassen voraussetzten, sind wir endlich so weit, die Besprechung seines Mechanismus vorzunehmen.

Betrachten wir nun die Faktoren, die die periodische Richtungsveränderung des enger genommenen kontinentalen ablagernden Mediums, — der Luft, — bzw. der transportierenden Kraft, — des Windes, — und dadurch den erdgeschichtlichen Rhythmus bewirkt haben.

Der Mechanismus der erdgeschichtlichen Rhythmen des Pleistozäns

Die Westwinde werden in Funktion der Insolationsveränderung zu einem eisbildenden System. Das Inlandeis bildet sich aus ; dieser Vorgang dauert bis zur Zeit, da der grosse Luftdruck übers Eis einen Wert erreicht, wo er die niederschlagführenden, eisbildenden Westwinde von der Eisdecke fernhalten kann. Die Bildung des Inlandeises wird langsamer und kommt dann zum Halt. Zugleich drängt das südliche Raumgewinn des Eises die Luftdruckmaxima

und -minima, und folgemässig die regionale Windsysteme ungefähr 15 Breitengrade nach dem Süden, dem Äquator entgegen. Zwischen dem Inlandeis und dem Luftdruckmaximum über den Alpen ist nur ein enger Kanal vorhanden, wo die Westwinde nicht mehr durchkönnen oder wenigstens soweit selektiert werden, dass die *Köppen*'sche Klimarevolution, von regionalen Ostwinden charakterisiert, als allgemein verbreitet angenommen werden kann. Wenn wir allein das Ausmass der Verdrängung nach Süden in Betracht nehmen würden, müssten wir zum gleichen Ergebnis gelangen, bloss würde dann die Elimination der Westwinde weit weniger vollkommen gewesen sein.

Das Klima der eisbildenden Perioden ist durch niedrige Jahresdurchschnittstemperatur, kühlem Sommer und mildem Winter charakterisiert. Die niederschlagführenden Westzyklonen konnten die Tiefebene, den Alföld, wegen dessen wachsender Okklusion vom Ozean her immer seltener aufsuchen. All das spielt sich aber noch während der Ausbildung der Eisdecke, also ungefähr bei dessen Maximum ab. Der überwiegende Teil der Glazialperioden ist mit der Ausbildung des Eises, also mit der Herrschaft der dazu nötigen Westwinde erfüllt. Diese brachten das oben charakterisierte Klima mit, das trotz seiner Armut an Niederschlag keineswegs trocken war, wie das zur allgemeinen Kenntnis gelangte, sondern zufolge der niedrigen jährlichen Verdunstung humider, dunsterfüllter, als heute. Darum war der grösste, mit Westwinden charakterisierte Teil der Glazialperioden den Wäldern günstig, ja die Wälder erreichten ihre maximale Verbreitung eben während der Glazialen.

Nachdem aus astromechanischen Gründen die Insolation zu wachsen anfängt, und zweitens der hohe Luftdruck über die Eisdecke den Weg der Westwinde versperrt, beendet sich auch die Ausbildung des Inlandeises. Zugleich erlangen die trockenen Ostwinde an Stelle der nach Süden abgelenkten Westwinde Herrschaft über die pseudoperiglazial gewordenen Gebiete. Es trifft ein extremes, trockenes Klima ein mit kaltem Winter und heissem Sommer. Das ist schon das Zeichen der eintreffenden Antiglaziale, die ihrerseits den Beginn der Interstadiale-Interglaziale andeutet. Von dieser, mit Ostwinden gekennzeichneten Perioden wurden die Voraussetzungen der Lössbildung möglich gemacht. Die pseudoperiglazial gewordenen Gebiete sind jetzt mit Steppe bedeckt. Die Lössbildung geht also während der Ostwindperiode vonstatten. Die Ostwinde bedeuten aber schon das Ende der Glaziale und die Anfänge der Inter-Periode. Sie dauern bis zur Mitte, bzw. Ende der Antiglaziale. (Würm I.)

Das extreme Klima bewirkte den Verfall und Rückzug der Eisdecke. Die Herrschaft der Ostwinde wird schwächer, der Westwind selektiert den östlichen Windgang, und lässt nur die stärkeren Strömungen zur Geltung kommen. Endlich bricht die Herrschaft der Ostwinde ab, der pseudoperiglaziale Zustand geht zu Ende. Die Wirkung der Eisdecke beginnt also nicht gleich beim Anfang der Glaziale, da doch der grösste Teil deren Zeitspanne für die Bildung der Eisdecke benötigt ist. Als eigentliche Folge des Inlandeises entsteht der pseudo-

periglaziale Zustand und diese beginnt erst im zweiten Teil der Glaziale und dauert bis zum Schwellenwert des Rückzuges, das heisst so lange, bis das Inlandeis die Herrschaft der Ostwinde noch aufrecht zu erhalten fähig ist. Darauf folgt eine durch Westwinde gekennzeichnete Periode, die den Verfall bis zum völligen Rückzug der alten, und die Entstehung der neuen Eisdecke gleichsam enthält. Diese Neubildung ging öfters nur zum Teil vor sich und sie konnte die Ostwindperiode nicht immer zustandebringen, da ihre Ausbreitung den Schwellenwert noch nicht erreichte.

Das ist also der erdgeschichtliche Rhythmus, der in der Sedimentation unmittelbar zur Geltung kommt und der die zyklische Beschaffenheit desselben zuwege brachte. Dieser erdgeschichtliche Rhythmus wird von den neuesten Forschungsergebnissen weitgehend bewiesen. Es ist genügend, den neulich von *Mihältz* bewiesenen stratigraphischen Zyklus Löss — sandiger Löss — Löss-Sand — lössiger Sand — Treibsand zu bedenken. Die Reihenfolge : Löss — sandiger Löss — Löss-Sand — lössiger Sand der Ostperiode wird vom regionalen Treibsand der Westperiode abgewechselt. Der nächste Zyklus wird wieder von Löss begonnen und von Treibsand beendet. Der regionale Löss und Treibsand schliessen sich gegenseitig aus. Bei der Neuwertung der Bohrungen aus dem Norden des Alföld und bei den neuen Bohrungen zwischen Donau und Theiss werden wir noch mehrere solche Ergebnisse erhalten.

Das der regionale Treibsand westlicher Herkunft ist, wird durch die Tatsache bewiesen, dass er östlich von der Donau vorkommt. Sein Stoff stammt von der Deflation der Donaugeschiebe. Offenbar gab es darunter auch staubartiges Material. Dies wurde vom Wind in östlicher Richtung verschleppt und in der Reihenfolge der Korngrösse deponiert. Dies geschah in den Westwindperioden, sodass das feine Trümmermaterial der Donau nur die Wassersedimente und die in Ausbildung begriffenen Tiegelzonen vermehren konnte. Die Trümmersedimente der Donau stehen also mit der Produktion des zur Lössbildung nötigen Materials in keinerlei Beziehung.

Es ist nun offenbar, dass die Begriffspaare West- und Ostrhythmus, bzw. Glaziale und Interstadiale nicht gleichbedeutend sind. Nachdem wir jetzt die Zeiteinteilung auf die Grossrhythmen zurückgeführt und die Wichtigkeit solcher Einteilung bewiesen haben, müssen wir zusammen mit der neuen Einteilung auch eine neue Nomenklatur einführen. Da die Begriffe »Interglaziale«, »Interstadiale« und »Glaziale« nicht mit den östlichen und westlichen geologischen Episoden und den aus diesen zusammengesetzten Zyklen gleichwertig sind, müssen wir neue Bezeichnungen einleiten. Bei der Einteilung des Pleistozäns müssen wir also die erdgeschichtliche Rhythmizität, die in der Sedimentbildung und Sedimentzyklen unmittelbar zur Geltung kommt, zu Grund nehmen. Ost- und Westrhythmus haben dieselbe Bedeutung, wie Transgression und Regression bei den Meeressedimenten. Diese Rhythmizität schliesst also die Präposition »Inter« aus. Im Lebensrhythmus der Erde gibt es keinen Halt,

keine Zwischenperioden. Die Rhythmen sind sich paarweise verbunden und es wird eine Glaziale nicht von einer Zwischenspalte zweier Glazialen abgewechselt — übringens sind auch Glaziale und Ostrhythmus überhaupt nicht gleichbedeutend — sondern von der entsprechenden Westperiode. So gibt es z. B. keinen Würm I und keine Interstadiale Würm I—II, wohl aber einen Würm I Ost und einen Würm I West. Um weitere Irrtümer zu vermeiden, müssen wir von der neuen Nomenklatur die Bezeichnungen, die das Wort »Glaziale« enthalten, ausschliessen. Neue präpositionale Wortbildungen würden nur neue Missverständnisse hervorrufen. Man sollte daher den Ostrhythmus mit dem griechischen Namen des Eises »*Kryon*« bezeichnen. Der darauffolgende erste Teil des westlichen Rhythmuspaares, der mit stetigem Rückzug der Eisdecke gekennzeichnet ist, sollte »*Kryophob*«-Periode heissen. Die Neubildung der Eisdecke geschieht immer noch während des Westrhythmus und heisst »*Kryophil*«-Periode. Auf diesem Grund stellen wir nun die neue erdgeschichtliche Tabelle auf und bringen sie mit der alten Tabelle in Beziehung. Es wird keine Mühe bereiten, die Sedimente der Gewässer und der Überschwemmungsgebiete in diese Tabelle einzureihen, da doch das jeweilige Klima immer eine Funktion der herrschenden Windsysteme ist.

Wir müssen hier aufmerksam machen, dass die Begriffe »Periglaziale-Pseudoperiglaziale« nicht unbedingt für das Gebiet zwischen dem 40. und 50. Breitengrad gültig sind, sondern nur in dem Falle, wenn dasselbe während des ganzen Pleistozäns periglazial gewesen wäre. Das periglaziale und pseudoperiglaziale Gebiet ist nämlich immer vom Inlandeis abhängig, es bricht mit dem Eis vor und zieht sich mit ihm zurück. Die Periglaziale steht unter unmittelbarem Einfluss der Eisdecke unter der Herrschaft föhnartiger Abwinde, die Pseudoperiglaziale aber unter indirekter Wirkung der Ostwinde.

Wir können die Sachlage mit untenstehender Folgerung klarmachen: Zur Zeit befinden wir uns in der Westperiode, die auf den Ostrhythmus des Würm III folgte. In den *Interstadien* finden wir ein mit dem heutigen analoges Klima. Daraus ergäbe sich offenbar, dass wir uns heute in einem peri- bzw. pseudoperiglazialen Gebiet befinden.

Diese Auffassung entstand derart, dass man das Pleistozän immer an Hand einheitlicher Lösswände erforschte und nicht in Gebieten, wo eine zyklische Abwechslung zwischen Löss und Treibsand stattfand. Folglich erlangten nur diejenigen Gebilde Wichtigkeit, die während des pseudoperiglazialen Zustandes des betreffenden Ortes entstanden sind. Es wäre aber falsch daraus zu folgern, dass Ungarn während des ganzen Pleistozäns ein pseudoperiglaziales Gebiet war, besonders dann, wenn wir die summierte Dauer der Ostperioden denjenigen der Westperioden gegenüberstellen.

Die Möglichkeit des Staubfalles besteht in jeder kontinentalen Periode. Aus diesem Staub kann sich wieder in jedem solchen Zeitalter Löss bilden. Die nötigen Voraussetzungen sind grasige Steppen (Steppenklima), Gebiete der

Materialproduktion (Deflationszonen), und vor allem Wind. Da aber der Löss ein lockeres kontinentales Sediment ist, das kurzerhand der Denudation verfällt, und dessen stehenbleibender Anteil von der Diagenese stark verändert wird, kann man die Lössbildungen, die vor dem Pleistozän entstanden sind, nur mit grosser Mühe erkennen. Das bedeutet aber nicht, dass seit dem Erscheinen der grasigen Steppen und dem Eintritt des Kontinentalzustandes überhaupt kein Löss sich bildete. Der Löss ist daher kein eigenartiges Pleistozängebilde, ja auch garnicht mit der Vereisung verbunden, sondern ebenso allgemein in den kontinentalen Perioden, wie der Treibsand. Die Voraussetzungen für seine Bildung sind das Steppenklima und der Staubfall. Es findet ja auch heute Lössbildung statt, z. B. in China, ohne dass jegliche Vereisung oder nur eine Tendenz derselben vorhanden wäre. In China sind aber die obengenannten Voraussetzungen, nämlich grasige Steppen und Staublieferung gleicherweise erfüllt.

Die Vereisung ist nicht zur Lössbildung nötig, sondern zur Entstehung des Steppenzustandes. In Europa hat sie daher als Faktor der Entstehung lössbildender Verhältnisse (Steppenzustand und östlicher staubliefernder Wind) eine spezielle Bedeutung. Deshalb hat jede, einen gewissen Schwellenwert durchschreitende Vereisung die Voraussetzungen der Lössbildung (Kryon) zustandegebracht. Folglich ist dann der Löss in jeder Vereisungsperiode auf den pseudoperiglazialen Gebieten entstanden.

Ganz natürlich gab es zu Beginn des Pleistozäns bedeutend weniger zur Lössbildung geeignetes, wasserarmes Steppengebiet als später ; der Raum der Lössbildung war also beschränkt und wurde von der Denudation der »Grossen Interglaziale« noch wesentlich vermindert. Gegen Ende des Pleistozäns aber gewann das lössbildende Steppengebiet durch die Auffüllung des Beckens immer grössere Verbreitung. Die ausschliessliche Bildung des Lösses im Würm III ist eine perspektivische Täuschung. Wenn wir von den drei letzten grossen Vereisungsperioden auf die Ausmassen der Würm-Eisdecke verweisen (siehe Abb. 1), die wesentlich kleiner als die vorangehenden zwei und ungefähr gleich gross, wie die vom Günz gewesen ist, wird es klar, dass wenn die Voraussetzungen der Lössbildung während des Würm (Weichsel) entstehen konnten, so musste infolge der vorangehenden, wesentlich grösseren Eisdecken des Mindel-Riss noch viel günstigere Verhältnisse geherrscht haben. Der ungarische Alföld kam 9 verschiedene Male unter Verhältnisse, die sich zur Lössbildung eigneten (vergl. die 9 Pakser Lösshorizonte).

Es ist ein Irrtum, das Material des Lösses mit der Wirkung des Eises und mit den Ablagerungen der Flüsse in Zusammenhang zu bringen. Das Lössmaterial besteht nicht — oder wenigstens nicht in bedeutendem Masse — aus Moränenprodukten oder aus lokalen Sedimenten. Der lössbildende Staub ist ein Gesteinsmehl von Korngrösse unter 0,1 mm ∅ das in den Ostperioden des Pleistozäns von grosser Entfernung in der Luft schwebend herkam. Die Verknüpfung der Abstammung des Lössmaterials mit der Eiswirkung entstand aus der irrtüm-

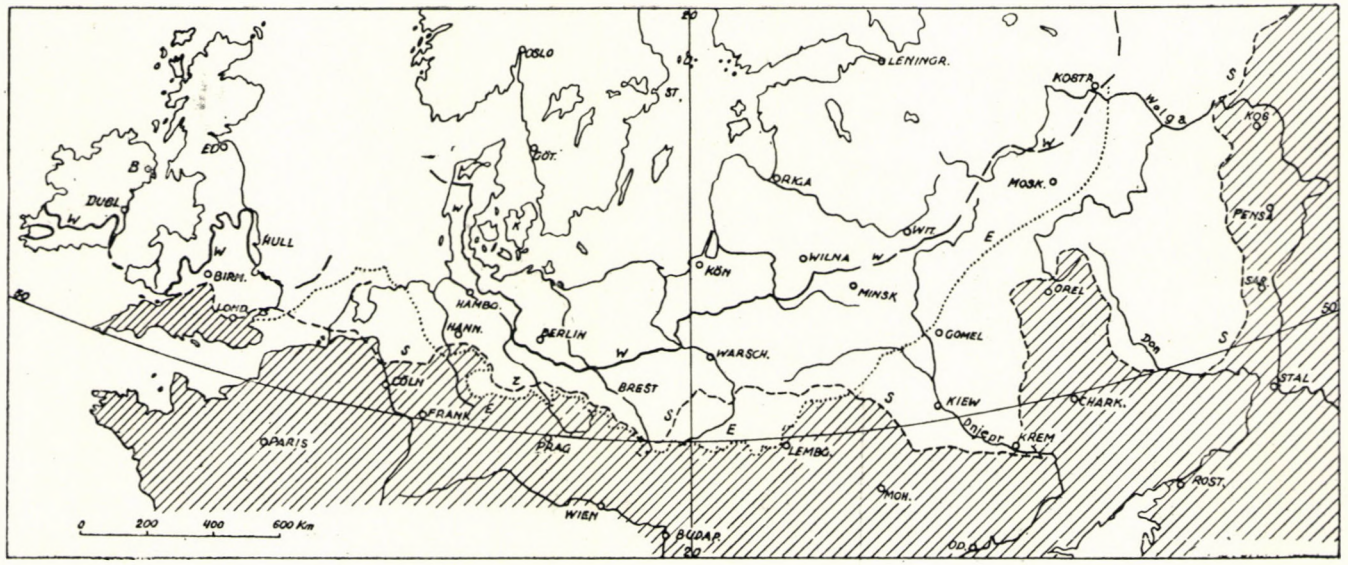


Abb. 1. Die Verbreitung der Inland-Eisdecken nach *Woldstedt*. E : Elster. S : Saale. W : Weichsel

lichen Erkenntnis, laut welcher die Lössbildung und die Vereisung in unmittelbarem Zusammenhang stehen.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Möglichkeit der Lössbildung besteht in jeder kontinentalen Periode. Ihre Voraussetzungen sind: Steppenzustand und staublieferndes Medium (Wind). In Europa kann der stofffliefernde Ostwind und der lössbildende Steppenzustand nur im Kryon während der Vereisung vorkommen. Infolge der Vergrösserung der Eisdecke über den Schwellenwert geriet der ungarische Alföld neunmal in lössbildenden, pseudoperiglazialen Zustand (vergl. Pakser Lösswand).

Von der mikrorhythmischen Struktur des Lösses können wir neben der vorherrschenden östlichen Windrichtung auf die sedimentbildende Wirkung der zweitrangigen lokalen Westwinde schliessen. Der Grundstoff des Lösses ist ein Gesteinsmehl östlicher Herkunft, der von Weitem vom Wind hergebracht wurde. Sie steht mit den Glazialen und hydrogenetischen Ablagerungen in keinerlei Zusammenhang.

In lückenfreien anemogenen Sedimentreihen wechselt sich der Löss mit regionalem Treibsand oder mit den gleichwertigen Tiegelzonen, die sich während der Periode herrschender Westwinde bildeten. Der Löss und der regionale Treibsand schliessen sich gegenseitig aus, sie sind einander abwechselnde Gebilde. Sie sind die Produkte der wechselnden östlichen und westlichen Windsysteme, die ihrerseits wieder Funktionen der Verbreitung der Eisdecke sind.

Die Gliederung des Pleistozäns kann auf Grund der Rhythmizität der Sedimentbildung und auf Grund der wiederkehrenden Sedimentzyklen geschehen. Die Zyklen bestehen aus zwei Teilen, aus einer West- und aus einer Ostepisode. Im Pleistozän des ungarischen Alföld konnten bisher 9 Zyklen festgestellt werden. Der Holozän ist der zweite von regionalen Westwinden beherrschte Teil des letzten unbeendeten kontinentalen Sedimentzyklus.

SCHRIFTTUM

Bacsák Gy.: A skandináv eljegesedés hatása a periglaciális övön (Die Wirkung der skandinavischen Vereisung in der Periglazialzone). M. K. Orsz. Meteorológiai és Földmágnességi Int. kisebb kiadv. új sorozat, 13. sz. Budapest.

Ballenegger R.: Adatok a magyarországi talajok kémiai összetételének ismeretéhez (Angaben zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der ungarischen Böden) M. K. Földtani Int. Évi Jel. Budapest 1916.

Ballenegger R.: A rög fizikája (Die Physik des Bodens). Kis Akadémia, Budapest, 1933. VIII. köt.

Bulla B.: Morfológiai megfigyelések magyarországi löszös vidékeken (Morphologische Beobachtungen auf ungarischen Lössgebieten). Földrajzi Közlemények, 61. köt., 169—201 old. Budapest 1933.

Bulla B.: A magyarországi löszök és folyóterraszok problémái (Die Fragen des ungarischen Lösses und der fluvialen Terrassen). Földrajzi Közlemények, 62. köt. 7—9. sz. Budapest 1934.

Bulla B.: A pleisztocén lösz a Kárpátok medencéjében (Der pleistozäne Löss im Karpatenbecken) I.—II.—III. Földtani Közlöny, LXVII—LXVIII. köt. Budapest 1937—1938.

Faragó M.: Nagykőrös környékének felszíni képződményei (Die oberflächlichen Gebilde der Umgebung von Nagykőrös). Földtani Közlöny LXVIII. köt. Budapest 1938.

Gaál I.: Közép-Európa moustiéri éghajlata állatvilága tükrében (Das Klima des ung. Moustérien im Spiegel seiner Fauna). Annales Musei Nationalis Hungarici. Vol. XXXIV. Budapest 1941.

Grahmann, R.: Der Löss in Europa. Mitt. d. Gest. u. Erdkunde. 2. Leipzig. Bd. 51., 1932.

Horusitzky F.: A »mocsárlösz« terminológiájáról (Zur Terminologie des Sumpflösses). Földtani Közl. LXII. köt. Budapest 1932.

Horusitzky H.: Lösztерületek Magyarországon (Lössgebiete in Ungarn). Földtani Közl. XXVIII. köt. Budapest 1898.

Kéz A.: A jégkor éghajlata (Das Klima des Eiszeitalters). Term. Tud. Közl. pótfüzetek 70. köt. 4. sz. 212. füzet, Budapest 1938.

Kölbl, L.: Studien über den Löss. Mitt. d. Geol. Ges. in Wien. 23, 1930.

Köppen, W.: Die Klimate der Erde. Grundriss der Klimakunde. Berlin u. Leipzig 1923.

Kretzoi M.: Betrachtungen über das Problem der Eiszeiten. Ann. Musei Nat. Hungarici XXXIV. Budapest 1941.

Mihăltz I.: A Duna—Tiszaköze déli részének földtani felvétele (Geologische Aufnahme im Süden des Zwischengebietes von Donau und Theiss). Handschrift. Szeged 1951.

Mihăltz I.—Ungár T.: Folyóvízi és futóhomok megkülönböztetése a fúrómintákban. (Das Unterscheiden von Flusssand und Treibsand in Bohrungen). Handschrift. Szeged 1951.

Mihăltz I.: Homokszemnagyság helyszíni meghatározása (Die lokale Bestimmung von Sandkorngrösse). Földtani Közl. LXXXII. köt. 1—3. sz. Budapest 1952.

Mihăltz I.: Az Alföld negyedkori üledékeinek tagozódása (Die Gliederung der Quartärsedimente auf dem Alföld). Acta Geologica Tomus II. 1—2, 1953.

Obrutschew, V. A.: Zur Frage über den Ursprung des Lösses. Iswestija des Tomsker Technologischen Instituts. 23. Bd. 1911.

Pávai-Vajna F.: Az Erdélyi medence löszfoltjairól (Über die Lössflecken des Transsylvanischen Beckens). M. K. Földtani Int. 1909. évi jelentése. Budapest 1911.

Peja Gy.: Negyedkori deflációs jelenségek a középső Ipolyvölgyben (Quartäre Deflationserscheinungen im mittleren Eipeltal). Földtani Közl. LXVIII. köt. Budapest 1938.

Scherf E.: Alföldünk pleisztocén és holocén rétegeinek geológiai és morfológiai viszonyai és ezeknek összefüggése a talajalakulással, különösen a sziktalajképződéssel (Die geologisch-morphologischen Verhältnisse der Pleistozän- und Holozänschichten des ungarischen Alföld, ihr Zusammenhang mit der Bodenbildung und besonders mit der Natronisierung der Böden). M. K. Földtani Int. 1925—28. évi jelentései. Budapest 1935.

Scherf E.: Hozzászólás Mottl Mária: »Az interglaciálisok és interstadiálisok a magyarországi emlősfauna tükrében« c. előadásához (Bemerkungen zum Vortrag: »Die Interstadialen und Interglazialen im Spiegel der ungarischen Mammalienfauna« von M. Mottl). Budapest 1941.

Soergel, W.: Die Vereisungskurve. Berlin, Bornträger 1937.

Vendl A.: A Csepel-sziget homokjáról (Vom Sand der Csepel-Insel.) Földtani Közlöny. XLIII. köt. Budapest 1913.

Vendl A.: A Duna budapesti homokjának ásványai és kémiai összetétele (Die mineralische und chemische Zusammensetzung des Donausandes bei Budapest). Anyagvizsgálók Közlönye, Budapest 1928.

Vendl—Takács—Földvári: A budapestkörnyéki löszről (Vom Löss der Umgebung von Budapest). Mat. és Term. Tud. Ért. LII. köt. Budapest 1935.

Vendl—Takács—Földvári: Újabb adatok a Börzsöny-hegység löszének ismeretéhez (Neuere Angaben zur Kenntnis des Lösses im Börzsönygebirge). Mat. és Term. Tud. Ért. LIV. köt. Budapest 1936.

Wagner R.: A magyar Alföld szélviszonyai (Die Windverhältnisse im ungarischen Alföld). Szegedi Alföldkutató Bizottság Könyvtára. III. szakoszt. 9. sz. Szeged 1931.

Woldstedt, P.: Norddeutschland und angrenzende Gebiete im Eiszeitalter. Koehler-Verlag, Stuttgart 1950.

ГЕОХРОНОЛОГИЧЕСКАЯ РИТМИЧНОСТЬ ПЛЕЙСТОЦЕНА

П. Криван

Резюме

Лёсс образовывается в течение каждой континентальной эпохи. Условия образования следующие: пустынное положение и среда, переносящая пыль, (ветер). В Европе, восточный ветер, переносящий материал и пустынное положение, способствующее лёссообразованию возможны только в Крионе, в течение оледенения. Венгерский бассейн, по ледяному покрову, превышающему порожную величину, находился в 9 случаях и в течение продолжительного времени в лёссообразовывающем и псевдопериглациальном положении (см. обнажения в Пакш).

Микроритмичная структура лёсса, ввиду господствующего восточного направления ветра, указывает на осадкообразовательное воздействие второстепенного, западного, местного ветра. Материал лёсса является восточной, перенесенной через большое

расстояние пылью, которая не зависит от осадков, образованных речными водами и льдами. У бесщельных, анемогеновых свит (Область между Дунаем и Тиссой), лёсс сменяется подвижными песками или эквивалентными этим саманными зонами, образованными в участке ветра. западного господствующего направления. Лёсс и региональные подвижные пески взаимно исключают друг друга, они являются чередующими образованиями т. е. осадками восточной и западной господствующих систем ветров, ритмично сменяющими друг друга в зависимости от развития ледяного покрова.

Подразделение плейстоцена на основании ритмичности осадкообразования и повторяющихся периодов возможно. Периоды состоят из двух частей : восточного и западного эпизодов. Плейстоцен венгерского бассейна показывает 9 периодов. Сам голоцен является вторым эпизодом последнего, неоконченного континентального периода осадкообразования, характеризующегося региональными западными ветрами.

DIE BILDUNG DER KARBONATSEDIMENTE IM ZWISCHENGEBIET VON DONAU UND THEISS

Von
P. KRIVÁN

Ungarische Geologische Anstalt, Budapest

Vorgetragen auf dem Ungarischen Alföld-Kongress am 26. September, 1952

Materialprüfung. Die Karbonatgesteine im Gebiet zwischen Donau und Theiss lassen sich in zwei Gruppen teilen :

1. Evaporitkarbonate (Teichdolomit).
2. Indirekte biogene Karbonate (Süsswasserkalk).

Die Evaporitkarbonate (Teichkreide, Teichdolomit, Kalkschlamm) sind weisse bis hellgraue, lockere, feinkörnige Ablagerungen. Ihre Kornverteilungskurve besitzt zwei Maxima : das eine fällt auf die Tonfraktion (kleiner als 0,002 mm ∅), das andere auf den Feinsand (0,01—0,1 mm ∅). Das erste bezieht sich auf die salzsäurelöslichen Karbonate, das zweite hauptsächlich auf den unlöslichen Sand, der überwiegend aus Quarz besteht. Wird der lösliche und unlösliche Anteil getrennt untersucht, so findet man, dass im unlöslichen Teil beide Maxima scharf hervortreten, während bei den Karbonaten das zweite Maximum in der Feinsandfraktion verschwommen ist oder völlig fehlt. Der Ort der Maxima stimmt beim löslichen und unlöslichen Anteil überein und fällt auf die Ton- bzw. Feinsandkategorie, wie man das auch bei den originellen Evaporitkarbonaten beobachten kann.

Wenn wir die Beobachtungen und Abbildungen von *Mihăltz* mit der Veränderung des Ca^{++}- und Mg^{++}-Gehaltes der Evaporitkarbonate in Funktion der Korngrösse vergleichen, so können wir das zweifache Maximum bei den Karbonaten auf folgender Weise erklären : die Veränderung des Karbonatgehaltes variiert meistens verkehrt mit der Korngrösse. Das scharf hervortretende Maximum befindet sich meistens in der Tonfraktion, manchmal nach der Schlammfraktion verschoben. Der Ort des Nebenmaximums fällt zwischen den Grenzen 0,02—0,1 mm ∅. Der Karbonatanteil in der Schlamm- und Tonfraktion verhält sich wie 3 : 1 zu den gröberkörnigen Karbonaten. Wenn wir das Verhältnis von Ca und Mg in der Funktion der Korngrösse betrachten (Abb. 2), so erweist die Tonfraktion eine dolomitartige Zusammensätzung (Ca^{++} : Mg^{++} : 1 : 1) bei den grösseren Fraktionen finden wir aber einen Überschuss an Ca. Da die Verhältnisse der später zu beweisenden Teichdolomitbildung die Sekretion kleinster Körnchen begünstigen, ist die Anwesenheit von Dolomit in den gröberen Korngrössenklassen nicht wahrscheinlich. So kann man sich den

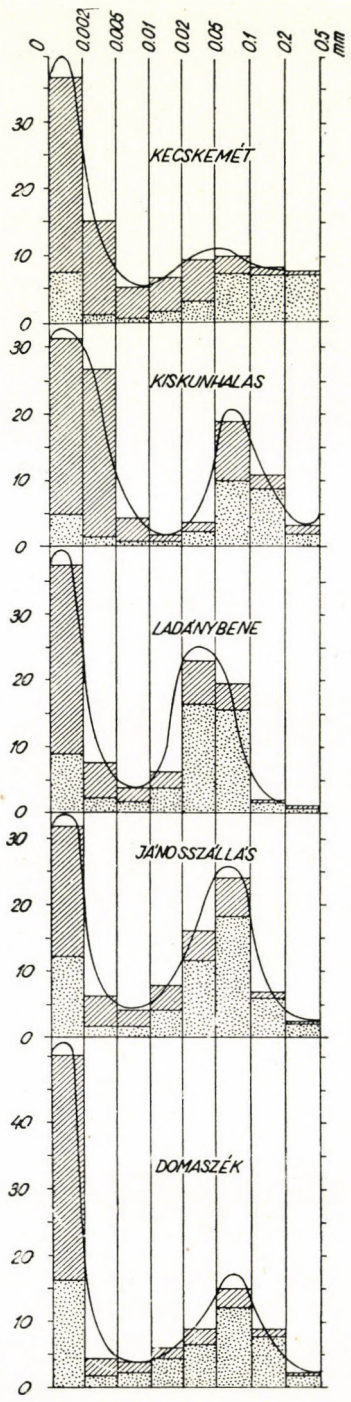


Abb. 1. Die Korngrössenverteilung des Teichdolomits
Punktierter Teil: Unlöslich in Salzsäure
Gestrichelter Teil: Löslich in Salzsäure. Nach *I. Mihăltz*

Dolomit in den gröberen Klassen als feinere, vom überschüssigen $CaCO_3$ zementierte Körnchen vorstellen. Diese Ansicht wird von den Färbungsversuchen von *Mihăltz* (*Callieux*-Verfahren) unterstützt; die Evaporitkarbonate gaben nämlich trotz ihres grossen Mg-Gehaltes die Kalzitreaktion. Diese Reaktion mag von den überschüssigen, feinverteilten, zementierenden Kalzithäutchen und Kalzitüberzügen herrühren.

Die zwei Maxima des unlöslichen Teiles weisen auf die Wirkung zweier verschiedener Agenten der Sedimentbildung hin. Der unlösliche Anteil der Schlamm- und Tonfraktion bedeutet eine Absetzungsphase analog dem der Evaporitkarbonate (Teichzustand). Die Deposition des Feinsandes aber ist der

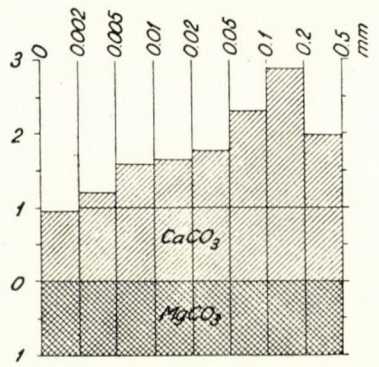


Abb. 2. Das Verhältnis von $CaCO_3$ und $MgCO_3$ in den Korngrössenfraktionen des Teichdolomits

Beginn der in jährlichen Rhythmen wiederkehrenden evaporitbildenden Periode (Zustand der Wasserrührung) (siehe Zusammenhang zwischen Morphologie und Bildung von Evaporitkarbonaten, S).

Die Evaporitkarbonate sind überwiegend Karbonate des Ca und Mg. Als zusätzlicher Bestandteil kommt in ihnen immer Na_2CO_3 vor (NaO_2 beträgt meistens 0,1—0,4 Gewichts-%). Das Verhältnis von Ca^{++} und Mg^{++} schwankt zwischen 1 : 1 — 5 : 1 und beträgt im Durchschnitt 1,8 : 1. Neben den Karbonaten sind die Alkalichloride und -sulphate und die kolloidale-mikrokristalline Fe^{+++}-Oxyde und Hydroxyde unbedeutend. Der Gehalt an unlöslichen Teilen ist schwankend (10-80%).

Ist also das Verhältnis $Ca^{++} : Mg^{++}$ annähernd gleich 1, so stellt sich die Frage: kommen die Ionen Ca^{++} und Mg^{++} als selbständige Karbonate vor, bauen sie separate Gitterstrukturen auf oder vereinen sie sich als Dolomit-Doppelsalz in einem gemeinsamen Gitter?

Die Klärung dieser Frage wurde durch die submikroskopische Konsistenz des Materials erschwert. Der *Callieux*'sche Färbungsprozess ergab negative Ergebnisse für Dolomit. Die Bestimmung des spez. Gewichtes lieferte selbst bei Proben von annähernd gleicher Zusammensetzung derart schwankende Werte,

dass es angebracht erschien, die Anwesenheit von wasserlöslichen Karbonaten, die das spez. Gewicht zum Teil infolge ihres eigenen kleinen spez. Gewichtes, zum Teil infolge ihrer Wasserlöslichkeit herabsetzen, anzunehmen. Das gemessene spez. Gewicht ergab in manchen Fällen nicht nur kleinere Werte, als es auf Grund der aufbauenden Karbonate zu erwarten war, sondern noch kleinere, als das spez. Gewicht des Quarzes (2,65), z. B.

Fundort	Glühverlust	Unlöslich in Säure	Al_2O_3	Fe_2C_3	CaO	MgO	Ca^{++}-Ion %	Mg^{++}-Ion %	$Ca^{++}:Mg^{++}$	Spez. Gew.
Kistelek Nr. 54 .	41,44	12,52	0,01	0,88	27,04	17,33	52,87	47,13	1,12 : 1	2,60
Kistelek Nr. 68 .	40,26	14,25	1,78	1,49	25,82	17,33	51,72	48,28	1,07 : 1	2,95

Da die Menge der wasserlöslichen Alkalisalze im allgemeinen 1% nicht überschritt, erschien das Vorhandensein von gutlöslichen wasserhaltigen Magnesiumkarbonaten mit kleinem spez. Gewicht (Nesquehonit — $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, spez. Gew.: 1,83—1,85, Lansfordit — $MgCO_3 \cdot 5H_2O$) resp. das Vorhandensein von Magnesit (spez. Gew.: 2,9—3,1) in den Teichkreideproben von grösserem spez. Gewicht wahrscheinlich. Die Anwesenheit von leichtlöslichen Mg-Karbonaten wird erstens durch die verhältnismässig grosse Löslichkeit der Karbonate, zweitens durch die Ca-Mg-Analysen der Wässer von den treppenartigen Teichsystemen auf dem Sandrücken zwischen Donau und Theiss unterstützt. Der gleiche Beweis wurde von *Balló's* Untersuchungen über die Dolomitbildung erbracht, in denen bei atmosphärischer Temperatur und Druck, in Gegenwart der entsprechenden Ione Mischsysteme als Endprodukte entstanden, die aus feinvermischten, wasserhaltigen basischen Karbonaten (Vaterit, Artinit-$MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$, Nesquehonit etc.) aufgebaut waren.

Die Differenzialthermoanalysen wiesen auch auf Mischsysteme von Kalzit und Magnesiumkarbonate hin. Nach der einstimmigen Meinung von Frau *Földvári*, V. *Koblencz* und E. *Nemecz* beweisen die Kurven das Vorkommen strukturell unabhängiger $MgCO_3$. Die D. T. A.-Kurven der Evaporitkarbonate sind durch zwei endotherme Spitzen gekennzeichnet (Abb. 3); die eine liegt bei 735° C, manchmal aber niedriger, bis zu 650° C; die andere liegt höher, bei 950° C. Laut *Nemecz* liegen die Maxima der ersten Deflexion von mehreren ungarischen Dolomitkurven im Durchschnitt bei 800—810° C. Dagegen ergab die Untersuchung der Probe Nr. 68 von Kistelek die erste endotherme Spitze schon bei 740° C, also noch niedriger, als das Magnesit von Jolsva, dessen D. T. A.-Kurve zur Vergleichung beigefügt ist (Abb. 4). Zum Beweis der Abweichung zwischen den Dissoziationstemperaturen der zwei Arten von $MgCO_3$ mischte

Nemecz der Probe Nr. 68,50% Veszprémer Dolomit bei (Abb. 3), worauf ausser dem Minimum des $MgCO_3$ der Nr. 68 (bei 740° C) auch das Minimum von Dolomit erschien. Daraus folgt, dass wenn in der Probe nur reiner Dolomit vorhanden wäre, müsste man aus der D. T. A.-Kurve der Nummer 68 auf ein Gemisch von

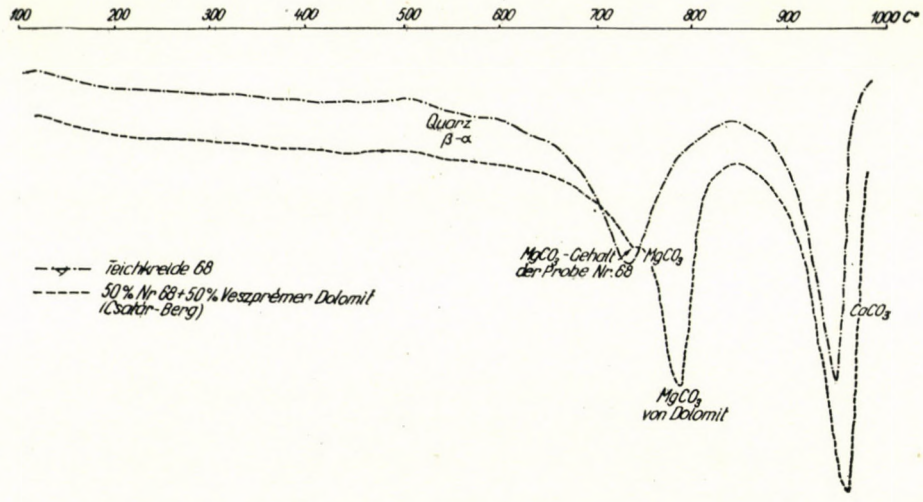


Abb. 3

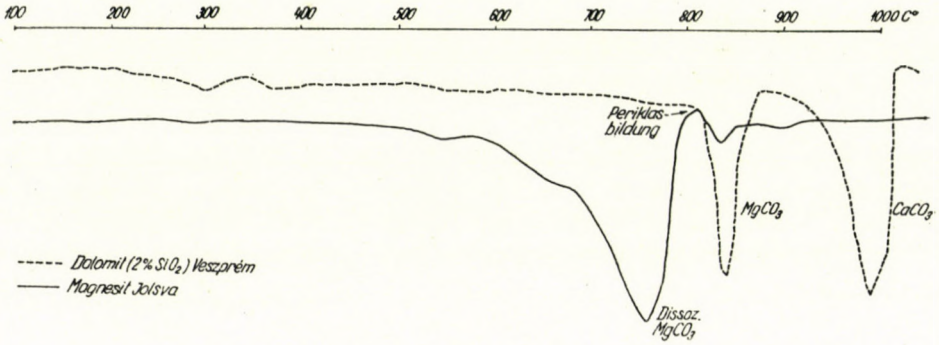


Abb. 4

$MgCO_2$ und $CaCO_3$ schliessen. Daneben konnte man Quarz mit Unsicherheit nachweisen.

Man darf aber bei der D. T. A.-Untersuchung von Dolomiten die Prüfungsergebnisse von *D. F. Graf* nicht ausser Acht lassen. Laut ihm wird die Dissoziationstemperatur vom $MgCO_3$ schon von sehr kleinen Mengen von C^{--}, SO_4^{--}, Na^+, K^+, Mg^{++}, Ca^{++}-Ionen erheblich beeinflusst, ohne dass sich dabei

die entsprechende Spitze des $CaCO_3$ verschieben würde. Es erscheint z. B. die $MgCO_3$-Dissoziationsspitze von Dolomit bei einem Gehalt von 0,3 Gewichtsprozent an löslichen Salzen schon bei 640°C, sodass man in diesem Fall ein Gemisch von $CaCO_3$ und $MgCO_3$ von Dolomit mittels D. T. A.-Prüfung nicht unterscheiden kann. Da die sehr feine Korngrösse der magnesiumhaltigen Teichkreiden die Temperatur der thermischen Dissoziation beeinflusst, können wir die positiven Befunde der Röntgenuntersuchungen auf Dolomit zusammen mit den früheren Angaben von *Mihâltz* als bewiesen betrachten.

Mihâltz erhielt bei der Feststellung des spez. Gewichtes einer Teichkreidenprobe (Lokalität: Szatymaz) eigenartige, aber jetzt schon gut erklärbare Ergebnisse. Er bestimmte das spez. Gewicht der einzelnen Korngrössenfraktionen und stellte einen Zusammenhang zwischen Mg-Gehalt und Zunahme des spez. Gewichtes fest. Diese Feststellung steht mit der Annahme von einem Karbonaten-Mischsystem in Widerspruch, aber sie ist mittels der Röntgenuntersuchungen und den Befunden von *Graf* leicht zu erklären.

Korngrösse	0,005 mm	0,005—0,02	0,02—0,05	0,05—0,1	0,1—0,2	Durchschnitt
Spez. Gewicht	2,185	2,752	2,742	2,704	2,67	2,740

Das Material besteht aus Dolomit, etwas Kalzit und Quarz. Der Dolomit befindet sich überwiegend in der Tonfraktion, zusammen mit dem ersten Maximum des unlöslichen Teiles (Quarz).

Aus dieser Fraktion stammt das grösste beobachtete spez. Gew., annähernd demjenigen des Dolomits gleich (2,85—2,95), etwas vermindert durch das erste Maximum des Quarzes (2,65), das ebenfalls in diese Fraktion fällt. Da der Dolomitgehalt verkehrt proportionell mit der Korngrösse ist, erreicht das spez. Gewicht in der Feinsandfraktion (0,1—0,2 mm ∅) schon beinahe dasjenige des Quarzes, aber infolge etlicher zementierter Dolomitkörner und etwas Kalzit ist es doch etwas grösser.

Es wurden von *Nemecz* die Röntgenaufnahmen von drei Proben mit der *Debye—Scherrer*-Methode verfertigt. Die Angaben der Aufnahmen sind folgende:

Debye—Scherrer-Apparat, $r=90/\pi$, Strahlung: CuK_α (Ni-Filter), 46 kV, 15 mA, Exposition: 3 Stunden.

Die drei Diagramme stimmen im Wesentlichen überein. Die Intensität und Verteilung der Debye—Scherrer-Linien ist mit denen des Dolomits kongruent. *Nemecz* hat die Angaben des Jolsvaer Dolomits und der Probe Nr. 68 zwecks Vergleich mit den Angaben des A. S. T. M. für Dolomit und Kalzit (von *Sedletskij* und *Cards)* im Folgenden zusammengestellt:

Probe Nr. 68	Dolomit ASTM		Kalzit ASTM	Magnesit Jolsva	Quarz Mehmel
4,25	—		—	—	4,26
3,69	3,69	3	3,84	3,53	—
3,34	—		—	—	3,33
3,18*	—		—	—	—
2,884	2,881	10	3,03	2,74	—
2,656	2,663	3	—	—	—
2,402	2,400	4	2,94	2,50	2,45
2,192	2,189	6	2,28	2,31	2,12
2,013	2,012	5	2,09	2,099	1,972
1,797	1,801	7	—	1,697	1,820
1,542	1,542	4	1,528	1,553	1,537
1,461	1,462	4	1,470	1,483	1,444
1,385	1,386	1—6	1,355	1,351	1,380
1,335	1,333	4	1,333	1,335	—
1,234	1,234	4	1,235	1,236	1,221
1,200	1,199	2	1,177	1,200	1,195
—	1,164	5	—	1,177	1,178
—	1,120**	4	1,139	1,126	1,109
1,108	—		—	—	—
1,002	—		1,012	1,012	1,001
0,936	—		0,964	0,967	0,962
0,926	—		—	0,917	—
0,866	—		—	—	0,862

* laut Mehmel ist dies auch eine Dolomitlinie.
** ASTM gibt weitere Linien nicht an.

Wie aus obiger Zusammenstellung hervorgeht, ist das Röntgendiagramm der Probe Nr. 68 mit dem von Dolomit im vollkommenen Einklang, mit den Linien von Quarz und Magnesit ist es aber unvereinbar. In der Probe Nr 68 kann man die Linien von Quarz in 10 Fällen nachweisen, ja man kann gewisse Linien nur als Quarzlinien interprätieren.

Laut der Röntgenprüfung besteht also die Probe Nr. 68 aus Dolomit und Quarz.

Indirekte biogene Karbonate (Süsswasserkalk, Wiesenkalkstein, Wespenstein). Sie kommen in Bänken von 0,3—0,5 m Mächtigkeit vor. Ihr Sand- und Tongehalt ist schwankend, er variiert zwischen sandigem Kalkstein und kalkigem Sandstein. Das zementierende Karbonat ist Mg-armer $CaCO_3$. Der Sandgehalt schwankt zwischen engeren Grenzen, als beim Teichdolomit (30—40% im Durch-

schnitt). Neben den dichten, harten, frostbeständigen Varianten gibt es häufig ebenfalls widerstandsfähige, löcherige, von Wasserpflanzen, Wurzeln durchgewachsene sog. Wespensteinstrukturen.

Herkunft des Materials, lokaler Kreislauf der Ione

Unter den Metallionen der Karbonatgebilden herrschen die Erdalkalimetalle vor. Die Häufigkeitsfolge ist Ca^{++}—Mg^{++}. Die Karbonatwurzel baut zum Teil einfache, zum Teil doppelte Karbonatgitter auf. Der Kreislauf des Ca^{++} beginnt auf dem Sandrücken mit der Lösung des klastischen Kalzit- und Dolomitmaterials, und geht durch die hydrokarbonatische Lösungsphase, bzw. durchs eventuelle Adsorptionskomplex bis zur kalzitischen Endphase. Der Kreislauf des Mg^{++} beginnt beim Dolomit und endet nach den zwei obengenannten Zwischenstufen bei der dolomitischen Ausscheidungsphase, wenn die Konzentration der Na^{+}-Ionen genügend gross ist.

Lokaler Kreislauf von Ca^{++} und Mg^{++}, aus den Ausgangsphasen Kalzit und Dolomit

Stoffproduktion (Ausgangsphase)	*Transport*	*Evtl. Zwischenphase*	*Ablagerung* (Ausscheidung)
$CaCO_3$	In CO_2-freiem Medium: karbonatische Lösung	Adsorptionskomplex	Bei Mangel an Na^{+}-Ionen: Biogener Kalkstein (Kalzit)
$CaMg(CO_3)_2$	In CO_2-haltigem Medium: hydrokarbonatische Lösung	Adsorptionskomplex	Bei vorhandenen Na^{+}-Ionen: Dolomit und (untergeordnet) Kalzit (Teichdolomit)

Aus den schwer korrodierbaren basischen Silikaten geht nur wenig Ca^{++} und Mg^{++} in Lösung. Für die Herkunft des Eisens, das jedoch mehr nach Farbe als Quantität wichtig ist, sind die farbigen Minerale schon wichtiger, obwohl die meisten Fe^{+++}-Ionen von der Auflösung der schon präformierten Limonitüberzügen und Häutchen stammen. Bei der Stoffproduktion ist also die Rolle der variablen Löss- und Sandbestandteile (Kalzit-Dolomit-Limonit) ausschlaggebend. Die Aufteilung der Karbonatbildungen des Zwischengebietes von Donau und Theiss auf Teichdolomit und biogenem Kalkstein wird von dem verschiedenen Verhalten der zwei herrschenden Erdalkaliionen, mit Rücksicht auf verschiedenen anderen Faktoren, bedingt.

Bei der Stoffproduktion (Lösung) und beim Transport ist es genügend, die Wechselwirkung der zwei Kationen Ca^{++} und Mg^{++} zu untersuchen. Bei der Ablagerungsphase — d. h. bei der Ausscheidung, resp. Füllung — muss man aber noch folgende Faktoren in Betracht nehmen:

1. die Konzentration der Alkalimetallione (Na^+—K^+) in der Lösung,
2. die Schwankungen der CO_2-Konzentration:

a) infolge physischer Faktoren (Druckverminderung, Temperaturschwankung, Wellengang),

b) infolge chemischer Faktoren (Bildung von Alkalihydrokarbonaten, Verdunstung des Lösungsmittels),

c) infolge biotischer Faktoren (CO_2-Verbrauch der Wasserpflanzen),

3. die Wirkung der Topographie (Morphologie).

Sedimentbildung

Stoffproduktion und Transport

Die karbonatischen (variablen) Bestandteile des Treibsandes und der dünnen, zum Teil denudierten Lössdecke auf dem Sandrücken zwischen Donau und Theiss bilden die Ausgangsphase. Beim Löss ist das Verhältnis von Karbonaten und invariablen Bestandteilen im Vergleich mit dem Treibsand zugunsten der Karbonate verschoben. Der überwiegende Teil der Karbonate kommt aber vom leichter bewegten und besser durchgewaschenen, gutsortierten Treibsand (durchschnittliche Korngrösse: 0,2—0,3 mm ∅, Extremwerte: 0,1—0,5 mm ∅). Das Verhältnis von Ca^{++} und Mg^{++} ist darin 3 : 1, oder noch mehr zugunsten des Ca^{++} verschoben.

Obwohl der Kalzit wegen seiner grossen Angriffsfläche (korrodierte Oberfläche, präformierte Spaltrichtungen, usw.) und seiner grösseren Menge in viel grösserer Konzentration, als der bei gleicher Korngrösse leichter lösliche Dolomit in die Lösung geht, erfahren wir doch, dass sich das Mg^{++} in dem die Endphase darstellenden Teichdolomit in bedeutendem Ausmass, bis zum Verhältnis 1 : 1 und noch darüber hinaus dem Kalzit gegenüber anhäuft.

Bei der Lösung hat also der Kalzit Vorteil über den Dolomit. Zuerst wird die Lösung mit $CaCO_3$ und $Ca(HCO_3)_2$ gesättigt. Infolge der Dissoziation von $MgCO_3$ und $Mg(HCO_3)_2$ gehen aber CO_3^{--}- und HCO_3^--Ione in die Lösung; sie setzen die Löslichkeit von $CaCO_3$ herab und bewirken so die teilweise Fällung derselben. So kommt im Bodenwasser in Funktion der Zeit ein Überschuss an $MgCO_3$ zustande und das bisher gelöste $CaCO_3$ scheidet sich teils in der Form feiner pulverartiger Fällung, aber meistens in der Form von Überzügen und Häutchen, in karbonatischer Bindung auf der Oberfläche der Sandkörner aus. Wenn sich das Lösungsmittel vermehrt (infolge von Niederschlag, Zunahme der CO_2-Konzentration, Humussäuren), werden zuerst die Kalzithäutchen gelöst, es entsteht abermals eine Zunahme der Ca-Menge in der Lösung, bis zufolge der geschilderten Vorgänge die Gleichgewichte nicht wieder hergestellt werden, und der Vorsprung des Ca vom Mg nicht eingeholt wird.

Es folgt aus dem Vorangehenden, dass sich während der Stoffproduktion

zuerst das Ca, und später das Mg in vorteilhafter Lage befindet. Während des Transportes ist das Mg jedoch immer in der besseren Lage (erstens ist das $Ca(HCO_3)_2$ viel empfindlicher, zweitens bewirkt die Lösung des Magnesiums durch die HCO_3^--Ione die Fällung des $Ca(HCO_3)_2$). Das Mg^{++} kann so lange in der Lösung bleiben, als in ihr verdrängbares Ca^{++} vorhanden ist.

Dieses Verhältnis wird durch die vom Sandrücken stammenden Wasseranalysen interessant beleuchtet. Im bedeckten, daher unter ständigem Dampfdruck stehenden Bodenwasser, dessen Gehalt an CO_2 verhältnismässig stetig ist (sich nur langsam verändert), liegt das Verhältnis $Ca^{++} : Mg^{++}$ ständig über 1 : 1 (im Durchschnitt 1 : 2). Manchmal häuft sich das Mg^{++} bis zum Verhältnis 1 : 8, ja 1 : 12 an. Bei offenem Wasserspiegel ist die Menge des Mg im allgemeinen immer grösser, als bei den Bodenwasserproben gleicher Abstammung, manchmal sogar das vielfache von Ca. An manchen Stellen ist das gelöste Magnesium das 27-fache des Ca, jedoch ist im Bodenwasser desselben Ortes das Verhältnis nur 1 : 1,2 (Szeged—Domaszék—Lodri-See). Dieses Verhältnis der beiden Ionen kann auch von anderen Faktoren beeinflusst werden. So erleidet das Mg Nachteil, wenn in der Lösung nur wenig lösliches Magnesium-Salz oder viel Na_2CO_3 anwesend ist.

Das transportierende Mittel ist das Bodenwasser, das sich im gutsortierten Sand verhältnismässig schnell von Lücke zu Lücke fortbewegt.

Deposition

Wenn die Lösung in die Nähe der Oberfläche geriet, verändert sich ihr CO_2-Gehalt wegen der wachsenden Temperatur und dem abnehmenden Druck (in Sandgebieten treten merkliche Temperaturschwankungen im Durchschnitt bis zur Tiefe von 80 cm auf ; das ist das maximale Tiefenbereich der täglichen Temperaturschwankung). Es entsteht eine Übersättigung und das $CaCO_3$ beginnt sich auszuscheiden. Die Menge des Mg in der Lösung wächst.

Die gelösten Salze — im Zustandsdiagramm dieses Drei-Komponenten-Systems dargestellt — scheiden sich, nachdem sie das Gleichgewicht erreicht haben, nebeneinander bis zur vollkommenen Kristallisation aus. Vor dem Gleichgewicht scheidet sich die Komponente im Überschuss entlang der Grenzkurve aus, bis zum Gleichgewichtspunkt, der durch den Schnittpunkt der Grenzkurven dargestellt wird.

Ort und Weise, morphologische Eigenschaften der Sedimentbildung

Wenn wir einen einzelnen Sammelbecken — den sog. Flachboden — betrachten, wo die Sedimente beider Gruppen vorkommen, und wenn wir seinen Querschnitt verfertigen, erhalten wir folgendes Schema : Vergleichen wir die Menge des Ca^{++} und Mg^{++} in Äquivalentprozenten und bringen wir

diese im Querschnitt mit der Morphologie des Liegenden in Beziehung! Dadurch erhalten wir eine profilartige graphische Darstellung (Abb. 5).

Obwohl die Ca^{++} und Mg^{++} enthaltende feste Phasen Mischsysteme bilden (Dolomit, Kalzit), hat die obige Darstellung bei der Veranschaulichung der Ausscheidungsverhältnisse ihre Berechtigung. Die Fällung des Ca^{++} beginnt bei Hochwasser gleichmässig in der ganzen Ausdehnung der Wasserfläche. An hohen, sanft ansteigenden Ufern, in Einbuchtungen, wo nur bei hohem Wasserstand das Wasser und mit ihm die gelösten Stoffe hineingeraten, kann sich eine üppige Wasservegetation bilden (Schilf, Rohr, Algen, usw.), weil der Na_2CO_3-Gehalt der Gewässer bei Hochwasser infolge der grossen Verdünnung gering ist und weil die Eindunstung und Kristallisierung des Na-Gehaltes nur in den tieferliegenden Teilen vor sich geht. Wenn sich nämlich der Boden mit Na sättigt, wird er für die Pflanzenbildung untauglich, weil die Sättigung mit Na

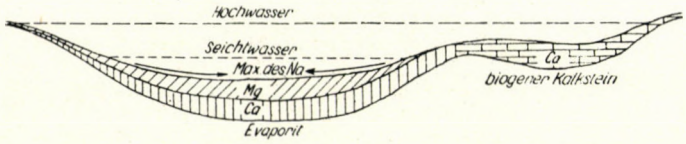


Abb. 5

bei Wasserdurchtränkung eine vollkommene Dispersion und ein Zerfliessen, beim Austrocknen aber eine steinharte, aufgesprungene Konsistenz zur Folge hat.

Durch den CO_2-Verbrauch der Pflanzen der Na-freien Gebiete werden die chemischen Gleichgewichte, wegen der Abnahme des CO_2 im Wasser, schon bei hohem Wasserstand verschoben, und es beginnt sich das $CaCO_3$ viel lebhafter auszulösen, als zur gleichen Zeit auf den pflanzenarmen Gebieten. Das ausscheidende $CaCO_3$ umgibt die Wurzeln der Wasserpflanzen, zementiert die wasserbewegten Sandkörner, (diese verhalten sich wie Kristallisationszentren dem $CaCO_3$ gegenüber,) und es bildet sich eine Kalkstein- oder eine kalkige Sandsteinbank, die Jahr auf Jahr mächtiger wird, und dessen Bildung bis zum Verfall der Vegetation dauert. Im Gegensatz zur fossilienfreien Evaporitgruppe enthält sie öfters Wasserschnecken in grosser Individuenzahl (*Planorbis* sp.). Die Mächtigkeit der Kalksteinbänke (max. 0,5—0,6 m) wird von der Wechselwirkung der Vegetation und der Gesteinsbildung bestimmt. Das ausscheidende $CaCO_3$ umgibt die Wurzeln der Wasserpflanzen, durch deren indirekte Wirkung es entstand — so kommt die sog. Wespensteinstruktur zustande — doch macht es nach Erlangung einer gewissen Dicke die Bestehung dieser fällenden Vegetation unmöglich. Zuletzt wird die Vegetation spärlicher und bleibt dann ganz aus. Es kommt oft vor, dass die Bildung des Kalksteins von der des Teichdolomits abgewechselt wird, mit einem Übergangsgebilde aus zusammenhangslosem, blätterigem Kalksandstein. (Das ist das Zeichen einer noch gedeihenden, aber spärlichen Vegetation.) Im Bereich der Kalksteinbildung,

mithin auf den pflanzenbewachsenen Hochwassergebieten ist die Lösung noch nicht mit Na und Mg gesättigt. Die biogenen Karbonate (Kalkstein, kalkiger Sandstein) enthalten Na und Mg nur in Bruchteilen.

Dem Mittelpunkte, dem Inneren des eindämpfenden Beckens zugehend finden wir, dass die Menge des Mg zunimmt. Die Erdalkaliione erfahren in radialer Richtung eine allmähliche qualitative Differenzierung. In der Richtung der Beckentiefe folgen sich die Salze in der Reihenfolge der Löslichkeit. Nach der Mitte vermehren sich die leichter löslichen Salze und im Mittelpunkt sind sie zusammen mit den schwerstlöslichen Salzen in maximaler Konzentration zu finden. In vertikalem Sinne weist unser Querschnitt in der Mitte eine auffallende

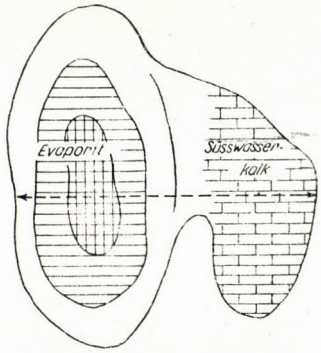


Abb. 6

Ähnlichkeit mit der beschriebenen horizontalen Differenzierung der Ione auf. Die Kationen sind von unten nach oben ihrer Löslichkeit nach geordnet. Die Anordnung der aufeinander folgenden Maxima von Fe-Ca-Mg-K-Na entspricht der Ionenaustauschsequenz, also der Sequenz der Adsorptionsenergien der Ionen. Da aber die Tonmineralien in den Karbonatgebilden eine untergeordnete Rolle spielen und das Adsorptionskomplex keine besondere Wichtigkeit besitzt, ist diese vertikale Anordnung nichts anderes, als die Reihenfolge der Löslichkeit, ja sie wird sogar von derselben bestimmt (Abb. 7).

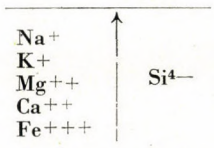


Abb. 7

Die Reihenfolge der einzelnen Maxima wird in Abb. 6 durch die Symbole der Ione angegeben. Im Mischsystem kommt jedes der Ione vor. Die qualitative Verteilung bezieht sich im wesentlichen auf die Reihenfolge der

Konzentrationsmaxima. Der Wert des löslichen Si wächst der Oberfläche entgegen, was der erschliessenden Wirkung des Na_2CO_3 zuzuschreiben ist.

Wenn wir den Sammelbecken, den wir früher im Querschnitt untersuchten, jetzt in der Draufsicht darstellen, sehen wir folgendes : wenn wir die Punkte gleichen Mg-Gehaltes miteinander verbinden, erhalten wir eine Linie, deren Projektion auf die Topographie mit den topographischen Isohypsen zusammenfällt ; diese wieder stimmen mit den Hydroisohypsen der Wasseroberfläche überein. Die Hydroisohypsen verbinden also Orte fast gleicher chemischer Zusammensetzung, mithin Orte nahe gleicher Ausscheidungsverhältnisse (natürlich ohne Rücksicht auf dem nachher gebildeten Humusboden wechselnder Mächtigkeit).

Bisher haben wir das selbständige Leben eines Sammelbeckens betrachtet. Diese Becken stehen aber in der Richtung NW-SO, also in der Richtung grösster Gefälle und in der Richtung der Wasserbewegung miteinander im Zusammenhang, und sind miteinander durch Schwellen verbunden. Bei Hochwasser kann man zwischen den zusammenhängenden Stufen des Treppensystems lebhafte Wasserbewegung beobachten. Das Gefälle ist ansehnlich, es beträgt im Durchschnitt 1 m pro Kilometer. Das Teichsystem Kiskunmajsa—Kömpöc—Balástya—Fehér-See hat auf 35 Km Länge ein Gefälle von 25 m.

Die im allgemeinen NW-SO gerichteten axialen Treppensysteme beginnen bei der Wasserscheide des Sandrückens. Sie setzen sich in der Richtung NW fort, aber westlich von der Wasserscheide bewegen sich die Gewässer schon der Donau zu. In der Nähe des Sandrückens, bei der Wasserscheide, ist das System arm an Karbonatgebilden, hauptsächlich aber an Na und Mg. Kalkstein und Torf sind häufiger. In südöstlicher Richtung, den Treppensystemen entlang können wir die Anordnung der Karbonate im Sinne der Löslichkeit wieder erkennen. Die Teiche im südöstlichen Teil und ihr gemeinsamer Sammelbecken : der Fehér-See von Szeged, der sich schon im Lössgebiet befindet, sind die reichsten an Na und Mg. (In der Umgebung des Fehér-Sees haben sich hauptsächlich die leichtest löslichen Bestandteile, die Na-Salze angehäuft. Das verursacht die Natronisierung der Böden der Sammelbeckengebiete in der Nachbarschaft der Wasserscheide.)

Innerhalb der einzelnen NW-SO-lich gerichteten Treppensystemen kann man also einen Na-Mg-armen und einen Na-Mg-reichen Horizont unterscheiden. Die Kartierung dieser Systeme, die Klärung ihrer Zusammenhänge und ihres Verhältnisses zur Wasserscheide des Sandrückens gehört zum Programm der nächsten Zukunft.

Nach dem lösenden, erodierenden, verbindenden Hochwasserstand im Frühling werden die Einheiten der Systeme mit dem Sinken des Wasserniveaus voneinander getrennt und sie beginnen ihr Leben für sich.

Aus alldem ist es ersichtlich, dass die Stoffproduktion mit der Auslaugung des sog. (heteropischen) Zwischenrückenfazies beginnt. Das gelöste Material

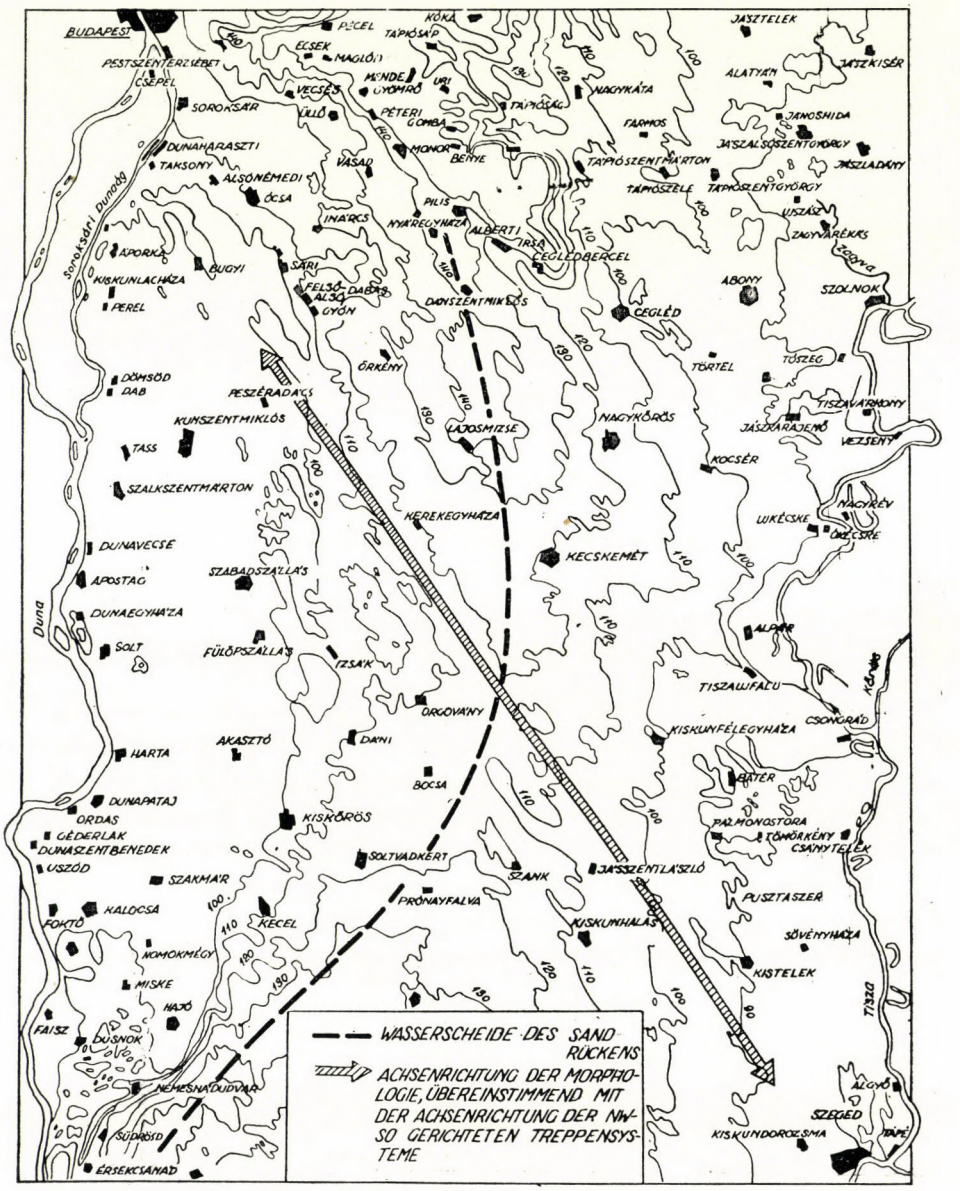


Abb. 8. Die Morphologie des Sandrückens zwischen Donau und Theiss besitzt zwei charakteristische Gefällerichtungen: die Eine zeigt nach SO und ist östlich der Wasserscheide überwiegend, während die andere, westlich der Wasserscheide, nach NW zeigt.

scheidet sich in den einzelnen Becken der Sammelsysteme aus. Beim Hochwasser im Frühling sammelt sich das gefällte Material teils zufolge partieller Neulösung, teils zufolge des Transports der Karbonate in Suspension, in den Teichen, Becken und auf den Flachböden der südöstlichen Gebiete, wodann nach der Separierung der einzelnen Gebilde durch die Senkung des Wasserniveaus die Fällung in der obenbeschriebenen Reihenfolge vor sich geht.

Als Zusammenfassung kann man die Ausscheidung der chemischen Verbindungen in der Reihenfolge der Löslichkeit, ihre qualitative Sonderung und ihre Differenzierung sowohl in den einzelnen Becken der Treppensysteme, wie im ganzen System in der Richtung des Gefälles hervorheben. Im allgemeinen ist also die Separation der Stoffe in der Sequenz Fe-Ca-Mg-K-Na charakteristisch u. zw.: 1. vertikal, im Profil von unten nach oben, 2. im Sinne der Isohypsen (in den einzelnen Einheiten) und 3. in der Achsenrichtung der Systeme. Die Sedimente weisen daher sowohl in den zusammenhängenden Systemen als auch in deren einzelnen Teilen eine gesetzmässige Verteilung auf.

Wir haben gesehen, dass im Vertikalprofil, in der Radialrichtung der einzelnen Becken und in der Längsrichtung der Systeme das Material sich im Sinne des Löslichkeitsgrades anordnete. Der chemische Mechanismus der Differenziation ist gleich dem Mechanismus der kontinentalen und marinen Evaporitbildung. Die periodische Umhäufung ist hier die Folge des schwankenden Wasserspiegels und der Morphologie. Im wesentlichen handelt es sich um Evaporite, deren Eindunstung in jährlichen Perioden von Neuüberschwämmung und regionaler Stoffanhäufung abgewechselt wird. Diese Karbonate sind vom Terrain modulierte Varianten der Evaporite; die Modulation ist die Folge des zeitweisen Zusammenhanges zwischen den treppenartig verteilten Teichen. Die Klassifikation dieser Karbonate als Evaporite wird durch das beigemengte hydroklastische Material nicht behindert, wenn wir die vorhergehende Folgerung betrachten und besonders wenn wir z. B. das den marinen Evaporiten beigemengte hydroklastische Material ins Auge fassen (terrigener Feinsand und Ton). Der Teichdolomit ist ein rhythmisch durchgehäuftes Evaporit, bei dessen Deposition immer der Evaporitcharakter überwiegt. Er wird durch eine qualitative Verteilung im chemischen Sinne in der Funktion der Oberflächenmorphologie gekennzeichnet. Die Glieder der Süsswasserkalk-Süsswassersandstein-Gruppe sind Kalksteinbänke ohne Durchhäufung, die mittels biogener Wirkungen ausgeschieden wurden.

Wir haben die Fragen nach Was, Woher, Wie und Wo beantwortet und zum Schluss stellen wir die Frage: Wann?

Leider werden wir von der Pollenanalyse im Stich gelassen, weil die Karbonatbildungen entweder steril sind oder nur minimale, statistisch unbewertbare Mengen von Pollen aufweisen. Glücklicherweise haben wir sie aber auch nicht nötig, denn die geklärten geologischen Verhältnisse weisen uns den Weg,

da doch die geologischen Veränderungen in engem Zusammenhang mit den klimatischen Verhältnissen stehen.

Das Holozän selbst ist nichts anderes, als die von regionalen Westwinden gekennzeichnete Kryophobperiode des Würm III, wie ich das in meinem Artikel über die erdgeschichtlichen Rhythmen des Pleistozänzeitalters ausgeführt habe.

Das Holozän beginnt mit einer antiglazialen Klimaschwankung, die allmählich in eine kalte, nasse Periode mit Tannen und Birken übergeht. Die Denudation zerfurcht die verhältnismässig einheitliche, zusammenhängende Lössdecke des Würm III (Löss—Sandiger Löss—Löss—Sand) und deckt den darunter liegenden regionalen Treibsand auf, der sich in der darauffolgenden trockenenwarmen Periode mit Haselnussflora infolge der Deflation von Neuem in Bewegung setzt. Die wirksamen westlich-nordwestlichen Sommerwinde bringen das Gerippe der nach NW und SO laufenden Beckensysteme aus winderzeugten Elementen zustande. Gegen das Ende der trockenen Periode, während welcher der Treibsand sich frei bewegen konnte, geht eine Nivellierung des scharfen Reliefs der Treibsandoberfläche durch das nässer werdende Klima vor sich. In dieser Übergangsperiode, in dem verhältnismässig kühler gewordenen Klima, löst der üppigere Niederschlag die von den früheren Vorgängen vereinfachten und durch mehrfache chemische Fällung vorbereiteten Karbonate auf, und die Vorgänge, die wir im Vorangehenden eingehend separat und zusammenfassend besprochen haben, können nun vor sich gehen. Infolge der grösseren Niederschlagmenge erhält das Terrain einen immer stärkeren Denudationscharakter, das Oberflächenrelief wird sanfter und die einzelnen Depressionen des Sandrückens vereinen sich und bilden die NW-SO-gerichteten Treppenteichsysteme (Abb. 8). Aus den winderzeugten Formen entstehen zusammenhängende Teichsysteme, Denudationsgebilde. Die Ausscheidung der Karbonate begann am Anfang der Haselnuss-, dauerte während der Eiche-, und endete in der ersten Buchenperiode. Das Klima der Buche I ist noch der Ausscheidung von Karbonaten günstig und zu gleicher Zeit geht im Zwischenrückenfazies eine starke Humifikazion durch die üppige Vegetation vonstatten. Während der Buche II sind die Systeme infolge des temperierten semi-humiden Klimas nur periodisch vom Wasser überschwämmt, die Pflanzen, besonders das halophile Flora nimmt die freie Oberfläche in Besitz und die Bildung des Humusbodens über die Karbonatgebilde beginnt. Zu gleicher Zeit wird die Oberfläche des Zwischenrückenfazies von der Deflation angegriffen und die jüngste Treibsandschicht kommt zustande.

Im Zwischengebiet von Donau und Theiss beginnt die Bildungsperiode der Evaporite und der biogenen Karbonate mit der Bildung von Denudationsgebilden und deren zusammenhängender Systeme (Übergang Haselnuss-Eiche), und wird von der letzten Deflationsperiode mit der Abnahme der terrainformenden Wirkung des Wassers in der Buche II beendet.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Mg-haltige Teichkreide ist ein Evaporit, das rhythmische Durchhäufung erlitt, bei deren Fällung aber immer der Evaporitcharakter vorherrscht. Sie besteht aus Dolomit, Kalzit und Quarz. Ihre Lagerungsverhältnisse werden durch eine von der Topographie modulierte, qualitative chemische Anordnung und Verteilung gekennzeichnet.

Die Mitglieder der Süsswasserkalk-Süsswassersandstein-Gruppe bilden Kalksteinbänke, die mittels biogener Wirkungen zustandekamen. Die Karbonatgebilde des Zwischengebietes von Donau und Theiss bildeten sich in der Eichen- und in der ersten Buchenperiode des Holozäns.

SCHRIFTTUM

Balló R.: Adatok a dolomitkeletkezés elméletéhez (Angaben zur Theorie der Dolomitbildung). Földtani Közl. XLIV—XLV. köt. Budapest 1914—1915.

Boros Á.: A Duna—Tiszaköze növényföldrajza (Die Phytogeographie des Gebietes zwischen Donau und Theiss). Földrajzi Értesítő I. évf. 1, Budapest 1952.

Graf, D. F.: Preliminary report on the variations in differential thermal curves of low-iron dolomites. Am. Mineralogist, 37, 1952 No 1—2.

Herke S.: A szegedi Fehér-tó talajviszonyai. Magyar szikesek (Die Bodenverhältnisse vom Szegeder Fehértó. Aus der Reihe: Ungarische Natronböden). Földm. Miniszt. Kiadv. Vízügyi Műszaki Csop. 2. sz. Budapest 1934.

Herke S.: Szeged—Kiskunhalas környéke belvizes és szikes területeinek talajviszonyai. Magyar Szikesek. (Die Bodenverhältnisse in den Bodenwasser- und Natronboden-Gebieten aus der Umgebung von Szeged und Kiskunhalas. Aus der Reihe: Ungarische Natronböden). Földm. Miniszt. Kiadv. Vízügyi Műszaki Csop. 2. sz. Budapest 1934.

Mados L.: Szikes talajaink és azok hasznosítása (Unsere Natronböden und ihre Nutzbarmachung). Mérnöki Továbbképző Int. kiadv. XI. köt. 6, Budapest 1942.

Mihăltz I.: A Duna—Tiszaközi futóhomok (Der Treibsand zwischen Donau u. Theiss). Földtani Ért. III. köt. 4. sz. Budapest 1938.

Mihăltz I.: Különböző fajsúlyú ásványokból álló kőzetek iszapolásáról (Von der Schlammanalyse von Gesteinen aus Mineralien verschiedenen spez. Gewichtes). Földtani Közl. LXVIII. köt. 10—12. füz. Budapest 1938.

Mihăltz I.—Faragó M.: A Duna—Tiszaközi édesvízi mészképződmények (Die Süsswasserkalkbindungen zwischen Donau und Theiss). Alföldi Tud. Int. 1944—1945. évkönyve, Szeged1945.

Mihăltz I.: A tervezett Duna—Tisza-csatorna vonalának földtani viszonyai (Die geologischen Verhältnisse in der Zone des geplanten Donau—Theiss-Kanals). Földmívelésügyi Miniszt. Kiadványai, Budapest 1947.

Mihăltz I.: A Duna—Tiszaköze D-i részének földtani felvétele (Geologische Aufnahme im Süden des Gebietes zwischen Donau und Theiss). Handschrift, Szeged 1951.

Scherf E.: Alföldünk pleisztocén és holocén rétegeinek geológiai és morfológiai viszonyai és ezeknek összefüggése a talajalakulással, különösen a sziktalajképződéssel (Die geologisch-morphologischen Verhältnisse der Pleistozän- und Holozän-Schichten des ungarischen Alföld, ihr Zusammenhang mit der Bodenbildung insbesondere mit der Natronisierung der Böden). M. K. Földtani Intézet 1925—1928. évi jelentése, Budapest 1935.

Szabados M.: A kiskunhalasi Nagy Sóstó és Fehér-tó algavegetációja (Die Algenvegetation der Nagy-Sóstó und Fehértó in der Umgebung von Kiskunhalas). Hidrológiai Közl. 1952, 3—4. füz. Budapest 1952.

Treitz P.: Felvételi jelentés (Aufnahmebericht). M. K. Földtani Int. Évi jelentése. Budapest 1894.

Treitz P.: Szeged és Kistelek vidéke (Die Umgebung von Szeged und Kistelek). Magyarázatok a Magyar Korona Országainak részl. agrogeológiai térképéhez, Budapest 1905.

Wagner R.: A magyar Alföld szélviszonyai (Die Windverhältnisse im ungarischen Alföld) Szegedi Alföldkutató Bizottság Könyvtára, III. Szakoszt. 9. sz. Szeged 1931.

ОБРАЗОВАНИЕ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД В ОБЛАСТИ МЕЖДУ ДУНАЕМ И ТИССОЙ

П. Криван

Р е з ю м е

Магниевый озерный мел является эвапоритом, ритмично терпевшим последовательное перенакопление. При выделении вещества его эвапоритный характер остается господствующей чертой. Он построен доломитом, кальцитом и кварцем. Уловия залегания характеризуются химическим качественным распределением, зависящим от морфологии поверхности.

Члены группы: »пресноводный известняк — песчаник« являются известковыми пластами, выделяющимися под биогенным действием. Карбонатные образования области между Дунаем и Тиссой образовались в течение периода »дуб-бук I« голоцена.

LA DIVISION DES SÉDIMENTS QUATERNAIRES DE L'ALFÖLD

Par
I. MIHÁLTZ
Institut Géologique de l'Université de Szeged (Hongrie)

Discours prononcé à l'occasion du Congrès de l'Alföld, le 27 Septembre, 1952

Le territoire de la Hongrie n'a pas connu de glaciation, mais les régions au Nord couvertes de glace ont eu une influence climatique sur la formation de nos sédiments pleistocènes. Le terrain périglacial possède une formation située exclusivement sur le rebord tourné vers l'équateur de la surface recouverte de glace qui s'est formée seulement pendant la durée de la glaciation, et c'est le loess. [1] C'est donc l'indicateur stratigraphique le plus important sur ces terrains. L'on peut supposer que chaque période glaciaire possède un niveau de loess qui lui correspond ; en partant de ces niveaux de loess c'est possible d'essayer de fixer les périodes glaciaires dans la suite des couches des régions périglaciales, ainsi l'on obtient les traits principaux de la division stratigraphique. Ainsi nous admettons que le niveau de loess situé le plus haut est la dernière formation de l'époque pleistocène et par conséquent nous plaçons dans la période holocène les sédiments déposés après la formation de l'horizon de loess situé le plus haut.

Mais la division stratigraphique d'après les niveaux de loess n'est pratiquable que là où la formation de ces niveaux et leur conservation ont été possibles, c'est-à-dire sur des terrains non parcourus par des eaux. La plus grande partie du bassin de l'Alföld a été dans un état de subsidence continu durant l'époque pleistocène jusqu'à sa période supérieure, et par conséquent il s'y faisait un remblaiement fluviatile intensif. Les eaux se dirigeant vers les terrains en voie d'affaissement ont continuellement changé de place, leurs dépôts ont eu la forme de cônes de déjection, sur lesquels les fleuves s'éparpillant en lits secondaires s'aventuraient sur tout le territoire qu'ils ont remblayé de leurs sédiments. Sur ces territoires la quantité de poussière tombée pendant les périodes glaciaires a été infime en comparaison avec la matière du remblayage fluviatile ; *sur les terrains en voie d'affaissement et de remblayage fluviatile rapide il n'a pas pu se former du loess.* Ces territoires sont : le terrain à l'Est de la Tisza, exception faite de la Nyirség, environ un tiers du pays entre le Danube et la Tisza, du côté de la Tisza, et la vallée du Danube.

Vers la fin de l'époque pleistocène l'affaissement de ces territoires a pris une allure plus lente, comme le montrent les dépôts fluviatiles de plus en plus

fins et a cessé pendant la période de la formation des deux horizons supérieurs de loess, c'est-à-dire pendant les deux périodes glaciaires. *Les deux horizons superieurs de loess ont donc pu se former sur toute l'étendue de l'Alföld.* La différentiation des deux horizons supérieurs de loess n'est évidente qu'en quelques endroits, surtout au bord Est du pays entre le Danube et la Tisza ; dans la vallée de la Tisza les deux horizons se confondent, mais il se peut que dans la vallée de la Tisza l'affaissement s'est encore poursuivie pendant l'avant-dernière période glaciaire et ce n'est que le loess de la dernière période glaciaire qui a pu se former.

Dans certaines parties du pays au-delà de la Tisza les deux horizons de loess sont encore reconnaissables, mais l'horizon inférieur s'est déposé pour la plupart sur un terrain alluvial et doit être nommé plutôt limon loessique.

Les faits exposés fournissent l'explication pourquoi dans la plus grande partie de l'Alföld l'on n'observe que la couche supérieure ou les deux couches supérieures, tandis que dans l'ensemble des couches pleistocènes d'une épaisseur de 150 à 350 mètres, les horizons de loess plus anciens font défaut (fig. 1).

La situation est différente dans les terrains situés plus haut, qui ne s'affaissaient pas pendant l'époque pleistocène et ainsi n'ont pas été parcourus par les eaux. *Le territoire du plateau de loess de la Bácska consiste exclusivement de sédiments éoliques jusqu'à 30 mètres de profondeur jusqu'où s'étendent les sondages.* Dans ces sondages l'on a pu discerner 6 horizons de loess, séparés les uns des autres par des couches de sable mouvant, en un cas cependant c'est de l'argile humifiée. Le loess au-dessus des couches de sable mouvant est dans quelques horizons plus dense, limoneux, souvent il est humifère et même tourbeux. La formation du loess a donc commencé sur un terrain humide au commencement des périodes glaciaires, qui n'est devenu assez sec que plus tard pour que le loess typique ait pu se déposer (fig. 1). Les analyses polléniques montrent que dans le loess typique il n'y a nulle part des grains de pollen, tandisque son horizon inférieur limoneux, humifère donne une image pollénique propre à la période glaciaire. Dans certains cas l'on trouve sous le loess des couches de sable fin limoneux ou de limon sableux, qui se sont déposés pendant le stade plus chaud et plus humide de la période interglaciaire. A ces places il y a eu dans la période interglaciaire des creux locaux, où les pluies et les petits cours d'eau ont apporté et déposé leurs sédiments. *A l'exception de ces formations interglaciaires qu'on trouve par endroits il y a un hiatus stratigraphique entre les horizons de loess*, ce qui est évident, puisque seulement des sédiments apportés par le vent ont pu atteindre la région située au dessus du niveau de la déposition fluviatile. Toute la série des couches consiste donc essentiellement en une alternance d'horizons de loess et de sable mouvant. Dernièrement, en partant de la théorie de *Bacsák* [2], Paul *Kriván* [3] a donné l'explication de cette situation en admettant que le sable mouvant a été enlevé des sédiments fluviatiles voisins par les vents d'Ouest,

ce sable roulé sur la surface a recouvert le loess formé dans la période glaciaire précédente. La poussière qui forme le loess a été apportée de loin par des vents d'Est dans les couches supérieures de l'atmosphère. C'est pourquoi s'excluent la formation du loess et du sable mouvant et c'est ainsi qu'on se rend compte de la séparation nette de ces deux formations qu'on peut suivre à une grande distance. Mais l'on ne peut accepter cette explication qu'en admettant qu'il y avait dans chaque période à courants d'Ouest une période sèche, qui a rendu possible la formation du sable mouvant. Selon les calculs de *Bacsák* cela a dû être le cas. La formation correspondant à la période humide de l'époque interglaciaire manque donc pour la plupart des cas dans la série des sédiments des terrains formés par des dépôts éoliens.

Il nous faut mentionner que jusqu'ici on n'a pas considéré comme étant du loess les couches de loess des horizons profonds parce que leur couleur a changé en gris-bleuâtre par des processus de réduction qui ont eu lieu dans les couches manquant d'air. Les sondages que nous avons exécutés en 1950, nous ont donné la preuve qu'une couche de loess qui est jaune clair près de la surface au-dessus de la nappe d'eau phréatique, devient gris-bleuâtre là où elle est constamment submergée. On observe la même chose dans le voisinage de la Tisza, de même aussi sur le rebord abrupt du plateau vers le Danube, là où la nappe phréatique s'abaisse subitement. Mais nous avons observé le même fait que nous avons décrit d'ailleurs, à l'occasion des sondages du canal Duna-Tisza [4]. Ici il est remarquable que le loess jaune près de la surface des environs de Kecskemét a changé en gris bleuâtre à une profondeur de 4 à 5 mètres dans les environs de Szentkirály. Le changement s'observe d'abord dans les horizons inférieurs de loess, puis la couche entière de loess recouverte de sable devient gris-bleuâtre dans toute son épaisseur. Près de la rive de la Tisza l'on observe l'inverse de ce phénomène. Là, où le lit du fleuve cause l'abaissement de la nappe phréatique, la couche supérieure du loess est jaune, et plus près de la Tisza la couche entière avec le limon qui se trouve en-dessous a regagné sa couleur jaune.

L'observation qu'il y a des couches de sable mouvant sous la couche de loess supérieure, respectivement entre les couches de loess inférieures a été faite par nous. Jusqu'ici on fut d'avis que le sable, dont la couleur gris-bleuâtre domine surtout dans les occurences profondes, est d'origine fluviatile et même sous le nom de »sable bleu« on lui a donné une signification stratigraphique. La couleur gris-bleuâtre des sables profonds est le produit d'un processus de réduction ultérieur, de même que dans le cas du loess. L'examen microscopique des grains de sable a démontré leur origine éolienne. Pour cause de certitude nous avons élaboré avec Tibor *Ungár* une méthode statistique basée sur la comparaison avec des sables fluviatiles et éoliens [5]. En étudiant avec cette méthode les couches de sable situées entre les horizons de loess, leur origine éolienne est devenue incontestable.

Les sondages établis d'une manière serrée sur la surface de l'horizon de

loess No II ont démontré par endroits la présence de dépressions d'érosion qui se sont parfois entaillées dans les formations au-dessous du loess. C'est sur cette surface érodée que repose le sable séparant les deux horizons de loess, le sable est d'origine fluviatile dans la proximité de la vallée de la Tisza et d'origine éolienne sur le plateau. Entre la déposition des deux horizons de loess il devait donc s'écouler une période à précipitations plus abondantes, les deux horizons de loess et le sable mouvant intercalé ne sont pas les produits de la même période glaciaire. Par endroits il nous a réussi de trouver une surface d'érosion pareille entre l'horizon II et l'horizon III situé en-dessous, nous ne connaissons les horizons plus profonds que par des sondages plus espacés.

La différentiation stratigraphique des deux niveaux de loess supérieurs est encore plus prononcée dans la partie Nord de l'Alföld, dans la coupe établie entre Tarcal—Tiszalök—Büdszentmihály (fig. 3). Les couches pleistocènes les plus profondes qu'on a observé sont constituées de sables grossiers, par endroits caillouteux, puis de sables à grain grossier, leur surface plonge fortement de Nord au Sud, vers l'Alföld. Dans sa surface se sont creusés encore au Pleistocène des lits profonds et larges, qui se sont remplis de sable fin. Cette série de couches de sable fin a recouvert ensuite toute la surface. Il se déposait sur ces couches du sable mouvant, du loess puis de nouveau de sable mouvant, et du sable loessique. Ces couches étaient enlevées plus tard par l'érosion, sauf quelques îles. Ce processus d'érosion étant terminé, au Sud de la Tisza actuelle survenait une période à eau stagnante, avec des dépôts d'argile et de limon argileux. L'île de sable — loess mentionnée s'en élève comme une surface plus ancienne. Puis vint la déposition du niveau de loess supérieur, sur l'île au-dessus du deuxième horizon de loess, sur le territoire couvert d'argile, immédiatement sur l'argile. Ici donc le temps écoulé pendant la formation des deux horizons de loess a été marqué par une période d'érosion, puis par la formation de couches d'argile.

Sous l'horizon de loess supérieur du plateau situé entre le Danube et la Tisza et de la Nyirség qui étaient déjà en train de s'élever dans cette période, il y a du sable mouvant, sous lequel suit le II-e horizon de loess. Le loess supérieur situé au-dessus du sable s'amincit vers l'intérieur du plateau, puis se divise en lambeaux et disparaît finalement, ainsi dans l'intérieur du plateau le sable arrive à la surface. Le sable mouvant superficiel du terrain situé entre le Danube et la Tisza et de la Nyirség est donc une formation pleistocène, au moins pour la partie dominante de sa masse. Mais, comme nous allons le voir, dans la période holocène inférieure il est devenu de nouveau meuble, il a changé de place et s'est déposé par endroits aussi sur le loess supérieur. C'est du sable mouvant holocène.

Les horizons de loess du plateau de Baja dont nous avons parlé déjà plus haut, sont inclinés vers la Tisza, en direction Est, ils deviennent plus limoneux, puis ils changent en sable fin limoneux et en s'amincissant se coincent entre les couches fluviatiles de la vallée de la Tisza. Cette situation donne l'explication

du manque des horizons inférieurs de loess dans la série de couches pleistocènes en voie d'affaissement, formée par remblayage fluviatile.

Comme nous l'avons déjà mentionné, le plateau de Baja a été en train de s'élever déjà à l'époque pleistocène, mais aussi au point de vue de sa structure c'est un pays d'élévation, les couches s'inclinent vers sa périphérie, les observations géophysiques marquent aussi un maximum dans cette région, ainsi l'on peut admettre que les couches pannoniennes sont ici à une profondeur moindre. D'ici au Nord, à la base de la colline de Solt, ainsi que sur la rive droite du Danube à Paks, le Pannonien vérifié par des fossiles se montre déjà à la surface (fig. 1 noire). Nous avons mentionné en premier lieu la série des couches du plateau de Baja, malgré que nous ne la connaissions pas entièrement à cause de la faible profondeur des sondages, parce qu'elle est en connexion directe avec la partie de l'Alföld à remblaiement fluviatile.

Des territoires similaires formés de dépôts éoliens, et qui se prêtent par conséquent à une division stratigraphique, se trouvent au rebord Est de la Transdanubie. Ce sont les couches de loess de Dunaföldvár—Paks—Báta déposées également sur du Pannonien situé en hauteur, et au rebord des monts de la partie Nord de l'Alföld. A Paks, dans la coupe de la haute falaise de la rive droite du Danube, mise à jour par les travaux de la tuilerie, *Scherf* (6) a établi la présence de 9 horizons de loess, *Stefanovits*, *Kléh* et *Szücs* (7) en ont établi 8, mais selon eux la série des couches se poursuit en haut de la colline.

Entre les couches de loess du rebord Est de la Transdanubie nous trouvons beaucoup moins d'intercalations de sable mouvant, que sur le territoire situé entre le Danube et la Tisza. Son explication naturelle c'est qu'en ce dernier endroit le sable mouvant a été apporté par le vent d'Ouest des alluvions du Danube. Sur le territoire à l'Ouest du Danube il n'y a pas de courant d'eau déposant une quantité assez grande de sable pour que le vent d'Ouest ait pu en apporter et déposer entre les couches de loess de la rive droite du Danube une quantité de sable comparable au sable mouvant du territoire situé entre le Danube et la Tisza.

Dans la partie Nord du territoire entre le Danube et la Tisza, et plus à l'Ouest, en Transdanubie, l'on voit, hors les formations séparant les horizons de loess déjà mentionnées, des »zones lehmifiées« (Laimenzonen), des altérations brun rougeâtre de la superficie des couches de loess qui ne pouvaient se former, selon l'opinion dominante, que dans une période plus chaude et plus humide, sous l'effet des forêts. (8) Dans les parties plus élevées de la Transdanubie et au rebord Nord de l'Alföld ni des dépôts tourbeux ou limoneux aquatiques, ni des couches de sable n'ont pas pu se former à cause de la situation élevée du terrain ; ici les horizons de loess, c'est-à-dire les représentants caractéristiques des périodes glaciaires, ne sont séparés que par les zones lehmifiées qu'on doit considérer comme les vestiges des périodes interglaciaires. Mais dans les parties plus basses

et plus proches des eaux courantes nous retrouvons les couches de sable mouvant épaisses et étendues comme sur le plateau de Baja. Nous ne possédons pas encore une coupe suffisamment étendue établie d'après des sondages, ainsi nous ne pouvons pas nous former une opinion d'ensemble sur les formations séparant les horizons de loess.

Nous trouvons des formations analogues aux zones lehmifiées de la Transdanubie aussi dans la partie sud du pays entre Danube et Tisza, mais d'une autre apparence. La couleur brun rougeâtre caractéristique qu'on voit en Transdanubie et au rebord Nord de l'Alföld est ici moins intense et l'on ne l'observe en nuances atténuées que là où le jaune des couches de loess n'est pas altéré. La superficie étendue plane ou même concave du loess est plutôt enrichie en humus. Ici l'altération limoneuse n'a donc pas eu pour cause la forêt, mais une végétation de prairies. D'ailleurs, même en Transdanubie, l'on observe fréquemment du limon gris foncé, humifère, au lieu du limon brun rougeâtre.

Dans le pays entre Danube et Tisza la formation qui sépare les horizons de loess Nos IV et V est formée exclusivement de limons pareils, comme en Transdanubie, ici nous ne trouvons pas de sable mouvant. Le climat des périodes interglaciaires n'a pas été uniforme. Dans certaines périodes il y avait une section sèche propre à la formation d'une grande masse de sable mouvant, dans d'autres périodes le climat a été continuellement plus humide, favorable à la formation de limon ou d'humus. Les calculs de Gy. *Bacsák* [2] nous montrent que dans presque chaque période interglaciaire, respectivement interstadiale, il y avait un stade propre à la formation du sable mouvant, les circonstances en étaient les plus prononcées dans la période interglaciaire rissienne — würmienne, mais il n'y a pas eu un tel stade dans la période R_I—R_{II}.

La coupe du plateau de Baja montre une concordance remarquable avec les périodes de *Bacsák*. Les 3 horizons supérieurs pourraient bien être les 3 périodes glaciaires du würmien, la couche de sable mouvant la plus épaisse entre les horizons de loess III et IV appartiendrait à la période R—W, la couche grise humifiée à la période R_I—R_{II} (fig. 2).

La coupe de Ujvilágpuszta—Hernádnémeti nous donne un bon éclaircissement sur la disposition des couches pleistocènes du rebord nord de l'Alföld. Ici les dépôts du Pannonien ont été fortement découpés par l'érosion déjà avant l'époque pleistocène, les croupes et les vallées actuelles représentent une superficie anté-pleistocène. Dans les dépressions formées par l'érosion il s'est déposé d'abord l'éboulis des pentes et les sédiments produits par son alluvionnement. Dans les échantillons des sondages on peut bien reconnaître ces dépôts qui diffèrent des dépôts pannoniens par leur hétérogénéité. Dans de l'argile finement granulée on trouve par exemple du sable qui ne peut pas être le produit de la même phase de formation de dépôt.

Dans la surface des couches pannoniennes remaniée ils se sont formés de nouveaux sillons d'érosion. Dans ces dépressions et sur toute la surface située

plus bas il s'est formé un dépôt de couches d'argile rouge. Il faut nettement distinguer l'argile rouge des sortes de loess lehmifiés brun-rougeâtres du Pleistocène postérieur qui sont des produits d'altération du loess. Les couches auxquelles on donne ici le nom d'argile rouge ont toujours une couleur rouge foncé, elles sont riches en fer, contiennent beaucoup d'argile colloïdale, et pour cette cause, sont très tenaces, dures, d'une surface brillante. Dans la masse colloïdale on trouve, en beaucoup d'endroits, du sable et même des cailloux. Les cailloux de quartz sont enrobés d'un enduit ferrugineux et manganésifère. Ce dépôt n'a pas pu se former sous le climat tempéré actuel, ni dans les périodes froides ou tempérées du Pleistocène, il ressemble plutôt aux produits d'une altération latéritique. Quant au temps de sa formation, nous ne pouvons dire que c'est ou bien la période continentale sèche suivant le Pannonien, désigné jusqu'ici sous le nom de Levantin, ou bien, vu la forte discordance double, l'une des époques chaudes des périodes interglaciaires du Pleistocène, par exemple l'époque interglaciaire Mindelien—Rissien. A cause de son caractère nettement continental nous n'y avons pas trouvé du pollen et on ne peut pas s'y attendre non plus.

Dans la surface des couches d'argile rouge il y a dans un endroit une dépression remplie de couches d'argile très humifère qui séparent l'argile rouge de la série loessique d'en haut. Les couches loessiques contournent parallèlement tout le terrain en question. Parmi les couches de loess il y a intercalé des horizons lehmifiés généralement bruns ou bruns rougeâtre, ces limons se fondent progressivement dans le loess typique d'en haut et d'en bas.

L'argile rouge d'origine anté-pleistocène ou au moins antérieure à la période glaciaire ne doitpas être confondue, comme nous l'avons déjà dit, avec la zone lehmifiée formée par l'altération du loess. Nous employons le mot »limon« faute d'une meilleure expression. Sa transition dans le loess est toujours progressive, dans sa composition la fraction loessique reste saillante même si la partie argileuse est devenue prépondérante. Dans la composition de l'argile rouge anté-pleistécène il n'y a rien qui pourrait la rapprocher au loess et justifiera, l'origine éolienne. A cause de cette origine différente l'on ne doit appliquer la dénomination hongroise »nyirok« qu'à cette argile rouge anté-pleistocène.

Dans la série loessique du rebord montagneux de la partie septentrionale de l'Alföld l'on ne peut distinguer autant de zones de limon brun qu'au rebord Est de la Transdanubie. La cause en est, d'une part, la ténuité des couches de loess, d'autre part que les horizons de loess sont ici plus altérés à cause de la pluviosité accrue du rebord montagneux septentrional, mais il se peut aussi, que certains horizons ont été érodés sur les versants plus raides.

Sur le territoire de l'Alföld composé de sédiments fluviatiles la division en horizons fondée exclusivement sur le matériau des couches est impossible. Les couches de sable des sondages de 30, parfois de 60 mètres font voir que leurs

grains sont plus grossiers en bas et deviennent de plus en plus fins vers en haut. L'affaissement du terrain et par conséquent la pente des fleuves et leur pouvoir de charriage ont diminué. La division en périodes de temps n'a pu se faire que par l'analyse pollénique. Dans les environs de Tiszalök, jusqu'à une profondeur de 60 m. il était possible d'établir deux interglaciaires entre des couches glaciaires. Dans la coupe construite d'après les sondages de 30 mètres faites dans la vallée du Danube, sur la ligne Baja—Szeremle—Báta, il y a en bas du sable grossier à gravier qui a donné une image pollénique propre à une période interglaciaire, le sable à grains moyens a été déposé dans une période nettement glaciaire. C'est dans cette série que se sont entaillés dans l'Holocène ancien les lits remplis de sable fin.

Ainsi, tandisque dans la vallée de la Tisza l'affaissement du terrain a déjà pris fin dans le temps de la formation des deux horizons supérieurs de loess, dans la vallée du Danube l'affaissement s'est continué encore au temps de la dernière époque glaciaire et n'a cessé qu'au commencement de l'époque holocène.

L'époque holocène commence dans le voisinage des fleuves par un processus d'érosion. Dans la vallée du Danube et de la Tisza des lits profonds de 10 à 15 mètres se sont entaillés dans la surface des sédiments déposés dans la dernière époque glaciaire, le remplissage de ces lits a aussi eu lieu dans l'Holocène selon le témoigagne des analyses polléniques. Ce processus d'érosion de grande importance a eu lieu dans la période sapin-bouleau. Cet évènement est tellement important dans la formation des sédiments de l'Alföld qu'on doit compter l'époque holocène à partir du commencement de la période sapin-bouleau (fig. 4).

Dans la vallée du Danube, de même que dans la vallée de la Tisza, dans certains endroits la surface pleistocène est accompagnée de terrasses qui ne se sont entaillées que peu dans la surface du loess. Le loess s'est déposé sur une surface déjà préformée au Pleistocène, ou bien la vallée s'est affaissée avec le loess le plus jeune recouvrant sa surface. Dans le vieux Holocène les cours d'eaux ont dénudé cette surface de loess située plus bas depuis son origine. Sur la surface du loess aminci il s'est déposé à l'Holocène du limon alluvial. C'est la II-e terrasse des morphologues. (fig. 1, trait noire) L'élévation qui a commencé à la fin du Pleistocène n'a pas été générale, par conséquent nous ne voyons les terrasses que sur les terrains soulevés. Nous savons aussi par le changement des points fixes de nivellement que les mouvements de l'écorce terrestre qui se font actuellement ont un sens différent sur les diverses parties de l'Alföld. Là, où il y a maintenant de soulèvement, ce mouvement a déjà commencé à l'Holocéne inférieur, et même par endroits au Pleistocène supérieur et les terrasses n'ont pu se former qu'en ces lieux. La continuation du soulèvement dans la période supérieure de l'Holocène est démontré aussi par le fait que le niveau de la vallée alluviale actuelle est de 3 à 4 mètres plus bas que la II-e terrasse.

Sur les terrains non parcourus par les eaux, sur les plateaux élevés de grands mouvements de sable ont eu lieu au vieux Holocène. La grande masse de sable mouvant qui s'est formée au Pleistocène a de nouveau repris son mouvement et a recouvert par endroits aussi l'horizon de loess supérieur. En plusieurs endroits nous avons pu démontrer par l'aide de sondages que la surface du loess est érodée et c'est sur cette surface que s'est déposé le sable mouvant. Cette érosion est contemporaine avec le creusement post-pleistocène des vallées du Danube et de la Tisza, on doit donc la ranger dans l'époque sapin—bouleau, tandisque la formation du sable mouvant a eu lieu dans la période suivante, sèche et chaude du noisetier.

Sur le plateau entre le Danube et la Tisza, dans les bas-fonds des vallées à déflation de direction NO-SE, du sable mouvant vieux-holocène il s'est formé un dépôt de carbonates. Ces bas-fonds contiennent encore de nos jours de la soude, ils devaient avoir le même caractère encore plus prononcé dans l'époque du noisetier.

Les eaux des terrains situés plus haut, contenant des hydrocarbonates de calcium et de magnésium, se sont infiltrées dans les dépressions sans écoulement, leur concentration a donné naissance à des carbonates qui dans l'eau sodique se sont déposés sous forme de petits grains. Il s'est formé ainsi de la craie de marais ou du limon calcaire. Là, où la teneur en soude de l'eau des bas-fonds a été petite, les carbonates se sont déposés lentement et il s'est formé du calcaire compact ou du grès à ciment calcaire. Au-dessus de la couche de carbonates il s'est produit toujours une couche fortement humifère, parfois tourbeuse, témoignant d'une riche végétation. Ensuite le sable des collines du voisinage est devenu mouvant de nouveau sur de vastes territoires et a recouvert la couche carbonatée et la couche humifère surjacente. L'on n'a pas encore réussi d'obtenir du pollen de ces couches se desséchant de temps à autre. Nous avons supposé que les couches carbonatées se sont formées vers la fin de la période du noisetier, ou peu après cette période, la couche humifère a pu se former dans la période I du hêtre qui a dû être un peu plus humide que la période actuelle, et enfin l'ensevelissement sous le sable a eu lieu dans la période II du hêtre, plus continentale. Dernièrement Bálint *Zólyomi* a réussi d'obtenir une image pollénique satisfaisante du matériel d'un sondage fait dans le lac Fehértó à Kiskunhalas. Ses résultats ont entièrement corroboré notre hypothèse.

RÉSUMÉ

C'est l'établissement et la séparation des horizons de loess qui forment la possibilité principale pour la division de nos couches quaternaires, en prenant pour point de départ que chaque horizon de loess est le produit d'une période glaciaire distincte. Dans l'Alföld cela n'est possible que dans les terrains élevés, non parcourus par les eaux ; dans les terrains en affaissement pendant la période pleistocène, caractérisés par un remblayage fluviatile intensif, il ne s'est pas formé de loess jusqu'au temps de la formation des deux derniers horizons de loess. La série entière des couches pleistocènes des terrains élevés est composée entièrement de dépôts éoliens. Aux endroits dans le voisinage desquels il y avait à l'ouest un cours d'eau

produisant une grande quantité de sable, les horizons de loess ont été séparés dans les périodes interglaciaires comprenant aussi des stades secs par des couches de sable intercalées. Dans les périodes interglaciaires, dont le climat a été constamment humide, la surface du loess de la période glaciaire précédente s'est altérée, ici les deux horizons de loess, c'est-à-dire les deux périodes glaciaires, sont séparés seulement par une bande brun-rougeâtre, ou de zone humifiée. Dans les terrains loessiques dépourvus à l'Ouest du voisinage d'un cours d'eau important ce sont les bandes de limon brun qui servent pour séparer les horizons de loess ; le sable mouvant n'apparaît ici que plus rarement, sous forme de minces lambeaux. La surface d'érosion, qu'on peut observer en plusieurs endroits entre les horizons de loess et de sable mouvant, prouve aussi que ces deux horizons n'ont pas été formés dans la même période de sédimentation.

Sur un terrain formé par des sédiments provenant d'un remblaiement fluviatile les analyses polléniques peuvent seules offrir les moyens d'une division. Par son emploi l'on a réussi à distinguer des périodes glaciaires et interglaciaires dans un nombre de séries de couches, mais à cause de la grande épaisseur des sédiments pleistocènes fluviatiles nous ne connaissons pas encore une série entière, dans les séries éoliennes de faible épaisseur (40 à 60 m) une telle possibilité existe.

Les événements géologiques les plus importants qu'on a pu établir par les méthodes préconisées sont l'arrêt de l'affaissement de la partie médiane et Sud-Est de l'Alföld avant la formation des deux horizons supérieurs de loess (Würmien), l'affaissement et le remblayage de la vallée du Danube qui ont duré jusqu'à la fin du Pleistocène, l'avènement d'un processus d'érosion dans la vallée de la Tisza survenu dans l'époque sapin-bouleau, ce qui motive qu'on place dans cette période la limite qui sépare le Pleistocène de l'Holocène.

LITTÉRATURE

1. *Soergel, W.:* Die Vereisungskurve. Berlin, 1937.

2. *Bacsák Gy.:* Die Wirkung der Skandinavischen Vereisung auf die Periglazialzone (Publications de l'Institut National Hongrois de Météorologie et de Géomagnétisme, nouv. sér. No 13).

3. *Kriván P.:* A pleisztocén földtörténeti ritmusai. (Les rhytmes géologiques du Pleistocène.) (Acta Geologica Tome II. fasc. 1—2. 1953)

4. *Mihéltz I.:* A Duna—Tisza csatorna geológiai viszonyainak tanulmányozása. (Les conditions géologiques du canal Danube—Tisza.) (Le canal Danube—Tisza. Publication du Ministère hongrois de l'agriculture, pp. 189—199.) Budapest, 1947 (en hongrois).

5. *Mihéltz I.—Ungár T.:* Folyóvízi és szélhordta homok megkülönböztetése fúrásmintákban. (La distinction des sables fluviatiles et éoliennes dans des échantillons de sondage.) (Földt. Közlöny, 1953.)

6. *Scherf E.:* Versuch einer Einteilung des ungarischen Pleistozäns auf moderner polyglazialistischer Grundlage (Verhandlungen der III. Internationalen QuartärKonferenz S. 237—247) Wien, 1938.

7. *Stefanovits P.:* L'origine des sols de l'Alföld (Discours tenu au Congrès de l'Alföld de l'Académie Hongroise des Sciences) Budapest, 1952.

8. *Bulla B.:* Der pleistozäne Löss im Karpatenbecken (Földtani Közlöny Bd. LXVIII S. 33—58) Budapest 1938.

9. *Zólyómi B.:* Tízezer év története virágporban (L'histoire de dix mille ans en pollens) Természettudományi Közlöny, 68. köt., Budapest, 1936.

10. *Mihéltz I.—M. Faragó M.:* Les formations de calcaire d'eau douce de la contrée située entre le Danube et la Tisza (Annales de la Société Scientifique de l'Alföld, vol. I.) Szeged, 1947.

РАСЧЛЕНЕНИЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ОСАДКОВ ВЕНГЕРСКОЙ НИЗМЕННОСТИ

И. Михальц

Резюме

В поднятых, реками не пересеченных областях Венгерской Низменности можно различать несколько лёссовых горизонтов, образовавшихся в отдельных ледниковьях плейстоцена. На тех местах, в западной близости которых находились реки, производящие большое количество песка, в междуледниковых периодах, включающих в себя и

сухие фазы, слои лёсса отделены прослоями сыпучего песка. В течение междуледниковых периодов, в которых климат до конца остался влажным, поверхность лёсса осаманизировалась и поэтому два лёссовых горизонта здесь отделяются лишь появлением саманової зоны.

Восточная часть Венгерской Низменности находилась до самой верхней фазы плейстоцена в быстром погружении с речной насыпкой, более древние лёссовые горизонты здесь не могли образоваться. Около конца плейстоцена погружение замедлялось, а затем прекратилось, и два верхних лёссовых горизонта могли образоваться на всей территории Венгерской Низменности, за исключением долины Дуная, в которой погружение продолжалось до конца плейстоцена.

В долинах Дуная и Тиссы у конца плейстоцена началось сильное эрозионное резание. Это произошло в т. н. фазе сосны и березы ; начало голоцена считается с этого ремени. На кряже, находящемся между Дунаем и Тиссой, в древнем голоцене образоался сыпучий песок (фаза орешника), во впадинах сыпучего песка и здешних лёссовых бластей отложились озерный мел и пресноводный известняк. В первой части фазы бука ни были покрыты гумусовым слоем, свидетельствующим о богатой растительности, а в овейшей эпохе на окружающих территориях сыпучего песка, вследствие разрежения астительности, сыпучий песок снова пришел в движение и на территориях значительных азмеров покрыло впадины, содержащие озерный мел.

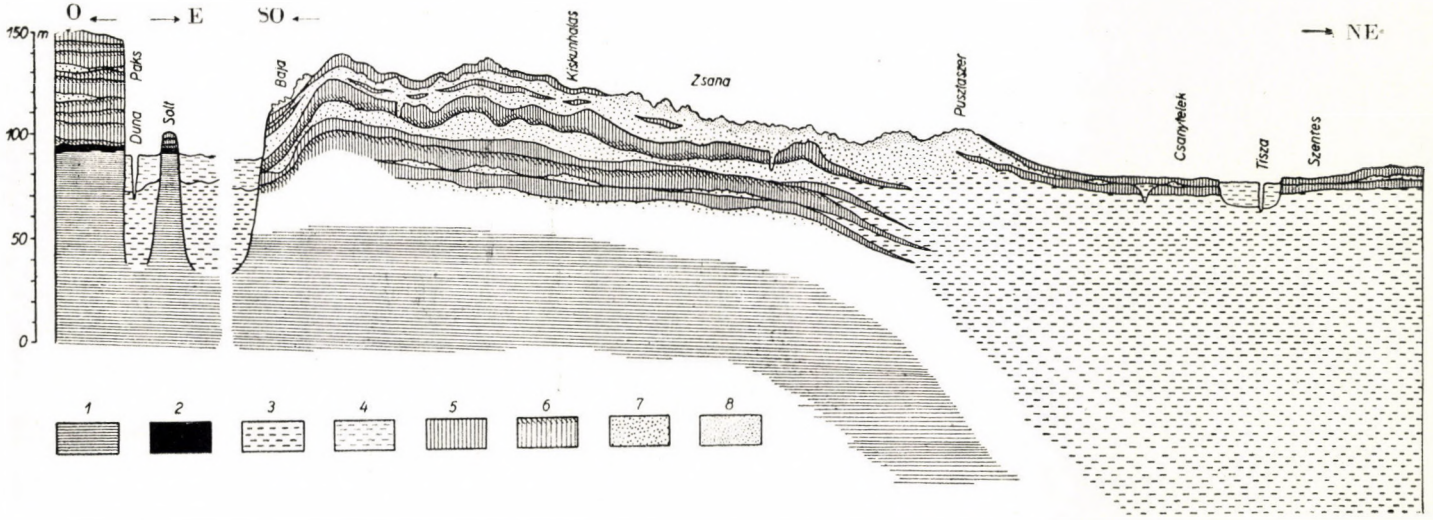


Fig. 1. Coupe géologique schématique de la partie Sud du pays situé entre le Danube et la Tisza

1. couches pannoniennes, 2. argile rouge pré-pleistocène, 3. remblayage fluviatile pleistocène, 4. remblayage fluviatile holocène, 5. loess, 6. loess lehmifié ou humifié, 7. sable mouvant pleistocène, 8. sable mouvant holocène

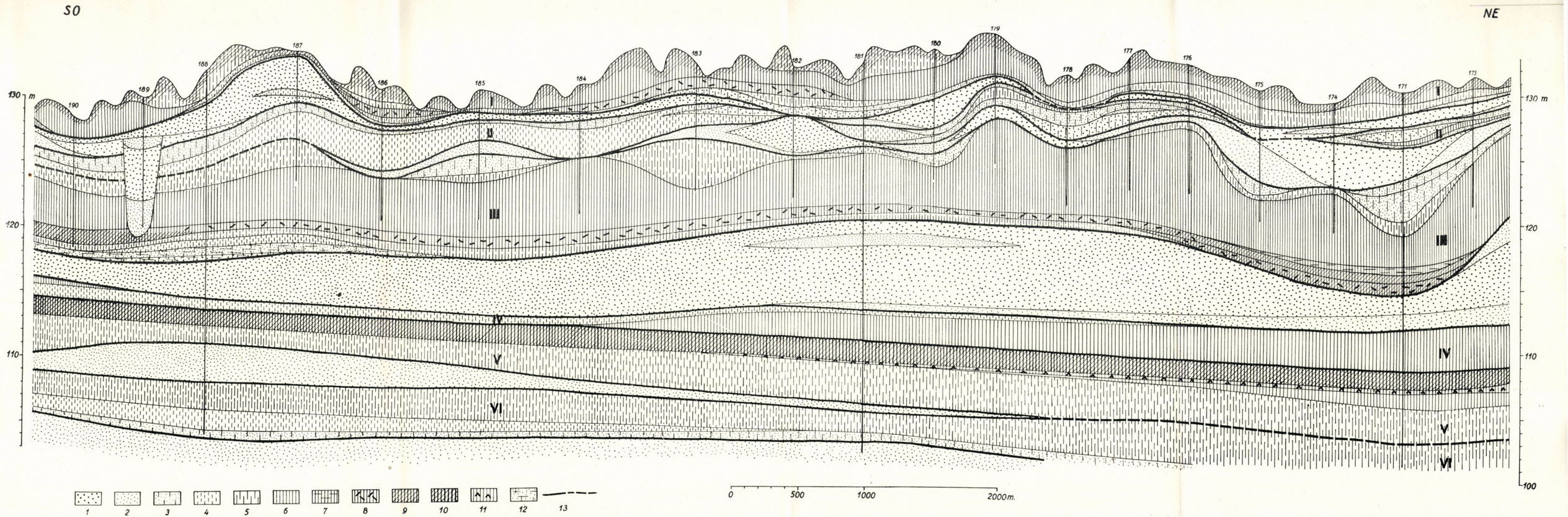


Fig. 2. Détail de la coupe géologique de la partie Sud du pays situé entre le Danube et la Tisza, au sud de Jánoshalma

1. sable mouvant à grain moyen, 2. sable mouvant à petit grain, 3. sable mouvant loessique, 4. sable loessique, 5. loess à sable fin, 6. loess typique, 7. loess limoneux, 8. loess à fragments de végétaux, 9. loess humifié, 10. loess lehmifié humifère, 11. horizon à concrétions de calcaire sous la couche de loess lehmifié, 12. sable mouvant limoneux, remanié par lavage. 13. limites des horizons de loess

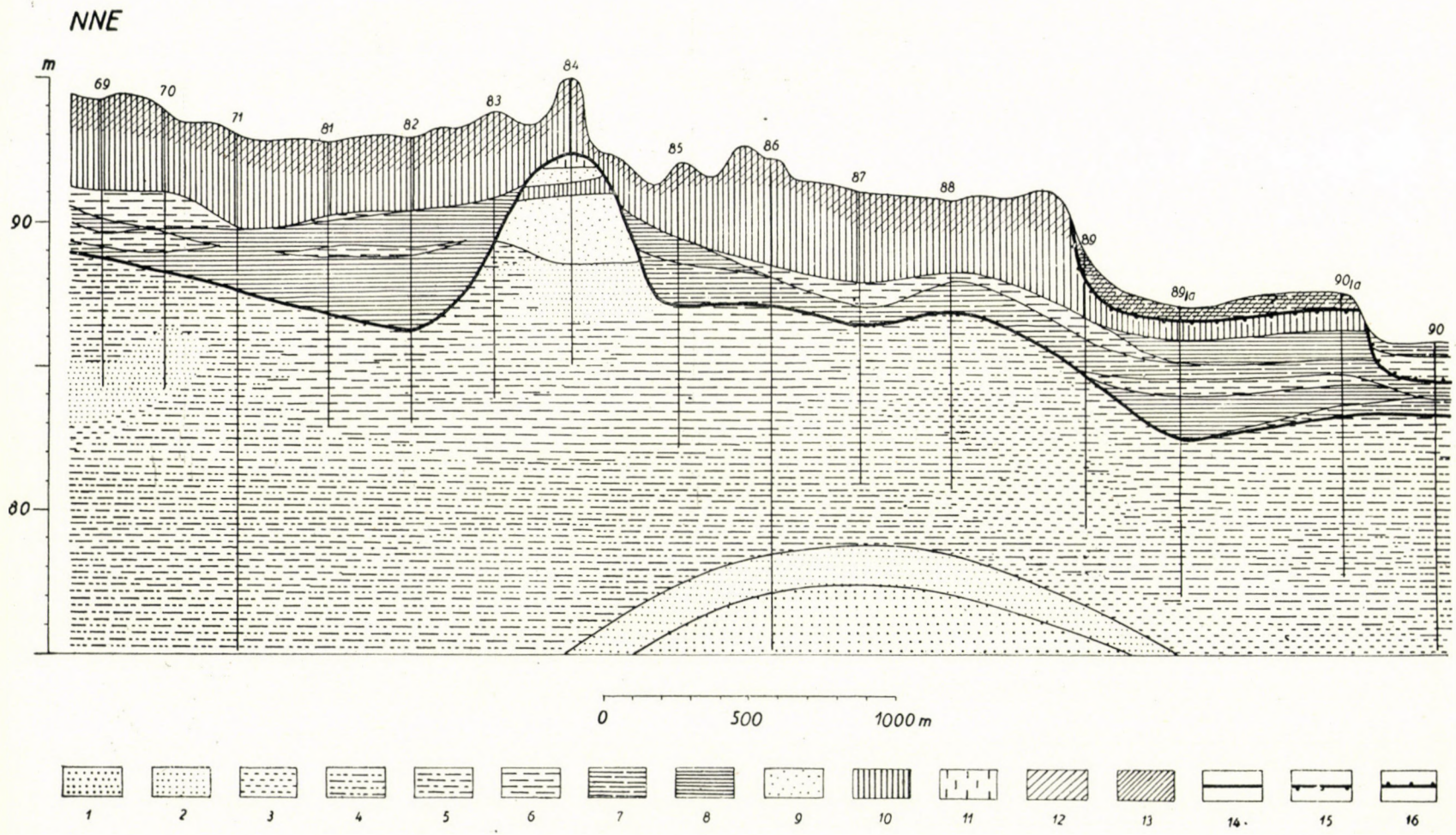


Fig. 3. Coupe géologique à l'Ouest de Büdszentmihály

1. sable fluviatile à grain moyen, 2. sable fluviatile à petit grain, 3. sable fin, 4. sable fin quelque peu limoneux, 5. sable fin fortement limoneux, 6. limon sableaux 7. limon argileux, 8. argile, 9. sable mouvant, 10. loess, 11. sable loessique, 12. couches quelque peu humifères, 13. couches fortement humifères, 14. surface, d'érosion entre deux horizons de loess, 15. surface d'érosion vieux-holocène, 16. surface d'érosion nouveau-holocène.

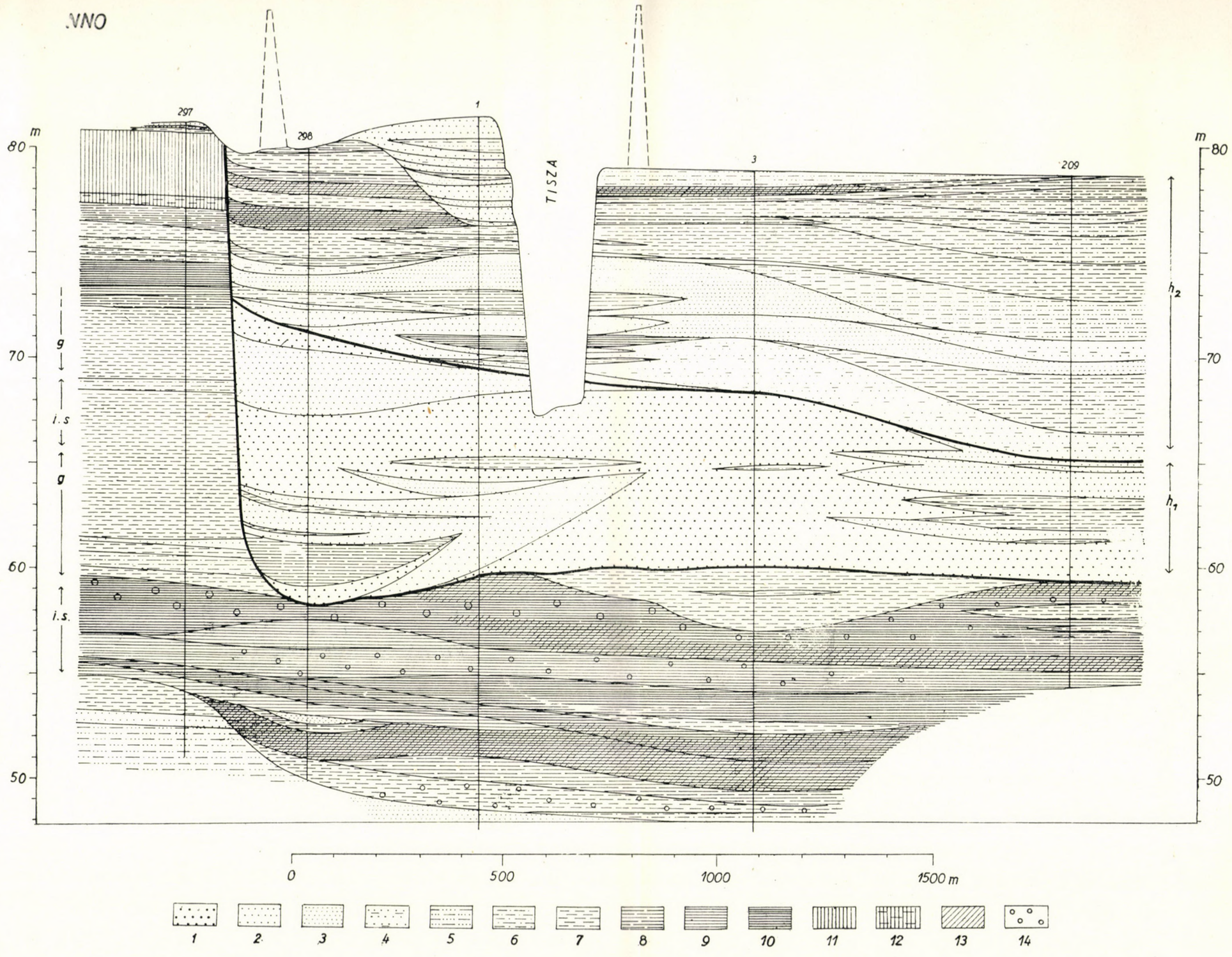


Fig. 4. Coupe géologique au Sud de Szeged

1. sable fluviatile à grains moyens, 2. sable fluviatile à petits grains, 3. sable fin, 4. sable à petits grains quelque peu limoneux, 5. sable fin quelque peu limoneux, 6. sable fin fortement limoneux, 7. limon sableux, 8. limon argileux, 9. argile limoneuse, 10. argile, 11. loess, 12. loess limoneux, 13. couches humifères, 14. concrétions calcaires, ligne forte inférieure : surface d'érosion vieux-holocène (époque sapin-bouleau), ligne forte supérieure : limite des couches vieux- et nouveau-holocènes. *g*: stade glaciaire, *i. s.* : interstade pleistocène, h_1: couches vieux-holocènes, h_2: couches nouveau-holocènes.

КЛАССИФИКАЦИЯ ВЕНГЕРСКИХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ ЛЁССА И ПРОЧИХ ОБРАЗОВАНИЙ СЫПУЧЕЙ ПЫЛИ

И. МИХАЛЬИ—ЛАНЬИ
Венгерский Государственный Геологический Институт, Будапешт

Прочитано на съезде исследователей Низменности, 26-го сентября 1952 г.

Новая систематизация, заключающая в себе все разновидности венгерского лёсса, была произведена на генетическом основании, принимая во внимание гранулометрический состав.

Изучая с бинокулярным микроскопом приблизительно 400 материалов, с Палом Криваном мы пришли к заключению, что разновидности лёсса могут быть отделены на основании структуры. Таким образом можно установить, падала ли сыпучая пыль на сухую или обмокшую местность, или же в воду.

Если сыпучая пыль падала на сухую местность, заросшую травой, то сопряжение зерен является наиболее рыхлым, а объём пор максимальным. Слюды, как и сортированные по порядку величин добавочные зерна сыпучего песка располагаются в ориентации по местам корней, а иногда в оболочкообразной ориентации.

У лёссовых песков количество материала покатанного сыпучего песка местного происхождения возрастает. Это вызывает разорение травяной вегетации, необходимой для образования лёсса. Увеличение покатанных составных частей отмечает конец фазы лёссообразования, охарактеризованной восточными ветрами, как и начало господства западных ветров. В структуре образовавшихся осадков свойства лёсса все менее познаваемы.

В случае падения сыпучей пыли на заросшую травой, но обмокшую местность, величина объёма пор уменьшается, сопряжение зерен более сомкнутое. Наряду с лёссовой структурой под микроскопом и иногда (напр. на т. н. »западном лёссе« Шюмеги) даже невооруженными глазами выявляется горизонтальная слоистость. Слюды располагаются не возле мест корней ориентированно, но параллельно, в горизонтальном направлении, а в одном ряду с ними, в развитии, напоминающем годичные кольца, кварц и тяжелые минералы. Наряду с вертикальным расчленением горизонтальное разделение также выступает на передний план.

Эта лёссовая структура, которая по ее гранулометрическому составу встречается и в более песчаных разновидностях, является лёссовой структурой обмокшей местности и переходным членом к следующей группе.

Если материал, перенесенной воздушным путем, осаждался на территории, периодически затопляемой водой, объём пор является наименьшим, сопряжение зерен самым тесным. Этот материал наслоен, слюды располагаются горизонтально и параллельно. В таком случае осадок уже не показывает лёссовую структуру.

Этот материал, павший на периодично затопленные местности, в зависимости от того, выпадал ли он на поймах рек или в стоячих водах, может быть отделен микроскопическими исследованиями. Особенно в связи с образцами, происходящими из окрестностей долин рек Дунай и Тисса, было обнаружено, что колебающаяся речная вода создает в материале сыпучей пыли тонкие песчаные, глинистые а главным образом илистые прослойки разнообразного развития. Михальц об этом лёссе, происходившем из илистой воды, отмечает, что обогащение илистой фракции осуществилось разлитиями рек, продолжавшимися в течение сравнительно короткого времени, при перемыве больших или меньших размеров. Однако это только местное явление и не указывает на то, что целое образование перемещалось на другое место. Наши микроскопические исследования действительно выявили, что в областях наводнений рек падение пыли продолжалось в большей половине года. И именно поэтому в ней преобладает лёссовая фракция.

Легко различимая разновидность т. н. »инфузионного лёсса«, образовавшегося из пыли, осаждавшейся на периодично покрытых стоячими водами территориях, это осадок, образовавшийся на поймах рек. Он хорошо наслоен и содержит речные обломочные прослои.

За исключением лёссового песка, каждая разновидность по гранулометрическому составу, образовавшаяся на сухой местности, имеет пару образовавшуюся на обмокшей местности, с соответствующим составом. Различение между разновидностями сухой и обмокшей местности возможно путем изучения структуры, гранулометрический состав об этом объяснений не дает. Указания на идентичные рисунки в связи с группами различных местностей поэтому могут быть истолкованы таким образом.

На основании этих исследований комиссия — назначенная Академией Наук — Бэла Булла, Андор Кез, Пал Криван, Илона Михальи-Ланьи, Иштван Михальц и Йожеф Шюмеги — предлагает следующую номенклатуру :

A) АНЕМОКЛАСТИТОВАЯ ГРУППА

I. Скопление (эолической) сыпучей пыли на сухой местности, заросшей травой

Общая характеристика: сопряжение зерен самое рыхлое, объём пор максимальный. Слюды, как и сортированные по порядку величин, добавочные, покатанные зерна сыпучего песка располагаются в лёссовой

структуре с ориентацией по руслам корней. Количество покатанного материала сыпучего песка местного происхождения у лёссового песка возрастает. Это приводит к разорению травянистой вегетации, необходимой для образования лёсса. Увеличение количества покатанных составных частей отмечает конец фазы лёссообразования, охарактеризованной восточными ветрами, как и начало господства западных ветров. В структуре образовавшихся осадков свойства лёсса все менее познаваемы.

В этом случае следы корней отмечены слюдами, как и покатанным материалом, сортированным по порядку величин. Структурное строение благоприятствует вертикальному расчленению и разделению. Они могут содержать фауну наземных брюхоногих.

1. Характерный (типичный) лёсс сухой местности. Преобладающая величина зерен от 0,02 до 0,05 мм (45—60%) (см. таб. № 1). Величина фракции 0,01—0,02 мм иногда возрастает и образуется главным образом кварцем, как и карбонатами, удельный вес которых больше кварца (кальцит, доломит) (см. таб. № 2). Содержание CO_3'' колеблется от 15 до 20%.

1а. Разновидностью предыдущего лёсса является т. н. »лёсс склонов«, который отложился на наклонную местность и в некоторых местах содержит и осыпь.

2. Тонкий, песчаный лёсс сухой местности. Наряду с величинами зерен в 0,02—0,05 мм поступает на первый план и фракция 0,05—0,1 мм, количество которой однако меньше т. н. лёссового слоя. Максимум смещается к тонкому песку, но еще находится в лёссовой фракции (таб. № 3).

3. Лёссовый, тонкий песок сухой местности. Количества фракций лёсса и тонкого песка почти равны (0,02—0,05 = 0,05—0,1). Преобладающая величина зерен находится между 0,05 и 0,1 мм (таб. № 4).

4. Лёссовый песок. Применение наименования »сухой местности« здесь является излишним, так как на основании геологических наблюдений и принципиальных соображений лёссовый песок встречается только в этой группе. Он является переходным членом к образованию сыпучего песка. Преобладающая величина зерен — между 0,1 и 0,5 мм (покатанный сыпучий песок местного происхождения). Лёссовая структура еще познаваема (таб. № 5).

II. Скопление (эолической) сыпучей пыли обмокшей местности, заросшей травой

Общая характеристика: величина объема пор уменьшается, сопряжение зерен более тесное. Ее тонкое, горизонтальное наслоение и лёссовая структура выявляются под микроскопом. Слюды располагаются параллельно, в одном ряду с ними встречаются кварц и тяжелые

минералы в развитии, напоминающем годичные кольца. Она может содержать водяных и засухофильных брюхоногих. Наряду с вертикальным расчленением горизонтальное разделение также выступает на передний план. Вообще характерная наслоенность часто обнаруживается не только под микроскопом, но и невооруженными глазами. В отношении распределения зерен они согласуются или почти идентичны с соответствующей разновидностью сухой местности, различия выявляются по структуре, как и на основании фауны. Подробное разделение их аналогично с предыдущей группой :

1. Лёсс обмокшей местности (таб. № 1).

1а. Увеличение значения фракции 0,01—0,02 мм в этом случае появляется на сводных гранулометрических кривых в преломлении гладко проходящей волнообразной линии (см. таб. № 6), а на непосредственных гранулометрических кривых в появлении добавочного максимума (см. таб. № 7).

2. Тонкий, песчаный лёсс обмокшей местности (таб. № 3).

3. Лёссовый, тонкий песок обмокшей местности (таб. № 4).

Б) ГИДРОКЛАСТИТОВАЯ ГРУППА

Скопление (эолической) сыпучей пыли на местности, периодически покрытой водой

Общая характеристика: перемещенный эолическим путем материал осаждается на местности, периодически покрытой водой. Объём пор еще более меньший, сопряжение зерен самое тесное. Лёссовая структура отсутствует. Слоистость наблюдаема. Слюды располагаются параллельно и горизонтально.

1. Т. н. »болотный лёсс«, осажденный в периодических стоячих водах, покрытых болотной растительностью.

2. Т. н. »инфузионный лёсс« (Г. Горушицки), осажденный в периодических стоячих или текучих водах, лишенных вегетации.

а) В стоячих водах.

б) На поймах рек : тонкий речной песок изменяющегося (колебательного) развития, с илистыми и глинистыми прослоями.

В) ПРОЧИЕ ОСАДКИ СЫПУЧЕЙ ПЫЛИ

I. Осадки, превращенные эпигенетически из лёсса

1. Осаманизированный лёсс, образовавшийся посредством частичного или полного превращения лёсса в областях, находящихся на окраинах гор или имеющих более влажный климат.

2. Солонцеватый, глинистый лёсс, образовавшийся в периодически затопленных местностях, находящихся в самых глубоких областях Низменности и охарактеризованных концентрацией солей (карбоната, хлорида и сульфата натрия). Разновидность лёсса, приобретшая глинистый характер вследствие обмена базисов глинистых минералов (таб. № 8).

II. Осадки, образовавшиеся из сыпучей пыли на территориях, имеющих более влажный климат, чем климат степи

1. Желтый гляциальный саман, лишенный извести.

2. Буроватый гляциальный саман, лишенный извести.

3. Красноватый гляциальный саман, лишенный извести.

Последние две разновидности образовались при лесном климате.

III. Осадки с лёссовым материалом, перемещенным различными путями, т. е. солифлюкцией, длительным движением обломков, уносом или переносом водой (долинный лёсс, голоценовые пойменные осадки). Они уже не могут считаться лёссом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Криван П.: Ритмы плейстоценовой истории земли. Съезд исследователей Низменности. 1952 г. — *Krivan P.*: Les rhytmes de l'histoire de la Terre pendant le Pléistocène. (Congrès d'Alföld, 1952.)

Резюме

Лёсс является совокупностью переменных пропорций принесенной издалека преимущественно воздушным путем, хорошо сортированной пыли и покатанного материала местного происхождения, в котором преобладает осажденный из воздуха (анемокластический) материал.

В производстве пыли, необходимой для образования лёсса, на перигляциальных территориях участвовали и нисходящие фёновые ветры. образование материала частью происходило из гляциальных, аллувиальных, флювиальных, обломочных осадков. Лёсс является тонким обломочным материалом, осажденным на сухую или мокрую местность, заросшую травой, преобладающей частью непосредственно из воздуха, его образование происходит при определенных климатических условиях, которые в плейстоценовое время появляются в геологическом эпизоде, охарактеризованном региональным восточным ветром, т. е. в »крионе« [1], или же в ледниковом периоде, от максимального развития внутреннего льда до начала регрессии ледянсго покрова. Содержание карбоната является первоначальной составной частью сыпучей пыли, и присутствует после осаждения в качестве переменной неустойчивой примеси. В отношении текстуры встречаются все переходы, от рыхлой, пористой, ненаслоенной разновидности до плотной, хорошо наслоенной разновидности с небольшим объёмом пор. Это изменение обусловило из крупных внешних структурных форм вертикальное, или наряду с вертикальным горизонтальное расчленение, разделение. Фауна брюхоногих не является

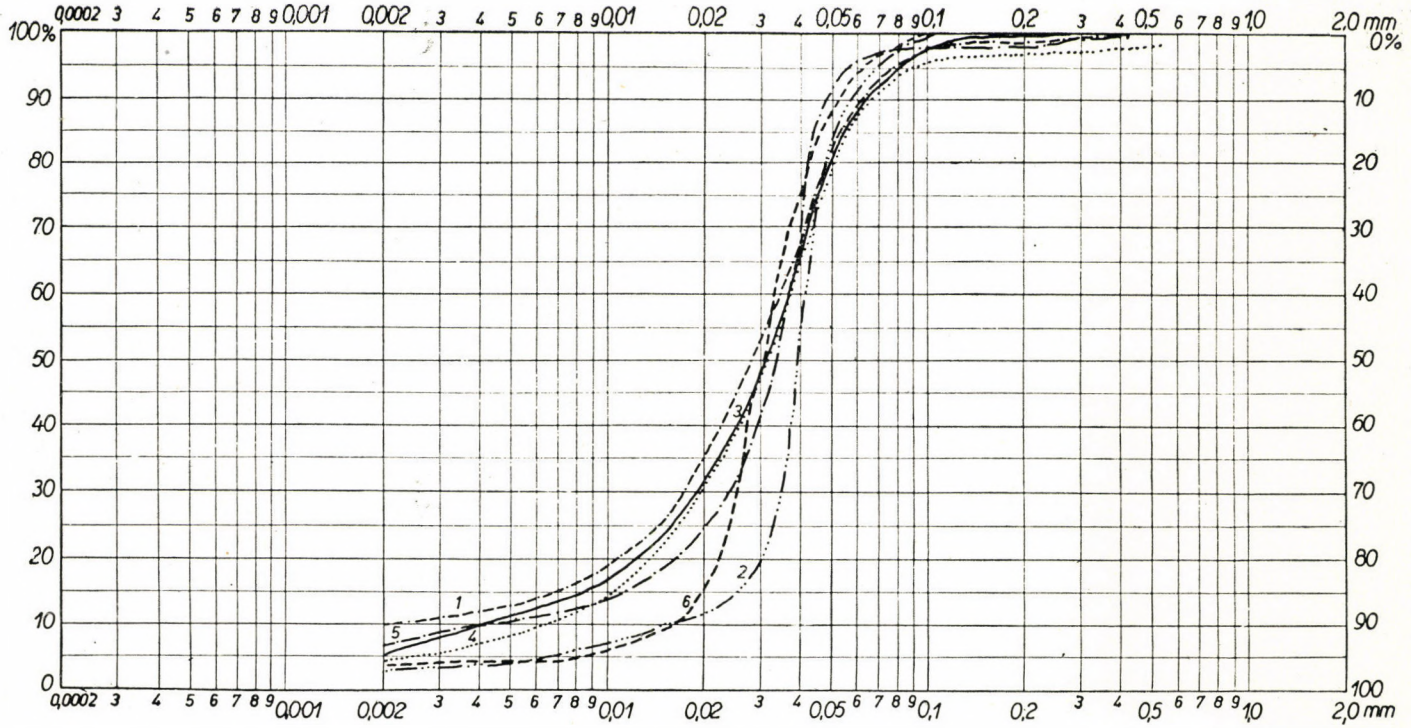


Таблица № 1.

Характерный лёсс

1. Возле бетонной дороги д. Кёрёш между железнодорожными сваями №№ 3648—49.
2. Пакш, кирпичный завод, 1,60—1,80 м.
3. К югу от г. Бая, на расстоянии 150 м к востоку от хутора Раби, 16,6—17,00 ? м.
4. Из обнажения, находящегося возле дороги Бая—Чаволь, на расстоянии 2 км от школы в Чавольской дороге.
5. Второе обнажение д. Дьёркёнь.
6. Дунапентеле 7, № 107, Л., 5,00—8,00 м.

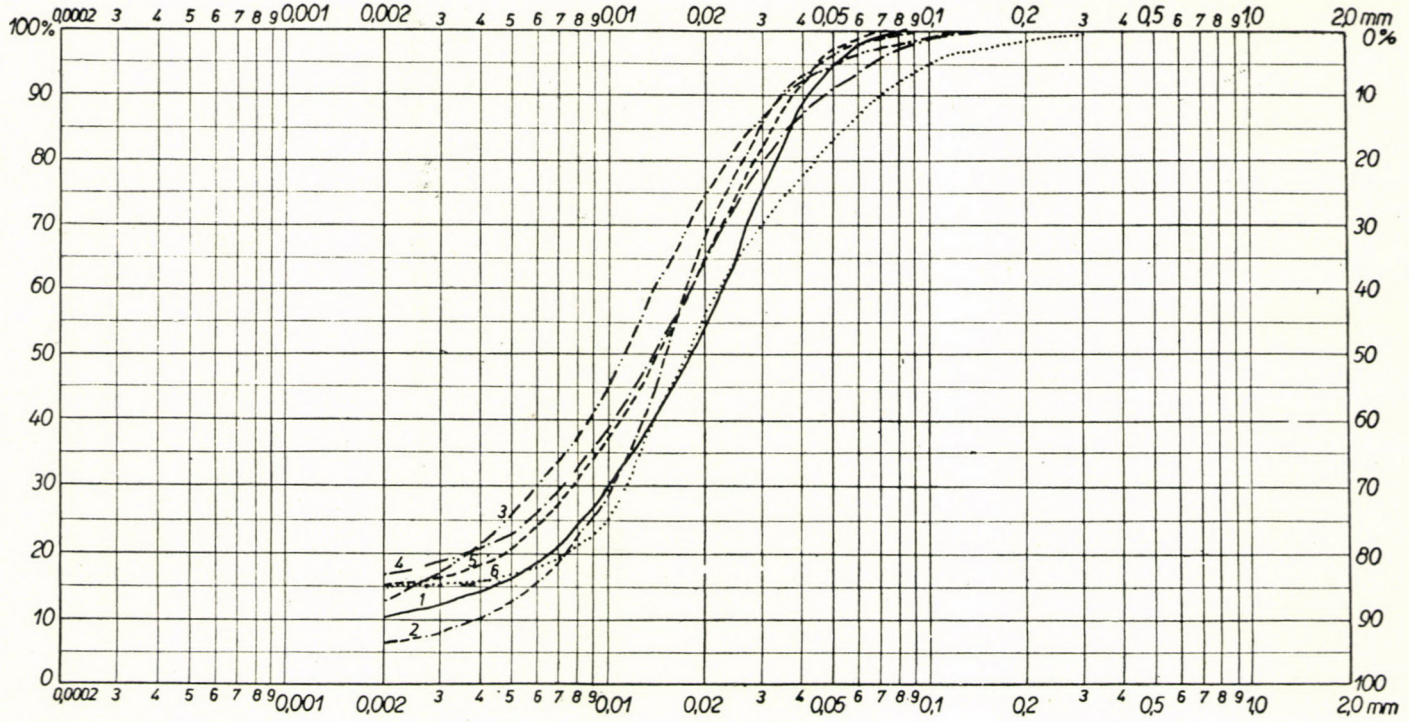


Таблица № 2.

Лёсс сухой местности, скопление частиц 0,01—0,02 мм.

1. Шолт, бурение № 2, 2,7—3,00 м.
2. Таб, на восточной окраине деревни, обнажение № 3.
3. Домосло Ясапати, бурение № 8, 3,80—5,00 м.
4. Кунсентмиклош, бурение № 6, 1,80—2,00 м.
5. Вамошдьёрк, из обнажения Надьгёдёр, 2,00—2,20 м.
6. Виноградник д. Пуставамош, 0,00—2,00 м.

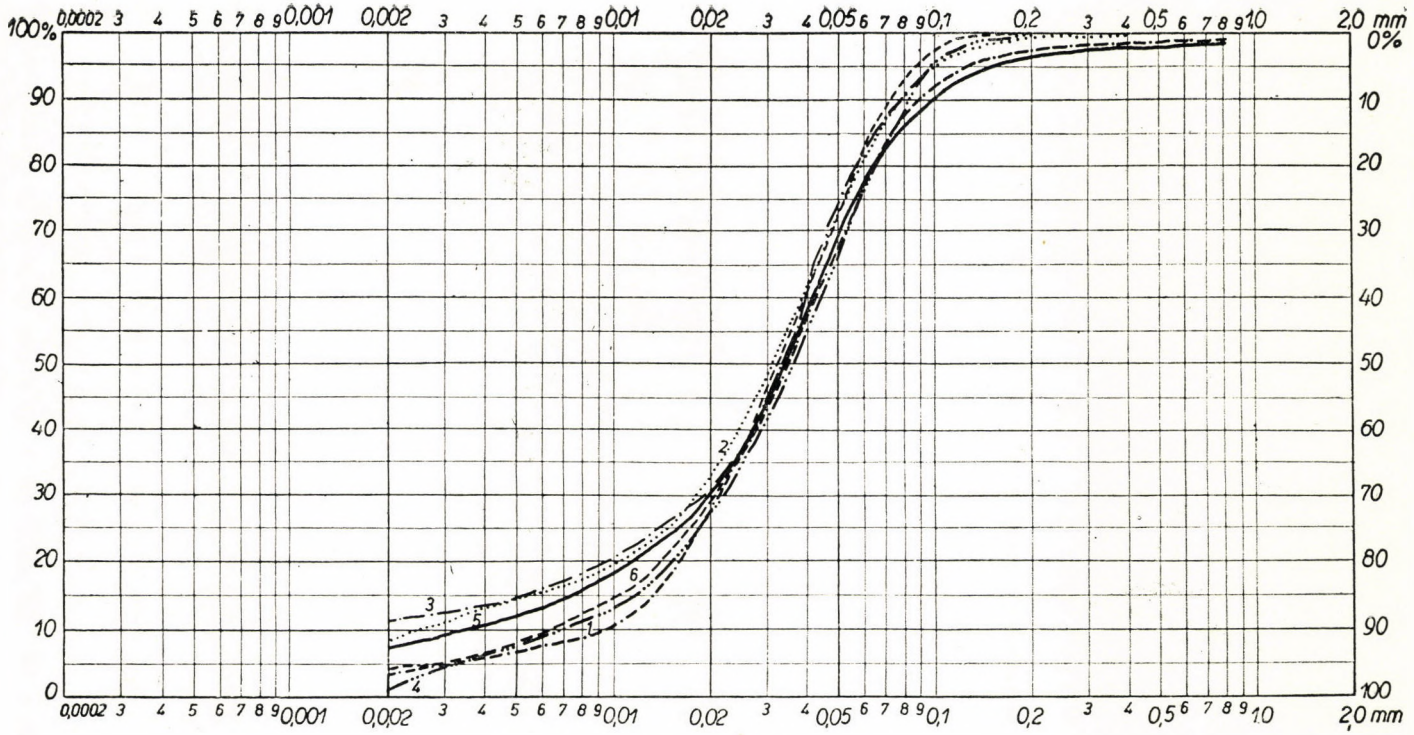


Таблица № 3.
Тонкий песчаный лёсс

1. Пакш, кирпичный завод, 1,80—2,00 м.
2. Бурение, находящееся между сс. Мартонвашар и Мезёфальва, в северной части д. Перката, 6,50—10,00 м.
3. Керекедьхаза, 5263/4, большое бурение № 90.
4. Таб, 5360/1, 408/411, 800/830, обнажение д. Карад, 4 м.
5. Лендьелтоти, 5359/2, 394/407, северо-восточный угол, Сёлёшкишлак, кирпичный завод, 1 м.
6. Лендьелтоти, 5359/2, 401/409, Тард, С3, М. 3.

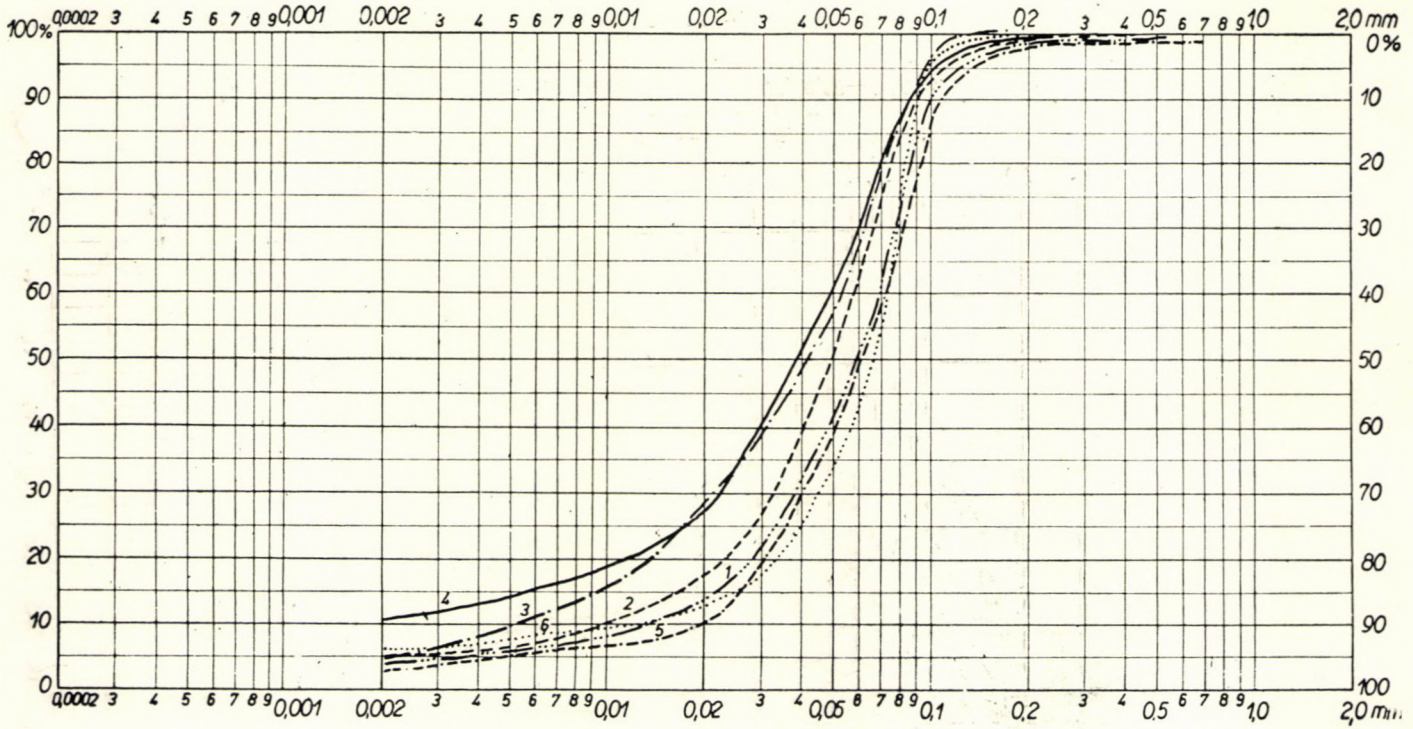


Таблица № 4.

Лёссовый тонкий песок

1. 5263/4, Ижак, бурение № 115, 17,00—18,9 м.
2. Дунафёльдвар, обнажение № 2, 419—488.
3. К югу от г. Бая, на расстоянии 150 м к востоку от хутора Раби, 27,00—29,00 м.
4. Бурение № 14, Мартонвашар—Мезёфальва, 100—800 м.
5. Железнодорожная станция Кишвеленце, напротив входа, из обнажениия № 150.
6. Пакш, кирпичный завод, 2,60—2,80 м.

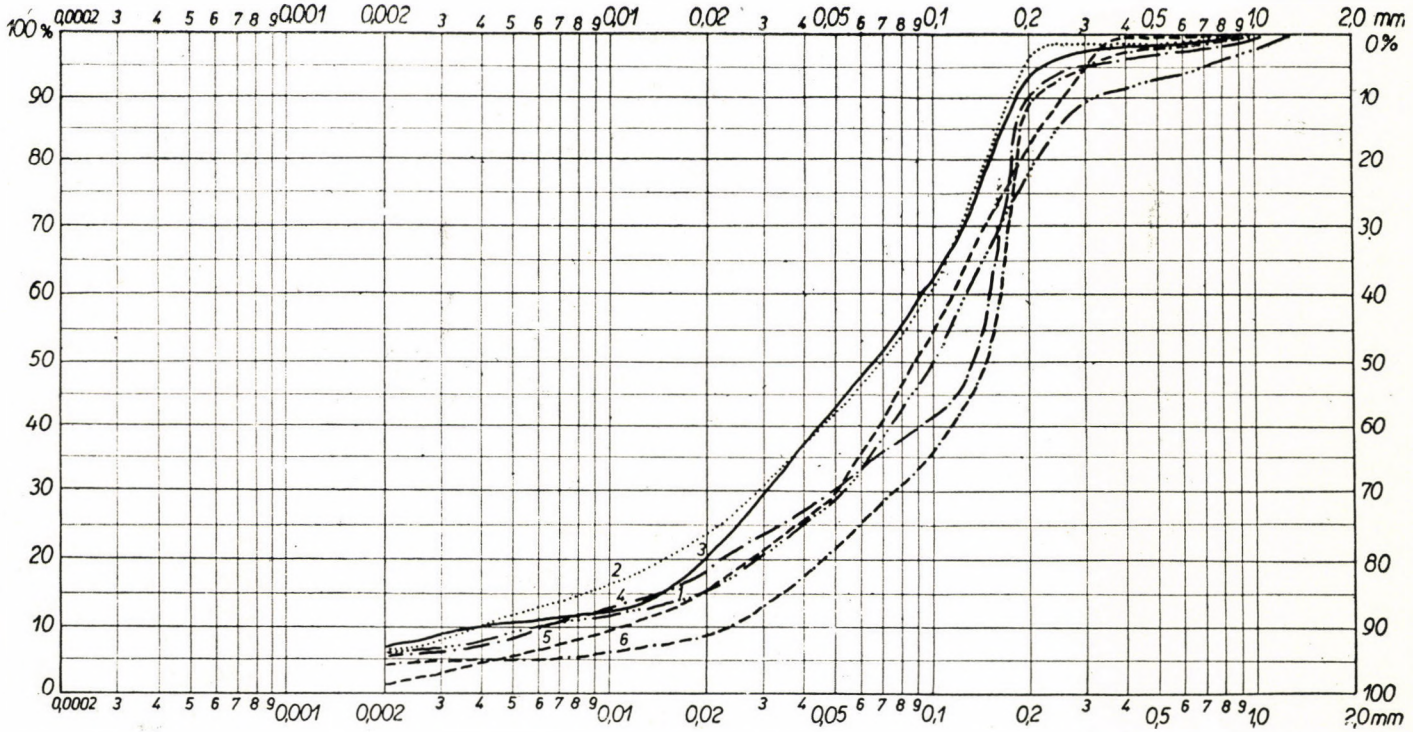


Таблица № 5.
Лёссовый песок

1. К северу от д. Балатонсабади, обнажение № 74, 0,80—1,60 м.
2. Кишкёрёш, Чонградская дорога, у 5,2 км.
3. Шолт, обнажение № 7, 1,4—1,5 м.
4. Кунсентмиклош, обнажение № 2, 4,6—4,8 м.
5. Надькёрю, бурение № 1, 9,3—9,4 м.
6. Вессёшхалом, обнажение № 3, из 1,17 м.

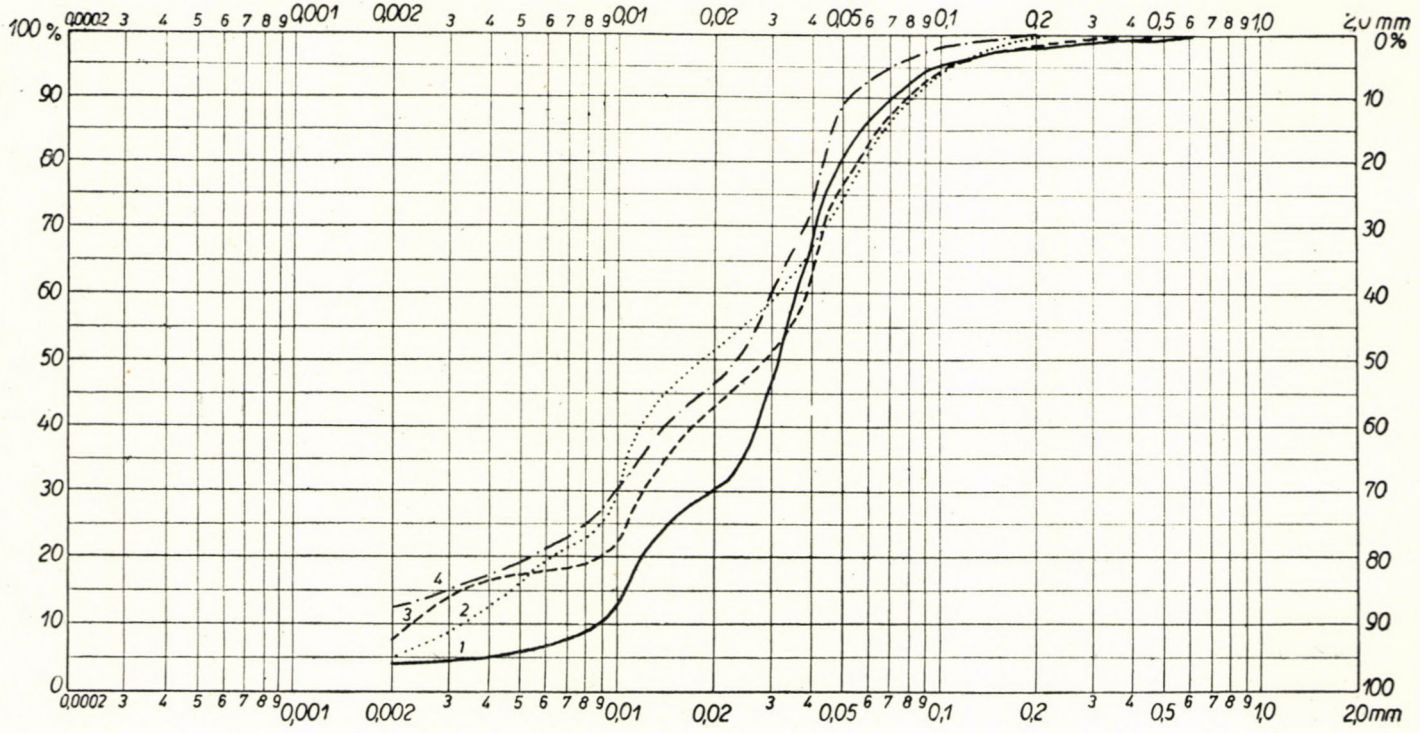


Таблица № 6.

Лёсс мокнущей местности, скопление частиц, 0,01—0,02 мм.

1. Балатонзамарди, обнажение № 85/б.
2. Белое шоссе Бая—Чаволь, Тактахаркань, 4,20—5,00 м.
3. Палмоноштор, бурение № 8, 2,90—4,40 м.
4. Дунасекчё, кирпичный завод, верхнее обнажение, 2 м.

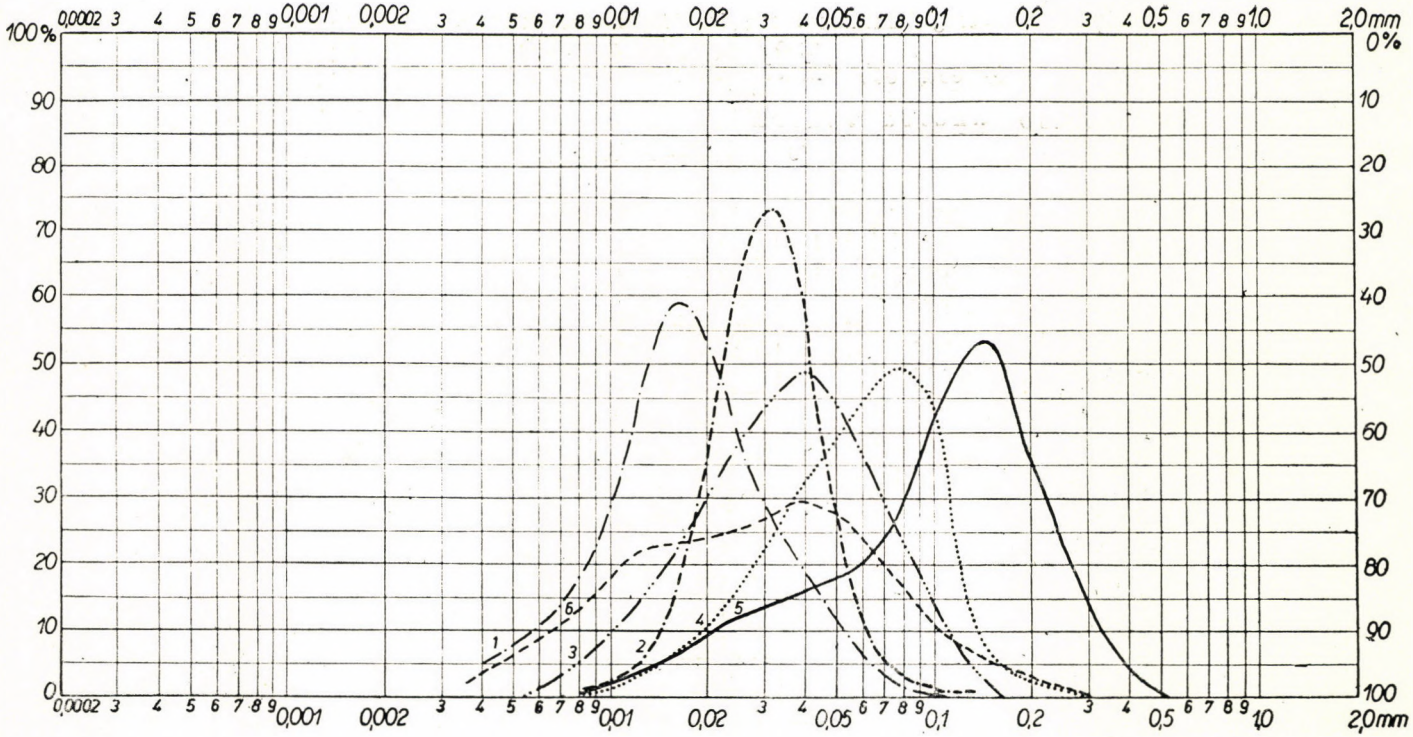


Таблица № 7.

Непосредственные гранулометрические кривые разновидностей лёсса

1. Лёсс сухой местности (илистый лёсс).
2. Характерный лёсс.
3. Тонкий песчаный лёсс.
4. Лёссовидный песок.
5. Лёссовый песок.
6. Лёсс мокнущей местности (илистый лёсс).

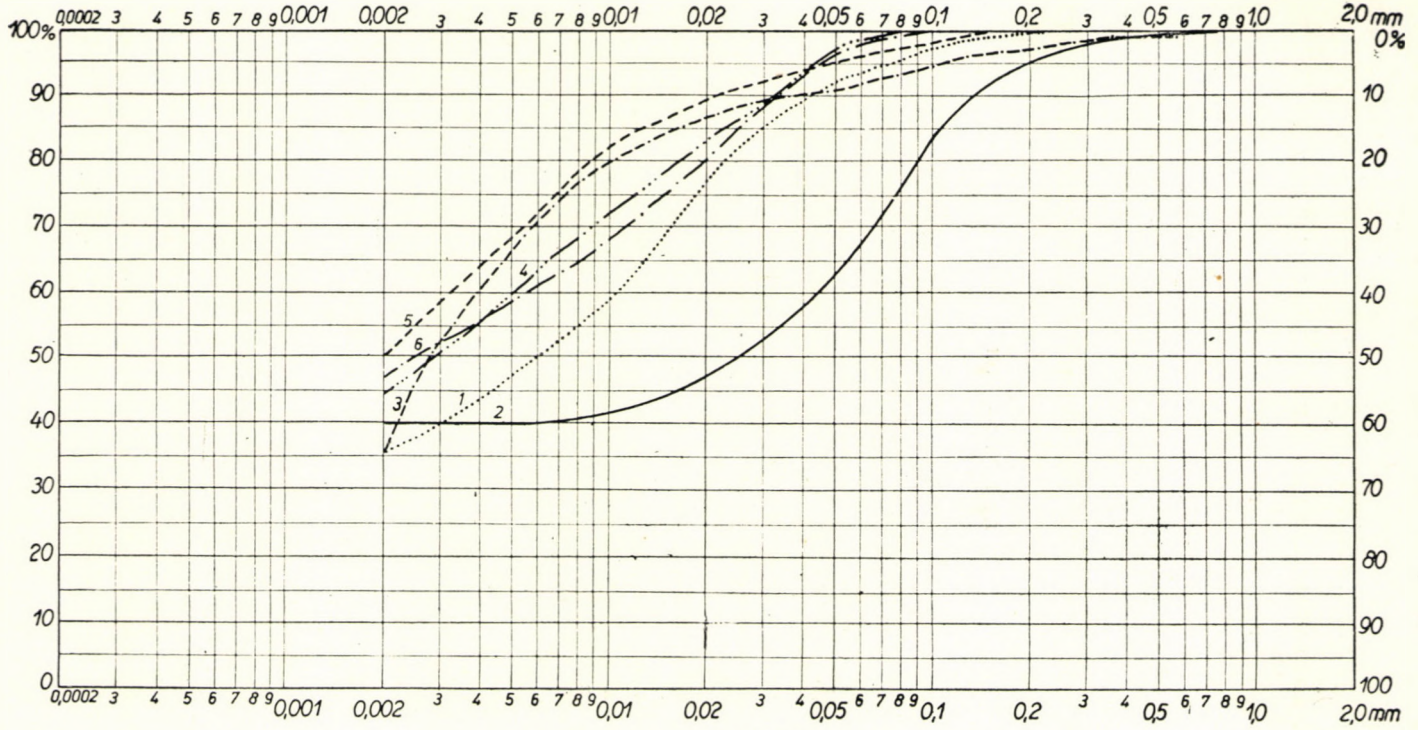


Таблица № 8.

Солонцеватый, глинистый лёсс

1. Вамошдьёрк, Надьгёдёр, 10,05—10,15 м.
2. Тисадоб, у 112, 5,0—5,9 м.
3. Тосег, бурение № 14, 0,70—1,70 м.
4. Тосег, бурение № 14, 8,50—10,10 м.
5. Эгер, бурение № 19/а, 0,70—0,90 м.
6. Кишкунхалаш, обнажение № 6.

закономерной, но случайной. Состав фауны изменяется вместе с структурой лёсса, указывающей на условия образования, от ненаслоенного лёсса сухой местности до наслоенного лёсса обмокшей местности, в котором наряду с наземными, водоустойчивыми брюхоногими уже появляются и определенно водные формы (жаберные брюхоногие: *Планорбис)*.

Все образования, которые происходят из сыпучей пыли, но средой осаждения которых является вода, уже не относятся к лёссовой группе (гидрокластические осадки), но ради полноты следовало принимать их в систему, так как при систематизации исходной основой расчленения является сыпучая пыль в широком смысле, которая одинаково падала на сухую или мокрую, заросшую травой местность как и на территории, покрытые стоячей или текучей водой.

CLASSIFICATION DES VARIÉTÉS DU LOESS DE HONGRIE ET D'AUTRES FORMATIONS DE POUSSIÈRE ÉOLIQUE

I. MIHÁLYI—LÁNYI

RÉSUMÉ

Le loess est un mélange en proportion variable de la poussière bien classifiée, apportée, d'une manière dominante, de loin par le vent et de la matière roulée d'origine locale, où la matière anémoclastique est prépondérante.

Aux territoires périglaciaires, les vents descendants de caractère de föhn, contribuaient, eux aussi, à la production de la poussière qui est nécessaire pour la formation du loess. En partie, la matière est produite des sédiments glaciaires, alluviaux, fluviaux, détritiques. Le loess est un détritus fin qui se dépose, pour la plupart, directement de l'air au terrain herbu, sec ou humide, il se forme dans des conditions climatiques *déterminées* qui se produisent, pendant le Pléistocène, dans l'épisode géologique dit «crion» [1] caractérisé par le *vent oriental régional* ou bien pendant le Glaciaire, depuis le développement maximum de la glace continentale jusqu'au commencement de la retraite de la couverture de glace. Le contenu en carbonate est un composant originel du sable éolien et, après la déposition, il devient un composant variable. *Du point de vue de la texture*, on peut en trouver toutes les transitions, depuis la variété tout à fait friable, poreuse, non stratifiée jusqu'à la variété dense, à pores de petit volume, bien stratifiée. C'est cette variabilité qui entraîne, parmi les grandes formes structurales externes, la division verticale ou, à côté de celle-ci, la division horizontale. La présence de la faune de gastropodes, dans le loess, n'est pas *nécessaire, mais éventuelle.* La constitution de la faune varie avec la structure du loess qui atteste les conditions de sa genèse ; on en trouve du loess non stratifié, de terrain sec au loess stratifié, de terrain détrempé, où se présentent, à côté des gastropodes terrestres qui supportent l'eau, des espèces expressément aquatiques (gastropodes branchifères) *(Planorbis).*

Toutes les formations qui proviennent du sable éolien, mais qui se déposent dans l'eau, n'appartiennent plus au groupe de loess (sédiments hydroclastiques), mais pour être complet, il faut les porter au système, car au cours de la systématisation, c'est *le sable éolien par extension* qui est le point de départ de la division du loess et qui *tombait sur des terrains secs ou gazonnés ou couverts d'eau, stagnante ou non.*

STUDIEN ÜBER DIE GEOCHEMISCHE MIGRATION DER ELEMENTE. I. TEIL

DIE IONENWICHTE UND IHRE GEOCHEMISCH-GEOLOGISCHE ROLLE

Von
E. SZÁDECZKY-KARDOSS
Lorand Eötvös Universtät, Budapest
Vorgetragen in der Sitzung der Ungarischen Akademie der Wissenschaften in Budapest am 21. Oktober 1952

Seit etwa zwei Jahrzehnten besteht die unvermeidliche Annahme, dass die geochemische Migration der Elemente — teils auch durch feste Gesteine — eine grosse, sogar entscheidende Rolle in der Bildung der Erdrinde und in der Absonderung der inneren Erdzonen spielt. Mit einer solchen Migration der Elemente rechnet man bekanntlich bei vielen, unmittelbar beobachtbaren, lokalen geologischen Erscheinungen, so bei gewissen metasomatischen Prozessen, bei der Entstehung von biotitischen Randzonen an Pegmatitgängen [14] und bei der Absonderung einiger magmatischer Erze und Gesteine usw. Anderseits darf bekanntlich eine Migration regionalen Ausmasses bei dem Granitisationsprozess und bei der Migmatitisierung [1—9], oft sogar auch in der Bildung kristalliner Schiefer [10—11] angenommen werden. Schliesslich erscheint die Wahrscheinlichkeit einer Art von Elementenmigration auch in tellurischen Massstäben immer grösser, namentlich in der Ausbildung der inneren Erdzonen.

In der geochemischen Konzeption von *Vernadsky* über den stetigen Kreisprozess der Erdrinde erscheint somit der Gedanke der Migration von Atomen bzw. Ionen als allgemeines Grundprinzip [12—13]. Die natürlichen Elementenkombinationen und überhaupt auch die Gesteins- und Erdprovinzen wurden auf Grund der Migration als einheitliche geochemische Provinzen von *Fersman* zusammengefasst [14].

Es sind auch schon die ersten Versuche bezüglich der theoretischen Zusammenfassung, Ableitung und Berechnung der empirischen Beobachtungen über die Migration der Elemente, besonders bezüglich der Triebkraft der nach verschiedenen Elementen unterschiedlichen selektiven Migration unternommen worden. *Vernadsky* führte im allgemeinen die Triebkraft der Elementenmigration auf die radioaktiven Prozesse als hauptsächlichste endogene Energiequelle zurück. Wichtige Ergebnisse der theoretischen Untersuchung der selektiven Migration wurden durch *H. Ramberg* erzielt [15]. *Ramberg* hatte auf Grund des Diffusionsgesetzes die formalen Gleichungen der Migration abgeleitet. Als entscheidenden Faktor der Migration führte er eine schwer definierbare Grösse, das fiktive molale Volum ein, worunter er jene Volumveränderung versteht,

welche die unendlich grosse Masse des Mischkristalls bei Aufnahme oder Abgabe eines Mols der fraglichen Komponente erleidet. Das fiktive molale Volum — wie auch die aus diesem abgeleitete fiktive Dichte — ist auch bei derselben Komponente prinzipiell je nach der Kristallart verschieden, praktisch aber nicht berechenbar. Der Quotient des Atomgewichtes und des fiktiven molalenVolums wird fiktive Dichte genannt. Dadurch wird nach *Ramberg* die vertikale Diffusion, d. h. die Migration der Elemente bestimmt. Er wies darauf hin, dass jedes Element, dessen fiktive Dichte kleiner als die Dichte seiner Mischkristalle ist, in höhere Niveaus zu konzentrieren, d. h. nach oben zu migrieren bestrebt ist, während ein Element mit grösserer Dichte als die seiner Mischkristalle in tiefere Horizonte hinabsinkt, insofern diese gravitative Absonderung nicht durch die Bindungskraft des Kristalls verhindert wird. Auf Grund dieser Werte wurde durch *Barth* die allmähliche Auspressung des Sauerstoffs aus der Erdrinde nach oben abgeleitet und thermodynamisch berechnet [16]. Eine allgemeine geologisch-geochemische Anwendung dieser fiktiven Werte ist zwar nicht möglich, da sie zahlenmässig nicht bestimmbar sind, indessen haben die Ableitungen von *Ramberg* eine grosse prinzipielle Bedeutung.

Die Migration der Elemente kann auch nach Ansicht des Verfassers als eine Art von „gravitativer Differentiation" aufgefasst werden. Diese Differentiation ist jedoch von der normalen Kristallisationsdifferentiation der Magmatite grundsätzlich verschieden. Die geochemische Migration der Elemente kann nicht nur in flüssiger Phase bzw. in halbflüssigem Kristallbrei, sondern auch durch vollständig feste Gesteine stattfinden. Hauptsächlich unterscheiden sich diese Prozesse voneinander aber darin, dass im Falle der geochemischen Migration oft nicht durch Grenzflächen abgesonderte Makrophasen, sondern einzelne Atome bzw. freie Ionen sich im Verhältnis zueinander bewegen. Diese Bewegung kann daher nicht nur als eine Durchdringung flüssiger Phasen durch feste Phasen, sondern auch in vollständig festen Kristallen als Platzaustausch von sich aufwärts bewegenden, leichteren Ionen mit schwereren, sich abwärts bewegenden Ionen stattfinden. Diese Durchdringung wird zwar durch lockere Stellen der Kristalle und durch Korngrenze und Risse erleichtert, nicht aber ausschliesslich durch sie bedingt. Sie kann also wohl auch ohne Volumänderung vor sich gehen.

Der Verfasser nahm ferner an, dass diese Auspressung bzw. dieser Platzaustausch der in der Erdrinde unter hohem Druck stehenden, dicht nebeneinander liegenden, migrierenden Ionen hauptsächlich durch ihr Gewicht, ihre Dimension und Zusammendrückbarkeit bestimmt wird. Offenbar müssen aber bei solchen gravitativen Platzaustauschreaktionen nicht die spezifischen Gewichte (Wichten) der durch die Grenzfläche verteilten, festen, flüssigen oder gasartigen Makrophasen, sondern die etwa analogen Werte der einzelnen Atome oder Ionen, d. h. die Quotienten der Atomgewichte und der Atom- bzw. Ionenvolumina die entscheidende Rolle spielen.

Es erwies sich somit als notwendig, einen neuen Begriff einzuführen, den der Atom- bzw. Ionenwichte: (ϱ), unter welchem das Verhältnis des Atom- bzw. Ionengewichtes (A) und des aus den Atom- bzw. Ionenradien (r) zu berechnenden Atom- bzw. Ionenvolums verstanden wird:

$$\varrho = \frac{A}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3A}{4\pi r^3}$$

Auf Grund dieser Formel wurden die Berechnungen der einzelnen Atom- bzw. Ionenwichten von Dipl. Ing. *Gy. Kálmán*, Sopron 1949—1950, *B. Balkay*, Budapest 1951, und *B. Thoma*, Budapest 1952, durchgeführt (siehe Anhang). Abb. 1 zeigt die Atom- bzw. Ionenwichte als Funktion der Ordnungszahlen, woraus ersichtlich ist, dass die Atom- bzw. Ionenwichten sich zwar umgekehrt mit den Ionenradien verändern, jedoch — entsprechend der Formel, wo die Ionenradienwerte in der dritten Potenz stehen — voneinander viel stärker abweichen als die Ionenradien, so dass die maximale Differenz zwischen der grössten und kleinsten Ionenwichte einen Unterschied von 6 Grössenordnungen erreicht.

Die Atomwichten zeigen Minimalwerte bei den Alkalien, nehmen dann schnell zu, verändern sich aber im weiteren bei den Übergangselementen nicht stark, weisen sogar bei den ersten chalkophilen Elementen einen geringen Rückfall auf, nehmen in der Gruppe der Edelgase plötzlich stark ab, um in den Alkalien wieder die Hauptminima zu erreichen. Der erwähnte kleine Rückfall bei den chalkophilen Elementen zeigt die Regelmässigkeit, dass sich dieses sekundäre Minimum in den aufeinander folgenden Perioden allmählich nach rechts verschiebt. Es liegt nämlich in der vierten Periode beim Zn, d. h. in der 2. Kolonne, in der fünften Periode beim In, d. h. in der 3. Kolonne, in der sechsten Periode aber beim Pb, d. h. in der 5. Kolonne.*

Die Anionenwichten sind natürlich kleiner, die Kationenwichten dagegen mit Zunahme der Valenzen stets grösser als die entsprechenden Atomwichten.

Die Atom- bzw. Ionenwichtenkurve zeigt also als Funktion der Ordnungszahlen (Abb. 1.) einen ähnlichen Ablauf wie die Kurve der Atom- bzw. Ionenradien. Dies bedeutet aber natürlich nicht, dass denselben Atom- bzw. Ionenradienwerten stets dieselben Atom- bzw. Ionenwichten entsprechen würden. Es können unter Ionen von gleichen Radien in den Ionenwichten Differenzen von ganzen Grössenordnungen bestehen. Die Ionenwichte des dreiwertigen Galliumions (69,9) ist etwa zweimal so gross wie die des dreiwertigen Aluminiumions (34,76), obgleich ihre Ionenradien bekanntlich fast gleich (0,62 und 0,57 Å) sind. Der Unterschied der Ionenwichten des gleich grossen Zirkoniums und Hafniums

* Der Ablauf der Veränderungen der Atom- bzw. Ionenwichte als Funktion der Ordnungszahlen ist so regelmässig, dass die sehr wenigen Ausnahmefälle unregelmässig erscheinender Abweichungen eine besondere Untersuchung erheischen. Auf Grund der auffallend kleinen Atomwichte von Eu und Yb lag die Vermutung nahe, dass ihre Ionenradien unrichtig (zu gross) bestimmt wurden. Es ist aber bemerkenswert, dass eben diese zwei seltenen Erden in der Natur ausser im gewöhnlichen 3wertigen Kationenzustand auch im 2wertigen bekannt sind.

ist noch grösser (Zr^{4+} 32,7, Hf^{4+} 67,0), jener der Atomwichten von He und Pt beträgt sogar fast zwei Grössenordnungen (0,31 und 15,8), obgleich ihre Atomradien fast vollständig identisch sind (1,45 und 1,44 Å).

Es wurde schon 1950 auf Grund der ersten Ionenwichtenberechnungen des Verfassers darauf hingewiesen [18—19], dass einerseits die Migrationsreihe der Elemente bei der Gesteinsmetamorphose nach *Korshinsky*, anderseits die Absonderung der innereren Erdzonen nach den *Washingtons*chen und *Goldschmidt*schen Modellen am ehesten durch die Atom- bzw. Ionenwichten zu deuten sind. Es mussten jedoch noch viele Schwierigkeiten überwunden werden, bis ein eindeutiges Ergebnis erzielt werden konnte. Vor allem war damals die Frage der geochemischen Wertigkeitsveränderungen der Elemente noch nicht geklärt; es war daher unbestimmt, in welcher Ionenform die Elemente von veränderlicher Wertigkeit an den verschiedenen geochemischen Prozessen teilnehmen. Diese Frage ist aber für die Ionenwichte von entscheidender Bedeutung, da sich die Ionenwichte mit dem Ionisationsgrad (Wertigkeit) meist sehr stark — bis zu mehreren Grössenordnungen — verändert. Die Erkenntnis der geochemischen Wertigkeitsregeln [20] ermöglichte aber nicht nur die Lösung dieses Problems, sondern half auch die Frage zu klären, wann ein Ion in selbständiger (freier) oder in komplexer Form vorhanden ist.

Auf Grund theoretisch-physikalischer Ableitungen [21] war auch mit der Ionenkompressibilität im Druckbereich der tieferen Erdzonen zu rechnen. Man kann dabei annehmen, dass als Masszahl der Ionenkompressibilität in erster Reihe die Elektronendichte der Atome bzw. der Ionen betrachtet werden kann.*

Es wurden dementsprechend Berechnungen bezüglich der Elektronendichte verschiedener Atom- (δ_A) bzw. Ionenarten (δ_I) durchgeführt, wobei folgende Formeln angewendet wurden:

$$\delta_A = \frac{3Z}{4\pi r_A^3} \quad \text{und} \quad \delta_I = \frac{3(Z-V)}{4\pi r_J^3}$$

wo Z die Elektronenzahl (d. h. Ordnungszahl) des neutralen Atoms, V die Ionenvalenz, r_A den Atomradius und r_I den Ionenradius bezeichnen.

Die Elektronendichte verändert sich natürlich etwa parallel zur Atom- bzw. Ionenwichte (Siehe Anhang).

Die Berücksichtigung all dieser Faktoren führte endlich zu einer einheitlichen Deutungsmöglichkeit der geochemischen Migration, wobei geochemisch-geologische Ergebnisse erhalten wurden, die in den folgenden Aufsätzen zu besprechen sein werden.

* Für die diesbezügliche wertvolle Unterstützung sei Prof. *Dr. P. Gombás* auch an dieser Stelle der beste Dank ausgesprochen.

ZUSAMMENFASSUNG

Aus theoretischen Gründen nimmt Verfasser an, dass die geochemische Migration der Elemente teils in Form von freien Ionen bzw. von freien Atomen stattfindet und dabei hauptsächlich durch die Wichte der einzelnen Ionen bzw. Atomen bedingt wird. Er führt dementsprechend den neuen Begriff der "Ionen- bzw. Atomwichte" (ϱ) ein, worunter der Quotient des Atomgewichtes (A) und des Atom- bzw. Ionenvolums verstanden wird:

$$\varrho = \frac{3A}{4\pi r^3}$$

(Numerische Werte siehe in Abb. 1-2 und im Anhang).

Die neuen Werte ermöglichen eine einheitliche Ableitung der wichtigsten Erscheinungen der geochemischen Migration, wie es in einigen folgenden Aufsätzen ausführlich besprochen wird, und zwar:

1. Die Absonderung der Magmen in alkalischen und subalkalischen Provinzen ist das Ergebnis einer Elementendifferentiation nach der Ionenwichte. Diese Differentiation nach der Ionenwichte erklärt nicht nur die bunte Elementenzusammensetzung beider Gesteinsprovinzen, sondern auch ihre speziellen tektonischen und mineralogisch-petrographischen Eigenschaften. (Siehe folgende Abhandlung.)
2. Auch in dem Granitisationsprozess und in der Migmatitbildung spielen die Ionenwichten eine entscheidende Rolle. (Siehe das nächste Heft dieser Acta.)
3. Viele, bisher unerklärte Eigenschaften der magmatischen Erzbildung sind auf Grund der Elementendifferentiation nach der Ionenwichte eindeutig erklärbar. (Einige Beispiele dafür werden schon in der folgenden Abhandlung besprochen.)
4. Die Ionenwichten haben auch in der Gesteinsmetamorphose, namentlich in der metamorphen Gesteinszonenbildung nach der Ionenmigrationsreihe von *Korshinsky* eine entscheidende Bedeutung. (Siehe das nächste Heft dieser Acta.)
5. Auch in der Frage der Absonderung der innereren Erdzonen bedeutet die Einführung des Begriffes der Atom- und Ionenwichten neue Untersuchungsmöglichkeiten und Perspektiven, (Siehe das nächste Heft dieser Acta).
6. Im allgemeinen scheint die Ionenwichte den ganzen Dynamismus der geochemischen Migration zu beherrschen. Die Atom- bzw. Ionendichte zeigt sich im allgemeinen als gut zu berechnende, in verschiedenen geochemischen, geologisch-petrographischen und lagerstättenkundlichen Fragen leicht anwendbare Grösse, wodurch auch die *Rambergsche* fiktive Dichte eine bestimmte Form erhielt.

SCHRIFTTUM

1. *Michel Lévy*: Contribution à l'étude de granite de Flamanville et des granites français en général. Bull. Carte géol. France, No 36. 1894.
2. *Lacroix, A.*: Les granites des Pyrénées et ses phénomènes de contact. Bull. Carte géol. France, No 64. 1898. No. 71., 1900.
3. *Niggli, P.*: Das Problem der Granitbildung. Schweiz. Min. Petr. Mitt. **22.** (1924), 1—84.
4. *Sederholm*: On Migmatites I., II., III. Bull. com. géol. Finlande, No 58. 1923. No 77., 1926, No 107., 1934.
5. *Backlund, H. G.*: The Granitization Problem. Geol. Mag, **83.** (1946), 105—117.
6. *Penti Eskola*: On the Origin of Granitic Magmas, Min. Petr. Mitt. **42.** (1931), 455—481.
7. *Perrin, R.—Roubault, M.*: Observation sur les fillonets du magmatic stoping de Saint-Jean-du-Doigt (Bretagne). Bull. Soc. Géol. France VIII. 1938. 665—672.
8. *Perrin, R.*: Sur le metamorphisme, Compt. Rend. Paris, **198.** (1934). 2005.
9. *Wegmann*: Zur Deutung der Migmatite. Geol. Rundschau, **26.** (1935), 305—350.
10. *Korshinsky, D. S.*: Phase Rule and Geochemical Mobility of Elements. XVIII. Internat. Geol. Congress London, 1950, Part II. 50—58.
11. *Korshinsky, D. S.*: Differential Mobility of Components and Metasomatic Zoning in Metamorphism. XVIII. Internat. Geol. Congr. London, 1950. Part III. 65—72.
12. *Vernadsky*: La Geochimie, Paris, 1924, p. 401.
13. *Vernadsky*: Geochemie, Leipzig, 1930, p. 282.
14. *Fersman, A. I.*: Geochemische Migration der Elemente, Halle, I. 1929. II. 1930.

15. *Ramberg, H.:* Radial Diffusion and Chemical Stability in the Gravitational Field, Journ. of Geol. **56.** (1948), 448—458.

16. *Barth, T. F. W.:* The Distribution of Oxygen in the Litosphere, Journ. of Geol. **56.** (1948), 41—49.

17. *Barth, T. F. W.:* Theoretical Petrology, New York—London, 1952.

18. *Szádeczky-Kardoss E.:* Geokémia I. rész (Geochemie, nur ungarisch) 1950. Term. Tud. Kar. Tanulm. Osztály kiadása.

19. *Szádeczky-Kardoss E.:* Kőzettan, I—II (Petrologie, nur ungarisch) 1950. Term. Tud. Kar. Tanulm. Osztály kiadása.

20. *Szádeczky-Kardoss E.:* Über zwei neue Wertigkeitsregeln der Geochemie und die geochemische Gruppierung der Elemente, Acta Geol., I/1—4 (1952) 231—266.

ИЗУЧЕНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ МИГРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ I.

Удельные весы ионов и их геохимическо-геологическая роль

Э. Садецки-Кардош

Резюме

По теоретическим причинам автор полагает, что геохимическая миграция элементов производится частью в виде свободных ионов или свободных атомов и обусловливается главным образом удельным весом отдельных ионов или атомов. Он введет новое понятне „удельный вес иона или атома" **(Ionen-bzw. Atomwichte** [ϱ]). Под етим понимается квотиент атомного веса [A] и атомного или ионного объема.

$$\varrho = \frac{3A}{4\,\pi\,r^3}$$

Циффровые величины см. на рис. 1 и в приложении.)

Новые величины сделают возможным вывод важных явлений геохимической миграции, развиваемый в последовательных статьях по указанным ниже тезисам.

1. Отделение магм в алкалических и субалкалических областях является результатом дифференциации элементов по удельным весам ионов. Эта дифференциация по удельным весам ионов объяснит не только пестрый состав элементов двух петрографических областей, но и их специальные тектонические и минералогическо-петрографические свойства (см. следующую статью).

2. В процессе гранитизации и в образовании мигматитов удельные весы ионов также играют решающую роль (см. следующий выпуск этих Acta).

3. Многие, до сих пор не выясненные особенности магматического образования руд на основании дифференциации элементов по удельным весам единогласно изъясными. (Некоторые примеры этого будут обсуждены в следующей статье.)

4. Удельные веси ионов имеют решающее значение и в метаморфозе горных пород, а именно в образовании зон метаморфических пород по последовательности миграции ионов согласно Коршински. (См. следующий выпуск этих Acta.)

5. Введение понятия о удельных весах атомов и ионов открывает новые возможности исследований, как и новые перспективы и в связи с вопросом об отделении внутренних зон Земли, что обсуждается в новой геохимии автора, находящейся в приготовлении. (См. следующий выпуси этих асло)

6. Вообще кажется, что удельные весы ионов господствуют над целым динамизмом геохимической миграции. Плотность атомов и ионов в общем выявляется как величина, легко применяемая в различных геохимических, геологических вопросах, как и в вопросах учения о месторождениях, чем фиктивная плотность Рамберга также получит определенную форму.

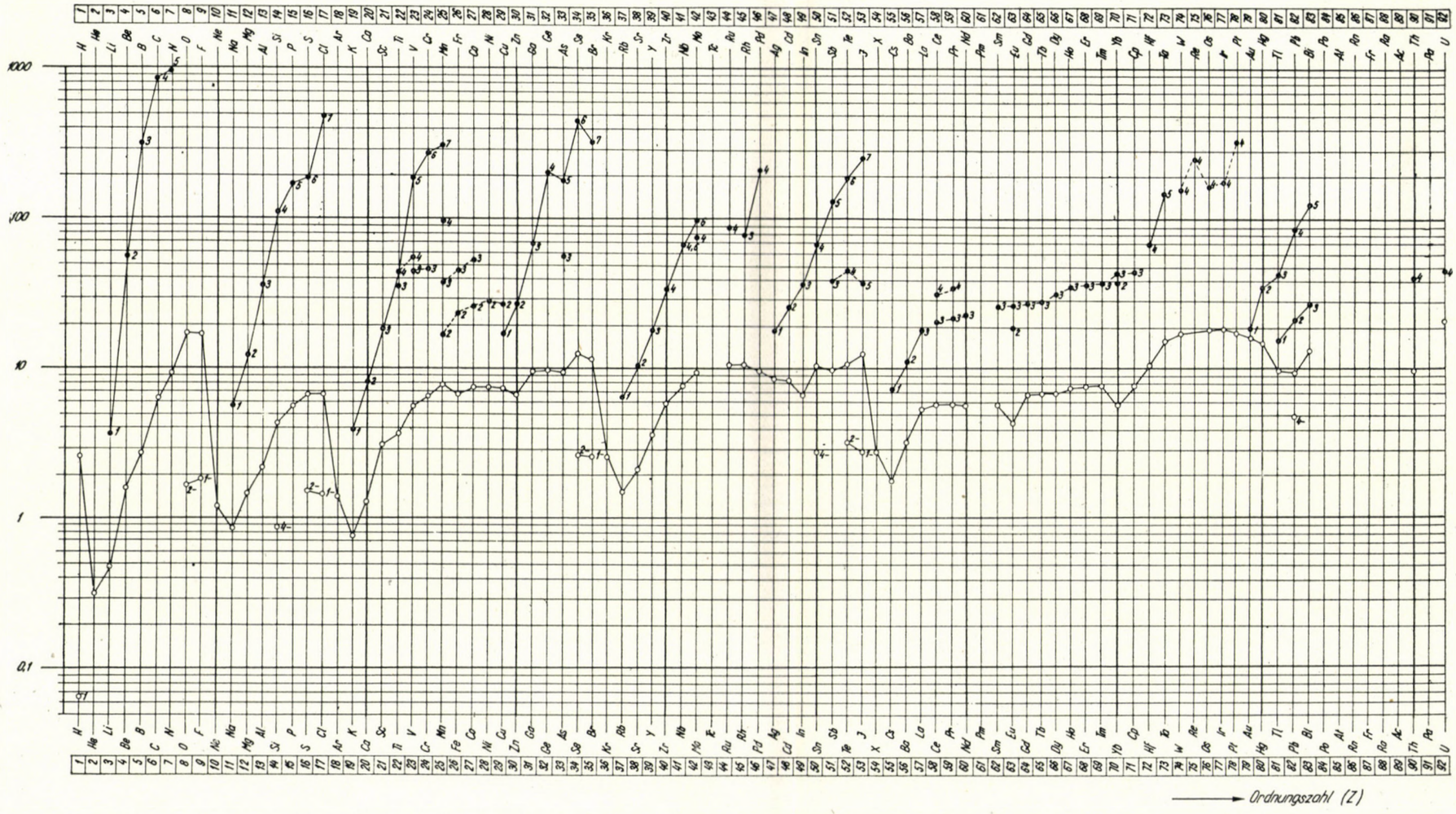


Abb. 1. Die Atom- und Ionenwichte als Funktion der Ordnungszahlen.

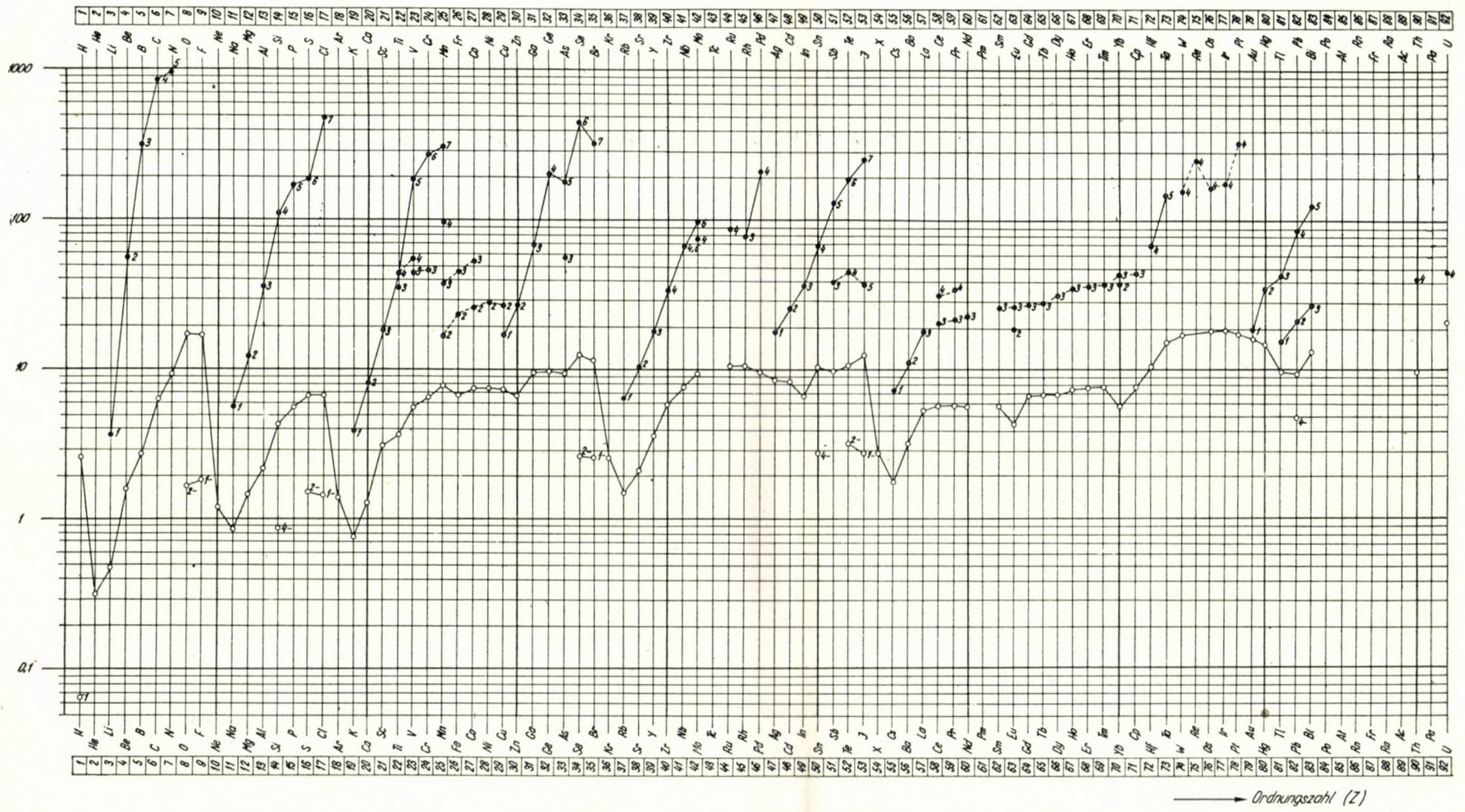


Abb. 1. Die Atom- und Ionenwichte als Funktion der Ordnungszahlen.

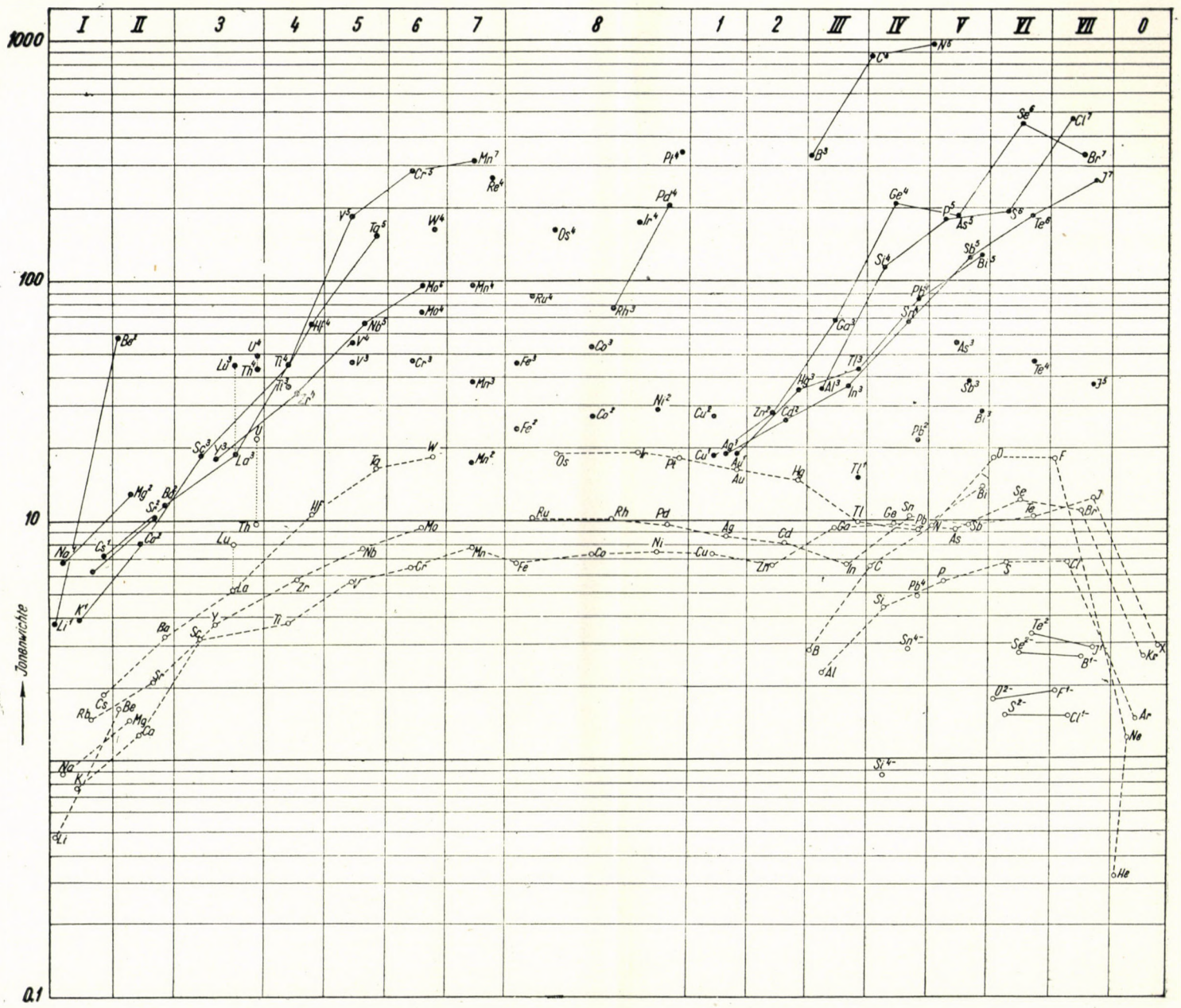


Abb. 2. Die Atom- und Ionenwichte als Funktion des langperiodischen Systems.

Zahlenwerte der Atom- bzw. Ionenwichte und der Elektronendichte.
Berechnet von *B. Balkay*, *B. Thoma* und *Gy. Kálmán*

Ordnungszahl	Symbol	Atomgewicht	Radius			Atom- bzw. Ionenwichte			Elektronendichte
			1941	1949	1950	1941	1949	1950	
1	H^-	1,008	1,42	1,54		0,084	0,066		0.13
	H		0,28	0,46		10,96	2,48		2.46
2	He	4,003	1,20	1,78	1,45	0,55	0,17	0,31	0.16
3	Li	6,94	1,54	1,52		0,45	0,47		0.20
	Li^+		0,70	0,78		4,83	3,52		1.02
4	Be	9,02	1,07	1,12		1,76	1,53		0.68
	Be^{2+}		0,34	0,34		54,79	54,79		12.24
5	B	10,82	0,89	0,97		3,66	2,83		1.31
	B^{3+}	10,82	0,20		0,20	322,89		322,89	5[illegible].68
6	C	12,01	0,77	0,77		6,28	6,28		3.11
	C^{4+}		0,20	0,20	0,15	358,09	358,34	843,17	159.13
7	N	14,01	0,70	0,71		9,75	9,34		4.64
	N^{5+}		0,10	0,20	0,15	3344,18	418,02	983,58	159.13
8	O^{2-}	16,0	1,32	1,32		1,66	1,66		1.04
	O		0,66	0,60		13,29	17,68		8.63
9	F^-	19,0	1,33	1,33		1,93	1,93		1.02
	F		0,64			17,44			8.26
10	Ne	20,18	1,55	1,60		1,29	1,18		0.58
11	Na	23,0	1,86	1,86		0,85	0,85		0.41
	Na^+		0,98	0,98		5,83	5,83		2.54
12	Mg	24,3	1,40	1,60		2,12	1,42		0.70
	Mg^{2+}		0,78	0,78		12,23	12,23		5.08
13	Al	27,0	1,26	1,43		3,22	2,20		1.06
	Al^{3+}		0,57	0,57		34,76	34,76		12.56
14	Si	28,1	1,17	1,17		4,18	4,18		2.09
	Si^{4+}		0,39	0,39		113,68	113,60		40.46
	Si^{4-}			1,98			0,86		0.55
15	P	31,0	1,10	1,10		5,56	5,56		2.69
	P^{5+}		0,35	0,35		172,72	172,11		55.61
16	S	32,1	1,04	1,04		6,80	6,80		3.41
	S^{2-}		1,72	1,74		1,50	1,45		0.82
	S^{6+}			0,34			195,72		61.21
17	Cl	35,5	0,99	1,07		8,72	6,91		3.30
	Cl^-		1,81	1,81		1,43	1,43		0.73
	Cl^{7+}				0,26			470,77	132.61
18	Ar	40,0	1,90	1,91		1,39	1,37		0.62
19	K	39,1	2,23	2,31		0,84	0,76		0.37
	K^+		1,33	1,33		3,97	3,97		1.82
20	Ca	40,1	1,95	1,96		1,29	1,27		0.63
	Ca^{2+}		1,06	1,06		8,03	8,04		3.61
21	Sc	45,1	1,51	1,51		3,13	3,13		1.46
	Sc^{3+}		0,74	0,83		26,18	18,83		7.54
22	Ti	47,9	1,36	1,46		4,55	3,67		1.69
	Ti^{3+}			0,69			34,86		13.74
	Ti^{4+}		0,65	0,64		41,64	43,66		16.53
23	V	51,0	1,32	1,30		5,29	5,54		2.49
	V^{3+}			0,65			44,23		17.68
	V^{4+}			0,61			53,58		19.72
	V^{5+}		0,40	0,40		190,05	190,11		67.13
24	Cr	52,0	1,25	1,25		6,36	6,36		2.94
	Cr^{3+}			0,64			47,41		19.28
	Cr^{6+}		0,35	0,35		288,66	288,94		100.12

Ordnungszahl	Symbol	Atomgewicht	Radius			Atom- bzw. Ionenwichte			Elektronendichte
			1941	1949	1950	1941	1949	1950	
25	Mn	54,9	1,29	1,18		6,11	7,98		3.64
	Mn^{2+}		0,93	0,91		16,30	17,39		7.32
	Mn^{3+}			0,70			38,25		15.46
	Mn^{4+}			0,52			94,94		35.8
	Mn^{7+}				0,35			304,76	99.92
26	Fe	55,85	1,23	1,24		7,16	6,99		3.25
	Fe^{2+}		0,83	0,83		23,31	23,31		10.05
	Fe^{3+}			0,67			44,29		18.30
27	Co	58,9	1,32	1,25		6,12	7,20		3.31
	Co^{2+}		0,82	0,82		25,52	25,54		10.85
	Co^{3+}				0,65			52,07	21.22
28	Ni	58,7	1,39	1,24		5,22	7,35		3.42
	Ni^{2+}		0,78	0,78		29,53	29,57		13.22
29	Cu	63,6	1,35	1,28		6,17	7,23		3.30
	Cu^{+}		0,95	0,96		17,70	17,14		7.56
	Cu^{2+}				0,83			26,63	11.31
30	Zn	65,4	1,31	1,33		6,94	6,65		3.05
	Zn^{2+}		0,83	0,83		27,30	27,30		11.72
31	Ga	69,7	1,26	1,22		8,32	9,17		4.06
	Ga^{3+}		0,65	0,62		60,61	69,93		27.85
32	Ge	72,6	1,22	1,22		9,55	9,54		4.13
	Ge^{4+}		0,45	0,44		190,19	203,93		78.63
33	As	74,9	1,18	1,25		10,88	9,16		4.03
	As^{3+}		0,70	0,69		52,14	54,52		21.70
	As^{5+}			0,40	0,47		279,52	178,79	64.27
34	Se	79,0	1,14	1,16		12,72	12,08		5.20
	Se^{2-}		1,90	1,91		2,75	2,71		1.23
	Se^{6+}			0,35			438,42		155.43
35	Br	79,9	1,11	1,19		13,95	11,32		4.96
	Br^{-}		1,96	1,96		2,53	2,53		1.16
	Br^{7+}				0,39			323,26	113.28
36	Kr	83,7	2,10	2,01		2,16	2,46		1.05
37	Rb	85,5	2,53	2,43		1,26	1,42		0.62
	Rb^{+}		1,49	1,49		6,17	6,17		2.59
38	Sr	87,6	2,18	2,15		2,02	2,11		0.91
	Sr^{2+}		1,22	1,27		11,52	10,21		4.19
39	Y	88,9	1,90	1,81		3,10	3,58		1.57
	Y^{3+}		0,95	1,06		24,76	17,82		7.22
40	Zr	91,2	1,51	1,56		6,33	5,74		2.52
	Zr^{4+}		0,77	0,87		47,70	32,69		13.06
41	Nb	92,9		1,43			7,59		3.35
	Nb^{4+}		0,69	0,69		67,62	67,62		26.91
	Nb^{5+}			0,69			67,62		26.18
42	Mo	96,0	1,36	1,36		9,11	9,11		3.98
	Mo^{4+}		0,70	0,68		66,82	72,97		29.26
	Mo^{6+}				0,62			95,48	35.81
44	Ru	101,7	1,33	1,33		10,32	10,32		4.46
	Ru^{4+}		0,65	0,65		88,41	88,28		35.36
45	Rh	102,9	1,34	1,34		10,21	10,21		4.47
	Rh^{3+}		0,70	0,68		71,63	78,26		32.24
46	Pd	106,7	1,37	1,37		9,91	9,91		4.27
	Pd^{4+}				0,50			203,75	80.20
47	Ag	107,9	1,53	1,44		7,19	8,63		3.75
	Ag^{+}		1,13	1,13		17,85	17,85		7.61

Ordnungszahl	Symbol	Atomgewicht	Radius			Atom- bzw. Ionenwichte			Elektronendichte
			1941	1949	1950	1941	1949	1950	
48	Cd	112,4	1,48	1,49		8,28	8,11		3.46
	Cd^{2+}		1,03	1,03		24,56	24,61		10.06
49	In	114,8	1,44	1,62		9,18	6,45		2.75
	In^{3+}		0,92	0,92		35,18	35,17		14.11
50	Sn	118,7	1,40	1,40		10,33	10,33		4.35
	Sn^{4+}		0,74	0,74		69,93	69,98		26.78
	Sn^{4-}			2,15			2,85		1.30
51	Sb	121,8	1,36	1,45		11,56	9,53		4.0
	Sb^{3+}		0,65	0,90		105,85	39,83		15.69
	Sb^{5+}				0,62			121,14	45.75
52	Te	127,6	1,32	1,43		13,25	10,42		4.28
	Te^{2-}		2,11	2,11		3,24	3,24		1.37
	Te^{4+}			0,89			44,22		16.27
	Te^{6+}				0,56			173,06	61.0
53	J	126,9	1,28	1,36		14,45	12,05		5.03
	J^-		2,20	2,20		2,85	2,85		1.21
	J^{5+}			0,94			36,50		13.81
	J^{7+}				0,50			242,33	87.89
54	X	131,3	2,30	2,20		2,58	2,94		1.21
55	Cs^+	132,91	1,65	1,65		7,06	7,06		2.87
	Cs		2,80	2,62		1,45	1,76		0.73
56	Ba	137,4	2,30	2,17		2,69	3,21		1.31
	Ba^{2+}		1,43	1,43		11,21	11,21		4.41
57	La	138,9	1,90	1,86	1,87	4,84	5,15	5,06	2.09
	La^{3+}		1,28	1,22		15.81	18,26		7.10
58	Ce	140,13			1,82			5,54	2.3
	Ce^{3+}				1,18			20,40	7.13
	Ce^{4+}				1,02			31,58	12.15
59	Pr	140,92			1,82			5,58	2.34
	Pr^{3+}				1,16			21,56	8.57
	Pr^{4+}				1,00			33,64	13.13
60	Nd	144,27			1,82			5,71	2.4
	Nd^{3+}				1,15			22,66	8.95
62	Sm	150,43			1,85			5,67	2.34
	Sm^{3+}				1,13			24,93	9.77
63	Eu	152,0			2,04			4,27	1.77
	Eu^{2+}				1,24			19,00	7.64
	Eu^{3+}				1,13			25,20	9.93
64	Gd	156,9			1,79			6,52	2.66
	Gd^{3+}				1,11			27,34	10.66
65	Tb	159,2			1,77			6,86	2.8
	Tb^{3+}				1,09			29,48	11.39
66	Dy	162,46			1,77			6,99	2.84
	Dy^{3+}				1,07			31,53	12.23
67	Ho	164,94			1,76			7,22	2.94
	Ho^{3+}				1,05			33,90	13.20
68	Er	167,2			1,75			7,45	3.03
	Er^{3+}				1,04			35,64	13.81
69	Tm	169,4			1,74			7,72	3.12
	Tm^{3+}				1,04			36,10	14.07
70	Yb	173,14			1,93			5,74	2.32
	Yb^{2+}				1,03			37,91	14.86
	Yb^{3+}				1,00			41,32	16.0
71	Lu	174,99			1,74			7.92	3.22
	Lu^{3+}				0,99			43,06	16.74

Ordnungszahl	Symbol	Atomgewicht	Radius			Atom- bzw. Ionenwichte			Elektronendichte
			1941	1949	1950	1941	1949	1950	
72	Hf	178,6	1,66	1,58		9,32	10,81		4.36
	Hf^{4}		0,83	0,84	0,86	74,57	73,14	67,03	25.53
73	Ta	180,9	1,42	1,43		15,08	14,77		5.97
	Ta^{5+}		0,69	0,68		131,45	137,55		52.36
74	W	184,0	1,37	1,36		17,08	17,46		7.03
	W^{4+}		0,68	0,68		139,70	139,86		53.9
75	Re^{4+}	186,3	0,55		0,56	267,34		2 54,11	94.15
76	Os	191,5	1,33	1,35		19,43	18,05		7.38
	Os^{4+}		0,55	0,67		268,90	150,83		57.29
77	Ir	193,1	1,43	1,35		15,77	18,74		7.48
	Ir^{4+}		0,66	0,66		160,35	160,65		60.1
78	Pt	195,2	1,50	1,38		13,81	17,74		7.09
	Pt^{4+}		0,50		0,52	372,86		330,50	126.17
79	Au	197,2	1,50	1,44		13,95	15,77		6.31
	Au^{+}			1,37			18,31		7.36
80	Hg	200,6	1,48	1,50		14,77	14,19		5.66
	Hg^{2+}		1,12	1,12		34,09	34,20		13.26
81	Tl	204,4	1,47	1,70		15,36	9,93		3.94
	Tl^{+}			1,49			14,75		5.78
	T^{3+}		1,05	1,05		42,15	42,13		16.09
82	Pb	207,2	1,46	1,75		15,89	9,23		3.67
	Pb^{4-}			2,15			4,98		2.07
	Pb^{2+}			1,32			21,51		8.31
	Pb^{4+}		0,84	0,84		83.46	83,42		31.56
83	Bi	209,0	1,46	1,55		16,03	13,40		5.33
	Bi^{3+}				1,20			28,84	11.05
	Bi^{5+}				0,74			123,18	45.41
90	Th	232,1	1,82	1,80		9,19	9,50		3.69
	Th^{4+}		1,10	1,10		41,63	41,66		15.43
92	U	238,1	1,43	1,38		19,44	21,63		8.35
	U^{4+}		1,05	1,05		49,11	49,08		18.15

STUDIEN ÜBER DIE GEOCHEMISCHE MIGRATION DER ELEMENTE. II. Teil

DIE ABSONDERUNG DER MAGMAPROVINZEN

Von
E. SZÁDECZKY-KARDOSS
Lorand Eötvös Universität, Budapest
Vorgetragen in der Sitzung der Ungarischen Akademie der Wissenschaften in Budapest am 21. Oktober 1952

INHALT

1. Einleitung 145
2. Sauerstoffmenge und Oxydationsgrad der Magmaprovinzen .. 146
3. Die Geochemie der Magmaprovinzen 149
4. Kreislauf der Elemente bei Veränderung der Ionenwichte.... 157
5. Die Kristallisationsfolge in den Magmaprovinzen 160
6. Absonderung der Magmaprovinzen in tektonischer Beziehung 161
7. Geochemie der Absonderung der Natrium- und Kaliumprovinzen 163
8. Zusammenfassung 165

1. *Einleitung*

Die Vielfalt der magmatischen Gesteine kann bekanntlich hauptsächlich auf zweierlei Absonderungen zurückgeführt werden : auf die Absonderung nach der Basizität und auf die nach dem Alkaligehalt.

Die erstere ist nebst den Assimilationserscheinungen hauptsächlich als eine Folge der Kristallisationsdifferentiation zu betrachten und stellt somit einen echten petrologischen, gesteinsbildenden Prozess dar, der sich bei der Erstarrung des Magmas zu festem Gestein abspielt.

Die andere Absonderungsart der Magmatiten kommt in der Bildung der magmatischen Provinzen zum Ausdruck. Dies kann — wie im folgenden gezeigt wird — auf einen *vor* der Kristallisation, also *vor* der eigentlichen magmatischen Gesteinsbildung stattfindenden geochemischen Prozess zurückgeführt werden. Eben wegen dieses tiefer verhüllten, »präpetrologischen« Charakters des magmatischen Provinzbildungsprozesses blieb sein Mechanismus so lange unerklärt.

Es wurde zunächst wiederholt versucht, auch die Entstehung der Magmaprovinzen durch einen speziellen Kristallisationsprozess, also petrographisch zu erklären. Die Kalkassimilationstheorie von *Daly* ist bekanntlich der wichtigste solche Versuch und stellt die Erkennung eines zweifelsohne wichtigen Prozesses dar, kann aber nur auf gewisse Fälle angewandt werden, bedeutet also keinesfalls die allgemeine Lösung der Probleme der alkalischen Magmaprovinzen. Die Kalkassimilationstheorie bietet insbesondere für die Tatsache der Gebunden-

heit der alkalischen Magmatitprovinzen an die tafeligen, anorogenen Rindenteile keine hinreichende Erklärung.

Um die komplexe tektonisch-geochemisch-petrographische Erscheinung der Absonderung der Magmaprovinzen einheitlich deuten zu können, zeigte sich immer mehr die Notwendigkeit, auf einen Vorgang zurückzugreifen, der vor der eigentlichen Gesteinsbildung, also vor der Kristallisation des Magmas stattgefunden hat, d. h. geochemischen Charakter besitzt. Die Auffassungen von *Smyth*, *Fenner*, *Gillson*, *Niggli*, *Tomkejew*, *Saether* [5, 6, 7] und anderen, nach denen die alkalischen Gesteine letzten Endes Differenziate darstellen, die durch die Migration von flüchtigen Bestandteilen und insbesondere von Alkalien entstanden sind, setzen schon die Annahme eines solchen tiefergreifenden geochemischen Prozesses voraus. Im Endergebnis bedeuten jedoch diese Gaswanderungs- (»Ionentransfer«) bzw. Thermodiffusionstheorien zum grössten Teil die ausdrückliche Feststellung der einfachen Tatsache, dass die Bildung von alkalischen Magmen mit einer Migration von Alkali-Ionen verbunden ist. Die Frage des Wie wird jedoch durch diese Theorien nicht gelöst.

Eine befriedigende theoretische Ableitung der Absonderungsmechanik der beiden Magmentypen muss sich auf die Ganzheit ihres verwickelten Gegensatzes erstrecken, also auf ihre wesentlich verschiedenen Häufigkeitsverhältnisse, auf die sich in den Ausmassen des Gebietes, in der Struktur, in tektonischen Beziehungen offenbarenden Gegensätze, auf die sehr verschiedene Zusammensetzung ihrer haupt- und postmagmatischen Produkte, auf ihre verschiedenen Vererzungen, auf den *Rosenbusch-Bowen*schen Typus der Ausscheidungsfolge der subalkalischen, bzw. auf die agpaitische Folge der alkalischen Gesteine, und hauptsächlich auf ihre tiefgreifenden, einen Grossteil der Elemente betreffenden geochemischen Unterschiede.

2. *Sauerstoffmenge und Oxydationsgrad der Magmaprovinzen*

Schon im Jahre 1950 hatte der Verfasser darauf hingewiesen [10,11], dass sich die alkalischen und subalkalischen Provinzen in ihren Sauerstoffmengen und Oxydationsgraden stark voneinander unterscheiden. Die Ursache dafür, dass ein derart grundlegender Unterschied so lange verborgen blieb, dürfte wohl darin zu suchen sein, dass der Sauerstoffgehalt auf Grund der *Gesteinsanalysen* nicht untersucht werden kann, weil die bei den Gesteinsanalysen gebräuchlichen Methoden keine Möglichkeit zur direkten Messung des Oxygens gewähren. Wenn man aber aus den für die Oxydform angegebenen Analysenwerten die Sauerstoffmenge berechnet, so erhält man Werte, die nicht vom tatsächlichen Sauerstoffgehalt abhängen, sondern von den Atomgewichten und Valenzen der vorherrschenden Kationen.

Das Fehlen einer Bestimmunsgmöglichkeit des Sauerstoffes wiegt desto schwerer, als es sich um das häufigste, in der Zusammensetzung der Erdrinde

die grösste Rolle spielende Element handelt, welches zudem der einzige Anionbildner ist.

Um die Sauerstoffmenge der Gesteine dennoch untersuchen zu können, ist es also notwendig, einen mittelbaren Weg zu suchen. Ein solcher mittelbarer Weg ist gegeben, wenn man von den chemischen Formeln der gesteinsbildenden Mineralien ausgeht, die durch Feinstrukturbestimmungen gestützt werden. Ein solches Verfahren ist bereits auch von *Barth* angewandt worden [12, 13].

Es soll dementsprechend nun die Zahl der auf 100 Sauerstoffatome fallenden Kationen, d. h. die reziproken Werte des Sauerstoffgehalts in den subalkalischen Magmatiten mit den in den alkalischen verglichen werden (Tab. I).

Tabelle I

Zahl der auf 100 *Oxygenatome fallenden Kationen*

Subalkalische Gesteine (mit normaler Ausscheidungsfolge)		Alkalische Gesteine (mit agpaitischer Ausscheidungsfolge)	
1. Magnetit, Chromit, Apatit	75	1. Nephelin, Sodalith	75
2. Olivin	75	2. Feldspäte	62,5
3. Pyroxene	66	3. Seltene Zr-Ti-Silikate	66—70
4. Grossteil der Feldspäte	62,5	4. Farbige Silikate (Ägirin, Amphibol, Biotit usw.)	66—75
5. Quarz	50		

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dass im Durchschnitt die Zahl der auf 100 Atom Sauerstoff entfallenden Kationen kleiner, d. h. die Verhältniszahl der Sauerstoffatome der subalkalischen Gesteine grösser ist als die der alkalischen Gesteine. Aus den in der Reihenfolge der Ausscheidung zusammengestellten Angaben der Tabelle I geht ferner hervor, dass sich die Verhältniszahl des Sauerstoffs in den subalkalischen Gesteinen mit dem Fortschreiten der Kristallisation, d. h. mit der Zunahme der Gesteinsazidität allmählich erhöht, und somit die Zahl der auf 100 Sauerstoffatome entfallenden Kationen abnimmt, während in den alkalischen Gesteinen die Menge des Sauerstoffs bis zum Ende der Kristallisation sozusagen auf dem geringen Anfangsniveau bleibt, und somit die Kationenzahl kaum abnimmt.

Mann kann aber auch unmittelbar den Oxydationsgrad selbst untersuchen, und zwar am zweckmässigsten auf Grund des Eisens als Hauptträgers der Sauerstoffveränderungen im Gestein, nämlich auf Grund des Ferri-Ferroverhältnisses. Dieses Verfahren wurde schon in einer früheren Abhandlung [11] auf magmatische Gesteine angewandt, wobei das in einem ähnlichen Spezialfall von *Goldschmidt* [14] bereits herangezogene Verhältnis $\frac{2\,Fe_2O_3}{Fe\,O}$ für die hauptsächlichen magmatischen Gesteinstypen berechnet wurde. Es wurden nunmehr

auf diese Weise sämtliche magmatischen Hauptgesteinstypen systematisch auf Grund der *Daly*schen Gesteinsanalysen-Mittelwerte untersucht.

Abb. 1 veranschaulicht die $\frac{2\,Fe_2O_3}{Fe\,O}$ Werte der Intrusiv- und Ganggesteine als Funktion der Gewichtsprozente von SiO_2 und $K_2O + Na_2O$. Mittelwerte aus weniger als 10 Analysen wurden nur in den notwendigsten Fällen aufge-

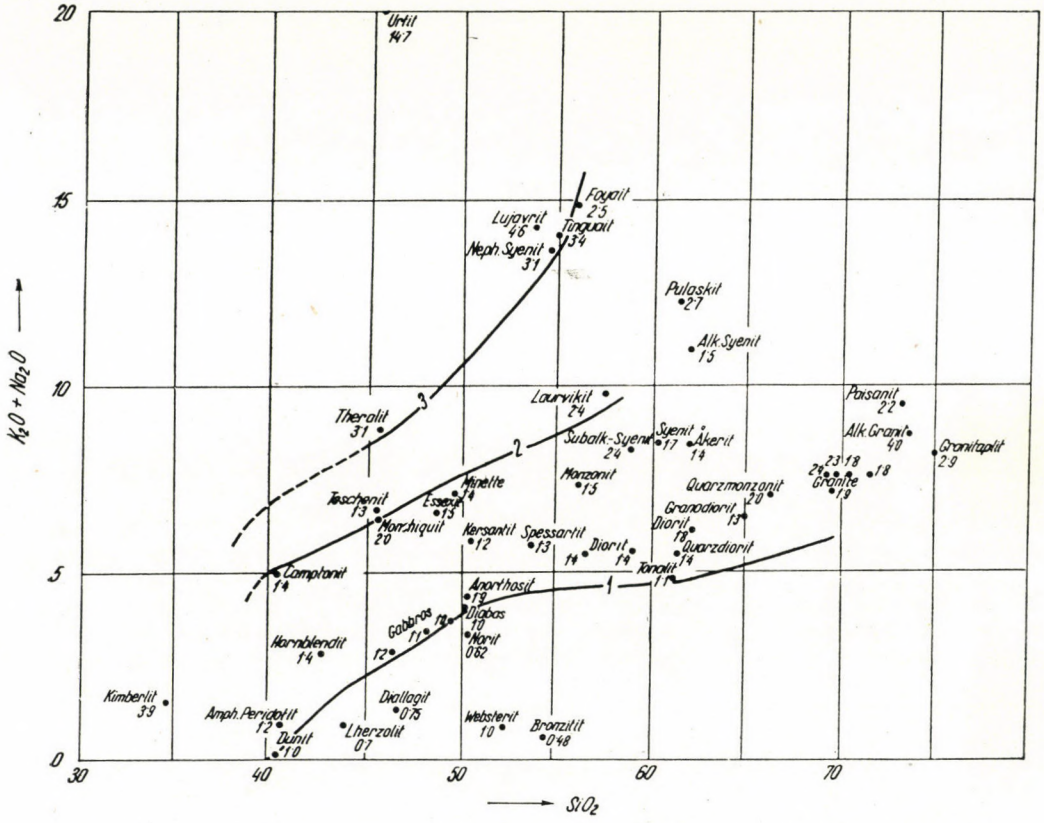


Abb. 1. Eisenoxydationswerte als Funktion der SiO_2- und der Alkalienmenge

tragen. Es ist ersichtlich, dass der Oxydationsgrad 1. mit dem Alkaligehalt zunimmt und 2. mit dem SiO_2-Gehalt abnimmt, obzwar er sich mit der tatsächlichen Azidität — welche steiler als die Isooxydationskurve ansteigt — erhöht.

Die aufgetragenen Isooxydationskurven stellen nur Näherungswerte dar, wobei jedoch die Abweichungen bloss geringfügig sind und stets nur bei Angaben mit Mittelwerten von geringerer Analysenzahl vorkommen.

Auch die Effusivgesteine geben ähnlich verlaufende Kurven, zeigen aber bei demselben SiO_2-Gehalt zum Teil höhere Oxydationsgrade. Die Abweichungen sind hier entsprechend der grösseren Mannigfaltigkeit der Effusiv-

gesteinstypen (vulkanische, subvulkanische Laven, Explosionsprodukte usw.) natürlich auch grösser.

Es stellt sich somit heraus — wie dies der Verfasser bereits kurz in einem früheren Aufsatz erwähnte [11]—, dass in derselben Provinz sich der Oxydationsgrad entsprechend der geochemischen Wertigkeitsregel mit Zunahme der Gesteinsazidität erhöht. Es wurde auch dargelegt, dass der Oxydationsgrad der Effusivgesteine höher ist als derjenige der entsprechenden Intrusivgesteine, was gleichfalls leicht verständlich ist, wenn man in Betracht zieht, dass sich die Oxydation gegen die Erdoberfläche zu verstärkt. Aus demselben Grund kann bei den Explosionsprodukten ein höherer Oxydationsgrad erwartet werden als bei den entsprechenden Effusivgesteinen.

Der Oxydationsgrad ändert sich in dieser Beziehung erwartungsgemäss parallel mit der Zu- bzw. Abnahme der Oxygenmenge.

Um so überraschender ist es dann, dass ein derartiger Zusammenhang zwischen dem Oxydationsgrad und dem Sauerstoffgehalt in bezug auf die Magmaprovinzen nicht vorhanden ist, ja dass die auf Grund des Ferri-Ferrowertes berechneten Oxydationsgrade sich sogar gerade umgekehrt verhalten, wie auf Grund der Mineralformeln zu erwarten wäre. Während nämlich nach den Mineralformeln der Sauerstoffgehalt der alkalischen Gesteine kleiner ist als derjenige der subalkalischen Gesteine, haben auf Grund des Ferri-Ferroverhältnisses die alkalischen Gesteine einen höheren Oxydationsgrad als die subalkalischen. In den basischen Gesteinen ist der Unterschied zwischen den Oxydationsgraden der beiden Provinzen noch gering, doch nimmt dieser Unterschied parallel mit der Gesteinsazidität zu.

Es besteht also ein auch nomenklatorisch scharf zu trennender, wesentlicher Unterschied zwischen dem Sauerstoffgehalt und dem (Eisen-)Oxydationsgrad. Der grosse Sauerstoffgehalt bedeutet nicht notwendigerweise auch einen grossen Oxydationsgrad, es können sich diese Werte im Gegenteil in gegensätzlicher Weise verändern.

Diese paradoxe Erscheinung ist die Folge der geochemischen Tatsache, dass bei Abnahme des Sauerstoffgehaltes in den alkalischen Gesteinen der Sauerstoff teils durch andere anionenbildende Elemente, insbesondere durch Chlor und Fluor vertreten wird. Da aber das Redoxpotential der letzteren grösser ist als das des Sauerstoffs, so verursacht ihre Gegenwart eine auffallende Zunahme des Oxydationsgrades. All dies steht aber in einem engen Zusammenhang mit dem auf Grund der Ionenwichten ableitbaren allgemeinen Geochemismus der Magmaprovinzen.

3. *Die Geochemie der Magmaprovinzen*

In Tab. II werden die geochemischen Unterschiede der beiden Magmaprovinzen zusammengestellt, und zwar für das flüssig-magmatische Stadium

hauptsächlich nach *Fersman* [8], und für das pegmatitische Stadium nach *Rankama—Sahama* [9].

Tabelle II

Charakteristische Elementenanreicherungen	
in subalkalischen Gesteinen	in alkalischen Gesteinen
1. *Flüssig-magmatisches Stadium:*	
Si, (Al, K, Na), Ca (Ba, Sr), Fe, *Mg*	Si, *Al*, K, *Na*, Ca, *Ba*, *Sr*, Fe, (V)
2. *Pegmatitisch-pneumatitisches Stadium*	
(Granitpegmatite)	(Nephelinsyenitpegmatite)
Li, Be, B	(Li), Be, B
Sc, Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu
(Ti, Zr,) *Hf*, Th, U	*Ti*, *Zr*, (Hf), *Th*, (U)
Nb, Ta	Nb, (Ta)
Mo, W	(Mo)
(Cl, F; P, CO_2)	Cl, F; *P*, CO_2

Im folgenden soll gezeigt werden, dass alle diese scheinbar völlig systemlosen geochemischen Unterschiede mit ihren sämtlichen Einzelheiten von einem einzigen Grundsatz abgeleitet werden können, und zwar von einer Absonderung der Ionen nach Ionenwichten. Daraus können aber auch die damit verknüpften tektonischen, kristallisatorischen und anderen Gegensätze in der Magmaprovinzbildung logisch abgeleitet werden. Das Wesen des Vorganges lässt sich folgenderweise ausdrücken: *die extrem alkalischen Gesteine bestehen aus einer Anhäufung von Elementen, die bei dem gegebenen Ionenpotential und bei der gegebenen Ionenkompression eine kleine Ionenwichte aufweisen. In den subalkalischen Gesteinen herrschen dagegen die Elemente von verhältnismässig grösserer Ionenwichte vor.* Mit anderen Worten: die alkalischen Gesteine sind die Kristallisationsprodukte von Elementen mit kleiner Ionenwichte einer nach der Ionenwichte stattgefundenen Elementendifferentiation, während die subalkalischen Gesteine keine Zeichen einer solchen Elementendifferentiation zeigen und daher offensichtlich aus einem gemischten bzw. auf Grund der Ionenwichte nicht differentierten Magma hervorgegangen sind.

Die Elementendifferentiation der alkalischen Gesteine nach der Ionenwichte kann auf eine lang dauernde, von tektonischen Bewegungen ungestörte Absonderung in einer grossen senkrechten Gesteinssäule zurückgeführt werden (s. Abschnitt 6). Dagegen hatten sich die subalkalischen Gesteine bei kräftigen tektonischen Bewegungen unter stets verändernden Verhältnissen gebildet.

Dieser Gegensatz wird auf Abb. 2 veranschaulicht. Hier sind die Elemente der Magmaprovinzen nach Kolonnen des langperiodischen Systems angeordnet

als Funktion der auf der Ordinate angegebenen Ionenwichten dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die Elemente von verhältnismässig kleiner Ionenwichte für die alkalischen Provinzen, und die von grosser Ionenwichte für die subalkalischen Provinzen kennzeichnend sind.

So kommt vor allem neben dem O^{2-} von einer Ionenwichte von 1,6 den zwei *Halogenelementen* mit den kleinsten Ionenwichten, dem F^- (Ionenwichte 1,9) und dem Cl^- (Ionenwichte 1,4), eine bedeutende Rolle zu. Diese Elemente sind übrigens infolge ihrer Seltenheit flüssigmagmatisch kaum merkbar. Es ist für die Differentiation nach der Ionenwichte bezeichnend, dass von den beiden Halogenen die Menge des eine kleinere Ionenwichte besitzenden Chlors in den alkalischen Gesteinen verhältnismässig grösser ist als die des Fluors (Abb. 2). Diese Anhäufung der Halogene bewirkt in den alkalischen Gesteinen einerseits das Auftreten von besonderen Halogenmineralien (Fluorit, Yttrofluorit, Sodalith, Lovtschorrit, Hjortdahlit, Fersmannit usw.) und andererseits den im vorhergehenden Abschnitt behandelten hohen Oxydationsgrad der alkalischen Magmen.

Die Ionenwichte des *Schwefel*anions ist gleichfalls gering (1,4); es steigt also zusammen mit den anderen Elementen von geringer Ionenwichten empor und zeigt bekanntlich in den flüssigmagmatischen alkalischen Gesteinen eine Anreicherung im Vergleich zu den subalkalischen Gesteinen. Die Bildung der schwefelhaltigen Silikate (Hauyn, Nosean, Helvin) ist eine Folge dieser Anhäufung nach der Ionenwichte. Der Schwefel ist hier infolge des hohen Oxydationsgrades der alkalischen Gesteine zum Teil zu Sulfation oxydiert. Eine weitere Rolle kommt ihm aber in den alkalischen Gesteinen in der Regel nicht mehr zu, weil er sich grösstenteils zusammen mit anderen leichtflüchtigen Bestandteilen bei der Explosion entfernt, durch welche der für die alkalischen Gesteinsprovinzen so charakteristische Trichterbau hervorgerufen wird. Somit ist der Schwefel bereits entwichen, bevor er sich noch entsprechend seinem geringen Ionenpotential in der hydrothermalen Phase hätte auskristallisieren können.

Der *Phosphor* häuft sich manchmal in den alkalischen Gesteinen in grossem Ausmass an (Kola), weil seine Ionenformen von geringerer Ionenwichte (P^{3-}, P^0, P^{3+}), die bei dem in grösseren Tiefen der Erdrinde herrschenden kleineren Redoxpotential möglich ist, ungehindert sämtliche Tiefenstufen durchwandern, um sich dann zu PO_4-Tetraedern zu oxydieren. In dieser Gestalt kristallisiert sich der Phosphor entsprechend dem grösseren Ionenpotential vor der erwähnten Explosion in den Apaneiten (Nephelin-Apatitgesteine) bzw. den apatitführenden Pegmatiten aus.

Die Ionenwichte liefert auch die Erklärung für das Auftreten des *Wolframs* und des *Zinns* mit sehr sauren Kaligraniten bzw. mit deren Pegmatiten, sowie für die Verknüpfung des *Molybdäns* mit pegmatitischen Gebilden von weniger sauren Oligoklasgraniten. Die Ionenwichte aller dieser drei Elemente ist gross für eine Anhäufung in extrem alkalischen Gesteinen. (Nur das Molybdän, das die geringste Atomwichte unter ihnen aufweist, kommt manchmal auch in

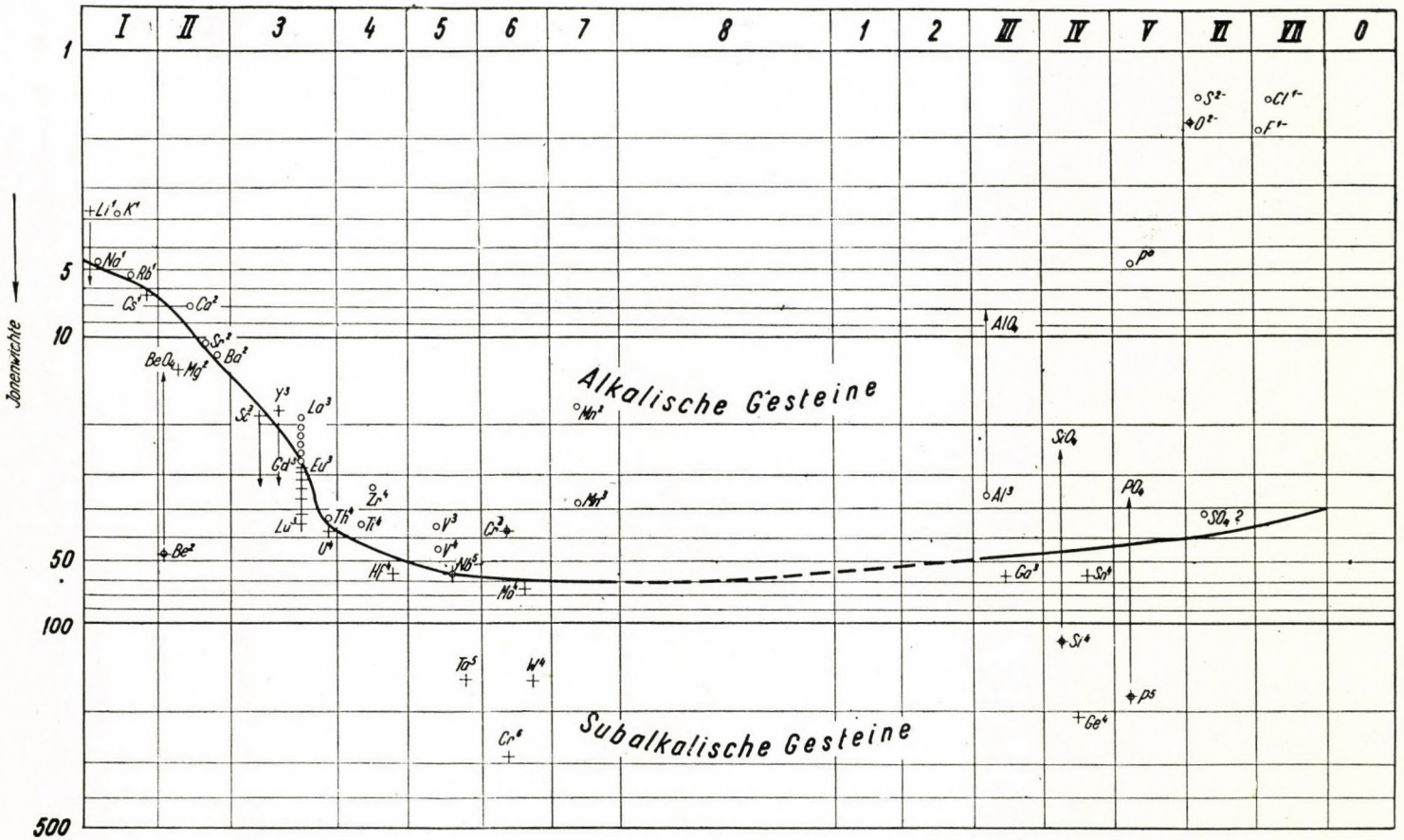


Abb. 2. Die Elementenabsonderung der Magmaprovinzen als Funktion der Ionenwichte, dargestellt im langperiodischen System

alkalischen Provinzen vor, so z. B. im Nephelinsyenit-Pegmatit des Langesundfjords.) Damit sich das Zinn und Wolfram zu selbständigen Erzlagern konzentrieren können, ist auch ein grosses Redoxpotential notwendig, wobei das Zinn in 4wertiger Form als Kassiterit und das Wolfram in 6wertiger Form als Wolframit bzw. als Scheelit auskristallisieren. Ein solches grösseres Redoxpotential tritt aber — wie im vorigen Kapitel gezeigt wurde — nur in Alkalimagmen infolge der Anreicherung von Fluor und Chlor auf. Das Wolfram und besonders das Zinn können sich also auch in den durchschnittlichen subalkalischen Gesteinen nicht zu selbständigen Erzlager anreichern, weil das Redoxpotential bei deren Bildung zu klein ist. Sie kristallisieren deshalb in der Regel nur in einem schmalen »Grenzgebiet« der zwei Provinzen im Bereich der extrem sauren mediterranen Magmen, wofür nämlich die Ionenwichte beider Elemente noch nicht zu gross ist, während das Redoxpotential bzw. der Fluorgehalt bereits eine genügende Erhöhung aufweist.

Das Molybdän kristallisiert hingegen infolge seines sulfophilen Verhaltens bei einem etwas kleineren Redoxpotential in vierwertiger Form, wodurch sich seine Anhäufung meistens gegen die typischeren subalkalischen Magmen zu, auf das Gebiet der Oligoklasgranite verschiebt. Hier kann es sich auch entsprechend seiner grossen Ionenwichte konzentrieren.

Kationen, deren Valenz starken Schwankungen unterworfen ist, wie Molybdän, Wolfram und Zinn, kristallisieren also zumeist nur bei strenger umschriebenen, sich in engeren Grenzen bewegenden Redoxpotentialen.

Durch diese Deutung findet ein fast jahrhundertealtes Problem der Erzlagerstättenlehre, das der sog. Zinn- und Molybdängranite [15, 16] seine Erklärung. Das Prinzip der Seihung erklärt nämlich allein — wie darauf *M. Vendel* in seiner diesbezüglichen wertvollen Arbeit hingewiesen hatte — nicht die Verteilung der Erzmineralien.

Aus den Ionenwichten kann auch die Verteilung des *Niobiums* und *Tantals* leicht abgeleitet werden : die Ionenwichte des Tantals ist weit grösser, deshalb ist die verhältnismässige Menge des Tantals in den nephelinsyenitischen Pegmatiten kleiner als in den Granitpegmatiten, während beim Niobium das Umgekehrte der Fall ist.

Unter den komplexen Anionenbildnern spielen *Titan*, *Zirkonium* und *Aluminium* eine auffallende Rolle in den Alkalipegmatiten. Sie drängen das Silizium, das eine fast ganze Grössenordnung höhere Ionenwichte aufweist, verhältnismässig zurück. Ihre Ionenwichten sind in der Tabelle III zusammengestellt, aus der ersichtlich ist, dass infolge der Differentiation nach den Ionenwichten das Silizium in den alkalischen Gesteinen tatsächlich zum Teil durch Titanium, Zirkonium, Aluminium und sogar durch Beryllium ersetzt werden kann. (Die Ionenwichte der komplexen Anionen kann entsprechend ihrer dichten Raumausfüllung in guter Näherung einfach additiv berechnet werden).

Tabelle III

Zr^4	32,7	ZrO_4	7,9
Ti^4	43,7	TiO_4	10,6
Al^3	34,7	AlO_4	8,3
Be^2	54,8	BeO_4	12,3
Hf^4	67,0	HfO_4	14,7
Si^4	113,6	SiO_4	24,1

Tab. III zeigt zugleich, warum die relative Menge des durch das Zirkonium so vollkommen getarnten *Hafniums* in den Granitpegmatiten viel grösser ist als in den Nephelinsyenit-Pegmatiten, d. h. warum das Mineral Zirkon in den alkalischen Gesteinen auffallend ärmer an Hafnium ist als das der übrigen Gesteine. Die Ionenwichte des Hafniums ist nämlich sowohl im Kationen- als auch im Atomzustand weit grösser als die des Zirkoniums, so dass sich die relative Menge des Hafniums in den alkalischen Magmen schon vor der Magmakristallisation verringert. Dementsprechend sondert sich das Zirkonium im Laufe des langen Weges der Ionendifferentiation in den alkalischen Magmen immer mehr vom Hafnium ab : Zirkonium reichert sich in alkalischen Gesteinen an, während sich das Hafnium in den Granitpegmatiten konzentriert.

Ebenfalls aus den Ionenwichten kann auch ein anderer bisher unverständlicher Unterschied zwischen pazifischen und alkalischen Provinzen abgeleitet werden, nämlich die Anhäufung des *Urans* hauptsächlich in den pazifischen bzw. schwach mediterranen, extrem sauren Provinzen und die des *Thoriums* in den Nephelinsyenit-Pegmatiten. Die bezüglichen Atom- bzw. Ionenwichten sind folgende: Th° 9,5, U° 21,6 : Th^{4+} 41,7, U^{4+} 49,1. Das Thorium häuft sich also infolge seiner verhältnismässig kleineren Ionen- und Atomwichten bei der Differentiation nach den Ionenwichten in den alkalischen Provinzen an. In den tektonisch mehr bewegten mediterranen Provinzen vermischt sich Thorium schon mehr mit dem durch grössere Ionenwichte gekennzeichneten Uran, während aus den tektonisch stark bewegten, orogenen subalkalischen Provinzen sich die mobilen radioaktiven Elemente vollständig entfernen. (Die grosse geochemische Beweglichkeit der radioaktiven Elemente ist ja schon aus den Untersuchungen von *Vernadsky* [19] bekannt.)

Charakteristisch ist auch die Absonderung der *seltenen Erden*. Dies kann auf Grund der Ionenradien mit der Annahme einer Seihung nur zum Teil gedeutet werden. (Unerklärt bleibt aber bei dieser Annahme, warum sich die Ce-Erden gerade in den Nephelinsyenit-Pegmatiten anhäufen, obwohl diese durch das Kalium mit ähnlichem Ionenradius schon vorher hätten ausgeseiht werden müssen.)

Eine einfache und vollständige Erklärung gibt jedoch die Absonderung nach der Ionenwichte auch im Falle der seltenen Erden. Die Ionenwichte sämtlicher in den alkalischen Gesteinen sich anhäufenden Lanthaniden liegt unter 26, d. h. hier reichern sich die seltenen Erden mit verhältnissmässig kleiner Ionenwichte an. Dagegen sind die Ionenwichten der in den subalkalischen Gesteinen sich anreichernden seltenen Erden ausnahmslos grösser als 26, entsprechend der Annahme, dass sich die Elemente mit grosser Ionenwichte in den subalkalischen Gesteinen anhäufen.

Die in derselben Kolonne des periodischen Systems befindlichen leichteren Elemente, das *Yttrium* und das *Skandium*, sind entsprechend ihrer Lage vor der Lanthanidenkontraktion wahrscheinlich mehr komprimierbar als die Lanthaniden. (Letztere haben nämlich infolge der Auffüllung der zweiten inneren Elektronenschale eine dichtere Elektronenstruktur als Y und Sc). Da Yttrium und Skandium schon bei gewöhnlichem Druck und normaler Temperatur eine nur um etwas geringere Ionenwichte als 26 haben, verbinden sie sich in grossen Rindentiefen bei grossem Druck, wo die Ionendifferentiation der alkalischen Magmen stattfindet, in stark komprimiertem Zustand mit denjenigen Lanthaniden, die eine für die subalkalischen Gesteine charakteristische, grössere Ionenwichte besitzen, und häufen sich dann zusammen mit diesen an. Diese theoretische Folgerung wird auch durch die Erfahrung bestätigt (Tabelle II).

Der Grossteil der *Erdalkalien* kommt im Magma als einfaches Ion vor. Die grösste Ionenwichte weist unter ihnen das Mg^{2+} auf, das entsprechend der Differentiation nach der Ionenwichte weit häufiger in den subalkalischen Gesteinen als in den alkalischen vorkommt, was auch tatsächlich der Fall ist, wie aus Tabelle II hervorgeht. Das eine kleinere Ionenwichte besitzende Kalzium reichert sich in der Wirklichkeit häufig auch in den alkalischen Gesteinen stark an, worauf u. a. auch *Saether* theoretisch hingewiesen hat. Ebenfalls in den alkalischen Gesteinen konzentrieren sich laut Tabelle II — entsprechend ihren kleineren Ionenwichten — Barium und Strontium.

Das Beryllium ist abweichend von den übrigen Erdalkalimetallen ein Komplexanionenbildner und erscheint daher in den magmatischen Gesteinen meist in Form von BeO_4-Tetraedern. Da aber die komplexe Ionenwichte des BeO_4 kleiner ist als die des SiO_4, reichert es sich auch in den alkalischen Gesteinen an, wie dies aus den Diagrammen der Elementenkonzentrationen nach den Geophasen [11] angenommen werden darf.

Die *Alkalimetalle* häufen sich entsprechend ihrer überaus kleinen Ionenwichte zum grössten Teil in den alkalischen Gesteinen an. Unter ihnen weist das Zäsium die grösste Ionenwichte auf, und dementsprechend reichert es sich eher in den subalkalischen Gesteinen an, wie das ebenfalls aus den Diagrammen der Elementenkonzentrationen nach Geophasen hervorgeht [11].

Das Lithium zeichnet sich nicht nur durch seine ganz kleine Atomwichte und durch die kleinste Kationenwichte unter allen Elementen aus, sondern

auch durch seine im Vergleich zu den übrigen alkalischen Elementen besonders kleine Elektronendichte. Da die Elektronendichte eine ungefähre Messzahl für die Ionen- bzw. Atomkompressibilität darstellt, kann das Li-Kation im Vergleich zu den anderen Alkalien als besonders komprimierbar angesehen werden. In grösserer Tiefe, bei grösserem Druck, komprimiert es sich also stärker auch im Vergleich zu den übrigen Alkalielementen, wodurch seine Atom- bzw. Ionenwichte grösser wird als die der Alkalien. Aus grosser Tiefe kann also das Lithium im Verhältnis zu den anderen Alkalien nur in geringem Ausmass aufsteigen, und somit kann es sich in den alkalischen Magmatiten weniger anreichern, so dass seine Menge hier im Vergleich zu der in den subalkalischen Gesteinen kleiner ist.

Über die Verteilung zahlreicher anderer Elemente nach Magmaprovinzen finden sich im Schrifttum kaum Angaben. Über diese können also derzeit nur auf Grund der Diagramme des Verfassers, welche die Verteilung der Elemente nach den Geophasen darstellen [11], Vergleiche gezogen werden. Auf dieser Grundlage ergibt sich, dass in den alkalischen Gesteinen sich *Mangan* etwas anreichert, in den subalkalischen Gesteinen sich *Chrom*, *Germanium* und *Gallium* anreichern. Diese Angaben stehen auch mit den auf Grund der Ionenwichte zu erwartenden Verteilungen im Einklang, da Mangan eine verhältnismässig kleine Ionenwichte aufweist, während die des Chroms, Germaniums und Galliums relativ gross ist. Die Ionenwichte des in den Gesteinen häufigeren Cr^{3+} beläuft sich auf 48. Dem grossen Redoxpotential der alkalischen Gesteine entspricht aber nicht diese Form, sondern eine Form von grösserer Wertigkeit (vielleicht das Cr^{6+}), die sich jedoch wegen ihrer grossen Ionenwichte in den alkalischen Magmen nicht anreichern kann. So ist denn das Chrom das charakteristische Element der subalkalischen (und zwar basischen) Gesteine.

An den *chalkophilen*, besonders an den chalkosulfophilen Elementen können ähnliche Vergleichsuntersuchungen derzeit noch nicht durchgeführt werden, weil Angaben über ihre Menge in alkalischen und subalkalischen Gesteinen kaum zur Verfügung stehen. Im allgemeinen herrscht bekanntlich die Auffassung, dass die aus chalkophilen Elementen bestehenden, hauptsächlich hydrothermalen Vererzungen in den alkalischen Provinzen seltener sind als in den subalkalischen (pazifischen) Provinzen. Wahrscheinlich handelt es sich einfach darum, dass in der den Trichterbau der Alkaliprovinzen erzeugenden Explosionsphase die leichtflüchtigen Komponenten der ganzen hydrothermalen Vererzung ausgeblasen werden, bevor sie sich kristallisiert hätten. Übrigens sind auch hier die geringeren Ionenwichten recht häufig, so dass die Anreicherung des einen oder anderen chalkophilen Elementes unter besonderen Umständen (z. B. ohne Explosion) in den alkalischen Gesteinen wahrscheinlich ist.

In den alkalischen Gesteinen befindet sich, wie bekannt, oft auffallend viel *Kohlendioxyd*. Es ist wahrscheinlich, dass dies — zumindest teilweise — entsprechend der Annahme von *Daly* eine Folge der Kalksteinassimilation ist.

Doch enthalten auch zahlreiche Alkaliprovinzen CO_2, bei denen keine Kalksteinassimilation nachgewiesen werden kann. Es ist also wahrscheinlich, dass auch die CO_2-Anhäufung zum Teil das Ergebnis der Differentiation nach der Ionenwichte in den alkalischen Gesteinen ist. Das Emporsteigen erfolgt aber offenbar nicht in Form von C^{4+}-Kationen — welche übrigens auch eine zu grosse Ionenwichte haben —, weil der Kohlenstoff bei grossem Druck und hoher Temperatur sich nicht als C^{4+}, sondern in einer Gestalt von unbedingt geringerer Wertigkeit und somit auch von kleinerer Ionenwichte vorfindet. (Schon bei CO wird in der Regel zweiwertiger Kohlenstoff angenommen, doch ist dessen Radius und infolgedessen auch dessen Ionenwichte nicht bekannt: das einzige, was man zur Zeit feststellen kann, ist, dass seine Ionenwichte zwischen der von C^{4+} und C°, also zwischen 6,3 und 843,2 liegt. In den aus grösseren Erdrindentiefen stammenden Gesteinen tritt Kohlenstoff bereits hauptsächlich als Graphit und Diamant, d. h. in neutraler (»nullwertiger«) Form, in den Meteoriten zum Teil sogar als Karbid, d. h. als C^{4-}-Anion auf. Die Ionenwichte dieser letzteren Form ist aber derart klein (die Anionwichte von C^{4-} kann auf ca. 1 geschätzt werden), dass diese besonders geeignet ist, in den alkalischen Magmen in die Höhe zu steigen. Sobald aber der Kohlenstoff in den alkalischen Magmasäulen emporsteigt, gerät er in eine Zone von grösserem Redoxpotential und geht dementsprechend in die Gestalt von grösserer Wertigkeit (C^{4+}) über. Da die Ionenwichte von C^{4+} ausserordentlich gross und dessen Bindung infolge der Veränderlichkeit seiner Wertigkeit nicht allzu fest ist, kann es leicht eine Tendenz zeigen, wieder hinabzusinken. Somit kann der Kohlenstoff nie ein vollständiges Gleichgewicht erreichen und weist dementsprechend eine stetige ab- und aufsteigende Migrationstendenz auf.

4. *Kreislauf der Elemente bei Veränderung der Ionenwichte*

Der Kohlenstoff und die übrigen Elemente, deren Ionenwichte sich stark verändert, werden durch einen — prinzipiell bei jedem Element vorhandenen — *inneren Widerspruch* gekennzeichnet. Sie migrieren nämlich aus grösserer Erdrindentiefe in einer Ionenform von kleiner algebraischer Wertigkeit (und dementsprechend von kleiner Ionenwichte) aufwärts. Dabei geraten sie schliesslich in Zonen von stets grösserem Redoxpotential und werden endlich so stark ionisiert, dass sie infolge der algebraisch grösser gewordenen Wertigkeit entsprechenden gleichzeitigen starken Zunahme der Ionenwichte wieder zum Hinabsinken gezwungen sind.

Bei den meisten Elementen kommt dieser Widerspruch in der Wirklichkeit nicht zur Geltung. Bei manchen Elementen, z. B. bei den Alkalien, findet nämlich unter natürlichen Verhältnissen keine Valenzveränderung statt, oder wenn eine solche bei anderen, z. B. beim Gold, dennoch eintritt, so ist die damit verknüpfte Ionenwichtenveränderung nur geringfügig. Solche Elemente können

durch ihre eindeutige Anreicherungsrichtung in irgendeiner Geophase einen nahezu vollständigen Gleichgewichtszustand erreichen und reichern sich dort stark an. Die Anreicherung von SiO_4 in der Erdrinde stellt einen solchen Fall dar.

Bei Elementen aber, wie Kohlenstoff, Phosphor, Molybdän, Mangan usw. wird durch ihre starke Valenzen- und die entsprechende Ionenwichtenveränderlichkeit eine stetige Ausgleichsbewegung, ein ewiger dynamischer Kreislauf hervorgerufen, ohne die Möglichkeit, einen Gleichgewichtszustand zu erreichen. Solche Elemente treten in verschiedenen Geosphären bzw. in den verschiedenen Tiefenzonen in nicht sehr verschiedenen Konzentrationen auf. Aus diesem Grunde war auch die geochemische Systematisierung solcher Elemente von starker Wertigkeitsveränderlichkeit eine nicht leicht zu lösende Frage.

—·—

Nach dem im vorigen Abschnitt Gesagten können alle Unterschiede, die in der Elementenzusammensetzung der beiden Magmaprovinzen zur Zeit bekannt sind, auf Grund der Differentiation nach der Ionenwichte eindeutig abgeleitet werden. Im Ionenwichtediagramm (Abb. 2) lassen sich also die sich in den subalkalischen Provinzen anreichernden Elemente von grossen Ionenwichten durch eine scharfe Grenzlinie von den sich in den Alkaliprovinzen anreichernden Elementen mit kleinen Ionenwichten trennen.

Es stellt sich aber die Frage, warum sich die absoluten Zahlenwerte dieser Grenzionenwichten verändern, d. h. warum sich die die beiden Provinzen trennende Grenzlinie krümmt. Das hat einen einleuchtenden Grund. In den angestellten Berechnungen der bezüglichen ersten Abhandlung wurde von den für die Erdoberfläche gültigen Ionenradien ausgegangen. Bei dem in der Tiefe der Erdrinde herrschenden grösseren Druck erhöhen sich aber infolge der Ionenkompressibilität mit Abnahme der Ionenradien die Ionenwichten, und zwar im grossen und ganzen im umgekehrten Verhältnis zu ihrer Elektronendichte. Die für die Erdoberfläche errechnete Grenzlinie der Ionenabsonderung ist also bereits den Druckverhältnissen an der Oberfläche entsprechend verändert. Die für grosse Tiefen, d. h. für die Stelle der Absonderung gültige Ionenwichtegrenze dürfte in aller Wahrscheinlichkeit einen etwa waagerechten Verlauf zeigen.

Da die Elektronendichte — wie bereits erwähnt — im grossen und ganzen eben den Ionenwichten proportional ist, so ist es verständlich, dass in den stark komprimierbaren Ionengruppen von kleiner Ionenwichte (z. B. bei den Alkalien) in der Nähe der Erdoberfläche die Ionenwichten und auch ihre Absonderungsgrenze im Vergleich zum ursprünglichen komprimierten Zustand abgenommen haben. In den weniger komprimierbaren Ionengruppen von grosser Ionenwichte, im allgemeinen bei Ionengruppen von höherer Wertigkeit. ist indessen diese Abnahme der Ionenwichte nach der Erdoberfläche zu viel

geringer. Die den Oberflächenverhältnissen entsprechend deformierte Grenzlinie verschiebt sich also mit der Zunahme der Ionenwichten bzw. im grossen und ganzen mit derjenigen der Wertigkeiten allmählich immer weniger (Abb. 2)*.

Infolgedessen kann die Elementendifferentiation nach der Ionenwichte — bzw. die Absonderung der alkalischen und subalkalischen Magmen — durch einen einheitlichen, der grösseren Erdrindentiefe entsprechenden Ionenwichte-Grenzwert gekennzeichnet werden, der nicht weit vom Grenzwert der Gruppe der am schwersten komprimierbaren Elemente, d. h. von dem an der Erdoberfläche beobachteten Grenzwertmaximum stehen dürfte. Dieses Maximum ist die Ionenwichte 70 der Grenze der Molybdängruppe. Der einheitliche, komprimierte Ionenwichte-Grenzwert der zwei Magmatypen darf also etwas höher, etwa auf 80, angesetzt werden.

Der Satz über die Absonderung der Magmaprovinzen nach der Ionenwichte kann also kurz folgendermassen formuliert werden: die alkalischen Provinzen bestehen aus der Anhäufung derjenigen Ionen, deren Ionenwichte in dem für die Absonderungstiefe entsprechend komprimierten Zustand weniger als etwa 80 beträgt, während sich in den subalkalischen Magmen Elemente bzw. komplexe Anionen von einer komprimierten Ionenwichte von mehr als etwa 80 anreichern.

Die Elementenmigration ist demnach mit zweierlei Veränderungen der Ionenwichte verbunden. Die erste ist die allmähliche Ausdehnung der Ionen bzw. Atome, die bei ihrem Emporsteigen infolge der Druckverminderung erfolgt, wodurch eine Verminderung der Ionenwichte zustande kommt. Die zweite Art der Veränderungen erfolgt dadurch, dass die Ionen beim Emporsteigen in eine Zone von grösserem Redoxpotential geraten und dadurch bei gleichzeitiger plötzlicher, sprunghafter Erhöhung der Ionenwichte ionisiert werden. In einzelnen Fällen wird dadurch ein neuerliches Hinabsinken der Ionen ermöglicht, was dann zu einem stetigen dynamischen Kreislauf führen kann.

Die während des Aufsteigens und der Ausdehnung der Atome bzw. Ionen eintretende plötzliche Ionisation, d. h. Erhöhung der Ionenwichte, kann aber auch als ein zwangsläufiger Vorgang aufgefasst werden, der aus der Ionenausdehnung selbst abgeleitet werden kann. Die Ionen erreichen nämlich bei ihrer Ausdehnung eine obere Grenzabmessung [11], jenseits welcher die Elektronenstrukrur nicht mehr stabil ist. In diesem Fall finden die Ionen durch das Abreissen der äusseren Elektronen, d. h. durch Zunahme ihrer Wertigkeit, ihr Gleichgewicht wieder, wodurch das Redoxpotential ansteigt. Die Erhöhung

* Die kleinen Brüche der Grenzlinie in den Kolonnen der Alkalien und seltenen Erden treten in Wirklichkeit nicht auf. Diese scheinbaren Brüche sind auf die zeichentechnische Notwendigkeit zurückzuführen, dass die Elemente je einer Kolonne des periodischen Systems, bzw. deren verschiedene Ionenformen der besseren Übersichtlichkeit halber nicht genau untereinander aufgetragen wurden, sondern auf die gemäss dem wachsenden Atomgewicht nebeneinander folgenden Senkrechten.

des Redoxpotentials nach der Erdoberfläche zu ergibt sich also als eine zwangsläufige Folgeerscheinung der Elementenmigration.

5. *Die Kristallisationsfolge in den Magmaprovinzen*

Die tiefgreifende geochemische Absonderung, die durch die Differentiation nach der Ionenwichte hervorgerufen wird, hat auch die wohlbekannte Veränderung der mineralischen Zusammensetzung zur Folge. Die geochemische Differenz gestaltet überdies auch die Kristallisationsfolge in grundlegender Weise um.

Im Magma verknüpfen sich bekanntlich zunächst die Kationen und Anionen mit dem grössten Ionenpotential, d. h. mit der grössten Wertigkeit und dem kleinsten Ionenradius. So entstehen in dem noch vollständig flüssigen Magma in erster Linie PO_4, SiO_4, dann AlO_4 und verwandte Tetraeder. Diese komplexen Anionen knüpfen sich dann an die übrigen Kationen in der Reihenfolge ihres Ionenpotentials, wodurch die Kristallisation der Silikatmineralien ungefähr in der Ionenreihenfolge Eisen—Magnesium—Kalzium—Natrium—Kalium stattfindet. Diese »normale« Ausscheidungsfolge lässt sich in den subalkalischen und in einem Teil der alkalischen Gesteine (in der miaszitischen Gruppe von *Fersman)* bekanntlich ohne weiteres beobachten.

In den extrem alkalischen Magmen ändert sich hingegen die Ausscheidungsfolge wegen des reichlichen Auftretens von Fluor und Chlor sowie infolge der damit verbundenen bedeutenden Erhöhung des Redoxpotentials in grundlegender Weise: es findet die bisher unerklärte agpaitische Kristallisation statt. Auf Grund der beschriebenen Oxydationsverhältnisse dieser Magmen kann jedoch auch die agpaitische Kristallisationsfolge leicht gedeutet werden.

Da das Ionenpotential von Chlor und Fluor entsprechend deren kleineren Wertigkeit geringer ist als das des Sauerstoffs, so bleiben diese beiden Halogene im Magma fast bis zum Ende freie, unauskristallisierte Ionen, und somit »aktive Faktoren«. Darum kristallisieren sich die chlor- und fluorhaltigen Mineralien erst nachdem die normale Ausscheidungsfolge mit der Ausscheidung der Feldspäte und Feldspatoide etwa abgeschlossen ist, und zwar hauptsächlich in den sog. seltenen Ti- und Zr-Silikaten. Die Kristallisation der komplexen Titan- und Zirkoniumtetraeder erfolgt nämlich ebenfalls spät, weil ihre Ionenpotentiale infolge ihrer grösseren Ionenradien kleiner als die des SiO_4-Tetraeder sind. (Ein geringerer Teil des Zirkoniums kann jedoch als einfaches Kation, entsprechend seines hohen Ionenpotentials schon anfänglich in dem Mineral Zirkon auskristallisieren, ähnlich wie dies in den subalkalinischen Magmen erfolgt.)

Das durch die Anreicherung der Halogene sehr stark erhöhte Redoxpotential zerstört indessen das Gleichgewicht der schon etwa am Anfang ausgeschiedenen Ferromineralien: das Ferro-Ion wird zu Ferri-Ion oxydiert, wodurch auch das Eisen der Ferromineralien herausgelöst wird. Die eventuell ausgeschie-

denen Ferromineralien zersetzen sich also bei einer so grossen Zunahme des Redoxpotentials und es entstehen an ihrer Stelle Ferrimineralien, und zwar Alkalipyroxen, Alkaliamphibol und Lepidomelan (Ferribiotit). Da sich das Redoxpotential während der Kristallisation schnell erhöht, erreicht die Bildung von Ferromineralien am Ende der ganzen Kristallisation ihren Höhepunkt.

Auf diese Weise stellt auch die *Fersman*sche agpaitische Ausscheidungsfolge (1. Feldspatoide, 2. Feldspäte, 3. Zr- und Ti-Silikate, 4. dunkle Fe-Silikate) einen der Abnahme der Ionenwichte entsprechenden Prozess dar, obgleich diese Folge scheinbar die fast vollkommene Umkehrung der normalen Ausscheidungsfolge ist.

(Der Umstand, dass die Kristallisation der Feldspatoide im wesentlichen vor derjenigen der Feldspäte erfolgt, bedarf keiner besonderen Erläuterung, weil dies der Regel entspricht, dass der Silifikationsgrad, d. h. die unmittelbare Verbindung der SiO_4-Tetraeder, im Laufe der Kristallisation zunimmt.)

Die agpaitische Ausscheidungsfolge wurde von *Fersman* von der energetischen Seite beleuchtet. Wegen Kieselmangels kristallisieren Aluminium, Eisen und Titan in den alkalischen Magmen nicht nur als Kationen, sondern auch als komplexe Anionen. In diesem Zustand sind ihre EK-Werte jedoch kleiner, wodurch ihre Kristallisation auf einen späteren Zeitpunkt hinausgeschoben wird.

Diese beiden Erklärungen stehen miteinander in vollem Einklang.

Auch die zeitliche Reihenfolge der agpaitischen Gesteinsbildung wird durch die Ausscheidungsfolge ihrer Mineralien vollständig erklärt.

6. *Absonderung der Magmaprovinzen in tektonischer Beziehung*

Eine Hauptbedingung der Anhäufung der zum Teil sehr seltenen Elemente von kleiner Ionenwichte der extrem alkalischen Gesteine ist eine lange Zeit hindurch unveränderte Struktur mit ruhiger Tektonik. Tektonische Störungen haben dagegen eine Vermischung bzw. das Vermischtbleiben von Elementen von verschiedener Ionenwichte, also die Bildung von subalkalischen Magmen zur Folge. Dies erklärt ohne weiteres die Verbundenheit von Alkalimagmen mit tektonisch ruhigen, anorogenen Gebieten, und umgekehrt die Entstehung der subalkalischen Gesteinsprovinzen in gefalteten, orogenen Zonen.

Nicht nur die Verschiedenheit der Tektonik, der verschiedene räumliche Charakter, sondern, wie dies Prof. *E. Vadász* bei einer Besprechung der hier vorgelegten Auffassung hervorhob, auch die verschiedene Dauer der Prozesse bewirken also, dass im Falle der Bildung der alkalischen Provinzen eine starke Ionendifferentiation stattfinden kann, während sie im Falle der subalkalischen Provinzen nicht eintritt.

Die starke Anreicherung von seltenen Elementen in den Alkalimagmen weist darauf hin, dass sie in mächtigen, hohen, in senkrechter Richtung weit ausgedehnten Erdrindensäulen entstehen. (Senkrechte Magmasäulen als Voraussetzung der Bildung von alkalischen Magmen wurden übrigens auch von *Saether* [7] angenommen.)

Zunächst würde man also die extrem-alkalischen Provinzen von einer langdauernden, durch Diffusion zustandegekommenen Differentiation nach Ionenwichten in tiefen Magmasäulen ableiten, wobei die alkalische Gesteinsprovinz selbst als Produkt der Kristallisation von Elementen relativ geringerer Ionenwichte am oberen Teil der Magmasäule erklärt werden kann. Die Lösungen, die reich an hochaktiven, leichtflüchtigen Komponenten sind, verwandeln, d. i. fenitisieren allmählich auch die benachbarten Gesteine, wobei ein Teil des so umgestalteten Gesteins vollkommen zu »Magma« verflüssigt wird.

Das Phänomen der Fenitisierung lässt indessen den Gedanken aufkommen, dass *sich hier selbst der ganze Migrationsprozess im wesentlichen in einem festen Gesteinszustand abspielen kann*, wobei die Gesteinssäule erst spät als Ergebnis der Migration der zum Teil leichtflüchtigen Elemente von kleiner Ionenwichte allmählich verflüssigt, d. h. zu Magma wird. Es ist sogar wahrscheinlich, dass hauptsächlich nur der obere Teil der Gesteinssäule in einen echten Magmazustand gelangt. Die tieferen Abschnitte der Gesteinssäule können jedoch trotz der Elementenmigration ihren festen Zustand erhalten, weil hier die leichtflüchtigen Komponenten noch keine grössere Konzentration erreichen.

Durch die eigentliche Umgestaltung der festen Gesteine zu flüssigem Magma wird die Rolle der Absonderung nach der Ionenwichte immer mehr in den Hintergrund gedrängt. Diese flüssigmagmatischen Vorgänge spielen sich im Vergleich zur Migration gemäss der Ionenwichte schneller ab. Dadurch nimmt die Elementenmigration durch feste Gesteine allmählich den Charakter einer gewöhnlichen Diffusion im flüssigen Zustand an, und damit tritt an die Stelle der Differentiation nach der Ionenwichte immer mehr eine gewöhnliche Kristallisationsdifferentiation auf.

Der Druck der leichtflüssigen Komponenten nimmt indessen näher zur Erdoberfläche stetig zu, und sobald er grösser als der Gesteinsdruck wird, erfolgt die Explosion, die den für die alkalischen Provinzen so kennzeichnenden Trichterbau erzeugt; die Explosionstiefe kann laut den Untersuchungen von *Eckermann* in Alnö auf etwa 10 km angesetzt werden.

Aus der überwiegend senkrechten Ausdehnung des ganzen Prozesses folgt, dass die alkalischen Provinzen an der Oberfläche meistens nur eine verhältnismässig geringe waagerechte Ausdehnung aufweisen.

Die Magmatisierung und Magmaaktivisierung der auf den orogenen Gebieten erscheinenden subalkalischen Magmaprovinzen ist hingegen eine Folge der tektonisch bedingten Druckverminderung bzw. der damit verbundenen Schmelzpunkterniedrigung.

7. *Geochemie der Absonderung der Natrium- und Kaliumprovinzen*

Ungelöst war auch die Ableitung der Kalium- und Natriumprovinzen innerhalb der Alkaligruppe. Soweit es dem Verfasser bekannt ist, wurden zur Erklärung der Kalium- bzw. Natriumanhäufung in den mediterranen bzw. atlantischen Provinzen nicht einmal meritorische Versuche unternommen. Es ist lediglich die Tatsache bekannt, hauptsächlich aus den Untersuchungen von *Niggli* und *Burri*, dass Natriumprovinzen in vollkommen anorogenen Gebieten und Kaliumprovinzen meistens in schwach orogenen Gebieten in Erscheinung treten. Nach *Rittmann* [18] sind die Kaliumprovinzen hauptsächlich an die Senkungsgebiete des Hinterlandes (arrière pays) der orogenen Zone geknüpft.

Natrium- und Kaliumprovinzen entsprechen etwa den agpaitischen und miaszitischen Reihen von *Fersman* [8 S. 64]. Dementsprechend ist die Ausscheidungsfolge der extrem alkalischen, überwiegend atlantischen Natriumgesteine »agpaitisch«; als farbige Silikate erscheinen hier eher Ägirin und Arfvedsonit, nicht Biotit, ihre Pegmatiten sind melanokrat und enthalten Titano-Zirkono-Silikate. Solche Gesteinsprovinzen bilden grosse diskordante Plutonen bzw. Explosionsmassive mit Trichterbau. Dagegen ist die Ausscheidungsfolge der miaszitischen, d. i. nicht stark alkalischen, überwiegend mediterranen Kaligesteine »normal«, d. h. granitisch; unter ihren farbigen Silikaten kommen hauptsächlich wasserführender Biotit und Hornblende vor. Ihre Pegmatite sind leukokrat und enthalten häufig Zirkon und Korund, aber keine Zirkono-Titano-Silikate. Sie treten meistens in gefalteten Gebirgen konkordant mit der Faltungsrichtung auf und zeigen die Wirkung eines einseitig gerichteten Druckes (stress) sowie starke Assimilationserscheinungen.

All diese geochemischen, mineralogischen und tektonischen Charakterzüge der beiden alkalischen Subprovinzen ergeben sich als logische Folge der Differentiation nach der Ionenwichte und können auf dieser Grundlage auch theoretisch abgeleitet werden.

Unter den zwei hauptsächlichen gesteinsbildenden Alkalien (K_2O und Na_2O) kristallisiert sich bekanntlich Natrium früher, da dieses den kleineren Ionenradius, d. h. das grössere Ionenpotential hat. Da aber das sich zuerst kristallisierende Na-Silikat, das Nephelin, leichter ist als die kalium- und zugleich (infolge der Redoxpotentialzunahme ausgelöstes) eisenenthaltende Schmelze, steigen die Nephelinkristalle im Magma auf, während die K-Fereiche Schmelze in der grossen, senkrechten Magmasäule immer mehr in die Tiefe hinabsinkt. (Andernorts befasste sich Verfasser bereits mit der genetischen Bedeutung jener Tatsache, dass die Kristallphase des Nephelins und anderer Feldspatoide im Gegensatz zu anderen Mineralien leichter bzw. von etwa dem gleichen Gewicht ist wie seine Schmelze [4].) Der obere Teil der Magmasäule der agpaitischen, atlantischen Provinzen wird auf diese Weise

während der Kristallisation immer ärmer an Kalium. Diese allmähliche Verarmung an Kalium ist in den extrem alkalischen Provinzen tatsächlich eine wohlbekannte Erscheinung, wie dies z. B. die Diagramme von *Fersman* [8] über die Magmadifferentiation des Chibin-Massivs zeigen.

Das Umgekehrte geschieht im Falle der Kali- bzw. miaszitischen (mediterranen) Provinzen, wo bekanntlich die Gesteine, die nach dem gleichfalls noch natriumreicheren, ersten Kristallisationsprodukt folgen, sich allmählich an Kalium anreichern (siehe z. B. die Untersuchungen von *Rittmann* bezüglich

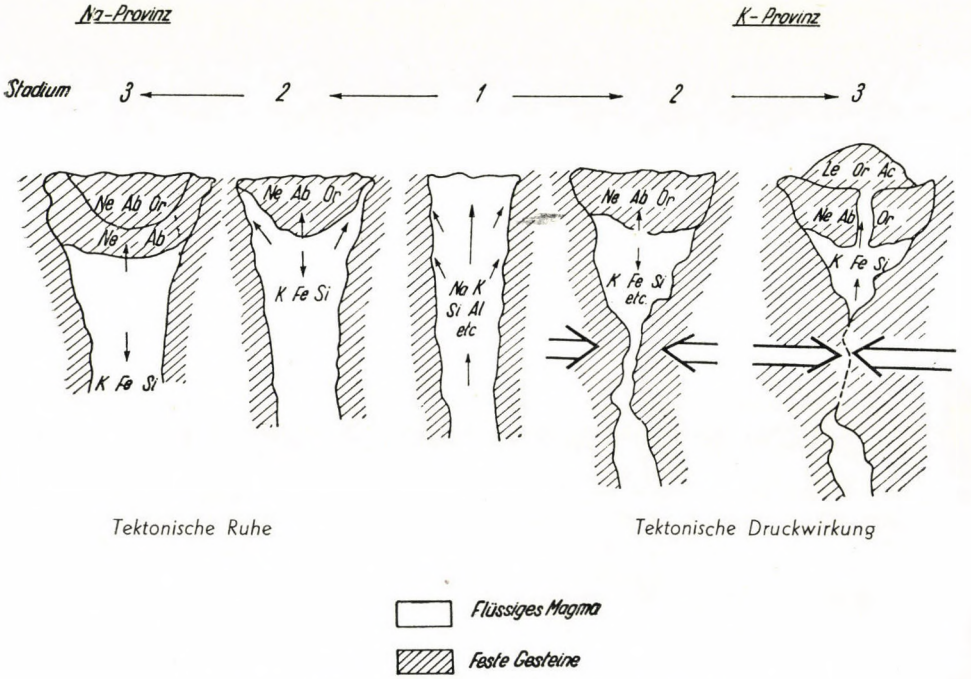


Abb. 3. Bildungsschema der Na- und K-Provinzen.

der Vesuvprovinz). Die Magmasäule wird hier nämlich durch die schwächeren tektonischen Bewegungen, die diese Provinzen kennzeichnen, allmählich zusammengeengt und schliesslich nach unten vollständig abgeschlossen. Dies hat zur Folge, dass einerseits die Differentiation nach der Ionenwichte nicht so vollständig sein kann, und andererseits dass die mit dem nephelinreichen ersten Kristallisationsprodukt sich bildende kaliumreiche Schmelze nicht in grössere Tiefen hinabzusinken vermag. Sie wird sogar durch die weiteren tektonischen Bewegungen später allmählich ausgepresst, wodurch die jüngeren Gesteinsglieder immer reicher an Kalium und basischer werden.

Abb. 3 zeigt diese Prozesse sowohl für den Fall der Na- wie auch der K-Provinzen. Im 1. Stadium ist der Aufstieg der Elemente von kleiner Ionen-

wichte sowie die Ausbreitung der Magmasäule auf die Wirkung dieser Elemente hin veranschaulicht. In diesem Stadium ist noch kein wesentlicher Unterschied zwischen Na- und K-Provinzen zu bemerken. Das 2. Stadium zeigt die Kristallisation des Nephelins und das gleichzeitige Sinken der Fe- und K-reichen silikatischen Schmelze, wobei im Falle der K-Provinzen die Magmasäule tektonisch eingeengt wird. Im 3. Stadium wird im Falle der Na-Provinzen die Differentiation vollkommener und die Kristallisation des Nephelins und Albits im oberen Teil der Säule dominierend. Im Falle der K-Provinzen wird dagegen nach der Kristallisation des Nephelins und Albits auch die K-Schmelze ausgepresst, wodurch immer kalireichere Gesteine erzeugt werden.

Es soll jedoch bemerkt werden, dass der Begriff der Alkaligesteine mehrere konvergente Gebilde umfasst, so dass diese Erklärung nicht Anspruch auf Ausschliesslichkeit erhebt. Selbst in derselben alkalischen Provinz können mehrere Faktoren eine Rolle spielen, wodurch der Alkalicharakter des Gesteines gesteigert werden kann.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Die extrem alkalischen Gesteine stellen Anhäufungen von Elementen kleiner Atomwichte dar, welche infolge einer Differentiation nach der Atomwichte stattgefunden haben, während die subalkalischen Gesteine von Magmen stammen, die aus gemischten Elementen von relativ grösserer Atomwichte bestehen und ohne eine Ionendifferentiation nach der Ionenwichte enstanden sind. Die in den alkalischen Magmatiten dominierenden Elemente haben also sämtlich bei grossem Druck verhältnismässig kleine Ionenwichten: Na, K, Rb, (Ca), Sr, Ba, Al, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Ti, Zr, Th, Nb, P, Cl, F, CO_2. In den subalkalischen Magmatiten häufen sich dagegen Elemente an, die bei grossem Druck verhältnismässig grosse Ionenwichten aufweisen: Li, Cs, (Ca), Mg, Sc, Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ti, Hf, U, (Nb), Ta, Mo, W. (Abb. 2.)

2. Dementsprechend ist die relative Menge des teils auch durch andere leichte Anionen ersetzten Sauerstoffes in den alkalischen Gesteinen kleiner als in den subalkalischen Gesteinen. Dagegen übertrifft der Oxydationsgrad der Alkaligesteine infolge der Gegenwart von Halogenen den der subalkalischen Gesteine. In beiden Magmaprovinzen verändern sich also die Sauerstoffmenge und der Oxydationsgrad in entgegengesetzter Richtung. (Abb. 1.)

3. Die langsame Differentiation nach der Ionenwichte der alkalischen Gesteine kann nur in tektonisch ruhigen, anorogenen Gebieten stattfinden. Der gemäss der Ionenwichte gemischte Charakter der Hauptelemente der subalkalischen Gesteine steht dagegen mit der Verknüpfung dieser Provinzen mit tektonisch bewegten, orogenen Zonen in Zusammenhang.

4. Im oberen Teil der durch Differentiation nach der Ionenwichte entstandenen Magmasäule bilden sich je nach den tektonischen Verhältnissen Natron- oder Kaliprovinzen. In vollständig ruhigen, anorogenen Gebieten sinkt die schwerere, später kristallisierende, kaliumhaltige Schmelze ungehindert in die Tiefe zurück, wodurch oben eine agpaitische, atlantische Natrongesteinsreihe entsteht. In schwach orogenen Gebieten wird dagegen die durch Ionendifferentiation enstandene Magmasäule allmählich eingeengt, und aus der so entstandenen Magmakammer wird schliesslich selbst die kaliumreiche Schmelze ausgepresst: es entsteht eine miaszitische, mediterrane Gesteinsreihe (Abb. 3).

5. Aus den extrem alkalischen Natronmagmen kristallisieren die Halogene erst nach den Mineralien der normalen Kristallisationsfolge aus, da ihr Ionenpotential kleiner als das des Sauerstoffs ist. Ähnlicherweise kristallisieren infolge ihres geringeren Ionenpotentials auch die komplexen Ionen TiO_4 und ZrO_4 später als SiO_4. Alle diese Ionen bilden zusammen Titano-Zirkono-Silikate. Infolge der starken Zunahme des Redoxpotentials während der Anhäufung der Halogene werden die eventuell schon ausgeschiedenen Ferromineralien zersetzt, und aus der auch dieses oxydierte Eisen enthaltenden Restschmelze entstehen als letzte Ausscheidungen

Ferrialkalisilikate. Auf diese Weise kommt die bekannte agpaitische Ausscheidungsfolge zustande: 1. Feldspatoide, 2. Alkalifeldspäte, 3. Zirkono-Titanosilikate, 4. Alkaliferrisilikate.

6. Bei der Bildung der Magmaprovinzen erfolgt also vor der »petrographischen« Kristallisationsdifferentiation eine Differentiation nach der Ionenwichte, d. h. eine »geochemische« Differentiation. Während aber die Kristallisationsdifferentiation an einen flüssigen bzw. halbflüssigen, breiartigen Zustand gebunden ist, kann die Differentiation nach der Ionenwichte auch in einem vollständig festen Zustand stattfinden. Diese Migration der meist leichterflüssigen Elemente von geringen Ionenwichten ist ein wirksamer Faktor der örtlichen Verflüssigung der Gesteine, d. h. der Magmatisierung der festen Erdrinde.

SCHRIFTTUM

1. *Burri, C.:* Chemismus u. provinziale Verhältnisse der jungeruptiven Gesteine d. pazifischen Ozeans u. seiner Umrandung. Schweiz. Min. u. Petr. Mitt. VI. (1926) 115—386.

2. *Daly, R. S.:* Igneous Rocks and the Depths of the Earth, New York—London, 1933.

3. *Shand, S. J.:* The Present State of Daly's Hypothesis of the Alkaline Rocks, Amer. Journ. of. Sci. **243**. A. 1945. 495—507.

4. *Szádeczky-Kardoss E.:* Note on the Tectonics and Conditions of Ore Bearing of Alkaline Rocks. Bánya- és Kohómérn. Oszt. Közl. Sopron (Ungarn), XVI. 1944—47. 336—341.

5. *Smyth, C. H.:* The Genesis of Alkaline Rocks, Proc. Amer. Philos. Soc. **66** (1927) 535—580.

6. *Fenner, C. N.:* Journ. of Geol. (1926). 714.

7. *Saether, E.:* On the Genesis of Peralkaline Rock Provinces. XVIII. Internat. Geol. Congress. Part II. London, 1950, 123—131.

8. *Fersman, A. I.:* Geochemische Migration der Elemente. Halle, I. 1929. II. 1930.

9. *Rankama-Sahama:* Geochemistry, Chicago, 1950.

10. *Szádeczky-Kardoss E.:* Kőzettan (Gesteinskunde, nur ungarisch) I—II. 1950. Term. Tud. Kar. Tanulm. O. kiadása.

11. *Szádeczky-Kardoss E.:* Über zwei neue Wertigkeitsregeln der Geochemie und die geochemische Gruppierung der Elemente, Acta Geol. I. 1—4 (1952), 231—266.

12. *Barth, T. F. W.:* The Distribution of Oxygen in the Litosphere, Journ. of Geol. **56** (1948), 41—49.

13. *Barth, T. F. W.:* Theoretical Petrology, New York—London, 1952.

14. *Goldschmidt, V. M.:* Geol. Fören. Stockholm, Förhandl. **65** (1943), 84.

15. *Reyer, E.:* Vulkanologische Studien, Jahrb. d. Geol. R. A. 1878. XXVIII. 81—93.

16. *Berg, G.:* Vorkommen und Geochemie d. mineralischen Rohstoffe, Leipzig, 1929.

17. *Vendel M.:* Zusammenhänge zwischen Gesteinsprovinzen und Metallprovinzen. Mitt. d. Berg- u. Hüttenabt. d. Univ. Sopron, XVII. 1948—49. 206.

18. *Rittmann, A.:* Orogénèse et volcanisme. Archives des sciences. Genève, **4** (1951), 273—314.

19. *Vernadsky:* Geochemie, Leipzig (1930) 282.

ИЗУЧЕНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ МИГРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ II.

Отделение магматических областей

Э. Садецки-Кардош

Резюме

1. Ультраосновные горные породы представляют скопления элементов с небольшими атомными удельными весами, которые образовались вследствие дифференциации по удельным весам атомов, а субосновные породы происходят из магм, состоящих из смешанных элементов с сравнительно более высокими атомными удельными весами и образовавшихся без дифференциации ионов по ионным удельным весам. Все элементы, преобладающие в основных магматитах, при большом давлении таким образом имеют сравнительно небольшие ионные удельные весы: Na, K, Rb, (Ca), Sr, Ba, Al, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Ti, Zr, Th, (Nb), P, Cl, F, CO_2. В противоположность этому в субосновных

магматитах скопляются элементы, выявляющие при большом давлении сравнительно большие ионные удельные весы: Li, Cs, (Ca), Mg, Sc, Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ti Hf, U, (Nb), Ta, Mo, W. (Рис. 2.)

2. Соответственно этому относительное количество кислорода, частью замененного другими легкими анионами, в основных породах меньше, чем в субосновных породах. В противоположность этому степень окисления основных пород, вследствие присутствия галогенов, превышает степень окисления субосновных пород. Таким образом количество кислорода и степень окисления в двух областях изменяются в противоположном направлении. (Рис. 1.)

3. Медленная дифференциация основных пород по удельным весам ионов может происходит только в тектонически спокойных, анорогеновых областях. Смешанный согласно удельным весам ионов характер главных элементов субосновных пород, в противоположность этому, с связыанием двух областей, находится в связи с тектонически подвижными, орогеновыми зонами.

4. В верхней части колонки магмы, возникшей посредством дифференциации по удельным весам ионов, образуются, согласно тектоническим условиям, области натрия или калия. В вполне спокойных, анорогеновых областях более тяжелый, позже кристаллизирующихся, калийсодержащий расплав беспрепятственно погружается назад в глубину, вследствие чего наверху образуется агпаитовая, атлантическая серия натриевых пород. В противоположность этому в слабо орогеновых областях колонка магмы, образовавшаяся дифференциацией ионов, постепенно сужается и из образовавшейся таким образом камеры магмы наконец выдавливается даже расплав, богатый калием: образуется миасцитовая, средиземноморская серия пород (Рис. 3.).

5. Галогены кристаллизируются из крайне основных натриевых магм только после минералов нормальной последовательности кристаллизации, так как их ионный потенциал меньше кислорода. Подобным образом кристаллизируются комплексны: ионы TiO_4 и ZrO_4 вследствие их меньшего ионного потенциала, позже чем SiO_4 Все эти ионы совместно образуют титаново-цирконовые силикаты. Вследствие сильного повышения редоксного потенциала в течение скопления галогенов случайно уже выделившиеся ферроминералы разлагаются и из остаточного расплава, содержащего и это окисленное железо, в качестве последних выделений, образуются ферриалкалисиликаты. Таким образом осуществляется известная агпаитовая последовательность выделений: 1. фельдшпатиды, 2. щелочные полевые шпаты, 3. цирконово-титановые силикаты, 4. алкалиферрисиликаты.

6. При образовании магматических областей перед »петрографической« кристаллизационной дифференциации таким образом осуществляется дифференциация по удельным весам ионов, т. е. »геохимическая« дифференциация. Однако в то время, как кристаллизационная дифференциация связывается к жидкому, относительно полужидкому, кашеобразному состоянию, дифференциация по удельным весам ионов могут произойти и в полностью твердом состоянии. Эта миграция большей частью легкоплавких элементов с небольшими ионными удельными весами является деятельным фактором местного расплавления пород, т. е. магматизации твердой земной коры.

REFLEXIONSMESSUNG UND THEORETISCHE WERTBESTIMMUNG AN OPAKEN ERZMINERALIEN

Von
K. I. SZTRÓKAY und K. BALYI
Lorand Eötvös-Universität, Budapest

Eingegangen am 25. August 1952

Das Reflexionsvermögen der opaken Mineralien bildet die einzige optische Konstante, die durch unmittelbare Messung bestimmt werden kann. Die hierzu angewandten Messmethoden vermochten jedoch bisher nicht jene Genauigkeit zu gewährleisten, die bei der Bestimmung von physikalischen Konstanten wünschenswert erscheint. Die hier auftretenden Fehler sind nicht so sehr eine Folge der Unzulänglichkeiten der Instrumente selbst, sie gehen vielmehr auf die — vorderhand nicht ausschaltbare — Unvollkommenheit der Präparate zurück. An erster Stelle sind hier die allbekannten Fehler der Herstellung der Erzanschliffe zu erwähnen, sodann die Möglichkeit der Entstehung von Polierhäuten (*Beilby*-Schichten). Die Anfertigungsfehler verursachen vor allem eine Verminderung des Reflexionsvermögens, während die Bildung einer bedeutenderen Polierhaut nicht nur den durchschnittlichen Reflexionswert verändern kann [13], sondern parallel mit dem Ausmass der Verschmierung auch eine Isotropisierung bzw. die Abschwächung der Bireflexion hervorzurufen imstande ist. Wenn man aber die Messungen an mehreren Stücken bei wiederholter Vorbereitung durchführt, so kann ein Grossteil der Fehler ausgeschaltet oder zumindest derart vermindert werden, dass die Verlässlichkeit der gewonnenen Werte jenen Grad erreicht, der heute — den Umständen angemessen — von den Reflexionswertbestimmungen gefordert werden kann.

Zur quantitativen Messung des Reflexionsvermögens mittels Instrumente sind mehrere Verfahren gebräuchlich. Diese können prinzipiell in zwei Gruppen zusammengefasst werden, nämlich in Verfahren, bei denen Photozellen angewandt werden, und in solche, die auf einem Vergleich mit Hilfe des Spaltmikrophotometers beruhen. Die mit diesen beiden Methoden erhaltenen Ergebnisse sind — hauptsächlich wegen der grundsätzlichen Verschiedenheit und wegen der Rolle der subjektiven Faktoren — nicht gleichwertig und dürfen nur bei Berücksichtigung verschiedener Voraussetzungen und der obenerwähnten Fehlerquellen miteinander in Zusammenhang gebracht werden. Wenn es sich aber um eine Reihe von Werten handelt, die mit ein und derselben Methode gewonnen wurden, so kommen die relativen Veränderungen gut zum Ausdruck, und es bietet sich eine annehmbare Vergleichsbasis für die Wertung der Natur und der Ursache der erhaltenen Reflexionsangaben.

Die im nachstehenden geschilderten Messungen des Reflexionsvermögens wurden mit dem bekannten *Berek*schen Mikrophotometer [1, 3] durchgeführt. Die so gewonnenen Ergebnisse dürfen demnach nur in die Reihe der mit diesem Verfahren erhaltenen Werte aufgenommen werden. Die Untersuchungen verfolgten ein zweifaches Ziel: einerseits die Bereicherung der optischen Erfassung der Erzmineralien durch neuere Daten und andererseits die Ausarbeitung einer Methode zur theoretischen Wertbestimmung auf Grund von strukturellen Zusammenhängen, die in diesen Daten zutage treten.

In bezug auf die Ausführung der Messungen sind folgende Einzelheiten zu erwähnen. Als Eichmineral der in Luft und in Ölimmersion vorgenommenen Messungen wurde Galenit verwendet, der entsprechend dem jeweiligen Arbeitsgang und im Hinblick auf die obenerwähnten Fehlerquellen mehrmals frisch vorbereitet wurde. *A. Cissarz* [4] hatte für die Spiegelfläche des Galenits die Werte des Reflexionsvermögens bei rotem, orangefarbenem und grünem Licht genau bestimmt. Im Laufe einer mehrmaligen Überprüfung konnte niemals eine wesentliche Abweichung von diesen Werten festgestellt werden. Zu den Messungen wurden die drei Farbfilter (rot, gelb, grün) der Firma Leitz — von der der Apparat stammte — verwendet, deren monochromische Schwerpunkte in der Nähe der Spektrallinien C, D, E liegen. Zu den Messungen in Ölimmersion wurde Zedernöl ($n = 1{,}51$) benützt.

Die ausgeführten Untersuchungen lassen sich in drei Gruppen teilen. Der erste Teil befasst sich mit der Bewertung der mit der Semseyit-Plagionit-Reihe erhaltenen Resultate, der zweite Teil mit den bei der Messung des Enargits gewonnenen Angaben und der dritte Teil mit den beim Bismutin erzielten Werten.

I. Die Reflexion bei Semseyit-Plagionit

Die erste Untersuchung wurde mit Semseyit vorgenommen. Fundorte: Herja und Kreuzberg bei Nagybánya-Baia Mare. An beiden Materialien diente ein Anschliff von (001) als Messfläche. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle angeführt.

Tabelle I

Semseyit		C rot	D orange	E grün
in Luft	R_α	32,80	35,63	41,13
	R_β	33,25	36,44	42,01
in Öl	R_α	22,46	24,56	26,72
	R_β	22,92	25,08	27,67

Unter den in die Semseyitreihe gehörenden Gliedern wurden Messungen an einem gut ausgebildeten Plagionitkristall durchgeführt, und zwar an der senkrecht zur c-Achse gelegenen Fläche. Fundort: Wolfsberg im Harz. Die Ergebnisse sind aus untenstehender Tabelle ersichtlich.

Tabelle II

Plagionit		C rot	D orange	E grün
in Luft	R_α	30,35	33,67	36,07
	R_β	31,13	34,36	37,19
in Öl	R_α	15,39	17,78	16,16
	R_β	16,26	18,03	16,66

Eine graphische Zusammenfassung der gemessenen Werte zeigt Abb. 1.

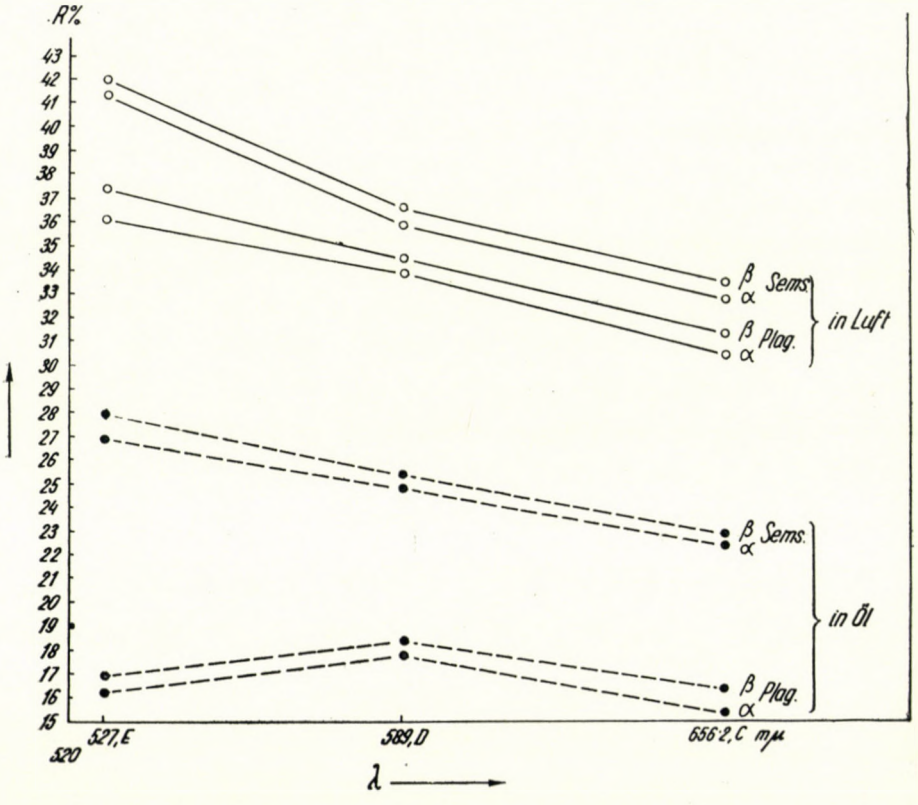


Abb. 1
Die Reflexionswerte des Semseyits und des Plagionits

Aus dem Diagramm der Messungsergebnisse ist gut ersichtlich, dass beide Erzmineralien — wie aus der Reflexionsfarbe zu erwarten war — eine normale Dispersion aufweisen, zumindest im untersuchten Farbbereich. Des weiteren geht aus Abb. 1 hervor, dass der Unterschied in der Richtung der beiden Uniradialen äusserst gering ist und dass die Kurven nahezu parallel verlaufen. Es ist auffallend, dass sich die beiden Kurven in der Höhe der D-Linie deutlich einander nähern, was gegen die übrigen Wellenlängen zu eine ausgeprägte Divergenz hervorruft. Hieraus folgt, dass sowohl der Plagionit wie auch der Semseyit einen kaum wahrnehmbaren Pleochronismus zeigen und dass *P. Ramdohr* [13] beim Plagionit die senkrecht zur c-Achse gelegene Fläche sogar als fast isotropisch bezeichnet. Andererseits kommen aber die in Ölimmersion höher ansteigenden D-Werte und eine leichte Neigung zur anomalen Dispersion im bräunlichrosafarbenen Ton der im Mikroskop festgestellten Reflexionsfarbe zum Ausdruck. Der steilere Ablauf der Semseyitkurven ist hingegen die Folge des Stichs nach grünlich.

Neben der skizzierten einfachen Deutung besitzen indessen die kristallstrukturellen Zusammenhänge, die aus der Gesetzmässigkeit der Reflexionskurven abgeleitet werden können, eine weit grössere Bedeutung. Seit den Untersuchungen von *E. V. Nuffield* und *M. A. Peacock* [8, 9] ist es bekannt, dass diese beiden Erzmineralien sich in die nachstehende morphotropische Reihe wie folgt einordnen.

Tabelle III

	Raumgruppe	a_0	b_0	c_0	M	D	Zusammensetzung	Z
Fülöppit ..	C^6_{2h}—C2/c	13,36	11,67	16,88	8,302	5,23	$3PbS \cdot 4Sb_2S_3$	4
Plagionit...	C^6_{2h}—C2/c	13,45	11,81	19,94	10,166	5,54	$5PbS \cdot 4Sb_2S_3$	4
Heteromorphit...	C_{2h}	—	—	—	12,112	5,73	$7PbS \cdot 4Sb_2S_3$	4
Semseyit ...	C_{2h}—C2/c	13,61	11,99	24,52	14,078	6,03	$9PbS \cdot 4Sb_2S_3$	4

Aus den in der Tabelle zusammengefassten Angaben geht hervor, dass die Glieder dieser Reihe miteinander in naher Verwandtschaft stehen. Der Grund hierfür ist, dass mit dem zunehmenden Eintreten des Galenitmoleküls sich jede strukturelle und physikalische Konstante erhöht, ohne dass sich dabei die Gittereigenschaften veränderten. Wenn nunmehr unter den Gliedern dieser Reihe auch in dem Unterschied der Reflexionswerte des Semseyits und Plagionits eine lineare Veränderung in Erscheinung tritt, und dies mit den bis-

herigen Angaben in vollem Einklang steht, so beweist das, dass die Methoden und Mittel der Opakoptik auch zu kristallchemischen Untersuchungen angewandt werden können.

Da bei den Gliedern dieser Reihe mit dem Eintreten des Galenitmoleküls eine Erhöhung des Dichtewertes Hand in Hand geht und die Dichte eine Veränderung des Brechungsindexes hervorruft, so hat dies zur Folge, dass die Zunahme des Reflexionswertes im gleichen Sinne erfolgt wie die Vermehrung des ein grosses Atomgewicht und zugleich eine bedeutende Ionenrefraktion aufweisenden Pb-Atoms.

Diese Erfahrungen und die im Zusammenhang damit angestellten Überlegungen führen zur Frage, ob man die fehlenden Reflexionswerte einzelner Glieder der hier betrachteten Erzmineralienreihe auf theoretischem Wege bestimmen kann, wenn man die Regelmässigkeiten dieser Reihe und die gewonnenen Daten in Betracht zieht. Mit anderen Worten : es können auf Grund des engen kristallchemischen Zusammenhanges auch die optischen Angaben des für optische Untersuchungen weniger zugänglichen Fülöppits und Heteromorphits berechnet werden, wodurch dann die Zusammenstellung der gesamten Reflexionsreihe ermöglicht wird.

Zur Lösung dieser Aufgabe erscheint in erster Linie die Heranziehung des Verhältnisses der Dichtewerte geeignet. Wenn dazu überdies auch die Verhältniswerte Verwendung finden, die aus den Veränderungen der übrigen physikalischen Konstanten der besprochenen Reihe errechnet wurden, so fügen sich die als Ergebnis erhaltenen Reflexionswerte gut in die Reihe der durch Messung festgestellten Angaben ein.

Vor allem war es notwendig, die Abmessungen der Heteromorphitzelle festzustellen ; dies geschah durch Verwendung des in der obenerwähnten *Nuffield*schen Tabelle veröffentlichten Wertes

$$M = \frac{V \cdot g}{1{,}649 \cdot 10^{-24}} = 12{,}112$$

sowie der bereits bekannten Daten der Reihe. Die für die Elementarzelle des Heteromorphits errechneten Werte sind :

$$a_o = 13{,}52 \qquad b_o = 11{,}92 \qquad c_o = 22{,}24$$

Wenn man auch den Wert des aus diesen Angaben berechneten Zellvolums in die vorhandene Angabenreihe einsetzt, so lassen sich für die Veränderung des Zellraumes von Fülöppit-Plagionit-Heteromorphit-Semseyit folgende Verhältniszahlen gewinnen :

$$1 : 1{,}2035 : 1{,}3619 : 1{,}5203$$

Nach der Vermehrung der in der Zelle eingeschlossenen Atome erhält man folgende Verhältnisreihe :

$$1 : 1{,}1538 : 1{,}3076 : 1{,}4613$$

Wird das Verhältnis der Veränderungen der Dichtewerte festgestellt, so ergibt sich in derselben Reihenfolge :

$$1 : 1{,}0592 : 1{,}0956 : 1{,}1529$$

Aus dem Vergleich dieser Verhältnisreihen ist ersichtlich, dass der Zellraum stärker zunimmt als die Zahl der Atome, was eine lockerere Anordnung bedeutet. Da das Reflexionsvermögen nicht nur von der Art und Weise der Anordnung der Atome von bekannter Ordnungszahl, sondern auch von der Belastung, d. h. von der Zahl der sich auf der Gitterfläche befindenden Atome abhängt, so muss es sich bei jedem neuen Glied der Reihe im Vergleich zum vorhergehenden erhöhen, wenn auch nicht gleichmässig. Es ist weiters bekannt, dass zwischen dem Brechungsindex und der Dichte ein enger Zusammenhang besteht ; infolgedessen müssen die theoretischen Reflexionswerte bei gleichzeitiger Berücksichtigung aller drei Verhältnisreihen ermittelt werden. Die als Ergebnis dieser Berechnungen erhaltenen Reflexionswerte der Fülöppit-Semseyit-Reihe sind auf Luft bezogen für die Uniradialien R_β und R_α in nachstehender Tabelle zusammengefasst.

Tabelle IV

		C rot	D orange	E grün
Semseyit	R_β	*33,25*	*36,44*	*42,01*
Heteromorphit		32,10	35,2	38,9
Plagionit		*31,13*	*34,36*	*37,19*
Fülöppit		30,1	33,2	35,6
Semseyit	R_α	*32,80*	*35,63*	*41,13*
Heteromorphit		31,5	34,6	38,0
Plagionit		*30,35*	*33,67*	*36,07*
Fülöppit		29,2	32,85	34,7

Die gemessenen (kursiv gedruckten) und errechneten Reflexionswerte sind in Abb. 2 dargestellt.

Die graphische Zusammenfassung der Resultate durch Anwendung eines entsprechenden Massstabes hebt die Merkmale der Reflexionswertveränderungen noch stärker hervor : nachdem sich die Kurven auf der D-Linie einander stark genähert hatten, zeigen sie in der grünen Farbe eine beträchtliche Divergenz. Die Kurve der grössten *R*-Werte zeichnet sich gleichzeitig durch den steilsten Ablauf aus, wobei die Parallele zur Anhäufung der PbS-Moleküle offensichtlich ist.

Auf Grund der strukturellen Verwandtschaft lassen sich indessen noch weitere Zusammenhänge feststellen. Wenn man nämlich die Reflexionsreihe

auf Grund der Analogie ergänzt, so zeigt die Tabelle der mittleren R-Werte wiederum eine lineare Veränderung, in der sich die fortschreitende Erhöhung des Galenitmoleküls widerspiegelt. Werden die mittleren R-Werte mit der identischen Zahlenreihe der Grundkomponenten verglichen, so zeigen sich die den Reflexionswerten des Antimonits am nächsten stehenden Werte (bei Plagio-

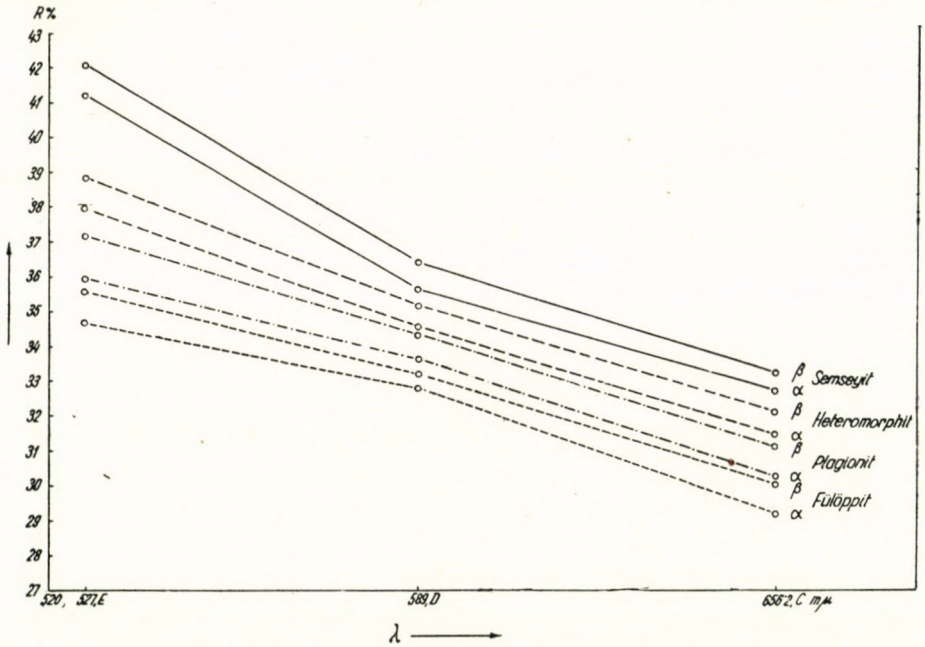


Abb. 2
Zusammenfassung der gemessenen und errechneten Reflexionswerte der Semseyit-Fülöppit-Reihe (in Luft).

nit) bei einem Verhältnis von 4 : 5 Mol, was also fast eine Gleichwertigkeit ausdrückt. Dies bedeutet, dass sich die Unterschiede in den seitlichsten Werten verringern. Aus dieser Tatsache kann der Schluss gezogen werden, dass die Reflexionswerte von selbständigen Mineralien der Grundmoleküle zur theoretischen Bestimmung (oder zumindest zur guten Annäherung) der optischen Daten von komplexen Verbindungen geeignet sind. Es können also bei Berücksichtigung des soeben Gesagten auf Grund des Ausdruckes

$$R = \frac{x \cdot R_1 + y \cdot R_2}{x + y}$$

die untenstehenden theoretischen Werte errechnet werden, wobei R_1 und R_2 die Reflexionen der Komponenten und x und y die Zahl der teilnehmenden Moleküle bezeichnen.

Tabelle V

	Gemessene mittlere Reflexionswerte (in Luft)			Reflexionswerte aus $R = \frac{x \cdot R_1 + y \cdot R_2}{x \cdot y}$ berechnet		
	rot	orange	grün	rot	orange	grün
Galenit PbS	40,1	41,61	43,26	35,85	37,20	38,67
Antimonit Sb_2S_3	30,76	32,80	37,66	28,79	30,70	35,26
Fülöppit $3PbS \cdot 4Sb_2S_3$	30,06	33,35	35,70	*31,81* 34,76	*33,48* 36,58	*36,72* 40,06
Plagionit $5PbS \cdot 4Sb_2S_3$	31,11	34,31	37,15	*32,71* 35,94	*34,31* 37,70	*37,15* 40,77
Heteromorphit $7PbS \cdot 4Sb_2S_3$.	32,06	35,06	38,90	*33,28* 36,70	*34,85* 38,51	*37,53* 41,22
Semseyit $9PbS \cdot 4Sb_2S_3$	33,33	36,46	42,05	*33,68* 37,22	*35,20* 38,90	*37,73* 41,53

In der rechten Kolonne der Tabelle sind jene Werte kursiv gedruckt, die aus den errechneten Reflexionen der Komponenten gewonnen werden können. Diese Angabenreihe zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit den durch Messung ermittelten Werten der Sulfosalze. Die gemessenen Werte der Reflexionen des reinen Galenits und reinen Antimonits weichen von den errechneten um mehrere Einheiten ab, was zum Teil auf die unvollständigen Messungsangaben des gediegenen Bleis und Antimons sowie des kristallischen Schwefels zurückgeführt werden kann, und zum Teil sich mit der Abweichung der aufgerundeten Zellenzahl von der tatsächlichen Molekülzahl erklären lässt. Der letztere Grund, d. i. der Unterschied zwischen den in der Zelle eingeschlossenen und in der Formel mit ganzen Zahlen angegebenen Moleküle, bietet wahrscheinlich auch eine Erklärung für den Umstand, dass die aus Reflexionen, die an Komponentmineralien gemessen wurden, berechneten Angaben (rechte Kolonne untere Zeile der Tabelle V) grössere Zahlen darstellen als die an den Gliedern der Reihe festgestellten Werte. Es ist jedoch auffallend, dass auch hier, genau so wie in der vorhergehenden Zahlenreihe, die Veränderungen sowohl in bezug auf die Wellenlänge als auch auf die Reflexionen unter den einzelnen Gliedern alle denselben Sinn aufweisen.

Die weiteren Untersuchungen der Verfasser verfolgen das Ziel, teils durch genauere Bestimmung der Reflexionen der Grundkomponenten und teils durch Berücksichtigung der Zelldichte eine bessere Annäherung an die *R*-Werte der zusammengesetzten Verbindungen zu ermöglichen und dadurch der aufgestellten Formel einen allgemeineren Geltungsbereich zu sichern.

II. Die Reflexionswerte des Enargits

Die zweite Gruppe von Messungen wurde an den orientierten Präparaten des Enargits durchgeführt. Diese Reflexionswertbestimmungen führten nicht nur zu neuen, bisher unbekannten Daten, sondern leisteten auch bei der Erfassung der strukturellen Eigenschaften gute Dienste.

Es ist bekannt [15], dass das wichtigste Glied der hydrothermalen Cu-As-Paragenese des Lahocaberges bei Recsk der Enargit ist, der in der Erzlagerstätte öfters Haufen bildet, die aus mehrere Millimeter grossen Kristallen bestehen. Er ist also geeignet, als Grundlage für ausführliche Reflexionsbestimmungen an orientierten Präparaten zu dienen. Zur Messung wurden zwei Flächen hergestellt, die senkrecht zur b- und c-Achse lagen. Auf diese Weise konnten die Werte a—c bzw. a—b, also alle drei Hauptreflexionen (R_α, R_β und R_γ) bestimmt werden. Die erhaltenen Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle zusammengefasst:

Tabelle VI

Enargit	C rot	D orange	E grün
in Luft			
R_α	22,25	23,11	24,28
R_β	23,30	24,74	26,16
R_γ	24,66	25,99	28,50
in Öl			
R_α	11,08	11,30	10,71
R_β	11,94	12,44	11,68
R_γ	13,28	13,43	13,15

In beiden Angabenreihen, die aus den Durchschnittswerten von mehrmals wiederholten Messungen gewonnen wurden, ist die Regelmässigkeit von $\alpha < \beta < \gamma$ auffallend, die in jeder Farbe, hauptsächlich jedoch in der Farbe der E-Linie in Erscheinung tritt. Zweifellos liegt der Grund hierfür im leicht schichtenförmigen Charakter der einen Wurtzittyp aufweisenden Gitterstruktur, deren Translationsvermögen in neuerer Zeit von dem einen der beiden Verfasser untersucht worden war [16]. Die dort ausführlich beschriebenen Eigenschaften bieten zugleich eine Erklärung für den Umstand, dass sich zwischen den Werten von R_α und R_β im Durchschnitt kleinere Unterschiede zeigen als zwischen den Werten von R_β und R_γ. Diese Verhältnisse werden übrigens gut in der folgenden Tabelle über die Hauptbireflexionen veranschaulicht.

Tabelle VII

Enargit	C rot		D orange		E grün	
	in Luft	in Öl	in Luft	in Öl	in Luft	in Öl
R_γ—R_α	2,41	2,20	2,88	2,14	4,22	2,44
R_γ—R_β	1,36	1,34	1,25	0,99	2,34	1,47
R_β—R_α	1,05	0,86	1,63	1,15	1,88	0,97

Aus den Angaben der Tabelle ist auch ersichtlich, dass der Bireflexionswert in Ölimmersion abnimmt; der wahrnehmbare starke Pleochroismus wird also nicht durch den Intensitätsunterschied, sondern durch die Veränderung des volleren Farbtones hervorgerufen. Der Grund hierfür besteht darin, dass im roten Farbbereich die Bireflexionswerte in beiden Medien ungefähr gleich gross sind, während in der grünen Farbe die Abnahme des Ölimmersionswertes im Vergleich zum Luftwert bedeutend ist. Diese Anomalie tritt nur im Pleochroismus von (010) und (001) in Erscheinung, so dass die entsprechend der Orientation auftretenden Farbtonänderungen auf Grund der Bireflexionswerte gut gedeutet werden können.

Die Reflexionswertveränderungen des Enargits sind übrigens in nachstehender Abbildung dargestellt.

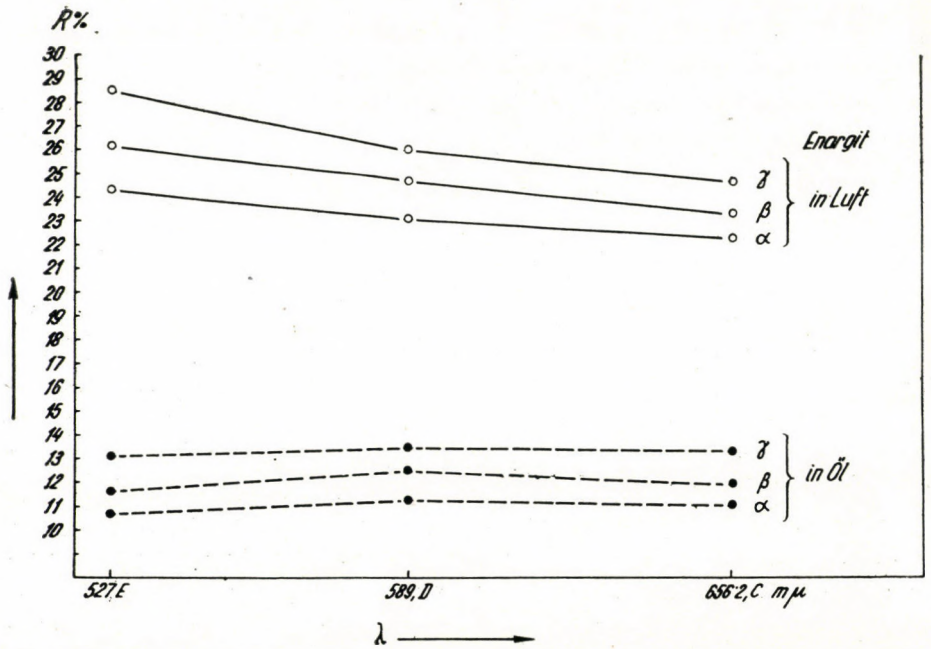


Abb. 3
Die Reflexionswerte des Enargits

In dem verhältnismässig sanften Abfall der Linien, welche die in Luft gemessenen Reflexionen darstellen, spiegelt sich die rosabräunliche Farbe des Enargits. In Ölimmersion ändert sich aber der Charakter mit dem Sinken der Werte: die Angaben von C—D—E werden einander fast gleich und es zeigen sich sogar Anzeichen einer anomalen Dispersion. Die Folge hiervon ist die gräulich-violette Farbwirkung, die bei Ausschaltung der subjektiven Farbempfindlichkeit auch durch die Daten der Instrumentalmessung nachgewiesen werden kann.

Die für die Reflexion des Enargits festgestellten Werte sind im allgemeinen grösser als die bisher in der Literatur veröffentlichten [13, 14] Werte, die mittels des *Berek*schen Photometers gewonnen wurden. Da die Literaturangaben bloss auf die Durchschnittswerte der drei Farben Bezug haben, so dürfen sie nur mit den Mittelwerten der hier erzielten Ergebnisse verglichen werden. Am besten ist die Übereinstimmung noch bei den in Ölimmersion erhaltenen Werten, u. zw. vor allem mit den Reflexionen der gelben (12,39 ~ 12,50) und der grünen (11,85 ~ 12,0) Farben. Die mit dem Photozellenverfahren gewonnenen Angaben [10, 11] sind, wie bereits eingangs erwähnt, nicht für Vergleiche geeignet.

III. Die gemessenen und errechneten optischen Konstanten des Bismutins

Die Reflexionswerte des Bismutins wurden an den Kristallen zweier Fundorte, Moravica (Banat) und Chorolque (Bolivien), bestimmt. Für die Messungen wurden die Kristallflächen (010) und (001) hergestellt, an denen der Wert sämtlicher drei Uniradialen festgestellt werden kann. Die Reihe der gewonnenen Reflexionswerte ist in nachstehender Tabelle ersichtlich.

Tabelle VIII

Bismutin	C rot	D orange	E grün
in Luft			
R_a (b)	39,60	40,86	41,46
R_β (a)	46,74	48,17	48,45
R_γ (c)	49,18	53,00	54,51
in Öl			
R_a	28,24	28,74	29,67
R_β	35,55	37,89	39,87
R_γ	36,81	38,54	42,53

Die je nach den Richtungen eintretende bedeutende Veränderung der Reflexionswerte weist in erster Linie auf eine schichtenartige Struktur hin, wobei sich

aus den erhaltenen optischen Daten auch die nahe Verwandtschaft mit dem Antimonit [2, 7] gut widerspiegelt. In Abb. 4 sind auch die auf Luft bezüglichen Angaben der wohlbekannten Werte des Antimonits dargestellt, um beim Vergleich sowohl auf die Übereinstimmung wie auch auf die wesentlichen Unterschiede hinweisen zu können.

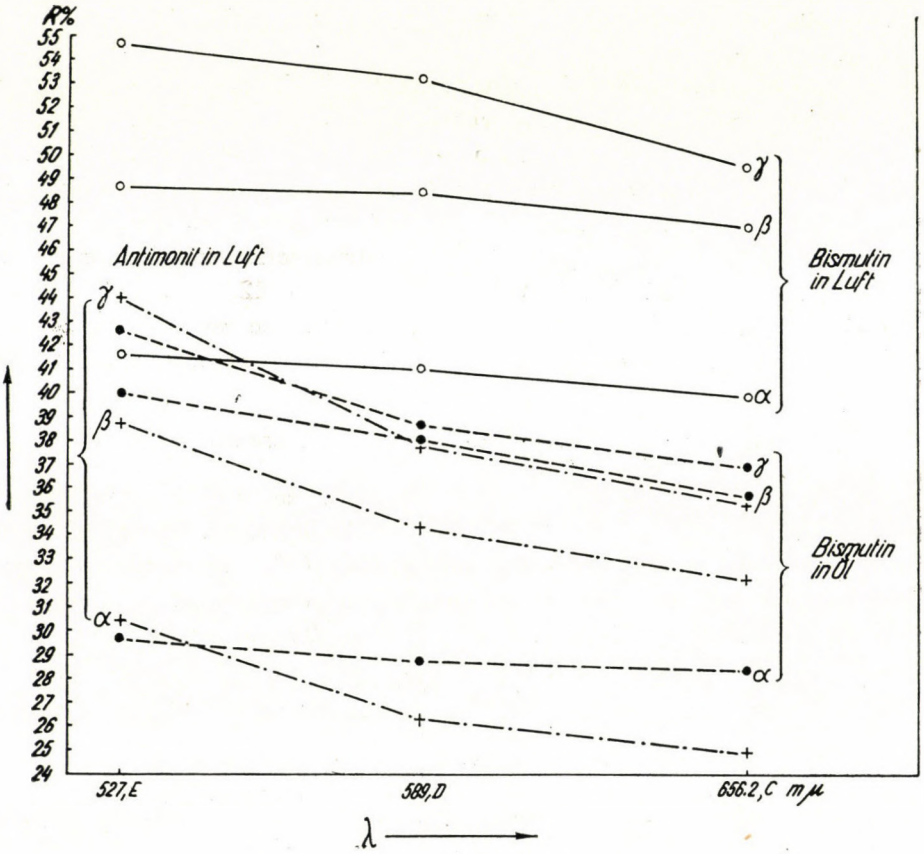


Abb. 4
Die Reflexionswerte des Bismutins verglichen mit den entsprechenden Werten des Antimonits

Die innerhalb des wesentlich stärkeren Reflexionsvermögens des Bismutins gemessenen nahen Werte der Punkte E und D bzw. die sanfte Biegung der Linien geben die Erklärung für die gelblichen Töne. Der steilere Ablauf derselben Linien des Antimonits bezeichnet den bläulichen Farbton bzw. das deutliche Auftreten der normalen Dispersion. In Ölimmersion sind die Verhältnisse bereits verändert und die zwei oberen Linien des Bismutins fallen steiler ab, was bei der Untersuchung mit dem Mikroskop im bläulich-grauen Farbton zum Ausdruck kommt.

Der schichtenartige Charakter der Kristallstruktur wird durch die tiefe Lage der R_a-Linien (b-Achse) angezeigt, doch tritt gleichzeitig — besonders in Luft — durch die Entfernung zwischen den R_β-und R_γ-Linien auch die Bandstruktur gut in Erscheinung. Mit anderen Worten: die strukturellen Eigenschaften lassen sich auch in der Bireflexion beobachten, wie auch aus folgender Tabelle ersichtlich ist.

Tabelle IX

Bismutin	C rot		D orange		E grün	
	in Luft	in Öl	in Luft	in Öl	in Luft	in Öl
R_γ—R_a	9,58	8,57	12,14	9,80	13,05	12,86
R_γ—R_β	2,44	1,26	4,83	0,65	6,06	2,66
R_β—R_a	7,14	7,31	7,31	9,15	6,99	10,20

Aus den Angaben der Tabelle können die mit der Struktur des Bismutins zusammenhängenden Eigenschaften gut entnommen werden. Anstatt hier auf Einzelheiten einzugehen, soll nur eine einzige Erscheinung hervorgehoben werden, nämlich die auffallend niedrigen Werte der Reihe R_γ—R_β, was auf eine dichte und gleichmässige Gitterpunktverteilung auf der (010) Fläche, in der Ebene der Schichtung hinweist.

Nach Gewinnung dieser neuen Angaben wurde im weiteren der Versuch gemacht, auch die Werte n (Brechungsindex) und k (Absorptionsindex) des Bismutins zu bestimmen. Da *Cissarz* [3] nachgewiesen hatte, dass die aus der *Beer*schen Formel abgeleiteten Gleichungen zur Berechnung der Konstanten n und k ungeeignet sind, wurde auf Grund der engen Verwandtschaft mit dem wohlbekannten Antimonit bei Verwendung der strukturellen und optischen Analogie eine andere Lösung ins Auge gefasst. Die hierbei angestellten Überlegungen waren folgende:

In der Polarisationsoptik verändert sich die Schwingungsrichtung des polarisierten Lichtes zwischen zwei extremen Lagen: die Schwingungsrichtung ist entweder parallel zur Einfallebene oder sie ist senkrecht zu ihr, die Stellung des Polarisators ist also entweder 0° oder $\frac{\pi}{2}$. Mit anderen Worten: die vektormässige Amplitude der Lichtwelle, der sog. Lichtvektor (»E«) ist entweder parallel zur Einfallsebene ($E\parallel$) oder senkrecht zu ihr ($E\perp$). Die Reflexion des polarisierten Lichtes hängt vom Einfallswinkel φ ab. Wenn der Lichtvektor $E\parallel$ ist, so wird bei jedem beliebigen φ-Wert die Reflexion eine andere Grösse aufweisen als Null. Bei der Zunahme von φ wird die Reflexion einen Minimalwert erreichen [12]. Der zu diesem Minimum gehörende Einfallswinkel soll nun mit Φ bezeichnet und Haupteinfallswinkel genannt werden.

Für diesem Haupteinfallswinkel gilt in guter Näherung der *Cauchy*sche Zusammenhang

$$\operatorname{tg} \Phi \,.\, \sin \Phi = n \sqrt{1 + k^2}$$

Bei Verwendung dieser Gleichung können aus den bekannten Angaben des Antimonits folgende Haupteinfallswinkel bestimmt werden:

$$\Phi_\alpha = 74°34' \quad \Phi_\beta = 77°01' \quad \Phi_\gamma = 79°09'$$

Aus den Angaben von zahlreichen Opakmineralien von grosser Absorption ist ersichtlich, dass mit grossen R-Werten ein grosses k Hand in Hand geht, wogegen zu grossen k-Werten ein kleineres n gehört. Werden mit den Werten

$$n_\alpha = 3{,}06 \quad n_\beta = 4{,}02 \quad n_\gamma = 4{,}77 \quad \text{und} \quad k_\alpha = 0{,}235 \quad k_\beta = 0{,}202 \quad k_\gamma = 0{,}146$$

Berechnungen für Bismutin vorgenommen, so erhält man folgende Einfallswinkel:

$$\Phi_\alpha = 73°34' \quad \Phi_\beta = 76°25' \quad \Phi_\gamma = 78°25'$$

Diese stimmen recht gut mit den für Antimonit berechneten Winkelwerten überein. Es ist also überaus wahrscheinlich, dass man nicht weit von der richtigen Lösung entfernt sein wird, wenn man die Werte

$$n_\alpha = 3{,}06 \quad n_\beta = 4{,}02 \quad n_\gamma = 4{,}77 \quad \text{und} \quad k_\alpha = 0{,}235 \quad k_\beta = 0{,}202 \quad k_\gamma = 0{,}146$$

als optische Konstanten des Bismutins betrachtet.

Die bekannten Angaben des Antimonits und die für Bismutin errechneten Werte für Orange sind in nachstehender Tabelle enthalten.

Tabelle X

	n_α	n_β	n_γ	k_α	k_β	k_γ
Antimonit.....	3,41	4,37	5,12	0,212	0,187	0,124
Bismutin.....	3,06	4,02	4,77	0,235	0,202	0,146

Der Vergleich der n- und k-Werte der beiden Erzmineralien gestaltet sich bei graphischer Darstellung noch übersichtlicher. Zu diesem Zwecke sei jetzt Abb. 5 vorgeführt.

Der nahezu parallele Verlauf der n- und k-Werte und die Divergenz der beiden Linienpaare darf als Beweis für den reellen Charakter der errechneten Angaben angesehen werden. Ein weiterer Beweis für die Güte der Näherung ist auch der Umstand, dass sich die Werte auf Grund der strukturellen Analogie in ziemlich engen Grenzen bewegen. Die Tatsache, dass ein Wert für den Winkel Φ von ungefähr 70°, der für opakes Material kennzeichnend ist, auch aus anderen n- und k-Werten erhalten werden könnte, ist nämlich sozusagen

nur theoretisch gültig, weil sich aus dem *Cauchy*schen Zusammenhang für Bismutin tg Φ . sin $\Phi = 3{,}2518$ ergibt ; dies bedeutet, dass n_α nicht grösser sein kann als dieser Wert, weil sonst der Wert für k_α imaginär wäre. Wenn man z. B. annimmt, dass $n_\alpha = 3{,}25$, dann fällt k_α auf 0,0316 ; wenn man hingegen den Wert von n_α nur um 5% erhöht, d. h. an Stelle des angegebenen Wertes von 3,06 den Wert von 3,213 einsetzt, so sinkt der Wert von k_α um 34%, d. h. er wird 0,155 betragen. Auf Grund der strukturellen und optischen Zusammenhänge muss jedoch der k-Wert grösser sein als der des Antimonits, so dass die Wahrscheinlichkeit der hier errechneten Werte offensichtlich ist.

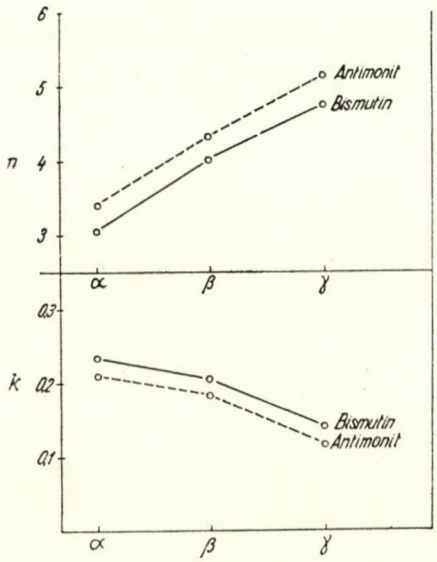


Abb. 5
Die bekannten Konstanten des Antimonits und die errechneten Werte des Bismutins (λ=589 mμ)

Die *Cauchy*sche Formel wurde auch zur Bestimmung der n- und k-Werte der weiter oben behandelten Sulfosalze angewandt. Bei dem Vergleich der errechneten Werte mit den Reflexionen, sowie bei Bezugnahme auf die Veränderungen der Konstanten R, n und k ergaben sich überzeugend gute Zusammenhänge. Dabei stellte es sich auch heraus, dass die gegenwärtig benutzte Gestalt der *Beer*schen Formel nicht als genau und zuverlässig angesehen werden kann. Zur völligen Klärung dieser Frage bedarf es indessen noch weiterer Untersuchungen.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Die mit dem *Berek*schen Photometer gewonnenen Werte des Reflexionsvermögens vom Semseyit und Plagionit, sowie von Enargit und schliesslich von Bismutin stellen nicht nur neue Angaben zur Kenntnis der Erzmineralien dar, sondern sie bieten auch eine gute Erklärung für die im Mikroskop erhaltenen Ergebnisse.

2. Die Reflexionsmessungen spiegeln auch die strukturellen Verhältnisse wider, so dass es mit Hilfe von ihnen gelang, die fehlenden Reflexionswerte einiger Glieder der Semseyit-Fülöppit-Reihe auf theoretischem Wege zu bestimmen. Ausserdem wurde auch der Versuch gemacht, die Reflexionswerte der zusammengesetzten Sulfide aus den *R*-Werten der Grundkomponenten zu berechnen.

3. Die Reflexionswerte des Bismutins geben gleichfalls ein genaues Bild des strukturellen Aufbaus ; auf Grund der nahen Verwandtschaft des Bismutins mit dem Antimonit können bei Verwendung dessen bekannter Angaben auch die *n*- und *k*-Werte des Bismutins bestimmt werden.

SCHRIFTTUM

1. *Berek, M.* : Das Problem der Mikroskopie der Erzmineralien u. seine Lösung. Zs. f. Krist. **76.**, **77.** (1931).

2. *Capdecomme, L.* : Caractères optiques nouveaux d'une série d'espèces minérales opaques. Bull. Soc. Franc. Min. **66.** (1943).

3. *Cissarz, A.* : Optische Messungen an Antimonglanz. N. Jahrb. f. Min. **64.** Beil. Bd. A. (1931).

4. *Cissarz, A.* : Reflexionsmessungen an absorbier. Kristallen. Zs. f. Krist. **82.** (1932).

5. *Faber, W.* : Das Reflexionsvermögen und die Bireflexion des Rotnickelkieses. Zs. f. Krist. **85** (1933).

6. *Finály St.— Koch S.* : Fülöppite. Min. Mag. **22.** (1929).

7. *Hofmann, W.* : Die Struktur d. Minerale d. Antimongruppe Zs. f. Krist. **86** (1933).

8. *Nuffield, E. W.— Peacock, M. A.* : Studies of Mineral Sulpho-salts. VII. Plagionite and Semseyte. Univ. Toronto Stud. Geol. Ser. **49.** (1945).

9. *Nuffield, E. W.* : Studies of Mineral Sulpho-salts. XII. Fülöppite and Zinkenite. Univ. Toronto Stud. Geol. Ser. **50.** (1946).

10. *Orcel, M. L.* : La mesure du pouvoir réflecteur des minéraux opaques. Bull. Soc. Franc. Min. **53.** (1930).

11. *Papp F.* : Notes sur les minerais de Recsk. Földt. Közl. **65.** 1935.

12. *Pohl, E.* : Einführung in die Optik. IV. Aufl. Berlin 1943.

13. *Ramdohr, P.* : Die Erzmineralien u. ihre Verwachsungen, Berlin 1950.

14. *Schneiderhöhn, H.—Ramdohr, P.* : Lehrb. d. Erzmikroskopie. Bd. II. 1931.

15. *Sztrókay K. I.* : Erzmikr. Beob. an Erzen von Recsk (Ungarn) N. Jahrb. f. Min. Abh. A. **79.** (1944).

16. *Sztrókay K. I.* : Neue Beobachtungen an ung. Erzmineralien. Földt. Közl. **82** (1952)

ИЗМЕРЕНИЕ РЕФЛЕКСИИ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИН НА ОПАКНЫХ РУДНЫХ МИНЕРАЛАХ

К. И. Строкаи — К. Бальи

Резюме

Исследование, произведенное микрофотометром Берека, поставило себе две цели — расширять новыми данными познания рудных минералов, и выдвигать способ теоретического определения величин на основании структурных связей, выявляющихся в полученных данных.

Первая группа измерений относилась к ряду шемшейит — гетероморфит — плагионит—фюлеппит. На основании полученных результатов с одной стороны микроскопические особенности хорошо истолкуемы, а с другой стороны с использованием тесного родства недостающие значения отражения отдельных членов (фюлеппит, гетероморфит) также определимы. В связи с этим была сделана попытка вычисления рефлексий серии сульфосолей из величин R основных компонентов.

Измерения, относящиеся к энаргиту, определяют значения (на воздухе и в масле) всех трех унирадиалов рудного минерала, эти значения хорошо соглашаются как с микроскопическими, так и со структурными особенностями.

Наконец значения рефлексии, полученные при измерениях, произведенных на минерале бизмутин, также дают верную картину структурного строения. Но при использовании тесного родства с антимонитом и известных данных этого последнего, величины *n* и *k* также определимы. Вычисленные абсорпционные постоянные бизмутина следующие: $n_\alpha = 3{,}06$, $n_\beta = 4{,}02$, $n_\gamma = 4{,}77$, и $k_\alpha = 0{,}235$, $k_\beta = 0{,}202$, $k_\gamma = 0{,}146$.

PROUSTIT UND XANTHOKON VON BAIA LĂPUȘULUI (LÁPOSBÁNYA), RUMÄNIEN

L. TOKODY

Naturhistorisches Museum, Budapest

Eingegangen am 9. Dezember 1952

Durch eine Schenkung von *Gy. Kupás* hatte ich Gelegenheit, schöne und interessante Proustit- und Xanthokonkristalle zu untersuchen.

Im Jahre 1949 wurden die Gruben von Baia Lăpușului (Láposbánya) durch einen Erbstollen mit der Nistru (Misztbánya) verbunden, und im Verlauf des Vortriebs ungefähr 12 neue Gänge aufgeschlossen bzw. durchquert. Bei der Durchquerung des einen Ganges, unter der sogenannten Etelgrube, stiess man auf Proustit- und Xanthokonkristalle. Diese Minerale waren in Baia Lăpușului (Láposbánya) bisher unbekannt.

Der Matrix der Gangstücke besteht aus dichtem *Quarz*, in dem bzw. an dem einige *Pyrit*- und *Kalzit*körner zu erkennen sind ; als Kristalle kommen sie nicht vor. Auf den derben *Quarz* haben sich gräuliche oder weisse, durchscheinende *Quarzkristalle* gelagert ; an diesen lassen sich die Formen m$\{10\bar{1}0\}$, r$\{10\bar{1}1\}$ und z$\{01\bar{1}1\}$ bestimmen. An den *Quarz*kristallen sitzen die glänzenden, hellroten, durchsichtigen *Proustit*kristalle. Der *Xanthokon* ist teils an die Quarzkristalle, teils an den Proustit angewachsen. Auf den Terminalflächen der Quarzkristalle kommt zuweilen ein schwarzes, glanzloses, sehr weiches, pulverartiges Mineral, wahrscheinlich *Argentit* vor.

Gy. Kupás übergab mir zwei kleinere Stücke zur Untersuchung. An beiden können die oben beschriebenen Mineralassoziationen beobachtet werden.

Das bemerkenswerte Mineral dieser Stücke ist der *Proustit*. Seine haarfeinen oder höchstens 0,25 mm dicken Kristalle sind langgestreckt, nadelförmig ; die grössten Kristalle sind 2 mm lang. Die Kristalle bilden zumeist strahlig geordnete Gruppen, manchmal sind sie tannenzweigartig zusammengewachsen ; alleinstehende Kristalle kommen seltener vor. Hypoparallele Verwachsungen sind sehr häufig.

An die Proustitstücke ist *Xanthokon* angewachsen, und zwar gewöhnlich im unteren Drittel der Proustitkristalle (Abb. 1). Die *Xanthokon*kristalle wuchsen an den Proustit entweder gürtelförmig gruppiert und miteinander eng zusammengewachsen oder aber vereinzelt (Abb. 1). Es ist eine häufige und merkwürdige Erscheinung, dass der unterhalb des Xanthokonringes befindliche

Teil der Proustitkristalle bedeutend schmaler ist als jener oberhalb des Ringes, der Parallelismus der Prismenflächen ist jedoch ein beständiger.

Die Kombination der Proustitkristalle ist äusserst einfach. An sämtlichen untersuchten Kristallen erscheinen bloss zwei Formen: $a\{11\bar{2}0\}$ und $e\{01\bar{1}2\}$.

Ihre Winkelwerte sind:

		gemessen	berechnet [1]
$a : a$	$= (11\bar{2}0) : (2\bar{1}\bar{1}0) =$	59°59′	60°
$e : a$	$= (01\bar{1}2) : (11\bar{2}0) =$	68°25′	68°37′
$: e$	$= : (\bar{1}012) =$	42°43′	42°46′

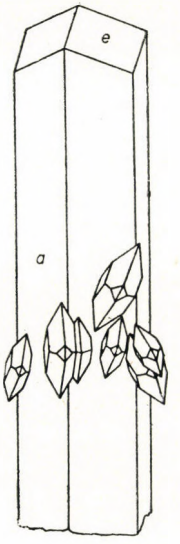


Abb. 1

Die Reflexion der Flächen ist eine vollständige: das geht auch aus den Winkelwerten hervor.

Wegen ihrer Zusammenwachsung eignen sich die an den Proustit angewachsenen *Xanthokon*kristalle nicht zu Messungen. Sehr schöne Kristalle sitzen unmittelbar auf den Quarzkristallen; es sind teils selbständige, teils miteinander hypoparallel zusammengewachsene Kristalle. Ihre max. Grösse ist 0,5 mm, ihre Farbe rötlichbraun. Sie zeigen lebhaften Diamantglanz und sind undurchsichtig. Die Stichfarbe ist orangerot. Ihre dünnen Lamellen sind in bräunlichgelber Farbe durchscheinend bis durchsichtig. An drei Kristallen habe ich die folgenden 8 Formen bestimmt. Die mit einem Stern (*) bezeichneten sind im allgemeinen neu.

Miers-Prior'sche Aufstellung [2]	*Peacock*'sche Aufstellung [3]
c $\{001\}$	c $\{001\}$
d $\{501\}$	d $\{101\}$
D $\{\bar{5}01\}$	D $\{\bar{1}01\}$
m $\{110\}$	m $\{110\}$
p $\{111\}$	p $\{115\}$
*g $\{998\}$	*g $\{9{\cdot}9{\cdot}40\}$
P $\{\bar{1}11\}$	P $\{\bar{1}15\}$
*G $\{\bar{9}98\}$	*G $\{\bar{9}{\cdot}9{\cdot}40\}$

Die gemessenen und berechneten Winkelwerte sind:

		gemessen	berechnet [2]
c : d	= (001) : (501) =	68°57′	68°14′
: D	= : $(\bar{5}01)$ =	69°53′	70°21′
: p	= : (111) =	48°37′	48°32′
: P	= : $(\bar{1}11)$ =	49°08′	49°10′
d : D	= (501) : $(\bar{5}01)$ =	41°14′	41°25′
: p	= : (111) =	55°48′	55°27′
D : P	= $(\bar{5}01)$: $(\bar{1}11)$ =	56°05′	56°41′
p : P	= (111) : $(1\bar{1}1)$ =	82°28′	82°18′
m : P	= $(\bar{1}10)$: $(\bar{1}11)$ =	41°45′	41°24′
m : P	= $(1\bar{1}0)$: $(1\bar{1}1)$ =	138°32′	138°36′

Die Winkelwerte der neuen Formen:

	gemessen	berechnet	$\pm\Delta$
(998) : (001) =	51°45′	51°48′12″	0°03′12″
: (111) =	3°10′	3°16′12″	0°06′12″
: $(\bar{1}11)$ =	79°09′	79°01′48″	0°07′12″
$(\bar{9}98)$: (001) =	51°55′	52°30′34″	0°35′34″
: $(\bar{1}11)$ =	3°30′	3°20′34″	0°09′26″
: (111) =	78°55′	78°57′26″	0°02′26″
: (998) =	75°29′	75°41′44″	0°12′44″

Die Tracht der Kristalle ist durch die herrschende Entwicklung von p$\{111\}$ und P$\{\bar{1}11\}$ bestimmt; beide Formen haben sich in Gleichgewicht entwickelt (Abb. 2). Ihre Flächen sind nach der Zonenachse [110 : 001] fein und schütter gestreift. An sämtlichen Kristallen kam die Form c$\{001\}$ vor, mit gut entwickelten, glatten Flächen. Gemäss dieser Form nähern sich einige Kristalle dem tafeligen Typ. Die glänzenden Flächen von d$\{501\}$ und D$\{\bar{5}01\}$ sind mittelgross. Die übrigen Formen der Kristalle sind ungeordnete schmale Streifen. Die Form m$\{110\}$ erscheint an einem Kristall mit zwei Flächen.

Von den neuen Formen ist g{998} an zwei Kristallen mit je zwei, an einem mit einer Fläche ausgebildet. G{$\bar{9}$98} trat an einem Kristall mit zwei Flächen auf, an einem anderen mit einer. Die Flächen sind stets schmal, ihre Reflexe tadellos. Der Unterschied zwischen den gemessenen und berechneten Winkelwerten ist unbedeutend. Sie dürfen als sichere Formen bezeichnet werden. Für vizinale Formen von p{111} bzw. P{11$\bar{1}$} sind sie nicht anzusehen; dem widersprechen die Winkelwerte.

Nach der Aufstellung von *Peacock* [3] wird der Index der beiden Kristallformen komplizierter; denn g{998} wäre in der neuen Aufstellung g{9·9·40}, G{$\bar{9}$98} aber G{$\bar{9}$·9·40}.

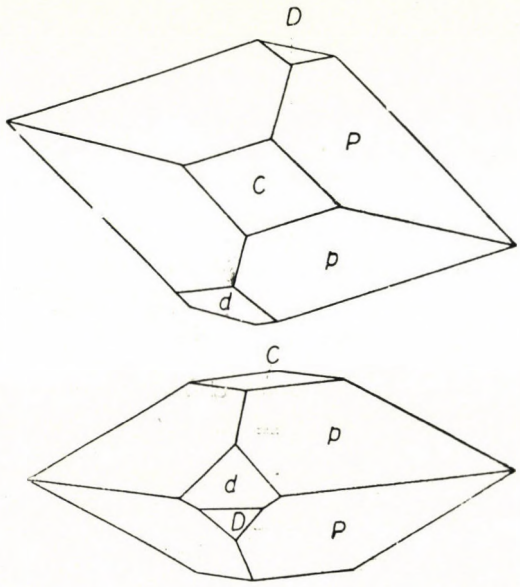


Abb. 2

Die neue, auf Röntgenuntersuchungen gegründete Aufstellung von *Peacock* beruht zweifellos auf einer einfachen Indexumformung (100/100/005) und bezeichnet den grössten Teil der Kristallformen des Xanthokons mit einem einfacheren Index, ergibt aber bei einigen bekannten Formen Vizinalindices: t{223} = ={2·2·15}~{117}, h{334} ={3·3·20}~{117}, y{443}= {4·4·15} ~ {114}, usw.

Von den Baia Lăpuşului-er (Láposbánya-er) hydrothermalen Silbererzen sind Proustit und Xanthokon die Mineralien der letzten Ausscheidungen. Das jüngste Produkt ist der Xanthokon; seine Kristalle haben sich auf Proustit gelagert (Abb. 1).

Das Vorkommen des Baia Lăpuşului-er (Láposbánya-er) Xanthokons ist besonders beachtenswert, da die Zahl seiner Fundorte innerhalb des Karpaten-

gürtels sehr gering ist und kristallographische Messungen bloss von einem Vorkommen, den Kristallen von Săcărâmb (Nagyág), bekannt sind.

Die Arbeit *Streng*'s [4] bringt eine Mitteilung von *Schrauf*, in der — ohne nähere Ortsangabe — ein Xanthokonvorkommen aus »Oberungarn« erwähnt wird; es ist wahrscheinlich mit dem von *Becke* [5] beschriebenen Vorkommen von Štiavnica (Selmecbánya) identisch. *Krenner* [6] erwähnt den Xanthokon in seiner Arbeit über die Silbererze von Baia Sprie (Felsőbánya), doch ohne nähere kristallographische Daten. *Tokody* [7] hat die Xanthokonkristalle von Săcărâmb (Nagyág) eingehend untersucht, ihre Kristallformen, ihre optischen und chemischen Eigenschaften ausführlich beschrieben.

ZUSAMMENFASSUNG

An den Gangstücken des *Proustits* und *Xanthokons* sind *Quarz*, *Pyrit*, *Chalkopyrit* und *Argentit* (?) die Begleitmineralien.

Die Kristalle des *Proustits* sind haarfein, max. 0,25 mm dick und 2 mm lang. Die Kristalle erscheinen zumeist als strahlige Gruppen, als fichtenförmige Gebilde. Alleinstehende Kristalle sind selten. Hypoparallele Zusammenwachsungen kommen häufig vor. Es lassen sich zwei Formen beobachten:

$$a\{11\bar{2}0\}, \qquad e\{01\bar{1}2\}.$$

Der *Xanthokon* ist oft auf Proustit angewachsen. Schöne Kristalle sitzen auf dem Quarz. Die Grösse der Kristalle ist max. 0,5 mm. Sie sind rotbraun, von lebhaften Diamantglanz, undurchsichtig. Ihre Kristallformen sind:

Miers-Prior'sche Aufstellung	*Peacock*'sche Aufstellung
$c\{001\}$	$c\{001\}$
$d\{501\}$	$d\{101\}$
$D\{\bar{5}01\}$	$D\{\bar{1}01\}$
$m\{110\}$	$m\{110\}$
$p\{111\}$	$p\{115\}$
$*g\{998\}$	$*g\{9\cdot9\cdot40\}$
$P\{\bar{1}11\}$	$P\{\bar{1}15\}$
$*G\{\bar{9}98\}$	$*G\{\bar{9}\cdot9\cdot40\}$

Der Typus der Kristalle ist durch die herrschende Entwicklung von $p\{111\}$ und $P\{\bar{1}11\}$ bestimmt.

Proustit und Xanthokon sind die letzten Ausscheidungen unter den hydrothermalen Silbererzen von Láposbánya.

Im Gebiet innerhalb der Karpatenzone sind — ausser Láposbánya — bloss fünf Fundorte des Xanthokons bekannt: »Oberungarn« [4], Selmecbánya (Štiavnica) [5], Felsőbánya (Baia Sprie) [6], Nagyág (Săcărâmb) [7].

SCHRIFTTUM

1. *Miers, H. A.—G. T. Prior*: Contributions to the study of pyrargyrite and proustite. Min. Mag. **8.** 1888. 37—102. — Beitr. zur Kenntnis des Pyrargyrit und Proustit. Zeitschr. f. Krist. **15.** 1889. 129—193.

2. *Miers, H. A.—G. T. Prior*: Xanthoconite and Rittingerite, with remarks on the Red Silvers. — Min. Mag. **10.** 1893. 185—216. — Ueber Xanthokon und Rittingerit, nebst Bemerkungen über die Rothgiltigerze Zeitschr. f. Krist. **22.** 1894. 433—462.

3. *Peacock, M. A.:* Studies of sulpho-salts : XV. Xanthoconite and Pyrostilpnite. — Min. Mag. **29.** 1950. No 211. 346—358.
4. *Streng, A.:* Feuerblende u. Rittingerit. —N. Jahrb. f. Min. 1879. 548.
5. *Becke, Fr.:* Rittingerit u. Feuerblende von Schemnitz.—Tschermak's Min.-petr. Mitt. **2.** 1880. 94.
6. *Krenner J.:* A felsőbányai ezüstércek. —Term. tud. Közl. **9.** 1877. 199—200.
7. *Tokody L.:* Proustit és xantokon Nagyágról. — Mat. és term. tud. ért. **46.** 1929. 645—656. — Proustit u. Xantokon von Nagyág. —Centralbl. f. Min. 1930. 117—123.

ПРУСТИТ И КСАНТОКОН ИЗ БАЙА ЛАПУШУЛУЙ — ЛАПОШБАНЬЯ (РУМЫНИЯ)

Л. Токоди

Резюме

На жильных экземплярах прустита и ксантокона добавочными минералами являются кварц, пирит, халькопирит и аргентит (?).

Кристаллы прустита волосные, толщиной не больше 0,25 мм, наибольшая длина равна 2 мм. Кристаллы в большинстве случаев образуют радиальные группы, елковидные образования. Одинокие кристаллы редки. Типопараллельные сращания часты. Наблюдаемы две формы: a $11\bar{2}0$ и e $01\bar{1}2$.

Ксантокон часто нарос на кристаллы прустита. На кварце сидят красивые кристаллы. Самый значительный размер их равен 0,5 мм. Они имеют красновато-бурую окраску, яркий алмазный блеск и являются непрозрачными. Облики кристаллов ксантокона :

Установление Мейерс—Прейора		Установление Пикокка	
c	{001}	c	{001}
d	{501}	d	{101}
D	$\{\bar{5}01\}$	D	$\{\bar{1}01\}$
m	{110}	m	{110}
p	{111}	p	{115}
P	$\{\bar{1}11\}$	P	$\{\bar{1}15\}$
* g	{998}	* g	{9.9.40}
* G	$\{\bar{9}98\}$	* G	$\{\bar{9}.9.40\}$

Габитус кристаллов определяется преобладающим развитием p $\{111\}$ и P $\{\bar{1}11\}$

В числе гидротермальных серебряных руд д. Лапошбанья прустит и ксантокон являются последними выделениями.

На территории, находящейся в пределах зоны гор Карпат — кроме д. Лапошбанья — ксантокон известен всего из пяти месторождений : »Верхняя Венгрия« (4), Шелмец банья (Штявница) (5), Фэлшёбанья (Байа Сприе) (6), Надьаг (Сакарамб) (7).

A kiadásért felel: Mestyán János Műszaki felelős : Farkas Sándor
Kézirat beérkezett: 1953. I. 26 Terjedelem : 17 (A/5) ív + 6 melléklet, 58 ábra

Akadémiai nyomda, Gerlóczy-u. 2. — 22666 — Felelős vezető: ifj. Puskás Ferenc

Les Acta Geologica paraissent en russe, français, allemand et anglais et publient les 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 et écrits à la machine 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 de 110 forints.

On peut s'abonner à l'Entreprise du Commerce Extérieur de Livres et Journaux »Kultúra« (Budapest VI., Sztálin-út 21. Compte-courant No. 45-790-057-50-032) ou à l'étranger chez tous les représentants ou dépositaires.

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

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

Die zur Veröffentlichung bestimmten Manuskripte sind, mit Maschine geschrieben, an folgende Adresse zu senden :

Acta Geologica, Budapest 62, Postafiók 440.

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

Abonnementspreis pro Band 110 Forint. Bestellbar bei dem Buch- und Zeitungs-Aussenhandels-Unternehmen »Kultúra« (Budapest, VI., Sztálin-út 21. Bankkonto Nr. : 45-790-057-50-032) oder bei seinen Auslandsvertretungen und Kommissionären.

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

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

Manuscripts should be typed and adressed to :

Acta Geologica, Budapest 62, Postafiók 440.

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

The rate of subscription to the Acta Geologica is 110 forints a volume. Orders may be placed with »Kultúra« Foreign Trade Company for Books and Newspapers (Budapest VI., Sztálin-út 21. Account No. 45-790-057-50-032) or with representatives abroad.

48,— Ft.

INDEX

Bulla B.: L'évolution des formes superficielles de l'Alföld. — Образование поверхностных форм Венгерской Низменности 1

Csajághy G. — Scherf E. — Széky-Fux V.: Theoretische und praktische Ergebnisse der chemischen Aufschliessung des Kalitrachyts. — Теоретические и практические отношения химического вскрытия калитрахита 15

Egyed L.: The Formation of Deep-Sea Troughs and Related Geophysical Phenomena. — Образование глубоководных грабенов и связанные с ним геофизические явления 33

Фельдвари-Фогл М.: Термический анализ образцов глин и лёсса Венгерской Низменности — *Földvári-Vogl M.:* Analyse thermique des échantillons d'argile et de loess de l'Alföld 51

Kiss J.: Vestige végétal dans la bauxite de Gánt. — Древние остатки в гантском боксите 63

Kretzoi M.: Quaternary Geology and the Vertebrate Fauna. — Расчленение четвертичного периода на основании фауны позвоночных 67

Kriván P.: Die erdgeschichtlichen Rhythmen des Pleistozänzeitalters. — Геохронологическая ритмичность плейстоцена 79

Kriván P.: Die Bildung der Karbonatsedimente im Zwischengebiet von Donau und Theiss — Образование карбонатных пород в области между Дунаем и Тиссой ... 91

Mihältz I.: La division des sédiments quaternaires de l'Alföld. — Расчленение четвертичных осадков Венгерской Низменности 109

Михальи-Ланьи И.: Классификация венгерских разновидностей лёсса и прочих образований сыпучей пыли — *Mihályi-Lányi I.:* Classification des variétés du loess de Hongrie et d'autres formations de poussière éolique. 121

Szádeczky-Kardoss E.: Studien über die geochemische Migration der Elemente. I. Teil: Die Ionenwichte und ihre geochemisch-geologische Rolle. — Изучение геохимической миграции элементов, I: Удельные весы ионов и их геохимическо-геологическая роль 135

Szádeczky-Kardoss E.: Studien über die geochemische Migration der Elemente. II. Teil: Die Absonderung der Magmaprovinzen. — Изучение геохимической миграции элементов, II: Отделение магматических областей 145

Sztrókay K. I. — Balyi K.: Reflexionsmessung und theoretische Wertbestimmung an opaken Erzmineralien. — Измерение рефлексии и теоретическое определение величин на опакных рудных минералах 169

Tokody L.: Proustit und Xanthokon von Baia Lăpuşului. (Láposbánya), Rumänien. — Прустит и ксантокон из Байа Лапушулуй—Лапошбанья 185

Akadémiai kiadó (Budapest V., Alkotmány-utca 21.) Felelős: Mestyán János

Akadémiai nyomda, V., Gerlóczy-u. 2. — 22666/52 — Felelős vezető: ifj. Puskás Ferenc

ACTA GEOLOGICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

REDIGIT

SZÁDECZKY-KARDOSS E.

TOMUS II FASCICULI 3–4

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA

BUDAPEST, 1954

ACTA GEOL. HUNG

ACTA GEOLOGICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA FÖLDTANI KÖZLEMÉNYEI

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

Az Acta Geologica orosz, francia, német és angol 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, géppel írva, 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 Kiadó«-nál (Budapest, V., Alkotmány-utca 21. Bankszámla 04-878-111-46), a külföld számára pedig a »Kultúra« Könyv- és Hírlap Külkereskedelmi Vállalatnál (Budapest, VI., Sztálin-út 21. Bankszámla; 43-790-057-181 sz.), vagy külföldi képviseleteinél és bizományosainál.

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

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

Предназначенные для публикации рукописи (в напечатанном на машинке виде) следует направлять по адресу:

»*Acta Geologica*«
(Венгрия, Будапешт 62 п/я 440)

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

Подписная цена »*Acta Geologica*« — 110 форинтов за том. Заказы в стране принимает »Akadémiai Kiadó« (Alkotmány-utca 21). Текущий счёт № 04-878-111-46), а для заграницы. Предприятие по Внешней Торговле Книг и Газет »Kultúra« Budapest, VI., Sztálin-út 21. Текущий счёт № 43-790-057-181), или его заграничные представительства и уполномоченные.

CONTRIBUTIONS TO THE GEOCHEMISTRY OF TITANIUM

By

GY. BÁRDOSSY and SUSAN L. BÁRDOSSY

Hungarian-Soviet Bauxite-Aluminium Corp., Budapest

Lecture delivered at the Hungarian Geological Society, February 20, 1953

The fact of the greater-than-average titanium content of bauxite has long ago become common knowledge. In connection with this fact numerous chemical analyses have been evaluated by the authors. In the following, attention is called to some relations concerning the geochemical behaviour of titanium in bauxite and other sedimentary rocks.

Our first object was to establish the average TiO_2 content of Hungarian bauxites. Although analysis data hitherto published comprise, amongst other components, also data for the TiO_2 content, no computations have been carried out to obtain average values. To determine quantity relations of titanium, the data of more than 7000 chemical analyses from the more important bauxite occurrences were evaluated. As seen from our computations, the average TiO_2 content of Hungarian bauxite amounts to round 2 per cent. For the more important occurrences, the average TiO_2 content was also established separately. The averages obtained for the different localities are listed in the following table :

Name of locality	Average TiO_2 content	Number of analyses used
Iszkaszentgyörgy-Kincses	2,17	924
Nézsa	2,16	95
Nyirád-Izamajor	2,13	759
Gánt-Harasztos	2,0	1659
Halimba-Cseres	1,98	1244
Halimba-Devecser-road	1,92	1988
Szőc-Határvölgy	1,64	999

(Of the two mentioned names at each locality, the first one refers to the village in proximity of the bauxite body, the second one to the bauxite mine or quarry from which the analyses originate.)

It is to be remarked that in determining the averages not only analysis values of high-grade bauxite suitable for aluminium manufacture were consid-

ered, but every analysis of the bauxite body in the geologic sense, comprising its argillaceous parts too.

It is seen from the table that the average TiO_2 content of the individual localities does not differ essentially, the differences amounting only to some tenths of per cent.

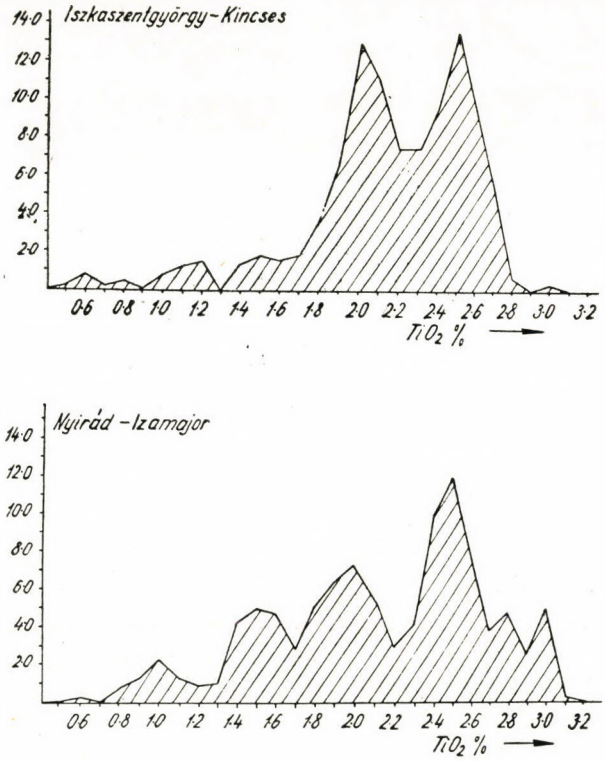


Fig. 1—2. Frequency percentage

Nevertheless, if we want to draw a full picture of the distribution of Ti in bauxites, the above stated data cannot be considered satisfactory. As a matter of fact, from the geochemist's point of view, the nature of data from which the above listed averages were derived is of great importance, especially concerning the deviation of the individual analysis values from the average obtained and the frequency of data differing from the average.

To answer these questions the frequency diagram is used with advantage. The frequency of analyses giving a certain value of TiO_2 is computed in per cent. of the total number of analyses used. For instance, in case of the Halimba-Cseres locality 89 analyses out of 1244 gave values of 2,4 per cent. These represent 7,15 per cent of the total of 1244. This number is called frequency

percentage. In the frequency diagram the frequency percentage of analyses is plotted against per cent TiO_2 content. The frequency diagrams of the more important Hungarian bauxite occurrences are shown in figs. 1—6.

The TiO_2 content of Hungarian bauxites, as seen from the diagrams, varies between relatively narrow limits. Values above 3,2% and under 0,5%

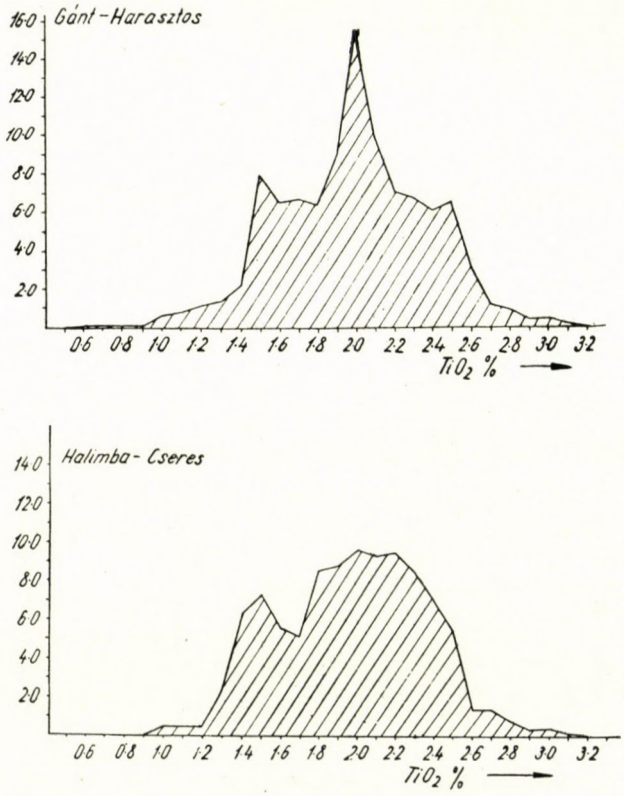


Fig. 3—4. TiO_2 frequency diagrams

are quite exceptional. In some analyses from the locality Nyirád-Izamajor values as high as 4,5—7% occurred. Similarly, some few values of 4—5% were met with in analyses from Halimba, Iszkaszentgyörgy and Nézsa. In Gánt, according to *T. Gedeon* [8], as much as 8% of TiO_2 was recorded in one or two instances. In the Alsópere bauxite analyst Mrs. *Földvári* [5] demonstrated 4,44% of TiO_2. These values, however, are but exceptions. From our point of view the values between the limits mentioned above are of a far greater importance, inasmuch as they represent 99% of the Hungarian bauxite.

The course of the frequency diagram is different for each locality. The distribution is most diffuse in the Nyirád-Izamajor bauxite, the bulk of

TiO_2 content values being scattered in the zone between 1,0% and 3,0%. In other localities, the peak of the frequency curve is far more sharply defined: for instance, at the Halimba-Devecser-road locality the great majority of values is ranging between 1,3—2,5%, at Halimba-Cseres between 1,3—2,6%, in Szőc-Határvölgy between 1,1—2,3%, in Gánt-Harasztos between 1,4—2,6%, and finally in Iszkaszentgyörgy-Kincses between 1,8—2,7%.

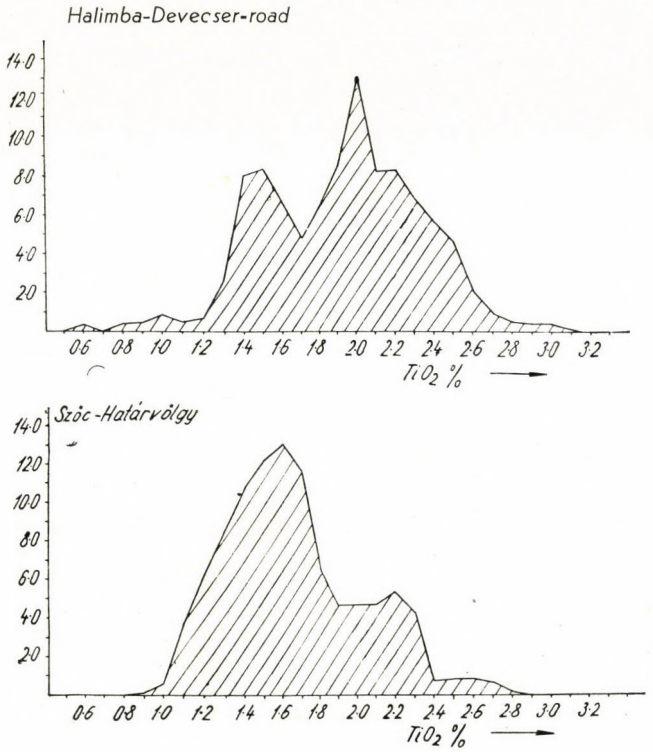


Fig. 5—6. Average Al_2O_3 content

To complete the picture, the TiO_2 content of some important foreign bauxite occurrences was also taken into consideration.

According to the few accessible analyses, the values of the Bihar (Transsylvania) occurrences range between 1,5—4,0%.

In some Jugoslavian bauxites, TiO_2 is found only in traces, whereas in others as much as 1—3% [4] occurs.

The TiO_2 content of Italian bauxites amounts to 1,2—3,0%.

In the French occurrences, according to *Lapparent*, analyses yielded values of 0,6—5,8%, the majority of them being distributed between 2,0—3,5%.

Unfortunately, only few data concerning Soviet bauxites were accessible. Values for the Northern Ural bauxite are 1,8—2%.

From the Indian bauxite occurrences, which can be considered classical as regards the lateritic bauxite territories, a great number of analysis data was published by *Fox*. The TiO_2 content of these bauxites is exceedingly large, being 6—8% on the average, attaining values as high as 12—16% exceptionally.

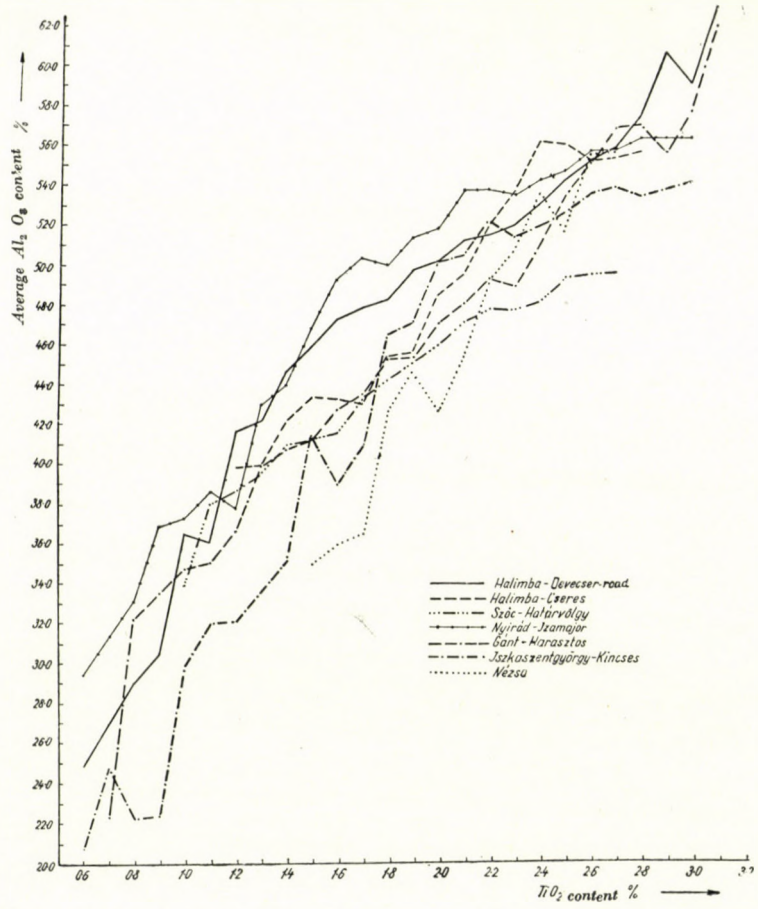


Fig. 7. The variation of Al_2O_3 content as a function of TiO_2 content

Some occurrences with smaller TiO_2 content (1—3%) are considered unimportant by *Fox*.

The Guyana bauxite exhibits a different TiO_2 content at each locality, 2—5% on the average.

The prevalent value for Arkansas bauxite is 2% according to the latest research by *Gordon ;* bauxites of Georgia, Alabama and California average 2—4%.

In the Australian bauxites, as described by *Vadász*, 5% of TiO_2 is encountered on the average.

On the Golden Coast (Africa) the TiO_2 content varies greatly, amounting generally to 2—4%.

As a summary it can be stated that the TiO_2 content of Hungarian bauxite is somewhat less than world average, being close to that of Jugoslavian and Italian bauxites.

In lateritic bauxite generally more TiO_2 occurs than in the karstic type. In the former, average content amounts to 2—8%, in the latter to 1—4%.

Subsequently, relations of TiO_2 to other components of bauxite were investigated.

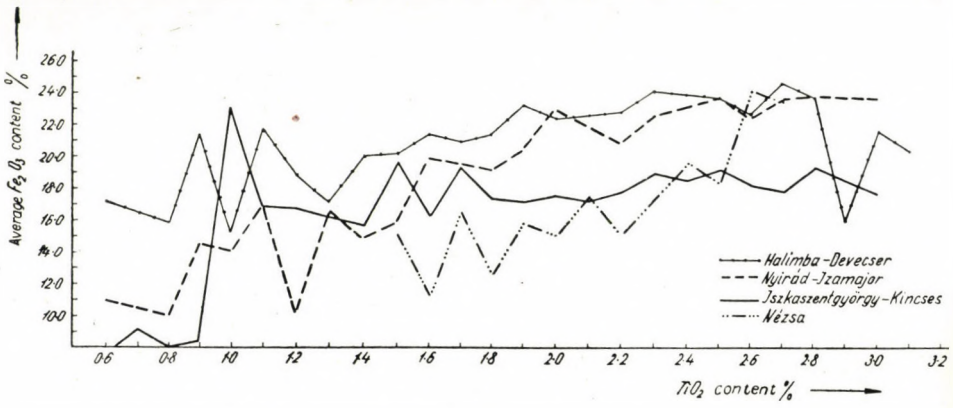


Fig. 8. The variation of Al_2O_3 content as a function of TiO_2 content

Between the components TiO_2 and Al_2O_3 there exists an interesting relationship not pointed out hitherto by literature: namely, their striking parallel variation. The greater the quantity of TiO_2 (in tenths of per cent.) the greater becomes the quantity of Al_2O_3. This statement has proved to be of a general validity. The 7000 analyses at our disposal were evaluated in order to obtain more exact numerical data for each separate locality. The alumina content of the samples was established as a function of TiO_2 content. Our original hypothesis was entirely corroborated by the average values computed. The final results of the calculations are shown in the graph below. (Fig. 7.)

From the diagram the degree of increase is seen to be fairly the same for the different localities. On the average an increase of 0,1 per cent of TiO_2 corresponds to an increase of 1,5 per cent of alumina. In the single case of Szőc-Határvölgy the ratio of increase has been somewhat smaller.

As a next step the relation of TiO_2 and Fe_2O_3 was examined. To this purpose the average ferric oxide content of the analyses was computed as a function of TiO_2. Results are summarized in the diagram below. (Fig 8.)

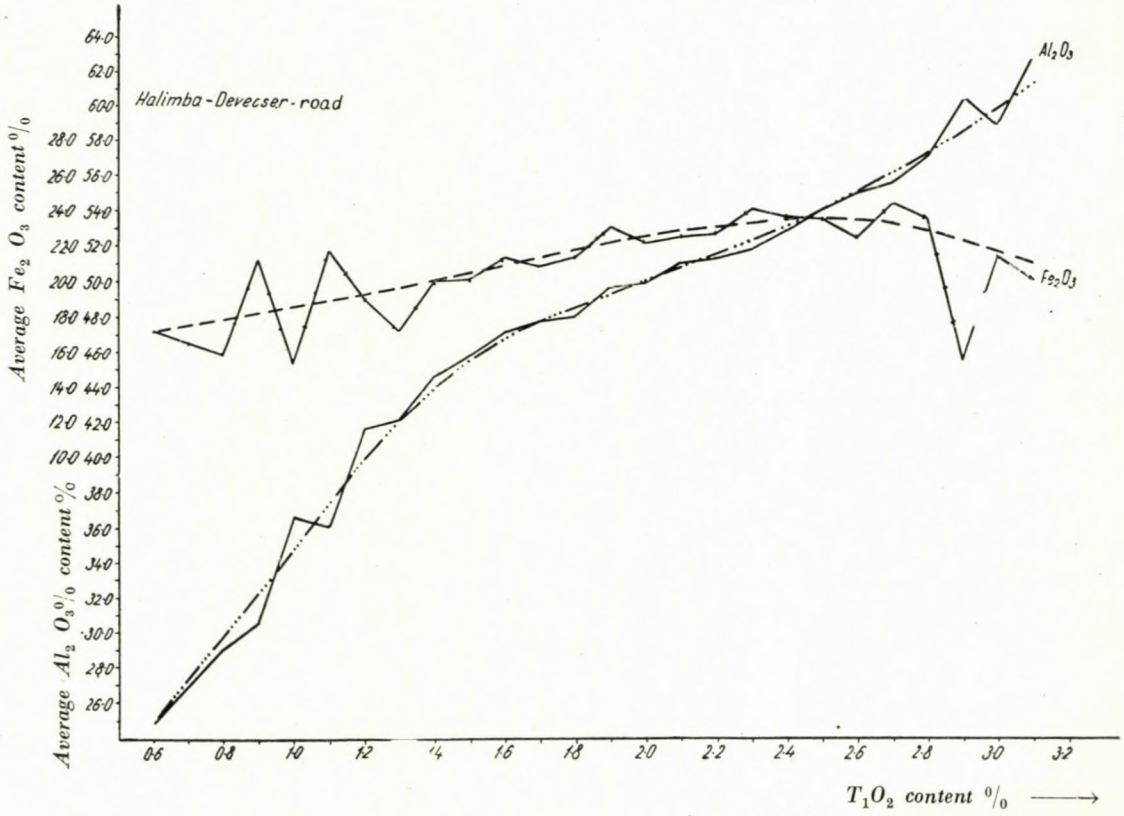


Fig. 9. Comparative diagram of the variation of Al_2O_3 and Fe_2O_3 content

The existence of some relation between ferric oxide and TiO_2 is evident from the diagram : along with the increase of TiO_2 content the Fe_2O_3 content also increases in a small degree. This increase, however, is far less than than of alumina, and the curves are interrupted by many incongruent values (Fig. 9.)

As a conclusion, the existence of a well defined relation between the content of TiO_2 and Al_2O_3 can be stated. In want of a sufficient number of analyses no similar computations have been possible for foreign bauxites. An interesting inference concerning this question was stated by *Fox :* »... there is evidence, from the many analyses which are now available of Indian bauxites, that the titanium oxide accumulates most in the aluminous portion of the laterite mantle.« This statement is in full agreement with our results and it confirms their validity for other occurrences of lateritic bauxite. The circumstance of parallel enrichment of Ti and Al is also proved by some few analyses encountered in literature. For the sake of demonstration the following analyses are presented :

	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	SiO_2
Basalt, Siebengebirge.....	13,43	0,48	12,89	42,42
Lateritic weathering product of the same	25,19	1,52	14,73	39,6
Amphibole schist, British Guyana	15,94	0,30	14,40	51,70
Lateritic weathering product of the same	34,14	0,90	7,64	47,49
Nepheline syenite, Arkansas	27,10	0,40	5,16	58,0
The same, weathered	29,56	1,20	1,86	52,64
Lateritic weathering product of the same	37,74	3,30	1,70	39,80
Basalt, Main Pat—India..	16,75	1,71	14,89	47,44
Bauxitic weathering product of the same	56,40	8,90	7,10	1,66
Basalt, Ranchi District—India	13,53	1,44	18,81	47,0
Bauxitic weathering product of the same	57,03	9,52	3,94	2,76

On the basis of the former observations the question may arise whether this geochemical connection of Ti and Al ought to be limited to the process of lateritization and bauxitization or, whether it may be taken valid for every sedimentary process. For this purpose a large number of analyses of sedimentary rocks was evaluated. As a result of these, the above stated relation appeared valid for other sedimentary processes too. This is proved by the following data of *Clarke* (3). *:*

	Average of eruptives	Clays	Sandstones	Limestones
SiO_2	59,83	58,10	78,33	5,19
Al_2O_3 ...	15,02	15,40	4,77	0,81
Fe_2O_3....	2,62	4,02	1,07	0,54
FeO	3,43	2,45	0,30	—
TiO_2.....	0,79	0,65	0,25	0,06

Nearly the same data are encountered in the works of *Behrend-Berg* (2), *Saukov* (17), *Mason* (12), *Sahama* and *Rankama* (14).

For the sake of documentation some analyses of Hungarian rocks are presented.

Lithology	Locality	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	SiO_2	Number of analyses
Bauxitic clay	Nagyvázsony	35,7	1,35	—	—	414
Bauxitic clay.....	Zalahaláp Vendekhegy	35,2	1,32	—	—	221
Pyritic clay overlaying bauxite	Izamajor	34,02	1,27	7,20	32,36	2
Carbonaceous clay	Izamajor	17,20	0,97	9,80	47,32	4
Arenaceous clay	Izamajor	10,63	0,87	9,47	64,45	6
Eocene limestone	Izamajor	1,86	0,21	2,20	20,35	2
Weathered dolomite.....	Izamajor	12,01	0,57	19,35	10,49	2
Massive dolomite	Izamajor	0,45	trace	2,40	0,61	2
Massive dolomite	Halimba	0,22	trace	1,70	0,66	6
Red liassic limestone ...	Piszke	0,98	0,10	1,83	6,18	1

By the presented analyses the parallel variation of Ti and Al is doubtlessly revealed. A more striking relation yet was evinced in the course of research on the Eocene sequence of Halimba. Here a gradual transition of limestone into clay marl beginning in the middle and ending in the upper Eocene is observed. The variation of Ti and Al across the transition proceeds exactly as predicted by our hypothesis :

Lithology	Depth in m	Al_2O_3	TiO_2	CaO
Clay marl ..	33	14,50	0,55	17,4
Marl.....	49	14,44	0,50	20,3
Marl.....	66	12,51	0,50	23,8
Lime marl ..	94	7,70	0,50	34,0
Lime marl ..	113	7,04	0,30	34,0
Limestone...	149	1,27	0,15	48,5
Limestone...	185	0,90	0,12	50,0

Consequently, a definite relation between titanium and aluminium valid for every type of sedimentary rock was recognized. The causes of this relationship need further consideration.

The chief geochemical characteristic of sedimentary processes is their almost invariable connection with water. The behaviour of elements in an aqueous solution is determined to a great extent, according to *Goldschmidt*, by their so-called ionic potential. Ionic potential is defined as the quotient of the electric charge and radius of the ion, and it determines the positive charge on the surface unit of the same. Water dipoles are attracted by the elements of ionic potential less than 3, forming together ionic solutions. In case of ionic potential values ranging between 3—12, i. e. of greater surface charge, one hydrogen of the water dipole is repulsed and the charge of the cation is neutralized by the resulting hydroxyl ion. The elements characterized by an ionic potential value of this kind show a tendency to precipitate out of aqueous solution in the form of hydroxydes. In case of an ionic potential larger than 12, the great positive surface charge may cause repulsion of both hydrogens from the water dipole. Consequently, the ions in question form complex anions with oxygen, keeping in solution further along. The less difference there is between the ionic potential values of two elements, the more analogous their behaviour in aqueous medium. The ionic potential values of the more important elements are listed in the table below:

Ionic potential table of elements

Cs^{+}	0,61	evaporites
Rb^{+}	0,67	
K^{+}	0,75	
Ag^{+}	0,85	
Na^{+}	1,00	
Li^{+}	1,30	
Ba^{2+}	1,40	precipitates
Sr^{2+}	1,60	
Ca^{2+}	1,90	
Mn^{2+}	2,20	
Fe^{2+}	2,41	
Cu^{2+}	2,41	
Co^{2+}	2,44	
La^{3+}	2,50	
Bi^{3+}	2,50	
Ni^{2+}	2,57	
Mg^{2+}	2,58	
Sm^{3+}	2,70	
Y^{3+}	2,80	
Zn^{3+}	3,0	
Sc^{3+}	3,6	hydrolytites
Th^{4+}	3,7	
Ce^{4+}	3,9	
Mn^{3+}	4,29	
Ti^{3+}	4,35	
*) Fe^{3+}	4,48	
*) Zr^{4+}	4,59	
*) V^{3+}	4,62	
*) Cr^{3+}	4,70	
*) Al^{3+}	5,25	
*) Be^{2+}	5,88	
*) Ti^{4+}	6,25	
*) V^{4+}	6,55	
*) Nb^{5+}	7,25	
*) Mn^{4+}	7,70	
Mo^{6+}	9,70	
Si^{4+}	10,0	
V^{5+}	12,5	biolites
P^{5+}	14,3	
B^{3+}	15,0	
Cr^{6+}	17,2	
S^{6+} +	17,7	
Mn^{7+}	20,0	
C^{4+}	26,6	
N^{5+}	33,0	

*) Elements enriched in bauxite

According to the table there is but an insignificant ionic potential difference between Al and quadrivalent Ti. In our opinion, the geochemical connection of the two elements can be explained on this basis. Furthermore, the accessory elements enriched in Hungarian bauxite — such as V, Cr, Be, Zr, Mn, — are all occupying positions in the vicinity of Al.

On the basis of ionic potential values, a new classification system of sedimentary rocks was developed. In the table above this classification is also represented, indicating the geochemical-lithological types between the given limits.

The question of association of trivalent and quadrivalent titanium in sedimentary rocks and bauxite was also studied, but only the least number of data concerning this question was accessible. Using up-to-date analytic procedures, the oxidation degree of Ti can only be determined in compounds lacking iron. In presence of iron, almost ubiquitous in sedimentary rocks, the determination can be approximate only [10]. The problem may be solved therefore only by indirect methods. According to the latest investigations by *E. Szádeczky*, titanium appears in sedimentary geophases and consequently in bauxite in its quadrivalent form, as postulated by the valence rule of geochemistry [16]. The same conclusion was arrived at by *Shtcherbina*, on the basis of redox potential values in sedimentary geophases. In her opinion both tri- and quadrivalent titanium may occur in the presence of ferrous iron ; the presence of ferric iron, however, excludes that of trivalent titanium [17]. On the other hand, iron exists in bauxite almost without exception in the ferric state, as demonstrated by *E. Nemecz* [13]. Considering these facts, the presence of quadrivalent titanium in bauxites appears most probable. Nevertheless, for the definite solution of the problem further research is necessary.

The similarity of ionic potential values cannot be taken for the single cause of the geochemical connection of Al and Ti. The processes of Nature are of a complex character, and results always arise as the consequence of the joint effect of several factors. In the present case the behaviour of the mentioned elements under different pH conditions can be of importance.

In case of acid pH values the precipitation of Ti^{4+} and Al^{3+} occurs at almost the same point. The critical zone for precipitation is between the limit values 3,5—5,0 for both elements. Consequently, the behaviour of Ti and Al is nearly the same in acid solutions, as corroborating our former statement.

The existence of this relation under conditions of acid pH is an interesting fact considering the origin of bauxite, inasmuch as it suggests bauxite formation to have taken place under acid pH conditions.

A further similarity between Ti and Al is encountered in colloidic solutions playing an important part in sedimentary processes. According to investigations, the colloidic solutions of Al, Ti, Fe^3, Zr and Cr possess a positive charge, whereas the humous and argillaceous colloides together with colloidic solutions of silicic

acid, manganese, and different sulfides are negatively charged. This charge has a very important effect on the precipitation of the colloidic solution. As a matter of fact, the positive colloides of Fe^3, Zr, Cr and Ti are enriched along with the enrichment of Al.

SUMMARY

1. The average TiO_2 content of the Hungarian bauxites amounts to 2,0%. The average value of the individual occurrences does not differ essentially.

2. On the basis of frequency calculations, the extreme values of TiO_2 content were established at 0,5—3,2%. In exceptional cases values up to 4,5—7% were encountered.

3. The TiO_2 content of Hungarian bauxites is small as compared with foreign occurrences.

4. In foreign localities the average TiO_2 content of lateritic bauxites exceeds that of karstic types. The maximum content of 6—8% is found in the lateritic bauxite of India.

5. In Hungarian bauxites a well defined relation between the quantity of Al and Ti may be stated : the TiO_2 content increases in function of the Al_2O_3 content.

6. There exists a similar relation between the quantity of Fe_2O_3 and TiO_2 but this relation is far more uncertain than the former.

7. According to analysis data of foreign literature, the enrichment of Al_2O_3 varies together with that of TiO_2.

8. The relation between the content of Al_2O_3 and TiO_2 pointed out in No 5 can be demonstrated for every type of sedimentary rock.

9. The chief cause of this relation is the similar ionic potential of the two elements. The existence of the relation is made possible also by other factors, (such as pH of solution, behaviour in colloidic solution, etc.).

LITERATURE

1. *Bateman :* Economic Mineral Deposits 1948

2. *Behrend—Berg :* Chemische Geologie 1935

3. *Clarke :* The Data of Geochemistry 1920

4. *Fox :* The Bauxite and Aluminous Laterite Occurrences of India 1923

5. *Földvárine :* Magyar bauxitfajták ásványos összetételének vizsgálata differenciális termikus elemzéssel (DTA examination of the mineral composition of Hungarian bauxites) (Akadémiai Kiadó, 1952)

6. *Gedeon :* A magyar bauxit járulékos elegyrészeiről (Of the accessory constituents of Hungarian bauxite) (Magyar Chem. Folyóirat, 1932)

7. *Gedeon :* A bauxitképződés lehetősége (The possibility of bauxite formation) (Acta Geologica, vol. I. 1—4, 1952)

8. *Gedeon :* A gánti bauxittelep fedőrétegéről (On the overlaying stratum of the Gánt bauxite deposit) (Földt. Közl., 1932)

9. *Gordon* and *Murata :* Minor Element in Arkansas Bauxite (Econ. Geol., 1952)

10. *Jakob :* Chemische Analyse der Gesteine und silikatischen Mineralien (Basel, 1952)

11. *Lapparent :* Les bauxites de la France méridionale, 1930

12. *Mason :* Principles of Geochemistry, 1950

13. *Nemecz :* A bauxitok vasásványai (Iron minerals of bauxite) 1952. (Acta Geologica, vol. II. 3—4, 1954.)

14. *Rankama—Sahama :* Geochemistry, 1950

15. *Szádeczky :* Geokémiai irányelvek a nyersanyagkutatásban. (Geochemical principles in prospecting for raw materials) (Földt. Közl. LXXXI, 1951)

16. *Szádeczky :* Két új geokémiai vegyértékszabály és az elemek geokémiai csoportosítása. (Two new valence rules of geochemistry and the geochemical classification of elements) (Acta Geologica, vol. I. 1—4, 1952)

17. А. А. Сауков: Геохимия 1950

18. *Vadász :* Bauxitföldtan (Bauxite geology) 1951

ДАННЫЕ К ГЕОХИМИИ ТИТАНА

Дь. Бардоши и С. Л. Бардоши

Резюме

1. Среднее содержание титана в венгерских бокситах по подсчету авторов равно 2.00%. Средние отдельных месторождений почти одинаковы.

2. По данным подсчета частоты установлено, что преобладающее большинство TiO_2 вариируется между граничными процентами 0,5—3,2%. В нескольких исключительных случаях содержание TiO_2 в бокситах достигает 4, 5 или 7%-ов.

3. Содержание титана в венгерских бокситах немного ниже, чем в иностранных бокситах.

4. Бокситовые месторождения латеритового происхождения содержат больше, чем месторождения карстового происхождения.

5. В венгерских бокситах можно установить закономерное соотношение между Al_2O_3 и TiO_2 : параллельно с повышением содержания Al_2O_3 нарастает и TiO_2.

6. Сходное соотношение имеется и между Fe_2O_3 и TiO_2, но не в каждом случае.

7. По данным обработанной литературы при латеритизации возникает обогашение TiO_2 параллельно с обогашением Al_2O_3.

8. Во всех осадочных породах можно установить это соотношение.

9. Причиной этого соотношения авторы считают сходство ионного потенциала, растворимости при различных значениях и в коллоидных растворах.

СЖИМАЕМОСТЬ ЭЛЕМЕНТОВ

Л. ЭДЬЕД

Университет им. Л. Этвеш г. Будапешт

Доклад прочитанный 9-го апреля 1953 г. на сессии
Академии Наук Венгрии

Эмпирически было установлено, что относительное изменение объема твердых тел является функцией давления

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \varphi(p)$$

Если разложим эту аналогическую функцию в ряд Тайлора и пренебрегаем членами высшего порядка, то получим следующее приблизительное соотношение:

$$-\frac{\Delta V}{V_0} = a \cdot p - b \cdot p^2$$

Величина сжимаемости определяется из уравнения

$$\beta = -\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = a - 2\,bp$$

Как видно, начальное значение сжимаемости определяется первым коэффициентом предыдущего разложения. По предположению Т. В. Ричардса величина сжимаемости элементов должна быть периодической функцией атомных весов.

Прилагаемый рисунок (Рис. 1.) изображает логарифмы начальной сжимаемости элементов известной сжимаемости, как функцию их атомных номеров. Периодичность этой диаграммы вполне ясна.

Сильно бросается в глаза сходство этой кривой с диаграммой атомных объемов. (Рис. 2.) Для более полного выяснения их связи мы изобразили величины атомных объемов как функцию начальной сжимаемости в двухкратной, логарифмической системе координат. На диаграмме, полученной таким путем (Рис. 3), видно, что, как правило, большие значения сжимаемости принадлежат элементам с большим атомным объемом. Точнее — сжимаемость элементов одного и того же главного квантового числа линейно зависит от логарифма соответствующего атомного объема. Сжимаемость является

касательной функцией атомного объема. Прямые, выражающие линейность этой зависимости, параллельны (это значит, что их соотношение выразимо одной и той же степенью для всех элементов). Максимальный разброс наблюдается при главном квантовом числе $n = 4$. Здесь и параллельность не вполне ясна (пунктирная линия). Сидерофильные элементы —

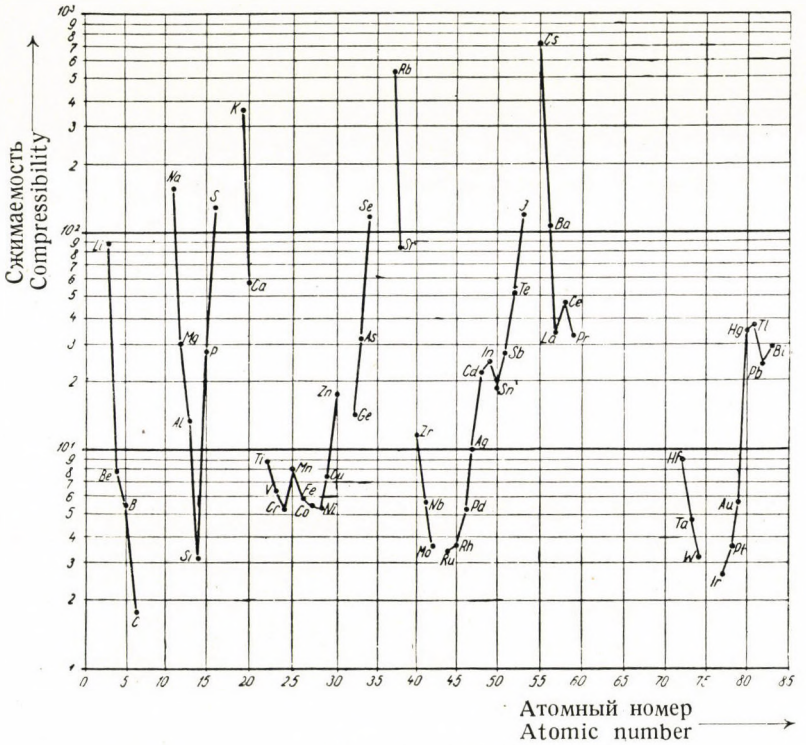


Рис. *1* — *Fig. 1*

элементы с наименьшими атомными объемами и сжимаемостью — располагаются на левой стороне диаграммы. Полагая полную плотность электронов равной $\frac{n-1}{V} = S_k$, где V — величина атомного объема и »n« — главное квантовое число, то, учитывая вышесказанные о сжимаемости, можем утверждать, что сжимаемость является монотонной функцией обратной величины полной плотности электронов.

Вышеприведенная закономерность дает нам возможность предать с достаточной точностью начальную сжимаемость целого ряда элементов, атомный объем которых известен. Так станет возможным определять начальную сжимаемость даже для благородных газов.

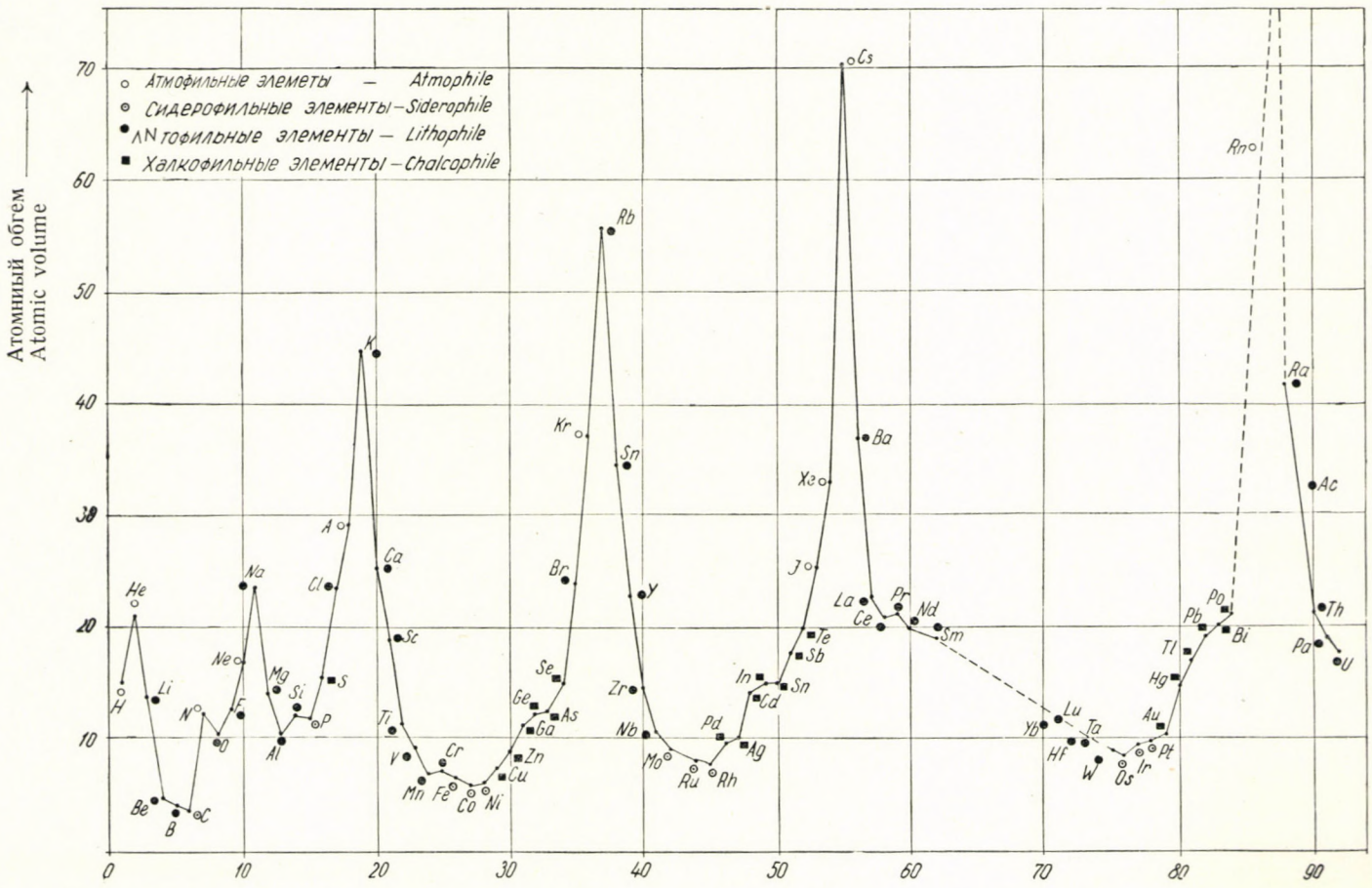

Атомный объем
Atomic volume
Атомный номер
Atomic number
Атмофильные элеметы — Atmophile
Сидерофильные элементы — Siderophile
Литофильные элементы — Lithophile
Халкофильные элементы — Chalcophile
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
H
He
Li
Be
B
C
N
O
F
Ne
Na
Mg
Al
Si
P
S
Cl
A
K
Ca
Sc
Ti
V
Cr
Mn
Fe
Co
Ni
Cu
Zn
Ga
Ge
As
Se
Br
Kr
Rb
Sr
Y
Zr
Nb
Mo
Ru
Rh
Pd
Ag
Cd
In
Sn
Sb
Te
J
Xe
Cs
Ba
La
Ce
Pr
Nd
Sm
Yb
Lu
Hf
Ta
W
Os
Ir
Pt
Au
Hg
Tl
Pb
Bi
Po
Rn
Ra
Ac
Th
Pa
U

Рис. 2 — *Fig. 2*

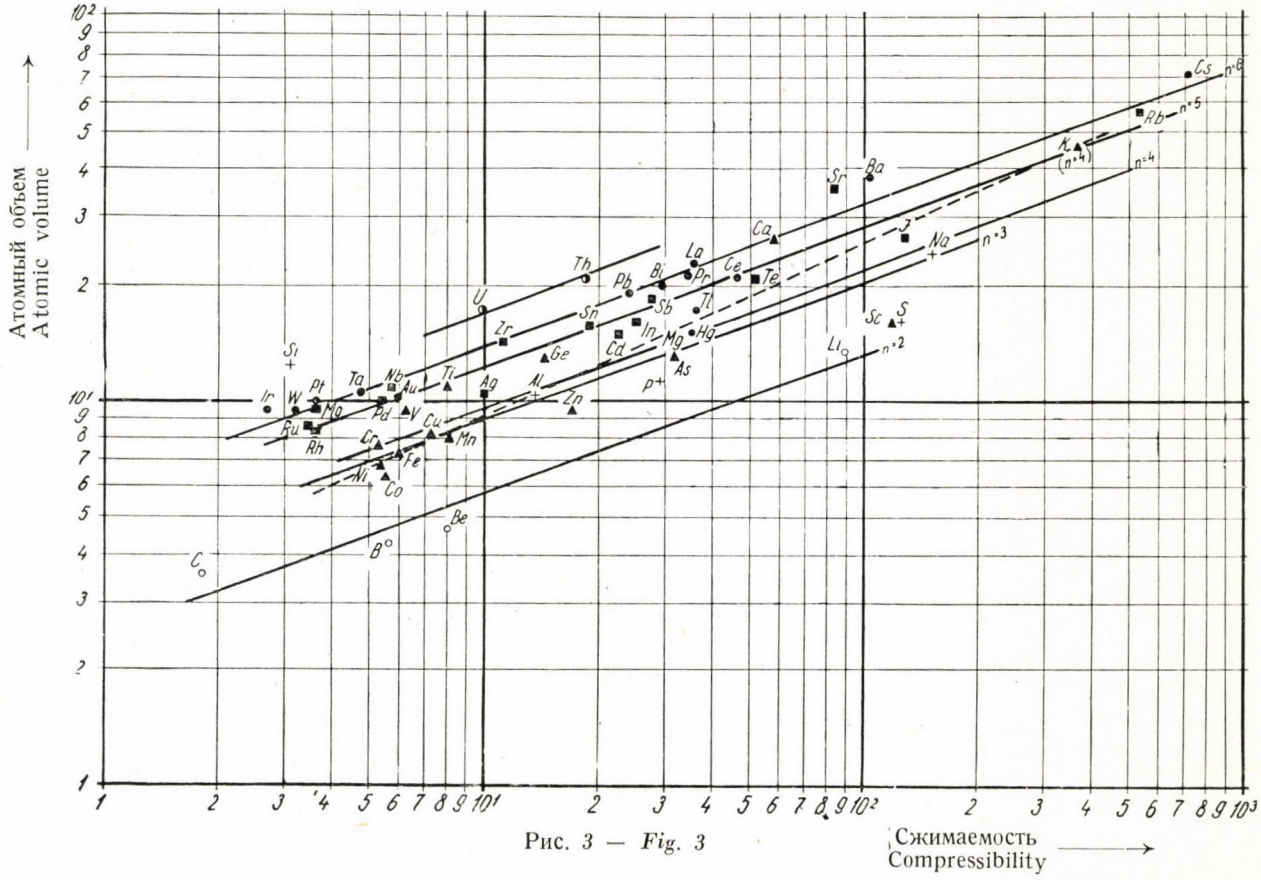

Атомный объем
Atomic volume
Сжимаемость
Compressibility
Cs
Rb
K
Na
Li
Sr
Ba
Ca
Sc
S
Th
U
Zr
Ge
Ag
Al
Zn
Pb
Bi
La
Pr
Ce
Te
Sn
Sb
Tl
In
Cd
Mg
Hg
As
P
Si
Ir
W
Pt
Ta
Nb
Au
Ti
Mo
Pd
V
Ru
Rh
Cr
Cu
Mn
Fe
Ni
Co
Be
B
C
n=8
n=5
n=4
n=3
n=2

Рис. 3 — *Fig. 3*

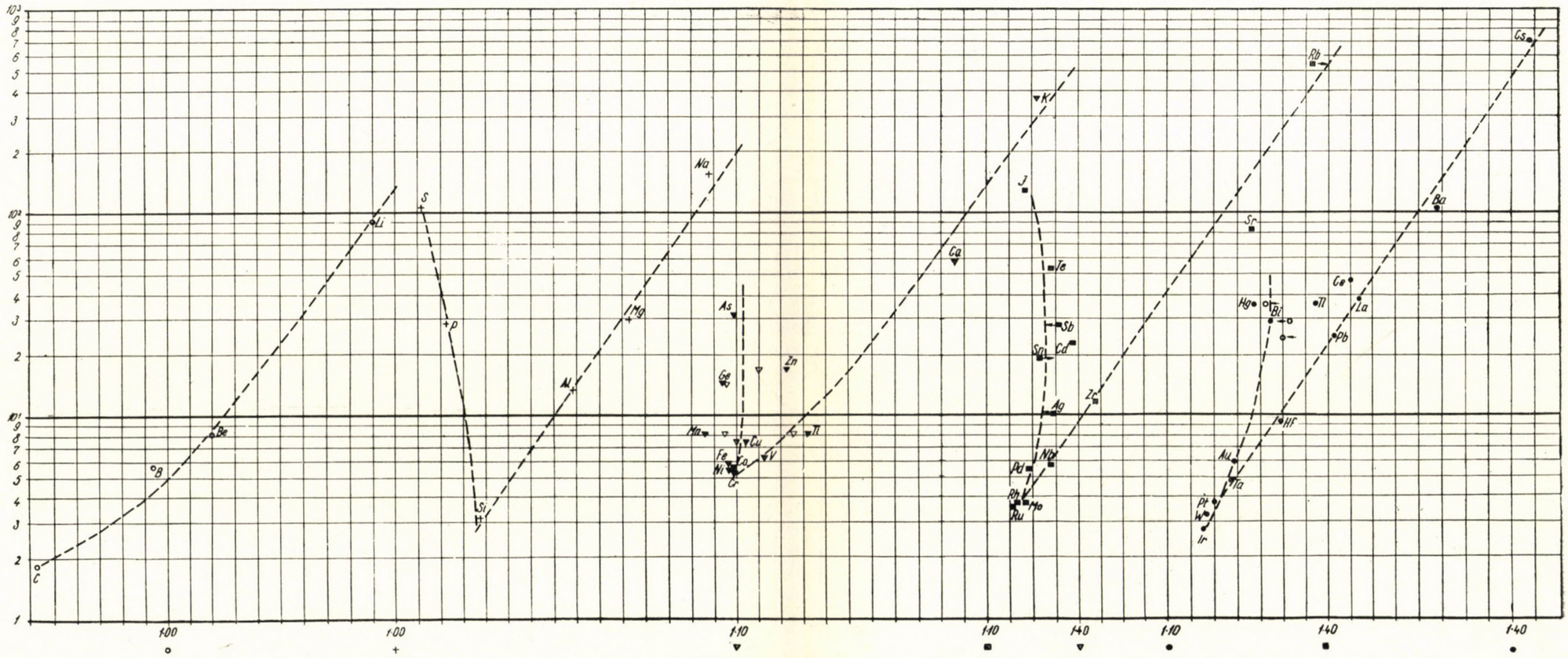

Исходная величина сжимаемости
Initial compressibility
Логарифм атомных радиусов
Logarithm of atomic radii
C
B
Be
Li
Si
S
P
Al
Mg
Na
K
Ca
Sc
Ti
V
Cr
Mn
Fe
Co
Ni
Cu
Zn
Ga
Ge
As
Rb
Sr
Y
Zr
Nb
Mo
Ru
Rh
Pd
Ag
Cd
In
Sn
Sb
Te
J
Cs
Ba
La
Ce
Hf
Ta
W
Ir
Pt
Au
Hg
Tl
Pb
Bi

Рис. 4 — *Fig. 4*

В приложенной таблице, кроме данных, полученных из измерений нанесены как и интерполированные так и экстраполированные значения еще нескольких элементов, среди них и благородных газов. Полученные данные наглядно показывают, что сжимаемость благородных газов меньше, чем сжимаемость соседних с ними щелочных металлов, в противоположность мнению Бриджмена (2); однако она бóльшая, чем начальная сжимаемость щелочей того же главного квантового числа.

Нанесем логарифмы начальной сжимаемости, как функцию логарифма атомного радиуса для каждого главного квантового числа. Таким образом получим диаграммы *a*, *b*, *c*, *d*, *e* рис. 4. (Рисунки содержат и некоторые поправки. Если наносить отдельные атомные радиусы соответственно отдельным местам в функции возрастающей системы, то увидим некоторые разрывы на этих кривых. Так, например, не помещается *Sc* в правильном ряду, так же выскочат *Tl*, *Pb* и *Bi*. Не обстоит дело иначе и с *Ir*, *Sr* и *Mn*. Внесем поправки к этим не уложившимся в системе значениям, в виде соотношения $\beta = \psi [r]$. В диаграмме атомного радиуса существуют и поразительные разрывы, наблюдаемые в конце каждого периода — это атомные радиусы благородных газов.)

В этой диаграмме можно наблюдать следующие закономерности: правая, почти линейная ветвь функции сжимаемости атомного радиуса содержит литофильные элементы. В то время, когда левая ветвь содержит халкофильные элементы, сидерофильные элементы находятся в стыку ветвей. Литофильная ветвь содержит почти исключительно элементы, кристаллизирующиеся в правильной системе. В той же правильной системе кристаллизируются элементы халкофильной ветви, находящиеся близко к литофильной ветви.

Однако бóльшая часть халкофильной ветви не кристаллизируется по правильной системе.

Кристаллическое строение *Mn*, кажущееся исключением, показывает несколько вариаций. То обстоятельство, что он отошел от литофильной ветви, объясняется неточным определением его атомного радиуса. При неизменной величине атомного радиуса значение сжимаемости уменьшается с увеличением главных квантовых чисел.

Таблица

Table

Главное квант. число Princ. quantum number	Атомный номер Atomic number	Элемент Element	Атомный объем Atomic volume	Исходная величина сжимаемости Initial compr.	Экстрапол. исходная величина сжимаемости Extrapol. init. compr.	Атомный радиус Atomic radius
n = 1	1	H	15,0			1,54
	2	He	21,8			1,45
	3	Li	13,4	88,9		1,52
	4	Be	4,7	7,95		1,12
	5	B	4,3	5,58		0,97
n = 2	6	C	3,6	1,8		0,77
	7	N	12,4			0,71
	8	O	10,2			0,60
	9	F	12,3			0,64
	10	Ne	17,5			1,60
	11	Na	24,0	159,3		1,86
	12	Mg	14,5	30,08		1,60
	13	Al	10,2	13,65		1,43
n = 3	14	Si	12,4	3,1		1,17
	15	P	11,2	(28,8)		1,10
	16	S	16,0	(125,0)		1,04
	17	Cl	24,2			1,07
	18	A	29,6		280	1,91
	19	K	45,1	363,5		2,31
	20	Ca	26,0	58,0		1,96
	21	Sc	19,1	—	54—66	1,51
	22	Ti	10,9	8,09		1,46
	23	V	9,4	6,17		1,30
	24	Cr	7,6	5,25		1,25
	25	Mn	7,9	8,03		1,18
	26	Fe	7,2	5,95		1,24
n = 4	27	Co	6,4	5,46		1,25
	28	Ni	6,7	5,35		1,24
	29	Cu	8,0	7,29		1,28
	30	Zn	9,3	16,93		1,33
	31	Ga	11,0	—	15,0	1,22
	32	Ge	12,9	14,35		1,22

Главное квант. число Princ. quantum number	Атомный номер Atomic number	Элемент Element	Атомный объем Atomic volume	Исходная величина сжимаемости Initial compr.	Экстрапол. исходная величина сжимаености Extrapol. init. compr.	Атомный радиус Atomic radius
	33	As	13,0	31,6		1,25
n = 4	34	Se	16,0	(119,0)		1,16
	35	Br	25,1			1,19
	36	Kr	38,0		250—440	2,01
	37	Rb	55,8	530,0		2,43
	38	Sr	35,2	82,78		2,15
	39	Y	23,0	—	56,0	1,81
	40	Zr	15,2	11,15		1,56
	41	Nb	10,9	5,70		1,43
	42	Mo	9,5	3,63		1,36
	43	Ma	—	—		—
n = 5	44	Ru	8,6	3,48		1,33
	45	Rh	8,3	3,64		1,34
	46	Pd	9,9	5,34		1,37
	47	Ag	10,2	10,02		1,44
	48	Cd	14,8	22,5		1,49
	49	In	15,7	25,0		1,67
	50	Sn	15,7	19,09		1,40
	51	Sb	18,3	27,48		1,45
	52	Te	20,1	51,78		1,43
	53	J	26,1	127,0		1,36
	54	Xe	33,5	—	160,0	2,20
	55	Cs	70,6	710,0		2,62
	56	Ba	37,6	103,9		2,17
	57	La	22,7	35,78		1,87
	58	Ce	20,7	46,49		1,82
	59	Pr	21,1	34,5		1,82
	72	Hf	—	—		1,58
	73	Ta	10,5	4,84		1,43
	74	W	9,4	3,20		1,36
	75	Re	9,2	—	3,2	0,56
n = 6	76	Os	8,8	—	2,8	1,35
	77	Ir	9,5	2,69		1,35

Главное квант. число Princ. quantum number	Атомный номер Atomic number	Элемент Element	Атомный объем Atomic volume	Исходная величина сжимаемости Initial compr.	Экстрапол. исходная величина сжимаемости Extrapol. init. compr.	Атомный радиус Atomic radius
	78	Pt	9,7	3,63		1,38
	79	Au	10,2	5,84		1,44
	80	Hg	15,0	35,0		1,50
	81	Tl	17,2	35,5		1,70
n = 6	82	Pb	19,2	24,15		1,75
	83	Bi	20,0	29,70		1,55
	84	Po	20,8		30,0	
	85					
	86	Em				
	87					
	88					
	89					
n = 7	90	Th	20,9	18,50		1,80
	91					
	92	U	17,6	9,81		1,38

ON THE COMPRESSIBILITY OF ELEMENTS

by

L. EGYED

University Lorand Eötvös, Budapest

Lecture delivered at the Hungarian Academy of Sciences. April 9, 1953

The relative volume change of solids, $\frac{\Delta V}{V_0} = \varphi(p)$, as shown by experience, is a function of pressure. Expanding this analytical function into a Taylor series, and neglecting members of higher order, the approximate expression

$$-\frac{\Delta V}{V_\circ} = ap - bp^2$$

results. The value of compressibility is defined by the equation

$$\beta = -\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = a - 2bp.$$

Consequently, the value of initial compressibility is determined by the first coefficient of the former Taylor series. It was stated by *T. W. Richards* (1) that in his opinion the compressibility of elements is necessarily a function of atomic weight.

In the adjacent diagram (Fig. 1) the logarithm of the initial compressibility of the elements of known compressibility is plotted *versus* atomic number, and the periodicity postulated is clearly evident.

The similarity of this diagram and the diagram of atomic volumes (Fig. 2) is very remarkable. To obtain a more exact relation, atomic volumes were plotted *versus* initial compressibility, using logarithmic coordinates. The diagram obtained (Fig. 3) shows that greater atomic volumes are generally connected with a greater initial compressibility. Moreover, a linear relation exists between the logarithm of the compressibility and the atomic volume of the elements of the same principal quantum number. The compressibility is, consequently, a function of some power of the atomic volume. The straight lines, expressing the linearity of the logarithm functions, are parallel to each other, consequently the relation is expressed by the same power in the case of each principal quantum number. The greatest scattering of values is observed at principal quantum number 4. Here the parallelity of the line is not evident, either (dashed line).

The siderophile elements, as those with the smallest atomic compressibility and atomic volume, are found on the left side of the diagram. Designating the number $\frac{n-1}{V} = d_c$ as the complete electron density, where V equals the atomic volume, and n the principal quantum number, we can state that the compressibility of the atom is a monotone function of the reciproque of complete electron density. By the above relation it is possible to determine approximately the initial compressibility of elements of known atomic volume. So for instance the determination of the initial compressibility of inert gases can be done.

In the adjacent table some extra- and intrapolated initial compressibility values of some elements, mostly inert gases, are represented beside the values measured. These data show that the compressibility of inert gases is somewhat smaller than that of the neighbouring alkali metals, contrary to *Bridgman*'s opinion concerning this question, (2) but, on the other hand, it is greater than the critical compressibility of alkali metals of the same principal quantum number. If the logarithm of initial compressibility is plotted *versus* the logarithm of atomic radii for each principal quantum number, the diagram 4 a, b, c, d, e results. (Fig. 4) (The values of this diagram were subjected to some corrections. For, if the atomic radii are plotted *versus* atomic number, some discrepancies are observed in the resulting diagram. Incongruent points of this kind occur at Sc, further at Tl, Pb, Bi, and finally at Ir, Sr, Mn. These values were corrected in the relation $\beta = \psi(v)$. There is another remarkable discrepancy in the diagram of atomic radii occurring at the end of each period, i. e. at the atomic radii of inert gases.)

Out of this diagram the following relations are deduced: The almost linear right side of the function of compressibility *versus* atomic radius contains the lithophile elements. On the left side the chalcophile elements are situated, whereas the siderophile elements occur at the meeting point of the two branches.

The lithophile branch contains elements crystallizing almost without exception in the cubic system. The elements of the chalcophile branch situated in the vicinity of the lithophile branch also crystallize in the cubic system. Most of the chalcophile elements, however, crystallize in systems other than cubic.

The crystal structure of the seemingly exceptional Mn possesses several modifications, and its deviation from the lithophile branch may perhaps be caused by the uncertain determination of its atomic radius.

The value of compressibility, supposing equal atomic radii, diminishes with the increase of the principal quantum number.

LITERATURE

1. *Bridgman :* The physics of high pressure. London, 1949. p. 159.
2. *Bridgman :* ibid. p. 165.

NEUE GRUNDSÄTZLICHE GESICHTSPUNKTE ZUR THEORIE UND PRAXIS DER DIFFERENTIAL-THERMOANALYSE

Von

M. FÖLDVÁRI-VOGL und B. KLIBURSZKY

Ungarische Geologische Anstalt, Budapest

Vorgetragen in der Sitzung der Ungarischen Akademie der Wissenschaften in Budapest am 10. Dezember 1952

In den letzten 10 bis 15 Jahren hat sich das Anwendungsgebiet der Differentialthermoanalyse (D.T.A.) ständig ausgebreitet, so dass sie sich heute nicht mehr ausschliesslich auf das Gebiet der Mineralogie beschränkt, sondern gleicherweise in der organischen und anorganischen Chemie sowie bei der Bestimmung der kalorischen Werte herangezogen wird.

Die Tatsache jedoch, dass die Ergebnisse selbst zweier gleichförmig gebauter thermischer Apparate nicht direkt miteinander vergleichbar sind, sowie der Umstand, dass die Resultate der einzelnen Forscher nicht nur nicht miteinander übereinstimmen, sondern oft auch geradezu einander widersprechen, wies darauf hin, dass weder das Prinzip des Mechanismus des Apparates noch das des thermischen Prozesses genügend geklärt war. Wenn man nämlich den Zweck des Apparates bestimmt und die Wirkungsweise seines Mechanismus prinzipiell klarstellt, dann wird man auch richtige Grundsätze für den Bau des Apparates und eine Erklärung für die bisher festgestellten Abweichungen und Widersprüche erhalten.

Auf Anregung von Prof. *Szádeczky* versuchten die Ungarische Geologische Anstalt und die Geochemische Forschungsgruppe der Ungarischen Akademie der Wissenschaften in kollektiver Arbeit diese prinzipiellen Fragen zu klären. Als Ergebnis dieser Arbeit darf nun festgestellt werden, dass es gelungen ist, für mehrere Einzelheiten dieses Prozesses eine beruhigende Erklärung zu finden, deren Richtigkeit auch experimentell bestätigt werden konnte.

Das Prinzip der meisten D.T.A.-Apparate besteht darin, dass sich in einem sich mit gleichmässiger Geschwindigkeit erhitzenden Probebehälterblock zumindest drei Bohrungen befinden ; in zwei von diesen Bohrungen wird ein inertes Material eingebracht (das sich trotz der Temperaturerhöhung nicht verändert), während in die dritte Bohrung die zu untersuchende Probe gelangt. In allen drei Bohrungen befinden sich Thermoelemente, die eine der Temperatur proportionale Spannung geben (vgl. Abb. 1). Am Instrument des in der 1. Bohrung befindlichen Thermoelementes Th_1 wird die jeweilige Temperatur des dort befindlichen inerten Materials abgelesen, während die Thermoelemente

Th_2 und Th_3 einander gegenübergeschaltet sind und die Temperaturdifferenz der beiden Materialien in einem Galvanometer anzeigen.

So einfach dieses Prinzip auch aussieht, so viele Schwierigkeiten ergeben sich aus ihm. Das Thermoelement Th_1 zeigt nämlich nicht die Temperatur der Probe selbst an, sondern das Temperaturintervall, innerhalb dessen der Zerfall des Materials eingetreten ist. Diese Lösung ist unrichtig — obgleich die meisten Forscher gerade diese gewählt und verwirklicht haben —, weshalb dann auch die Ergebnisse voneinander abweichen und sich widersprechen. Ein solcher Widerspruch besteht z. B. darin, dass bei der Bauxitbestimmung laut ein-

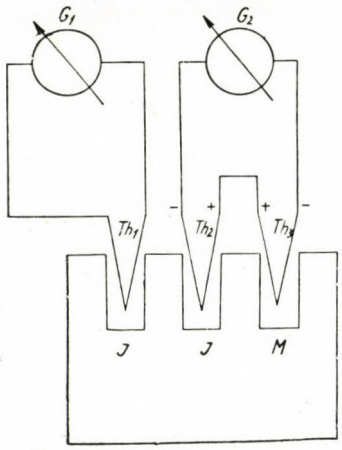


Abb. 1

zelnen Forschern zuerst die Spitze des Diaspors auftritt, laut anderen die des Böhmits, obwohl zwischen den beiden Spitzen ein Unterschied von rund 30° C vorhanden ist. Der hauptsächliche Grund für die allgemeine Verbreitung dieser unrichtigen Lösung dürfte vielleicht darin zu suchen sein, dass sich schaltungstechnisch keine andere Lösung ergab. Die Forscher waren bestrebt, zumindest die Aussenfaktoren reproduzierbar zu gestalten. So schenkten sie der gleichmässigen Pulverisierung des Materials und der gleichmässigen Erhöhung der Temperatur sowie der thermischen Symmetrie der Apparatanordnung grosse Aufmerksamkeit. Dadurch erreichten sie auch tatsächlich, dass sie zumindest die Streuung der Resultate genau fixieren konnten. Bezüglich der Erhitzungsgeschwindigkeit erwies sich in der Praxis eine Erhöhung um 10^0 C je Minute als am günstigsten. Später soll gezeigt werden, dass dies auch prinzipiell ein richtiger Wert ist.

Zuerst wurde von den Verfassern der vorliegenden Arbeit versucht, den sich in den Bohrungen während der Erhitzung abspielenden Prozess klarzulegen und festzustellen, inwieweit die Instrumente diesen Prozess auch widerspiegeln.

Trägt man in ein Koordinatensystem die Temperaturerhöhung des in den Ofen gestellten Probebehälterblocks als Funktion der Zeit auf, so erhält man die in Abb. 2 mit X bezeichnete Gerade. Die Temperatur der inerten Materialien wird sich parallel zur Temperatur des Probebehälters erhöhen. Natürlich ist dies nur eine erste Näherung und eine Vereinfachung der sich abspielenden Prozesse, da man ja eigentlich an Stelle von Geraden stets aufeinanderfolgende Teile exponentieller Kurven erhält, was selbst dann der Fall ist, wenn man die Temperaturerhöhung mit einem Programmkontrollapparat konstant hält.

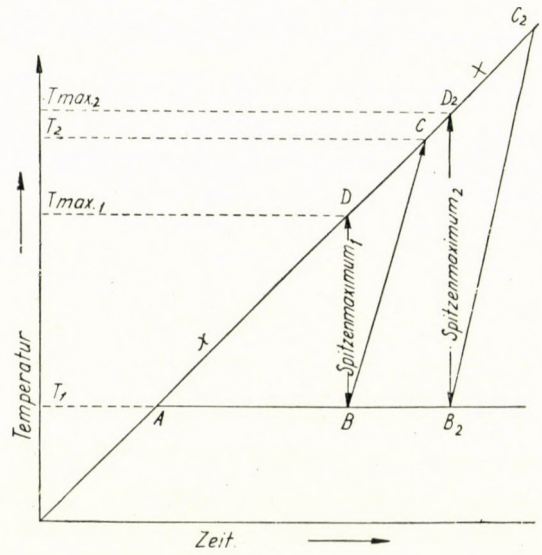


Abb. 2

Nun sei betrachtet, was in der Bohrung vor sich geht, in der sich das mit der Temperaturerhöhung zerfallende oder sich verändernde Material befindet. Bis zu dem Punkte A, bis zu welchem keinerlei Veränderung im Material stattfindet, erhöht sich die Temperatur des Musters gleichfalls parallel zur Geraden X. Setzt man nun beim Punkte A eine endotherme Reaktion voraus, so erhöht sich infolge der Veränderung des Materials seine Temperatur nicht weiter, da die eintreffende Wärme durch den Wärmeabsorptionsprozess verbraucht wird. Dies bedeutet also, dass wenn man die Temperatur im Material selbst feststellte, die Temperaturerhöhung vom Punkte A angefangen stehen bleiben würde. In Abb. 2 wird dies durch die Waagerechte AB angezeigt. Die Strecke AB wird nur in zwei Fällen auch tatsächlich waagerecht sein, u. zw. erstens dann, wenn sich ein Prozess abspielt, der nicht durch die Korngrösse des Materials beeinflusst wird, wie z. B. die allotropen Umwandlungen, und zweitens im Falle, dass das zu untersuchende Material eine vollständig homogene

Korngrösse aufweist. Wenn die Korngrösse nicht homogen ist — und sie ist es im allgemeinen nicht, da man ja auch durch Sieben in der Regel nur die maximale Korngrösse regulieren kann —, dann wird die Temperaturveränderung während des Prozesses anstatt durch die Gerade AB durch die in Abb. 4 aufgetragene schiefe Gerade $A'B'$ dargestellt.

Beim Erreichen des Punktes B bzw. B', wenn der mit der Wärmeabsorption verbundene Prozess zu Ende geht, dient die zum Material gelangende Wärmeenergie nur mehr dazu, das Material auf die inzwischen im Block angestiegene höhere Temperatur zu erhitzen (die Gerade BC). Nach Erreichen des Punktes C steigt, wenn keine andere Veränderung eintritt, die Temperatur in allen drei Bohrungen wieder parallel an.

Es sei nun untersucht, was die Instrumente während des Prozesses anzeigen. Das an das Thermoelement Th_1 angeschlossene Galvanometer G_1 gibt die Gerade X an. Das Thermoelement Th_2 würde gleichfalls die Gerade X reproduzieren, während das Thermoelement Th_3 gleichzeitig damit nur bis zum Punkte A parallel zur Geraden X gehen und danach die Strecke ABC anzeigen würde. Das Galvanometer G_2, das zwischen die gegengeschalteten Thermoelemente Th_2 und Th_3 geschaltet ist, wird also die Temperaturdifferenz der in den zwei Bohrungen befindlichen Materialien geben. Die Grösse des jeweiligen Ausschlages des Galvanometers G_2 lässt sich aus der Abbildung ermitteln, wenn man die Gerade X mit der Kurve ABC durch Geraden verbindet, die parallel zur Koordinate der Temperatur verlaufen. Dies gibt die sogenannte Spitze der D.T.A.-Kurve, deren Fläche — wenn man die gleichen Erhitzungsverhältnisse annimmt — wie aus der Abbildung ersichtlich, der Menge des die Spitze hervorrufenden Materials proportional ist.

Die Forscher haben bisher in völlig übereinstimmender Weise die vom Thermoelement Th_1 gemessene Temperatur als die Umwandlungstemperatur des Materials angegeben, die dann abgelesen wurde, als das Galvanometer G_2 das Spitzenmaximum T_{max} anzeigte. Dies war natürlich keine charakteristische Angabe, da ja die Spitze in keinerlei Beziehung zur Temperatur des inerten Materials steht und da die am Thermoelement Th_1 abgelesene Temperatur nicht die Temperatur ist, bei welcher der Zerfall eintritt, sondern eine unbedingt höhere Temperatur, wie dies auch aus Abb. 2 ersichtlich ist. Um einen groben Vergleich zu gebrauchen, ähnelte die bisherige Methode jemandem, der die Temperatur des Wassers so zu bestimmen versuchte, dass er mit einem Thermometer die Temperatur der Gefässwand mass. Der Grund, dass diese Lösung gewählt wurde, bestand darin, dass, abgesehen von einigen unrichtigen Versuchen, nicht eine Ausführung verwirklicht werden konnte, bei der dasselbe Thermoelement, das in das zu untersuchende Material gesteckt wird, gleichzeitig sowohl die Temperatur des Materials misst als auch die nötige Spannung für das Differentialgalvanometer liefert. *Barshad* [1] z. B. erkannte die Bedeutung einer Messung der Temperatur im zerfallenden Material selbst, weshalb

er auch in die Bohrung unter und über das zu prüfende Muster zwei verschiedene Materialien von bekannter Umwandlungstemperatur einbrachte und so die tatsächliche Zerfalltemperatur auf einen Bereich zwischen zwei sicheren Grenzen beschränkte.

Aus den Erwägungen ergab es sich somit klar und deutlich, dass der richtige Weg dann eingeschlagen wird, wenn man die jeweilige Temperatur auch im zu prüfenden Material misst.

Es wurde nun versucht, dieses Prinzip mit einem neuen Apparat — der von den Verfassern im November 1952 fertiggestellt wurde und der seither ständig benutzt wird — zu verwirklichen. Ausser dieser grundsätzlichen Änderung ging das Bestreben beim Bau des Apparates auch dahin, die Erzielung anderer praktischer Vorteile sicherzustellen.

Ähnlich wie jeder D.T.A.-Apparat besteht auch die neu konstruierte Einrichtung aus drei wesentlichen Teilen: 1. aus dem Ofen und aus der den Heizstrom des Ofens regulierenden Einrichtung, 2. aus dem Block zur Aufnahme der Materialproben, aus den Thermoelementen und den zu ihnen gehörigen Messinstrumenten und 3. aus der Registriervorrichtung.

Beim Bau des Ofens wurde von folgender grundsätzlichen Überlegung ausgegangen. Die gleichmässige Regulierung der vorgeschriebenen, verhältnismässig schnellen Temperaturzunahme lässt sich nur dann sicherstellen, wenn die Temperatur des Ofens rasch auf die Veränderung des Regulators reagiert. Dies kann prinzipiell dadurch verwirklicht werden, dass man die Wärmekapazität des Ofens im Gegensatz zu den bisher üblichen Ofenausführungen senkt. Zu diesem Zwecke wird der mit Porzellanperlen isolierte Heizdraht auf die Innenfläche eines Rohres aus keramischem Material gewickelt. Hierdurch wird erreicht, dass der Heizdraht seine Hitze unmittelbar auf den Probebehälter ausstrahlt, so dass die Temperatur im Probebehälter der jeweiligen Regulierung des Ofenstromes binnen 1—2 Minuten folgt. Auf diese Weise kann das vorgeschriebene Programm während der Erhitzung mit einer Abweichung von etwa 10^0 C eingehalten werden. Ein grosser Vorteil dieser Heizkörperform besteht darin, dass der Temperaturgradient zwischen dem Heizkörper und dem Probebehälter gering ist, d. h. nur etwa 50—60^0 C je cm beträgt. Hiermit geht auch der praktische Vorteil Hand in Hand, dass der Heizdraht zur Erreichung der im Block gewünschten Temperatur nicht überflüssigerweise überhitzt werden muss, was eine lange Lebensdauer des Ofens gewährleistet.

Der Innendurchmesser des im Ofen verwendeten keramischen Rohres betrug ungefähr 70 mm, der Durchmesser des Heizdrahtes, Marke »Kantál A«, 0,7 mm und die maximale Leistung 450 W (im Gegensatz zu den bisher üblichen 1—2 kW). Der Ofen wird bei Beginn der Messung senkrecht über den die Probe enthaltenden Block gestülpt, so dass der Block in die Mitte des Heizraumes zu liegen kommt. Die gleichmässige Erhitzung des Ofens wurde durch

einen Widerstand sichergestellt, der durch ein mit einem Synchronmotor angetriebenes Uhrwerk stufenweise verstellt wurde.

Der Probebehälter war ein Zylinder aus feuerfestem Stahl mit hohem Chrom- und Nickelgehalt, der einen Durchmesser von 30 mm und eine Höhe von 20 mm aufwies. Abweichend von der allgemeinen Ausführung sind in diesem Block nur zwei Bohrungen vorhanden: in die eine wird die zu untersuchende Probe, in die andere das thermisch inerte Material eingewogen. In beide

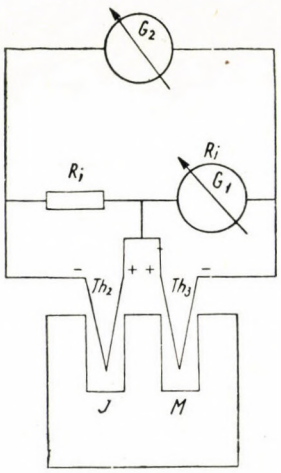


Abb. 3

Materialien kommt die Schweissstelle eines Pt—PtRh-Thermoelementes. Es gelang schaltungstechnisch die Aufgabe zu lösen, dass das in das zu prüfende Material hineinreichende Thermoelement gleichzeitig die Temperatur der Probe messe und auch das Differentialgalvanometer mit Strom beliefere, wenn in der Probe ein Temperaturunterschied im Vergleich zum inerten Material auftritt.

Die brückenartige Schaltung der Thermoelemente wird in Abb. 3 gezeigt. Das an das Thermoelement Th_2 geschaltete Galvanometer G_1 misst im Material die jeweilige Temperatur. Das zwischen die gegenübergeschalteten Thermoelemente Th_3 und Th_2 geschaltete Galvanometer G_2 zeigt dagegen die Temperaturdifferenz zwischen der Probe und dem inerten Material an. Um die Asymmetrie der Schaltung zu beheben, wurde zwischen die Punkte 1. und 2. ein Widerstand von soviel Ohm geschaltet, als der innere Widerstand R_i des Galvanometers G_1 beträgt.

Das Galvanometer G_2 soll womöglich einen kleinen inneren Widerstand und eine grosse Spannungsempfindlichkeit aufweisen. Bei den D.T.A.-Bestimmungen wurde ein Lichtmarkengalvanometer mit Spannbandaufhängung und einem kombinierten Nebenschluss in Ayrtonscher Schaltung verwendet.

Auch beim Einbau des Probebehälterblockes wurden neue praktische Gesichtspunkte berücksichtigt. Es wurde nämlich darauf geachtet, dass zur zentralen, stets wiederholbaren Befestigung des Blockes kein neues Bauelement in den Innenraum des Ofens eingeführt werde, um eine Erhöhung der Wärmekapazität des Systems, d. h. seiner thermischen Trägheit zu vermeiden. Zur Fixierung des Blockes B dienen die Isolationsteile aus Porzellan der Thermoelemente Th_1 und Th_2, welche wiederum ausserhalb des Erhitzungsraumes des Ofens, gegen Hitzekorrosion geschützt befestigt sind (vgl. Abb. 4).

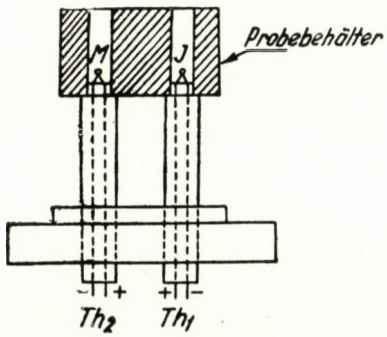


Abb. 4

Dadurch, dass die Porzellanteile der Thermoelemente in der Bohrung des Probebehälterblockes angeordnet sind, stehen auch die Thermoelemente genau in der Mitte der Bohrung, was für die Reproduzierbarkeit der Messungen wesentlich ist. Ein weiterer Vorteil der hier beschriebenen Lösung besteht darin, dass wegen der symmetrischen Anordnung der beiden Bohrungen die infolge der Hitzekorrosion eintretende Formänderung des Blockes die Messung nicht beeinflusst.

Die Registriervorrichtung zeigt den üblichen Aufbau, nämlich eine von einem Motor angetriebene Walze, auf der ein lichtempfindliches Papier befestigt ist. Auf diesem wird der vom Spiegel des Galvanometers reflektierte Lichtstrahl registriert.

Es ist nun offenkundig, dass durch die Tatsache, dass die Temperatur in der Probe selbst gemessen wird, das wirkliche Temperaturintervall des Zerfalls angegeben werden kann (die zu den Punkten A und B' gehörigen Temperaturwerte in Abb. 5). Wenn es sich um eine von der Korngrösse unabhängige Veränderung handelt, oder aber das Material von völlig homogener Korngrösse ist, so kann der Zerfallprozess anstatt durch das Temperaturintervall durch eine einzige Temperaturangabe charakterisiert werden T_1 (in Abb. 2). Es ist auch offenbar, dass die untere Temperaturgrenze eines Zerfallprozesses stets von der kleinsten vorhandenen Korngrösse beeinflusst wird und dass die Steilheit der

Geraden AB' (Abb. 5) von der weiteren Verteilung der Korngrössen und die Länge der Strecke AB' von der Menge des Materials abhängen. Das Quadrat der Länge AB bzw. die ihr proportionale Fläche des Dreieckes ABC (Abb. 2) ist das Mass für die Menge des betreffenden Materials. In Abb. 2 stellt das Dreieck AB_2C_2 ein zu einer grösseren Materialmenge gehöriges Dreieck dar. Dem maximalen Ausschlag des an das Differentialthermoelement geschalteten Galvanometers

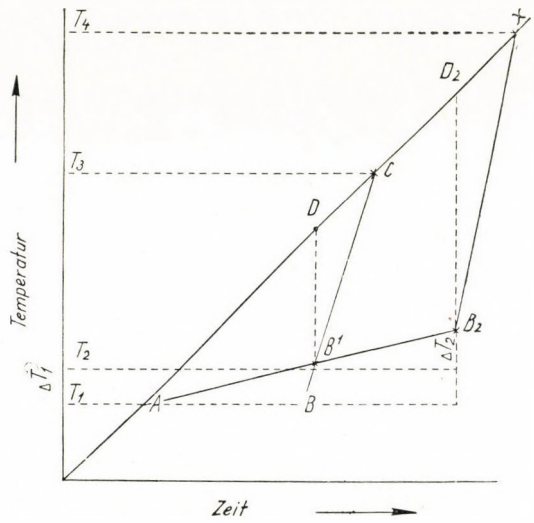


Abb. 5

G_2 entspricht die Strecke BD, bzw. bei grösseren Materialmengen die Strecke B_2D_2. Jetzt ist ein Punkt in den Erörterungen erreicht, wo eine bisher allgemein bekannte, auch von den Verfassern an ihrem alten Apparate dauernd beobachtete Erscheinung erklärt werden kann.

Die Erfahrung zeigte nämlich, dass bei der Aufnahme von D.T.A.-Kurven von zunehmenden Materialmengen sich die endothermen Spitzenmaxima der Kurven bei der üblichen Darstellungsmethode stets gegen die höheren Temperaturen verschoben [2]. Wie aus Abb. 2 deutlich ersichtlich, war dies eine Folge davon, dass wenn man die jeweilige Temperatur nicht in der Probe selbst, sondern längs der Kurve X mass, bei kleineren Materialmengen als Kurvenmaximum die Temperatur T_{max} und bei grösseren Materialmengen die Temperatur T_{max2} angegeben wurde. Wenn dagegen das Spitzenmaximum im Material selbst gemessen wird, so bezeichnet im idealen Falle die Temperatur T_1 bei jeder Materialmenge gleicherweise den Anfang als auch das Maximum der Spitze. Bei heterogenen Korngrössen (Abb. 5) wird man auch mit der neuen Messmethode eine von der Materialmenge abhängige Zunahme des Spitzenmaximums feststellen können. Es ist dies der aus Abb. 5 ersichtliche Wert ΔT_2, der jedoch

wesentlich kleiner ist als die bisherigen Verschiebungen des Maximums. Während nämlich nach den Literaturangaben bisher die Verschiebung des Spitzenmaximums selbst bis zu 50—60° C betragen konnte, veränderte sich nach den neuen Messungen der Wert ΔT_2 höchstens um 10—15° C. Die mit dem neuen Apparat durchgeführten zahlreichen Bestimmungen erbrachten auch eine experimentelle Bestätigung der theoretischen Überlegungen. Die Spitzenmaxima waren entsprechend dem dargelegten Prinzipe um 10—20° C geringer als bei dem nach dem alten, bekannten Prinzip funktionierenden Apparat, es verbesserte sich die Reproduzierbarkeit der D.T.A. in bedeutendem Ausmass und die von der Materialmenge abhängige Verschiebung der Maximaltemperaturen nahm beträchtlich ab.

Die Bestimmung der Spitzenmaxima nach der alten Messmethode dürfte auch die bereits erwähnte Abweichung verursacht haben, die sich bei verschiedenen Forschern für die Zersetzungstemperatur des Böhmits und des Diaspors ergab. Die bei niedrigerer Temperatur erscheinende Spitze einer kleineren Böhmitmenge konnte infolge der erwähnten Ursachen mit der bei höheren Temperaturen auftretenden Spitze einer grossen Diaspormenge verwechselt werden.

Der Wert ΔT_2 kann bei der neuen Messmethode noch weiter verringert werden, wenn man die Analysen im allgemeinen an kleinen Materialmengen durchführt. Bei qualitativen Messungen, wo das Ziel in der Bestimmung und qualitativen Analyse des Materials besteht, ist es also wesentlich, das Spitzenmaximum je genauer festzustellen. Deshalb wird man in solchen Fällen mit womöglich geringen Materialmengen und bei einer entsprechenden Instrumentenempfindlichkeit arbeiten. Bei quantitativen Messungen dagegen, wo man gut messbare Spitzenflächen braucht, wird es weiterhin zweckmässig sein, mit grösseren Materialmengen zu arbeiten. Für beide Anforderungen gibt es eine obere und eine untere Grenze. Die untere Grenze der bei der qualitativen Methode üblichen kleinen Materialmenge ist durch die thermische Instabilität des ganzen Systems gegeben, da nämlich die erkennbare Spitze in den durch die Erhöhung der Empfindlichkeit vergrösserten Schwankungen der Basislinie verschwindet. Infolgedessen müssen diese Apparate ausser grosser elektrischer Empfindlichkeit auch eine grosse thermische Stabilität aufweisen. Bei den quantitativen Bestimmungen hingegen wird die obere Grenze des einzumessenden Materials durch die Breite des Registrierstreifens bestimmt.

Am vorteilhaftesten ist es, die Erhitzungsgeschwindigkeit, die in den vorliegenden Abbildungen durch die Richtungstangente der Geraden X bzw. durch die Spitzenhöhe veranschaulicht wird, so einzustellen, dass man ungefähr ein gleichschenkeliges Dreieck erhält, da dessen Flächenbestimmung am leichtesten und zuverlässigsten ist.

Auch die grundsätzlichen Schwierigkeiten der quantitativen Differentialthermoanalysen wurden einer Prüfung unterzogen. Hierbei wurde versucht,

die methodischen Verhältnisse klarzustellen, bei denen die Streuung der Ergebnisse am kleinsten ist.

Die Bestimmung der Materialmenge erfolgt bekanntlich durch Messung der von der Spitze umschlossenen Fläche. Hierzu ist zu bemerken, dass eine quantitative Bestimmung auf Grund der Spitzenfläche nur bei einem Material möglich sein wird, bei dem die Spitze das Ergebnis eines gut definierten, quantitativ mit Sicherheit auswertbaren und eindeutigen Prozesses ist. Ein solcher ist z. B. das Entweichen des Strukturwassers des Kaolinits oder der Zerfall der Karbonate. Dagegen ruft ein nicht eindeutiger und nur schwer reproduzierbarer Prozess die grosse endotherme Spitze der Montmorillonite hervor, die zwischen 100 und 250° C auftritt und vom Entweichen des osmotischen Wassers herrührt. Die Grösse dieser Spitze hängt auch von zahlreichen Nebenfaktoren ab. Von den Verfassern der vorliegenden Abhandlung wurden bisher quantitative Bestimmungen für Kaolinit, Hydrargillit und Kalziumkarbonat durchgeführt. Schon bei diesen ersten Bestimmungen konnte im allgemeinen eine relative Genauigkeit von 5% erreicht werden. Durch systematisches Aufdecken der Fehler und durch die Einführung einiger grundsätzlicher Neuerungen dürfte die Genauigkeit noch weiter gesteigert und das letzte Ziel, die Gewährleistung der analytischen Genauigkeit, erreicht werden können.

Bei den quantitativen Bestimmungen ist besonders grosse Sorgfalt auf die genaue Einhaltung der bereits erwähnten und auch von anderen Forschern wiederholt betonten Versuchsverhältnisse zu richten. So soll sich der Ofen tatsächlich im allgemeinen um 10° C in der Minute erhitzen. Die Korngrösse und die Einfülldichte des in die Bohrung gegebenen, zu untersuchenden Materials soll bei den einzelnen Messungen womöglich gleich sein. Des weiteren ist sorgfältig darauf zu achten, dass der Block in der Mitte des Ofens aufgestellt werde und dass der Schweisspunkt des Thermoelementes im Interesse der Gewährleistung der thermischen Symmetrie in die Mitte des Materials zu liegen komme.

Trotz genauer Einhaltung dieser Vorschriften ergaben sich aber bei der quantitativen Auswertung Schwierigkeiten, die dann zu den erwähnten Fehlerwerten führten. Der eine solche Fehler rührt davon her, dass bei der D.T.A.-Kurve die den Ruhezustand anzeigende Basislinie nach der Spitze in vielen Fällen nicht in ihre ursprüngliche Lage zurückkehrt, sondern sich in der aus Abb. 6 ersichtlichen Weise weiter oben oder weiter unten fortsetzt.

Die Erklärung hierfür ist leicht zu geben. Wenn nämlich die Spitze z. B. auf das Entweichen des Strukturwassers zurückzuführen ist, dann verliert das Material im Laufe des Prozesses seine ursprüngliche Kristallgestalt, wodurch sich seine Wärmeleitfähigkeit verändert. Dies verursacht dann die Entstehung anderer Erhitzungsverhältnisse, als sie beim inerten Material bestehen. In solchen Fällen entsteht nun die Frage, welche Basislinie zur Ausmessung der Spitzenfläche herangezogen werden soll. Mit diesem Problem beschäftigte sich auch

Berg [3] und gelangte zu einer graphischen Näherungslösung für solche Fälle (vgl. Abb. 6).

Berg zog vom Maximum der Spitze eine Senkrechte zur waagerechten Richtung und verband den so erhaltenen Punkt *d* mit dem Anfangs- und dem Endpunkt der Krümmung. Dann planimetrierte er die von der Kurve von oben mit den Geraden *dc* und *de* begrenzte Fläche. *Berg* gab keine theoretische Erklärung für seine graphische Lösung, doch lässt sich deren Richtigkeit auch theoretisch

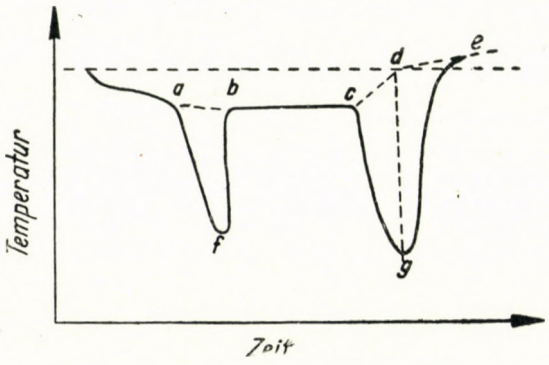


Abb. 6

leicht nachweisen. In Abb. 6 wird — wie ersichtlich — die ganze Fläche der Spitze durch die Summe zweier Prozesse gegeben. Im Falle eines Wärmeabsorptionsprozesses bedeutet die erste Fläche *cdg* die in den Umwandlungsprozess investierte Wärmemenge, während die zweite Fläche *dge* die zur Erhitzung des Materials auf die Temperatur der Umgebung notwendige Wärmemenge darstellt. Die Summe dieser beiden Flächen gibt die gesamte verbrauchte Wärmemenge an, die stets der vorhandenen Materialmenge proportional ist.

Eine andere Schwierigkeit bei der Messung der Spitzenfläche pflegt dann aufzutreten, wenn bei einem aus mehreren Komponenten bestehenden Material zwei Bestandteile vorhanden sind, deren Spitzen überlappen oder sich eventuell gerade decken.

Berg gab auch für die Messung zweier sich teilweise deckender Spitzen eine graphische Lösung, die im Prinzip mit der auf eine Spitze bezüglichen Lösung identisch ist, nunmehr aber auf beide Spitzen angewandt wird.

In Abb. 7 wird der thermische Prozess gemäss den obenstehenden Überlegungen dargestellt, wobei die Spitzen von zwei Prozessen dann voneinander getrennt erscheinen werden, wenn die Temperatur des Endpunktes des einen Prozesses (T_2) niedriger ist als die Temperatur des Anfangspunktes des nachfolgenden Prozesses (T_3). Wenn dagegen T_2 höher ist als T_3, dann tritt das in der Abbildung sichtbare Zusamenfallen der beiden Spitzen ein. Wie oben

bewiesen, hängen auch das Maximum und der Endpunkt der Reaktion von der Menge des Materials ab, so dass *durch eine Verminderung der Probemenge in vielen Fällen eine Trennung der Spitzen erreicht werden kann.* Wenn die Spitzen derart nahe zueinander liegen, dass auch diese Methode nicht zum Ziele führt, so sei zur Lösung des Problems folgendes Verfahren empfohlen:

In die eine Bohrung des Probebehälters wird das aus mehreren Komponenten zusammengesetzte Material eingemessen, und in die andere Bohrung

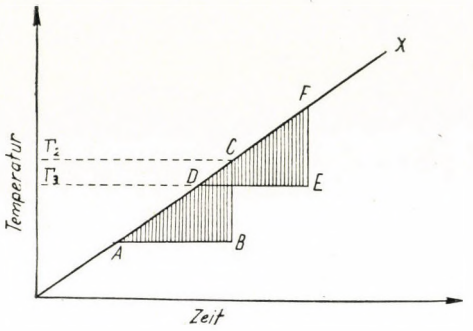


Abb. 7

nicht das reine inerte Material eingefüllt, sondern es wird diesem zuvor auch die eine störende Komponente beigemengt. Nach einigen Versuchen zur Feststellung des richtigen Mischungsverhältnisses kann erreicht werden, dass dem inerten Material ebensoviel der störenden Komponente zugegeben wird, wie in dem zu prüfenden Material vorhanden sind. Dies wird dadurch angezeigt, dass die Spitze der störenden Komponente gerade verschwindet. Dadurch wurde nicht nur die Spitze der übrigen Komponenten zur Abmessung geeignet, sondern zugleich auch die Menge der störenden Komponente bestimmt.

Die Anwendung dieser Methode sei auch an einem praktischen Beispiel veranschaulicht. Bei den Bauxituntersuchungen ist es ein häufiger Fall, dass sich die endothermen Spitzen des Böhmits und Kaolinits nicht voneinander trennen, da zwischen ihnen nur ein Unterschied von etwa 20—30° C besteht. Wenn nun die Aufgabe lautet, die Menge des Böhmits zu bestimmen, dann ist an Stelle des inerten Materials ein kaolinithaltiges Gemisch einzuwiegen, das ungefähr die gleiche Menge Kaolinit enthalten muss, wie in der zu untersuchenden Probe ist. Auf diese Weise wird die Spitze des Kaolinits gleichsam durch Kompensation zum Verschwinden gebracht, und die Spitze des Böhmits kann dann im weiteren ungestört gemessen werden. Die zur Kompensation des Kaolinits notwendige Menge kann in erster Näherung auf Grund einer vorherigen Aufnahme festgestellt werden, da ja das Verhältnis $cm^2/\%$ bei häufiger zur Bestimmung gelangenden Materialien bekannt ist. Gelangt in die zweite Bohrung etwas mehr Kaolinit, als in der zu untersuchenden Probe enthalten ist, so

tritt an der Stelle der Kaolinitspitze eine kleine exotherme Spitze auf, neben der die Böhmitspitze noch gut wahrgenommen werden kann (vgl. Abb. 8).

Diese Methode kann selbst dann noch erfolgreich angewandt werden, wenn es sich um zwei Spitzen handelt, die vollständig zusammenfallen. In einem solchen Fall kann durch Kompensation natürlich nur eine Komponente zum Verschwinden gebracht werden, deren Gegenwart und Menge mit einer anderen Methode gesondert bestimmt wurde.

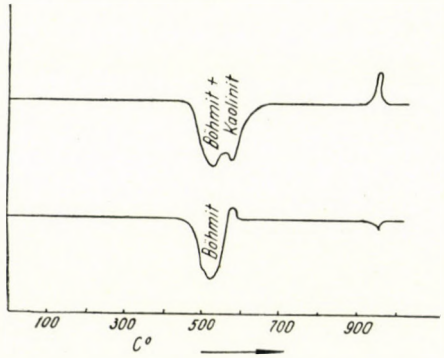


Abb. 8

Diese von den Verfassern ausgearbeitete Methode, die im weiteren *Kompensationsmethode* genannt werden soll, wurde auch zur Lösung anderer quantativer Aufgaben häufig herangezogen. So wird sie z. B. zur genauen quantitativen Bestimmung im Falle einer einzigen Spitze anstatt der Ausmessung der ganzen Spitzenfläche angewandt. Bei der Bestimmung wird so vorgegangen, dass man auf Grund einer vorherigen informativen Aufnahme die Menge der zu untersuchenden Mineralkomponente auf die übliche Weise mit der üblichen Genauigkeit bestimmt. Danach wird eine künstliche Mischung zubereitet, welche die fragliche Komponente in der vorher bestimmten und genau abgemessenen Menge enthält. Diese Mischung wird in die zweite Bohrung eingefüllt. Die Aufnahme wird nun bei grosser Galvanometerempfindlichkeit wiederholt. Wenn an der Stelle der fraglichen Spitze eine Abweichung auftritt, so gibt diese das Ausmass des Unterschiedes an, der zwischen den beiden prozentualen Zusammensetzungen besteht und der eigentlich den Fehler der ersten Bestimmung darstellt. Wenn man die Fläche dieser Abweichung durch Messung bestimmt, so kann der Wert der ersten Bestimmung mit dem so erhaltenen Prozentwert korrigiert werden. Es gelang auch, die Genauigkeit der Bestimmungen mit dieser Methode zu erhöhen, da hier anstatt der bisher üblichen 5—10%igen Genauigkeit häufig eine Genauigkeit von 1% erreicht werden konnte, weil der beim Planimetrieren begangene Fehler nur in Prozenten des Mengenunterschieds der zwei Materialien

in Erscheinung tritt. Diese Methode wurde bei der Bestimmung des Kaolinitgehaltes von Bauxiten ausprobiert, wobei in die zweite Bohrung ein Kaolinitgemisch von entsprechender Konzentration eingefüllt wurde.

Ein besonderer Vorteil der Kompensationsmethode kann auch darin erblickt werden, dass sich die Wärmeleitfähigkeit der beiden Proben — da sie ja aus Material gleicher Beschaffenheit bestehen — nach dem Abschluss des thermischen Prozesses in gleichem Ausmass verändert, so dass die Kurve nach der Spitze in jedem einzelnen Falle wieder zur ursprünglichen Basislinie zurückkehrt. Aus demselben Grunde empfehlen viele Forscher nicht das übliche totgebrannte Aluminiumpulver als inertes Material, sondern das vorhergehend totgebrannte Pulver des zu untersuchenden Musters.

Eine besondere Anwendungsmöglichkeit für die Kompensationsmethode ergab sich, als die allmähliche Veränderung der mineralischen Zusammensetzung in der Schichtenfolge geologischer Profile untersucht wurde. In diesem Falle wird in die linke bzw. rechte Bohrung eine Probe von zwei aufeinanderfolgenden Schichen gegeben. Die D.T.A. Kurve zeigt in diesem Falle auch die der Schichtenfolge entsprechende quantitative Veränderung der Mineralkomponenten an.

Auch mit den geschilderten Theorien konnten die thermischen Prozesse, die sich während der Differentialthermoanalysen abspielen, noch immer nur durch Verallgemeinerungen charakterisiert werden. Immerhin ist die Feststellung gestattet, dass die vorliegenden Ergebnisse geeignet sind, Licht in viele bisher ungeklärte Prozesse zu bringen.

Bei aufmerksamer Betrachtung der in der Fachliteratur erscheinenden Beschreibungen der D.T.A.-Einrichtungen sowie der an sie geknüpften kritischen Bemerkungen darf die Ansicht ausgesprochen werden, dass die Entwicklung der Apparate in der Richtung einer Vereinfachung der Konstruktionslösungen erfolgen wird. Mehrere Forscher betonen bereits die Vorteile der Einfachheit und Zuverlässigkeit der Lichtmarkengalvanometer gegenüber den mit elektronischen Verstärkungsvorrichtungen versehenen Schreibkonstruktionen. All dies wird aber erst dann verwirklicht werden können, wenn es gelingt, die prinzipielle Arbeitsweise des Apparates endgültig zu klären.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser der vorliegenden Abhandlung suchten eine theoretische Erklärung für die bisher ungeklärten Verhältnisse der Differentialthermoanalyse (D. T. A.).

Es ist eine alte Erfahrung, dass die Temperatur der thermischen Spitze der einzelnen Mineralien von der Konzentration des betreffenden Minerals abhängt. Ausserdem sind in den auf die Spitzenmaxima bezüglichen Angaben der verschiedenen Forscher Widersprüche vorhanden. Auf Grund von prinzipiellen Erwägungen gelangten die Verfasser zum Ergebnis, dass die zahlreichen Widersprüche vermieden werden können, wenn die jeweilige Temperatur in der zu untersuchenden Probe selbst gemessen wird. Zu diesem Zwecke wurde eine schaltungstechnische Lösung gesucht, bei der mit ein und derselben Schweissstelle des Differentialthermoelementes gleichzeitig sowohl die Temperatur wie auch die Temperaturdifferenz gemessen werden kann.

Auf Grund dieses Prinzips wurde von den Verfassern ein neuer Apparat gebaut. Die mit ihm erhaltenen Versuchsergebnisse bestätigten die Richtigkeit der entwickelten Theorie, da die charakteristischen Spitzenmaxima der einzelnen Mineralien an den mit der neuen Messmethode gewonnenen D. T. A.-Kurven sich nur in geringem Ausmass als Funktion der Konzentration des betreffenden Minerals verändern und die Temperaturen der Spitzen im allgemeinen gut reproduzierbar sind.

Es wurde auch versucht, die Genauigkeit der quantitativen D. T. A. zu erhöhen und die die Bestimmungen störenden Begleitumstände (unsichere Basislinie, zwei einander störende Spitzen usw.) auszuschalten. Mit Hilfe der von den Verfassern eingeführten sog. Kompensationsmethode konnten die störenden Faktoren vermieden und die relative Genauigkeit der quantitativen Bestimmungen im allgemeinen bis 1% erhöht werden.

Die Kompensationsmethode kann auch bei der Untersuchung der Schichtenfolgen von geologischen Profilen angewandt werden, wenn man die Veränderungen einer Mineralkomponente im Verlaufe der Schichtenfolge quantitativ bestimmen will.

SCHRIFTTUM

1. *Barshad, I.:* The Amer. Min. **37**. Nr. 7—8 (1952).
2. *Dean, L. A.:* Soil Science, **63** (1947).
3. *Berg, L. G.:* Compt. Rend. de l'Acad. Science. de l'URSS. XLIX. Nr. 9. (1945).

НОВЫЕ ПРИНЦИПИАЛЬНЫЕ ТОЧКИ ЗРЕНИЯ К ТЕОРИИ И ПРАКТИКЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

М. Фёльдвари-Фогл, Б. Клибурски

Р е з ю м е

Для не выясненных до настоящего времени обстоятельств дифференциального термического анализа искали теоретическое объяснение.

Старым опытом является то, что температура термических пиков отдельных минералов зависит от концентрации данного минерала. Помимо этого в отношении данных о пиковых температурах среди отдельных авторов имеются противоречия. В результате принципиальных соображений пришли к заключению, что много противоречий могут быть прекращены, если всегдашние температуры измеряются в самом исследуемом образце. Для достижения этой цели с точки зрения техники включений искали способ, с помощью которого с одним и тем же пунктом спайки дифференциальной термопары одновременно можно измерить температуру, а также разность температур.

Результаты опытов, проведенных новым, построенным по этому принципу прибором, подтвердили нашу теорию, так как на кривых дифференциального термического анализа, составленных по новому способу измерений, температуры характерных пиков минералов в функции концентрации данного минерала изменяются лишь в небольшой мере, и температуры пиков вообще отлично воспроизводимы.

Авторы занимались уточнением количественных термических анализов и устранением побочных обстоятельств (неопределенная базисная линия, два пика, мешающие один другому), мешающих определению. С помощью введенного нами т. н. компенсационного метода устранение мешающих побочных обстоятельств и повышение точности количественных определений вообще до относительно 1% оказались возможными.

Компенсационный метод также используется для исследования толщей геологических разрезов, когда количественное определение изменений одной из минеральных составных частей по свите является желательным.

OSTRICH AND CAMEL REMAINS FROM THE CENTRAL DANUBE BASIN

By

M. KRETZOI

Hungarian Geological Institute, Budapest

Manuscript received September 10, 1953

The Central Danube Basin, surrounded by the Carpathians and Dinarids, seen from the point of view of the distribution of vertebrate faunas, has displayed more or less independent features since the beginning of its development. Situated between three biogeographical units — the humid-atlantic European, the arid-continental Inner-Eurasian, and the warm South European-Mediterranean — it combines in some aspects the faunal elements of the three territories (least of all those of the last mentioned area). At the same time, considering certain faunal elements, it shows a distinct delimitation towards one or the other of the units. The reason for this phenomenon is to be found not so much in climatic factors, than in the effect of the mountain chains, preventing the extension of faunas.

Thus, for instance, while *Hippopotamus* and *Elephas antiquus*, common in the Quaternary faunas of Western Europe, extended as far as South Russia, travelling round the Carpathians, (as shown by German finds), where they even attained some frequency, in spite of the temporary discontinuity of the two territories in consequence of the advancement of the continental ice sheet reaching the Carpathians. The entire lack of *Hippopotamus* according to the data hitherto registered, and the lack of *E. antiquus* (except for one doubtful remain) in the far better known and richer faunal associations of the Central Danube Basin is most remarkable. Similarly, *Saiga* is entirely missing from our late glacial faunas, almost the same applies to *Sicista;* some rodents of the Eastern steppes are definitely rare — all of these being common in the South German and French faunas of the same age.

The importance of the doubtless presence of the two characteristic steppe forms to be described in the following is greatly increased by the above stated facts.

The first data concerning fossil camel were published in 1842 by J. Petényi, first modern representative of Hungarian vertebrate paleontology, [1]: he described a well preserved camel skull from Čerevič (Yugoslavia), now to be found in the collection of the Hungarian National Museum — entered originally into the catalogue as *Ursus longirostris*, later on as *Merycotherium* —

under the name *Camelus fossilis*. The fossil is mentioned under the same name by KORNHUBER [2]. After the death of PETÉNYI, it was described in detail by his colleague F. KUBINYI [3]. Under the influence of KUBINYI, in PETÉNYI's »Posthumous works« [4] it was specifically identified with dromedar, the modification being most probably due to the editor. It was also mentioned by STEFANESCU who used it for comparing with *Camelus alutensis* [5]. Finally, in the check list of Hungarian vertebrate fauna by A. KOCH [6], published in 1900, it was cancelled from the list of Hungarian fauna, being considered as an imported domestic animal of recent origin, most probably brought into the country during the Turkish occupation in the XVI—XVII centuries.

110 years after PETÉNYI's find, which, unfortunately, turned out to be of recent origin, in the last year another remain of camel entered into the possession of the Hungarian National Museum: in the dredged gravel of the Danube N of Budapest an upper molar of camel was collected by D. JÁNOSSY. As it did not necessarily prove to be fossil, either by the circumstances of its collection, or by its state of conservation (on the contrary, in spite of the occasional blue-grey hue of the enamel it had a decidedly subfossil appearance), D. JÁNOSSY desisted from describing the find — similar in size and shape to the living camels — as an extinct member of the Hungarian Quaternary fauna.

In the summer of this year in the Székesfehérvár Museum the author became aware of a metatarsus fragment coming from the *Elephas meridionalis* gravel at Ercsi and a lower molar from Kisláng, both of them remnants of a smaller camel form.

From the beginning of the systematic excavations at Kisláng, from year to year concave fragments, apparently pieces of a larger spherical surface, were encountered. Although the assumption appeared somewhat bold, considering the very great dimensions of the fragments, they were supposed to be egg shells of giant ostriches and as such were put aside until the accumulation of further data.

During the preparing and taxonomic work on the Kisláng collection it became possible to prove our original supposition: among the bone material a first phalanx of a very large ostrich occurred, and among the miscellaneous material a planospiral remain of nodous, fibrous texture was found, turning out to be the copro-urolith of a giant ostrich. In the possession of these, the supposed egg shells of ostrich were re-examined and the pores characteristic of ostrich's egg recognized. So it was proved that in the neighbourhood of the locality an ostrich species of greater size than any living or extinct type hitherto known not only lived but also hatched.

The description of the ostrich remains of Kisláng and the Ercsi and Kisláng camel finds is given in the following:

Struthio(Pachystruthio *n. sg.*) pannonicus *n. sp.*

Holotype: First phalanx, middle finger of left foot (dig. III.).

Additional material: numerous fragments of egg shells, one copro-urolith.

Occurrence: Kisláng, County Fejér, Hungary. Gravel pit at the S end of the village.

Geologic age: Calabrian-Villafrancan (horizon of *Anancus arvernensis*, *Mammuthus [Archidiskodon] meridionalis*, *Stephanorhinus etruscus*).

Diagnosis: The form to which the phalanx and other remains belong is of bigger size than any other species of *Struthio* hitherto known. The phalanx is relatively short. The plantar muscle impression is situated at the middle, the median ridge of the proximal articular surface is very shallow, displaced anteriorly: the phalanx itself is short, massive, with strongly developed articular ends. The egg shell is thick: the pores of its surface form irregular longitudinal channels. Dimensions:

1. Length of phalanx I. dig. III.: 110,0 mm; proximal width 55,0 mm; thickness 56,0 mm; width and thickness at the middle 37,5 resp. 27,3 mm; width and thickness at distal end $\pm$48 resp. $\pm$41,5 mm.

2. Thickness of egg shell fragments ranges between 2,6—3,4 mm, amounting to 3,2 mm on the average. Reconstructed size of egg: long diameter $\pm$220 mm, short diameter 180 mm.

3. Diameter of copro-urolith 51—53 mm.

Comparisons: Remains of ostrich are generally rare; the few accidental finds also consist usually of some fragments only. Consequently, the comparison of the more than 10 extinct ostrich species is carried out on the basis of size and time-and-space-distribution analogies rather than on the basis of direct morphological similarity. This indirect method is, however, also greatly hampered by the fact that the age of some of the species is unknown and moreover, most of them were established on the basis of egg shell fragments. The Kisláng ostrich may be compared with the species hitherto established in the following:

1. All the living species (*S. camelus*, *syriacus*, *massaicus*, *molybdophanes*, *australis*) differ from the new one by their slender proportions and definitely smaller size. The same is true for the egg shell fragments [8], and similar conclusions follow from the size of excrements. Longitudinal dimensions show a difference of 20—25 per cent., not to mention the differences in thickness amounting to 40—50 per cent, of the smaller form. Finally, the distribution of the egg shell pores is also different from that of any living species.

2. Among the extinct forms a lower Pliocene group occurring in the *Hipparion* faunas of Samos, Nowo-Elisawetowka, Kuyalnik, Maragha, North China and the Siwalik Hills (*S. karatheodoris*, *novorossicus*, *wimani*, *asiaticus*) stands isolated. The dimensions of this group are between those of the living

species and the Kisláng form, their proportions, however, being very different from those of the former, rather resembling those of the latter.

3. As the species of the third — Pleistocene — group were all established on the basis of egg shell fragments, the comparison becomes far more difficult [7]. Among the forms belonging to this group, BRANDT's *Struthiolithus chersonensis* of Malinowka (Cherson), described on the basis of a fossil egg, is worthy for geographical reasons of special attention. The type specimen — the only remain hitherto known — has a long diameter of 180 mm, resp. a short one of 150 mm. This is about the average of the 30 eggs found in the loess of North China and described as the species *S. anderssoni* [9]. The shell thickness of the South Russian and upper Quaternary species of China ranges between 2,1—2,6 mm, being, consequently, far smaller than that of the Kisláng fragments. A third species, also based on fragments of egg shells *(S. asiaticus)*, definitely smaller than the former possesses, moreover, a quite different shell structure.

As the eggs and egg shell fragments do not form a part of the animal itself, specific names established on this basis cannot be considered of full value according to the nomenclatural rules concerned. Consequently, even if the lower Quaternary form from Kisláng should prove identical with one of the forms of South Russia or China, the names of the latter might not be possibly considered valid for the Kisláng type.

Geographic and geologic distribution: Summarizing the data concerning the distribution of the genus *Struthio* [10], the following conclusions resulted: Ostrich species spread along with the lower Pliocene *Hipparion* faunas in the region between North China and South Russia, resp. India and Asia Minor: the limits of their African distribution cannot as yet be estimated on the basis of the available data. Characteristic, however, of the ostriches of this great region is their greater and, especially, heavier stature as compared with the living ostriches of Africa and Asia Minor. This massive, heavy line of evolution then extended upwards into the Quaternary, as attested by the Kisláng form of very great, heavy build, as well as by the strikingly great and thick-shelled eggs of Cherson and Mongolia. As to when this big-statured line ceded to the smaller, slenderer line, now inhabiting Africa, cannot be ascertained as yet. It is sure, however, that the heavy-bodied Northern tribe died out in the Quaternary, its place having been taken by the cursorial stock of Africa and Asia Minor. Nevertheless, the two evolutionary lines deserve a sharper systematic delimitation. This can be achieved by designating the greater, heavier Northern line with the new generic or subgeneric name *Pachystruthio* n. g. (vel n. sg.) based on the type of the Kisláng form. For this purpose, BRANDT's denomination *Struthiolithus* cannot be taken into consideration, as already explained, being based on no remains of the animal itself or on any species established thereon.

Camelus (*Cameliscus* n. sg.) *bessarabiensis* KHOMENKO

Studied material : M_1 or M_2 dext. from Kisláng (collected by *S. Magyar*, 1934) and the free distal end of one left Metatarsal III (?) from the gravel pit at Ercsi. Preserved in the István Király Museum, Székesfehérvár, Hungary.

The molar is brachiodont ; on the inner side a weakly protruding ridge is formed by the back corner of the metalophid, and a sharply eminent one by the endolophid. A weak but definite basal cingulum is evolved on the labial-external edge. Dimensions of the molar : length (on the grinding surface) 32,2 mm, width 17,3 mm at the front and 19,2 mm at the hind end.

The metapodial fragment is of a relatively slender, straight shape, weakly divergent. It exhibits some small lateral bending. The articular surface extends high upwards and is thin but wide. Dimensions : width and height of the metatarsal body 29,6 resp. 23,8 mm, width of articular surface 36,9 mm, thickness of the same 43,5 mm.

Comparison : Almost the total course of the phylogeny of the Camelids took place in North America, from the middle Eocene to the upper Pleistocene. Their migration to South America is due to a lower Pleistocene faunal wave (*Palaeolama*, *Hemiauchenia*, *Lama*), the representatives of which exist on the high plateaus of the Andes up to this day. It cannot be told yet, however, when and with which faunal wave they came over from America to the steppes of the Old World. As to the Old World camels the following may be stated on the basis of the scarce evidence accessible :

Up to 1903, only Pleistocene — or, at least, presumably such — camel remains were described from the Old World. The first remains were mentioned — with reserve — by CUVIER, with reference to CAMPER. Later on three teeth were described by BOJANUS, attributed by him to an extinct camel species. The fossil character of the find and especially its pertaining to the camel genus was much contested by later authors. The first doubtless fossil remains were described by FALCONER and CAUTEY, in 1836, under the name *Camelus sivalensis* and *C. antiquus*, from the Siwalik lower Pleistocene, then believed to be of Miocene age. Six years later PETÉNYI published the Čerevič find under the name *C. fossilis* : as seen above, this specimen did not prove to be fossil, either. Concerning BRANDT's *C. knoblochi* from the Volga territory, South Russia [14], the same suspicion has arisen, although the late Pleistocene age of the find and species has recently been taken for granted in Soviet literature [16]. Finally, *C. thomasi*, described by POMEL [17] from the upper Pleistocene of Algeria and STEFANESCU's *C. alutensis* from Milcovul de Jos (Roumania) [5] are to be mentioned.

After the publication of the forms mentioned above *Paracamelus gigas* was described by SCHLOSSER [18], from China, from a supposed *Hipparion* fauna. On the basis of richer material since collected, the form was, after two decades, discussed in more detail by ZDANSKY [19], while recent excavations in the thir-

ties succeeded in proving the lower Pleistocene age of the giant camel [20] formerly relegated to the lower Pliocene.

Immediately thereafter — in 1904 — a paper about the »Sarmatian or Pontian« *Procamelus chersonensis* was published by PAVLOV [21]. Later, in 1912, camel remains were described by KHOMENKO [22, 23] from the *Elephas meridionalis* gravel of South Bessarabia under the name *C. bessarabiensis*. In the same paper he mentioned the remains of another species, *C. kuyalnensis*, found in sediments of the same age from over the Dniester. Finally, camel remains were described by the same author from the *arvernensis* and *meridionalis* gravels of Malușteni, Moldavia [24], and from further Roumanian localities of lower Pleistocene or undetermined age [25], partly under the name *C. bessarabiensis* KHOMENKO, partly without specific name. Similarly, some camel remains occurred in the lower Pleistocene Khopry (Asov) fauna [26].

Of the nine Palaearctic camel species — disregarding the *Merycotherium* of BOJANUS — the Chinese *Paracamelus* and the Chersonian *Procamelus* may be excluded from comparison with the Hungarian form, the first one because of its large size, and of its far more coossified metapods : the second one — if a species based on milk teeth may be regarded as valid — because of its size similar to *Paracamelus*.

The Siwalik types are also greater than the camel of the Hungarian lower Quaternary. This is especially true for *C. sivalensis*, exceeding in size even the living forms, while *C. antiquus* is about the size of the recent species. Moreover, their similarity to the recent species distinguishes them from the Kisláng and Ercsi types. The *C. thomasi* of Africa is related to the living dromedar, and so its importance for comparison is rather limited.

C. alutensis, contrary to the forms mentioned, is much smaller than our camel (length of M_1 27 mm as compared to 32 mm of the Kisláng form). Moreover, as far as it can be judged from the inexact figure the crown of the Kisláng molar is definitely lower.

Not dealing with details concerning tall-statured *C. knoblochi*, related to *bactrianus*, we turn now to the South Russian-Roumanian finds, which are of the same age, as the Kisláng form i. e. Calabrian-Villafrancan.

C. bessarabiensis was described by KHOMENKO on the basis of a first phalanx somewhat smaller than that of the living camel but indicating a greater form than that of *C. alutensis* [22]. The remains from Malușteni, described in 1930 by SIMIONESCU, showing good accordance with the former one, were identified by the said author with the same species [24].

The metatarsal fragment from Ercsi is readily identifiable with the Malușteni metacarpal not only in size but also in the protruding, thick, rounded habitus of the median ridge of the articular surface, and the position of the intergrowth point of the two metapods resp. the small bifurcation of the free parts.

The description of *C. kuyalnensis* KHOMENKO was never published, and so the species has to be considered non-existent.

Summarizing the results of comparison it may be stated that, of all the forms hitherto described, the Kisláng and Ercsi remains are to be identified in all probability with the lower Pleistocene South Bessarabian species *C. bessarabiensis* KHOMENKO. On the basis of this fact the Quaternary distribution of Camelids may be extended from Roumania into the Central Danube Basin.

Evolutionary relations: Two very important characteristics of the Ercsi and Kisláng remains have to be emphasized from the point of view of evolutionary connections. These are : low crown of the tooth (resembling *Paracamelus gigas)*, on the one hand, and the loose intergrowth and small distal divergence of the metapods on the other. Both of these characteristics are primitive, nevertheless, the parallelism of their occurrence may not be observed on each form. In the case of *Paracamelus*, for instance, intensively fused metapods go together with low-crowned teeth, and so this species may be relegated about midway between the Malușteni, Kisláng and Ercsi forms resp. the camels of to-day. At the same time, *Paracamelus*, similarly to *C. alutensis*, possesses a well developed P_3 which induced already MATTHEWS to place this form into one of the subgenera of *Pliauchenia*, in spite of the quite high-crowned molars of this type (provided the illustration is right). Furthermore, while the remains of *Paracamelus* — at least in their majority — are of the same age as our form, the *C. alutensis* STEFANESCU, according to the suppositions is much younger.

The manifold crossing of characteristics and of degrees of evolution doubtlessly proves that the Old World *Camelids* have developed along several different lines. Due to the deficiency of data, however, the existence of only two lines, namely that of the *Paracamelus-Camelus* and the *C. alutensis-C.bessarabiensis* lines can be taken for granted. Nevertheless, on the one hand it is possible that the *Camelus* species does not originate from *Paracamelus* and, on the other that *C. alutensis*, being of taller teeth and younger age than the taller-statured *C. bessarabiensis*, represents another separate line.

Whatever the situation may be, it has to be made clear that at the time when *Paracamelus* existed in East Asia, that is in the lower Pleistocene, camels of smaller stature differing from *Paracamelus* by their more ancient pedal structure and from the living *Camelids* by possessing two well-developed premolars as compared to the single one of the living forms, lived on the South-Russian, Roumanian and Hungarian steppes. This line, as already claimed by MATTHEW [15], has to be separated from *Camelus* at least subgenerically. For this purpose the denomination *Cameliscus* n. sg. (holotype : *Camelus bessarabiensis* KHOMENKO) is proposed.

*

The ostrich and camel remains of Ercsi and Kisláng — though they do not solve the problem of the origin of the former, nor definitely clear

the evolutionary history of the latter — doubtlessly represent interesting additions to our knowledge concerning the two animal groups in question, and constitute another serious warning for the more circumspect application of the principle of actualism. The heavy ostrich variants of the upper Tertiary and Quaternary and the camels of the European lower Quaternary, with their more solid-jointed articulations, do not imply such extreme, semidesert surroundings as one is generally inclined to accept on the basis of the presence of camel and ostrich.

SUMMARY

The Central Danube Basin, encircled by the Carpathians, was in the course of the Quaternary isolated to a great extent from the neighbouring biogeographical units. Therefore, *Hippopotamus*, common in the West European faunas and extending as far as South Russia, could not be traced in the Central Danube Basin up to this day : the presence of *Elephas antiquus* is also doubtful. At the same time, a number of East European steppe forms, reaching as far as West Europe, — for instance *Saiga*, and types of *Sicista* — are totally lacking or only incidentally encountered in the Central Danube Basin. Considering these circumstances the occurrence of the new animals giant ostrich and camel, is of special interest.

Remains of camel have been registered in the literature since the middle of the last century, but the skull remain in question has proved to be of historic age. One new find from the Danube gravel (upper M) is of uncertain, presumably also Holocene, age.

Lately, camel remains of authentic age (lower M and fragment of metapod) were collected in the fluviatile gravel of Kisláng, containing a rich *Anancus arvernensis-Archidiskodon meridionalis* fauna. Associated with these, the remains of a giant ostrich (phalanx, coprolith and egg shell fragments) were encountered. The ostrich remains indicate a type of bigger size than any of the known ostrich species and of far heavier build than those of today. It is suggested to distinguish this type from the other species by the name *Struthio pannonicus* n. sp., respectively to confront it with the forms of the subgenus *Struthio* s. str. living in Africa and Asia Minor by the new subgeneric name *Pachystruthio* n. sg.

The camel remains collected from Kisláng and from the Ercsi strata of the same age were identified with the species *Camelus bessarabiensis* KHOMENKO, known form South Ucraine and Roumania. Due to its primitive characteristics and to its evolution trending in the direction of *Lama* rather than towards *Camelus*, this type is distinguished from the other Old W rld camel species by the name *Cameliscus* n. sg.

LITERATURE

1. *Petényi S. János :* Új Magyar Múzeum **4**/2, Budapest, 1854.

2. *Kornhuber, G. A. :* Synopsis der Säugethiere mit besonderer Beziehung auf deren Vorkommen in Ungarn.—Jahresprogr. der Presb. Oberrealsch. **7.** Presburg, 1857.

3. *Kubinyi F. :* A teve és ló, állat-, őslénytani és a magyarok kijövetelére vonatkozólag, történelmi tekintetben. (On the Camel and Horse, with respect to Zoology, Paleontology, and to the History of the Migration of the Hungarians.) Magyar Akadémiai Értesítő, **2.** Budapest, 1859.

4. *Petényi S. J. :* Hátrahagyott munkái (Posthumous Works). Magyar Tud. Akadémia, 1864.

5. *Stefanescu, G. :* Le chameau fossile de Roumanie.—Anuar. Museul. de Geol. şi de Paleont. 1894. Bucuresti, 1895.

6. *Koch A. :* A Magyar Korona országai kövült gerincesállatmaradványainak jegyzéke. (Checklist of the Fossil Vertebrate Remains of the Countries of the Hungarian Crown.) — Magyar Orvosok és Term. Vándorgy. Munk. ; Budapest, 1900.

7. *Lambrecht K. :* Handbuch der Palaeoornithologie. Berlin, 1933.

8. *Reichenow, A. :* Die Vögel. Handbuch der systematischen Ornithologie. — Stuttgart, 1913.

9. *Lowe, P. R. :* Struthious Remains from China and Mongolia ; with Descriptions of Struthio wimani, Struthio anderssoni and Struthio mongolicus spp. nov. — Paleontologica Sinica, Ser. C. Vol. 6. Fasc. 4. — Peiping, 1931.

10. *Lowe, P. R. :* Studies and Observations Bearing on the Phylogeny of the Ostrich and its Allies. — Proc. Zool. Soc. 1928. — London, 1928.

11. *Cuvier, G. :* Recherches sur les ossements fossiles. Paris, 1824.

12. *Bojanus, L. H.:* De Merycotherii sibirici, gigantei animalis ruminantis antediluviano quodam, dentibus incerto Siberiae loco erutis, declaratio vestigio commentatio. — Nova Acta Acad. Leop. Carol. 12. 1824.

13. *Falconer, H.* — *Cautley, P. T.:* Note on the Fossil Camel of the Siwalik Hills. — Asiatic Researches, 19. Calcutta, 1836.

14. *Brandt, J. F.:* Ausland. — 1883.

15. *Matthew, W. D.:* Critical Observations upon Siwalik Mammals. Bull. Amer. Mus. Nat. Hist. 56. — New York. 1929.

16. *Mirçink, G.:* La correlation entre les dépots continentaux de la plaine Russe et de la dépression Pontocaspienne. — Beitr. z. Kenntn. des Quartärs der UdSSR. — Leningrad—Moscow, 1936.

17. *Pomel, A.:* Cameliens et Cervidés. — Carte géol. de l'Algérie Pal. — Alger, 1893.

18. *Schlosser, M.:* Die fossilen Säugethiere Chinas nebst einer Odontographie der rezenten Antilopen. — Abh. d. k. bayer. Akad. d. Wiss. II.Cl. 22. Munich, 1903.

19. *Zdansky, O.:* Paracamelus gigas Schlosser. — Palaeontologica Sinica, Ser. C. Vol. 2. Fasc. 4. — Peking 1926.

20. *Teilhard de Chardin, P.* — *Trassaert, M.:* The pliocene Camelidae, Giraffidae and Cervidae of South Eastern Shansi. Palaeont. Sinica, New Ser. C. Vol. 1. — Nanking, 1937.

21. *Pavlov, M.:* Procamelus du Gouvernement de Cherson. — Mem. Soc. Nat., Nouv. Russ. 25. — 1904.

22. *Khomenko, I.:* Camelus bessarabiensis und andere fossile Formen Süd-Bessarabiens. — Trav. Soc. Nat. Kischinew. 3. — 1912.

23. *Khomenko, I.:* La découverte de la Faune de Roussillon dans la Bessarabie méridionale. — Trav. Soc. Nat. Kischinew. — 1914.

24. *Simionescu, I.:* Vertebratele pliocene de la Maluşteni (Covurlui). Acad. Roman. Publ. Fond. V. Adamachi. 9. No. 49. — Bucuresti, 1930.

25. *Simionescu, I.:* Tertiäre und pleistozäne Camelidae in Rumänien. — Acad. Roum. Bull. Sect. Scient. 15. — Bucuresti, 1932.

ОСТАТКИ СТРАУСА И ВЕРБЛЮДА ИЗ ВЕНГЕРСКОГО БАССЕЙНА

М. Крецой

Р е з ю м е

Среднедунайский бассейн, окруженный Карпатами, в течение четвертичного периода достаточно резко обособился от соседних биогеографических единиц. Из среднедунайского бассейна до сих пор не удалось выявить наличие частого в западных фаунах и распространявшегося до Южной России гиппопотама, сомнительно присутствие *Elephas antiquus*, однако в то же время целый ряд восточно-европейских степных животных, добравшихся до Западной Европы — как напр. *Saiga*, тушканчики и т. п. — в Среднедунайском бассейне или совсем отсутствуют, или же встречаются лишь изредка. В таких условиях появление двух новых животных, а именно гигантского страуса и верблюда, найденных в последнее время в нижнем плейстоцене Венгрии, представляет большой интерес.

Остатки верблюдов из Среднедунайского бассейна зарегистрированы в литературе с середины прошлого столетия, однако данная находка черепа оказалась имеющей исторический возраст. Возраст новой находки из Дуная (верхний М) сомнителен, по всей вероятности она также относится к голоцену.

В последнее время в богатой нижне-плейстоценовой фауне с. Кишланг (комитат Фейер), содержащей *Anancus arvernensis* и *Archidiskodon meridionalis* в флювиатильном гравии, были обнаружены остатки верблюда достоверного возраста (нижний М и фрагмент метаподии). В их сопровождении были найдены остатки гигантского страуса (фаланга, копролит, фрагменты яичной скорлупы).

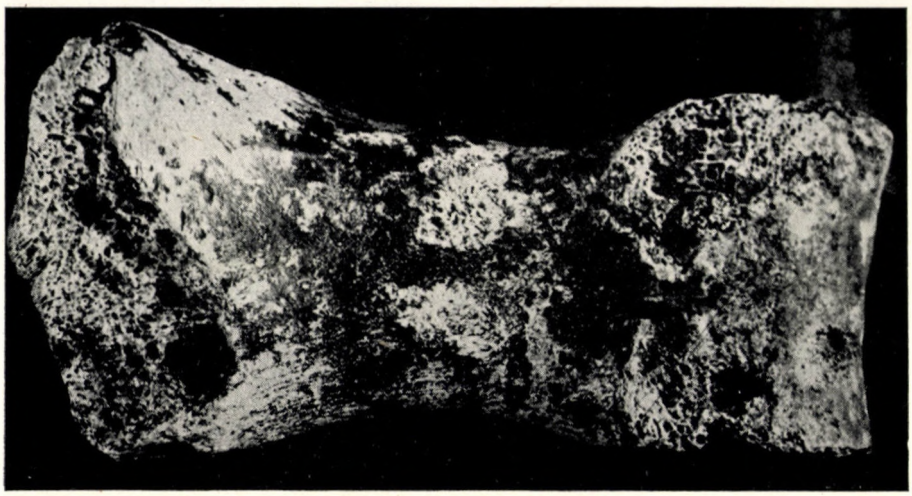
Остатки страуса указывают на форму, значительно превышающую размеры наибольших известных страусов и являющуюся более коренастой, чем живущие в настоящее время виды. Эту форму мы отличаем от других видов под названием ***Struthio pannonicus*, n. sp.** и, вместе с прочими вымершими азиатскими и восточно-европейскими видами, противопоставляем ее живущим африканским и переднеазиатским видам подрода *Struthio* **s. str.** под названием ***Pachystruthio* n. sg.**

Остатки верблюда, обнаруженные в слое подобного возраста вблизи с. Кишланг, в с. Эрчи, можно отождествить с видом ***Camelus bessarabiensis Khomenko***, известным из Южной Украины и из Румынии. Из-за его отчасти задаточного, а отчасти продвигающегося по направлению не к *Camelus* а к *Lama* развития мы отличаем его от остальных старосветских представителей рода *Camelus* под названием ***Cameliscus* n. sg**

Plate I

Fig. 1. Struthio (Pachystruthio n. sg.) pannonicus n. sp. — Phal. I. of Dig. III, side view, Kisláng (County Fejér). Natural size. *Fig.* 2. Struthio sp. (rec.) — Phal. I. of Dig. III, side view, locality unknown. Natural size

Plate II



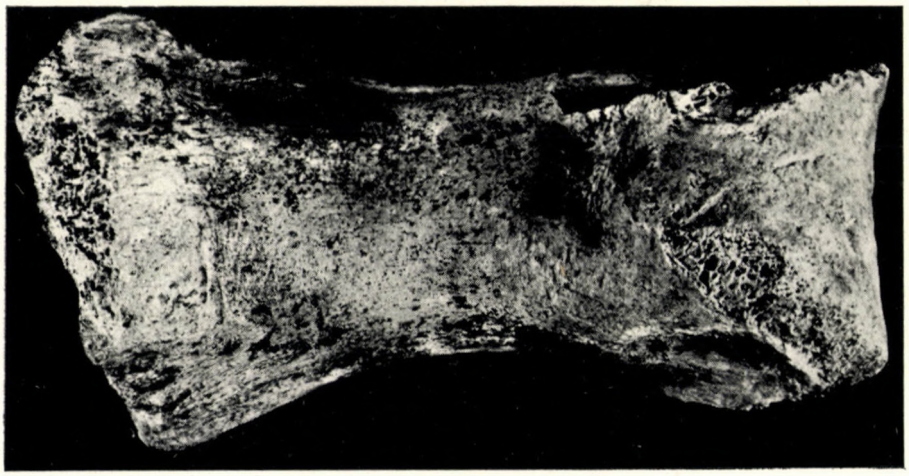


Fig. 1. Struthio (Pachystruthio n. sg.) pannonicus n. sp. — Phal. I. of Dig. III. Ventral view. Kisláng (County Fejér). Natural size — *Fig.* 2. Struthio (Pachystruthio n. sg.) pannonicus n. sp. — Phal. I. of Dig. III. Dorsal view. Kisláng (County Fejér). Natural size

Plate III

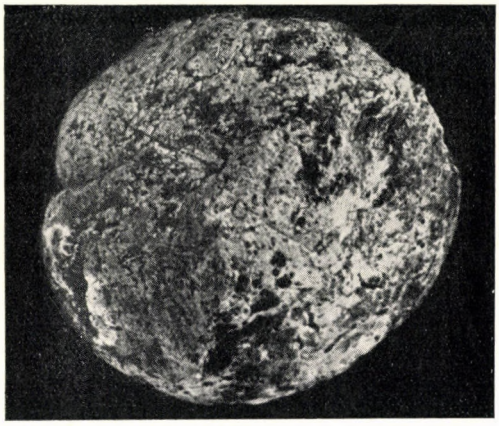


Fig. 1

Fig. 2

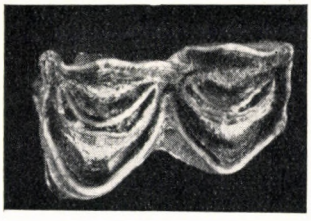


Fig. 3

Fig. 4

Fig. 5

Fig. 1. Struthio (Pachystruthio n. sg.) pannonicus n. sp. Coprolith. Lateral view. Kisláng (County Fejér). Natural size. *Fig.* 2. Struthio (Pachystruthio n. sg.) pannonicus n. sp. Coprolith. Top view. Kisláng (County Fejér). Natural size. *Fig. 3.* Camelus (Cameliscus n. sg.) bessarabiensis (Khomenko). Distal fragment of left Metatarsal III. Articular surface. Natural size *Fig. 4.* Camelus (Cameliscus n. sg.) bessarabiensis (Khomenko). M_1 or M_2 dext., grinding surface. Natural size. *Fig.* 5. Camelus (Cameliscus n. sg.) bessarabiensis (Khomenko) M_1 or M_2 dext., Labial aspect. Natural size

CONTRIBUTIONS TO THE STRATIGRAPHY OF THE DACHSTEIN LIMESTONE

By

L. MAJZON

Hungarian-Soviet Oil Co., Budapest

Manuscript received May 1, 1953

In the course of the last year the author undertook some excursions in the neighbourhood of Dorog and Tokod in the company of Professor E. VADÁSZ, who directed the author's attention to the greeny-grey clay containing Foraminifera interbedded with the Dachstein limestone. The author set himself to the investigation of the clay and the limestone with much pleasure, because very little is known, not only in this country but abroad as well, of the foraminiferal fauna of the Triassic sediments. Professor VADÁSZ put at the author's disposal his own collected material, and likewise that of I. VENKOVITS; furthermore, rock samples were obtained from J. MEISEL, and from the well cuttings of the Tata Agricultural Cooperative, the latter having been selected by GY. VIGH. These samples were then completed by the author's own collection.

The material consists of Dachstein limestone and the interbedded greeny-grey clay and marly clay, from the localities Dorog, Tokod, Bajót and Tata.

In the literature, data concerning the microfossils of the Dachstein limestone are very scarce. In the year 1863 PETERS (1—244) reported that he thought to recognize the types *Vaginulina*, *Cuneolina*, *Flabellina* and *Globigerina* in the Dachstein limestone of the Alps and the Pilis Mountains (Hungary). He also stated the frequent occurrence of *Globigerina*, forming 80 per cent. for instance, of the Hallstatt limestone. According to PETERS, the genus *Orbulina* is also frequent, and a long-necked form, resembling *Lagena tenuis* BORN, may also be observed. HANTKEN, (2—193) studying in the year 1878 thin sections of the Dachstein limestone of the Dorog, Tokod, Bajót etc. localities, wrote the following: »... characteristic particles of microscopic size are seen, being most probably of organic origin, presumably Foraminifera. The cross sections of the corpuscles are circular, consisting apparently of spirals dissected into chambers, and lending a very remarkable microscopic textural pattern to the rock.« In 1884 HANTKEN somewhat changed his opinion, writing: »The Dachstein limestone is remarkably poor in Foraminifera. Its constituent particles are quite different, hitherto undeterminable, most probably vegetal organic corpuscles, lending a very remarkable microscopic texture to the rock. This is all

the more remarkable because the Dachstein limestone of the Alps consists chiefly, as described by PETERS, of Foraminifera, namely *Globigerina.*« In the same year this last reference is adopted by SCHAFARZIK *(4—255)*: »as to the rocks of the Pilis, I can affirm most determinedly that they are entirely devoid of Foraminifera.« *E.* VADÁSZ [5] mentions two species of Foraminifera in his treatise on the stratigraphic position of the Dachstein limestone.

In the course of the study of the green clays interbedded with the Dachstein limestone, the relatively frequent occurrence of Foraminifera in some parts could be established. The green clay, mentioned also in literature, contains some greeny-grey layers of limy marl. It is to be stated, however, that not all of the samples from the diverse localities contained Foraminifera. So, for instance, some of the samples of the Tokod mine are totally sterile, and similarly, no Foraminifera at all were found in the green marly clay bedded into the Dachstein limestone of the Öregkő-hill at Bajót; on the other hand, in the thin section of the enclosing limestone they were quite common.

The following three types of sediment may be distinguished on the basis of the microfossils:

a) sediments containing tests of *Orbulina* (most frequently those of *O. porosa* TERQ. or of a form very closely related, about 0,2 mm in diameter);

b) infrequent deposits containing *Lagena* (a flatter, smooth-surfaced form and a spiked one, both of them occurring also in the weathered diabase tuffite of the Protrachyceras reitzi horizon of the middle Triassic at Felsőőrs) and finally

c) sediments containing the circular, spiral tests mentioned by HANTKEN in 1878.

The last type is frequent in thin sections of the Dachstein limestone sampled from the quarry of the Öregkő-hill at Bajót, from the quarry of the Kiskőszikla-hill at Dorog, and from the branching before the No IV/b slide in the Tokod mine. But the same is also seen on some old thin-section photographs in the Hungarian Geological Institute, prepared from the Dachstein limestone thin sections of Süttő, Dorog, Feketehegy, (County Veszprém), Eplény and Bakonybél, some of the photographs bearing annotations by HANTKEN.

The different faunal composition and the lack of fauna in the different samples of the green marly clay seem to prove either the existence of different types of this sediment, or the fact of diverse species having existed in different biotopes of the sea depositing the strata in question. The latter conclusion, however, seems to be in contradiction by the planctonic way of life of the *Orbulina* species, which, consequently, ought to be widespread, nearly ubiquitous. The green marly clay was deposited onto uneven bedding planes of the mighty limestone beds. The origin of its material according to VADÁSZ, may be explained by submarine solution.

Systematic description:
Family: *Peneroplidae.*
Genus: **Triasina** nov. gen.
Triasina hantkeni nov. sp.

The test consists of free, nearly circular chambers, parted by short radial walls and forming a planar spiral. The substance of the test is imperforated porcellaneous. It was not possible to observe the aperture on any of the specimens. Number of coils 7—9 ; on the external, latest coil of one of the specimens 34 chambers were counted. Sometimes some of the chambers are melted together. The surface of the test is covered by small nodes, arranged in the sense of the curvature of the test. The chambers are often filled with pyrite.

Diameter : 0,7 mm.

Thickness : 0,25 mm, but some specimens may be somewhat squatter.

Occurrence : in greeny-grey marly clay, No XII and Reimann shaft of the Dorog mine, in the Tokod mine, in well cuttings of the Agricultural Cooperative at Tata, at the depth of 321,50 m, and in the Dachstein limestone of the localities mentioned in the introduction.

Age : Rhaetian-Noric stage of the Upper Triassic. The vertical extension may be wider, however, if the remarks of SANDBERGER *(7—192)* and SALOMON *(8—133)* are taken into consideration. The former author characterised the Raibl formation as one of expressedly foraminiferous sediments, made remarkable by the frequent occurrence of a type of *Cornuspira*. SALOMON, on the other hand, describes fossils resembling *Cornuspira* from the Marmolata limestone. If by any means, these latter fossils were identical with *Triasina*, the extension of the new genus would have reached from the Ladinic to the Rhaetian stage of the Triassic.

Of the variations of the species *Triasina hantkeni* the var. *elliptica* may be mentioned, differing from the species by its more elongated contour line.

The genus most closely related to *Triasina* is apparently *Taberina*, described in 1945 by KEIJZER. *Labyrinthina* WEINSCHENK, 1951, also possesses a similar structure, but the tests of this genus are agglutinated, the coils of the spiral tests are of a smaller number, and the chambers possess a labyrinthoid character.

SUMMARY

The author describes the circular Foraminifera, previously observed by HANTKEN, occurring in the thin sections of the Dachstein limestone of Dorog, Tokod, Bajót, and the Bakony Mountains (Hungary). The study is based on material collected partly by himself and chiefly by *E.* VADÁSZ. It is remarkable that in some parts of the thin strata of soft green marly substance, interbedded with the Dachstein limestone, these Foraminifera are quite common, and can be separated from the material of the stratum by washing. It is to be mentioned that in some of the green marly beds only *Orbulina* occur, while in other parts the beds hold some flat, smooth-tested *Lagena* as well.

The Foraminifera observed in the thin sections of the Dachstein limestone, and likewise, in the diverse varieties of the green marly clay, proved to belong to a genus hitherto unknown

in literature. Systematically they may be relegated to the family *Peneroplidae*, and they are introduced into literature, in remembrance of their first observer, under the name *Triasina hantkeni*.

LITERATURE

1. *Peters, K. F.:* Ueber Foraminiferen im Dachsteinkalk. (Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanst. XII. p. 293, 1863)

2. *Hantken M.:* A magyar korona országainak széntelepei és szénbányászata. (Coal deposits and mining in the Countries of the Hungarian Crown. 1878)

3. *Hantken M.:* A magyarországi mész- és szarukövek górcsövi alkatáról. (On the microscopic habitus of the Hungarian limestones and cherts.) (Math. és Term.-tud. Értesítő II. p. 3731. 1884)

4. *Schafarzik F.:* Jelentés az 1883. év nyarán Pilishegységben eszközölt földtani részletes felvételről. (Földt. Közl. XIV. p. 249. 1884.) — In German: Geol. Aufnahme d. Pilis-Gebirges u. d. beiden »Wachtberge« bei Gran. (Földt. Közl. XIV. p. 412. 1884)

5. *Vadász E.:* Die stratigraphische Stellung des Dachsteinkalks in der Umgebung von Budapest. (»Ethika«, 1920)

6. *Rozlozsnik P., Schréter Z.* and *T. Roth K.:* Az esztergomvidéki szénterület bányaföldtani viszonyai. (Geologic relations of the Esztergom mining district.) (Editions of the Földtani Intézet, 1922)

7. *Sandberger, F.:* Die Stellung der Raibler Schichten, Entgegnung, Foraminiferen in denselben. (Verhandl. d. k. k. geol. Reichsanst. 1868. p. 190)

8. *Salomon, W.:* Geologische und palaeontologische Studien über die Marmolata. (Palaeontographica, XLII. p. i. 1895)

9. *Weynschenk, R.:* Two new Foraminifera from the Dogger and Upper Triassic of the Sonnwend Mountains of Tyrol. (Journ. Pal. vol. 25. p. 793. 1951)

ДАННЫЕ К СТРАТИГРАФИИ ИЗВЕСТНЯКА ДАХШТЕЙН

Л. Майзон

Резюме

Автор описывает обнаруженные в шлифах известняка Дахштейн в районах сс. Дорог, Токод, Байот, а также в горах Баконь еще Гантkеном круглые фораминиферы из материала, собранного им самим, а главным образом Э. Вадасом. Интересным является то, что в немощных зеленых, мягких мергелистых глинах, отложившихся среди известняка Дахштейн в районах Дорог и Токод, эти фораминиферы в некоторых местах являются частыми. Следует отметить, что отдельные прослойки зеленой мергелистой глины включают в себя только *Орбулины*, а в других местах редкие, плоские *Лагены* с гладкими раковинами.

Фораминиферы, обнаруженные как в шлифах известняка Дахштейн, так и в некоторых зеленых, мергелистых глинах, оказались относящимися к неизвестному до сих пор в литературе роду. С систематической точки зрения они относятся к семейству Peneroplidae, новая форма была введена в литературу по имени ее первого наблюдателя под названием Triasina hantkeni nov. gen., nov. sp.

Plate I

Triasina hantkeni n. sp. and *Triasina hantkeni* var. *elliptica*

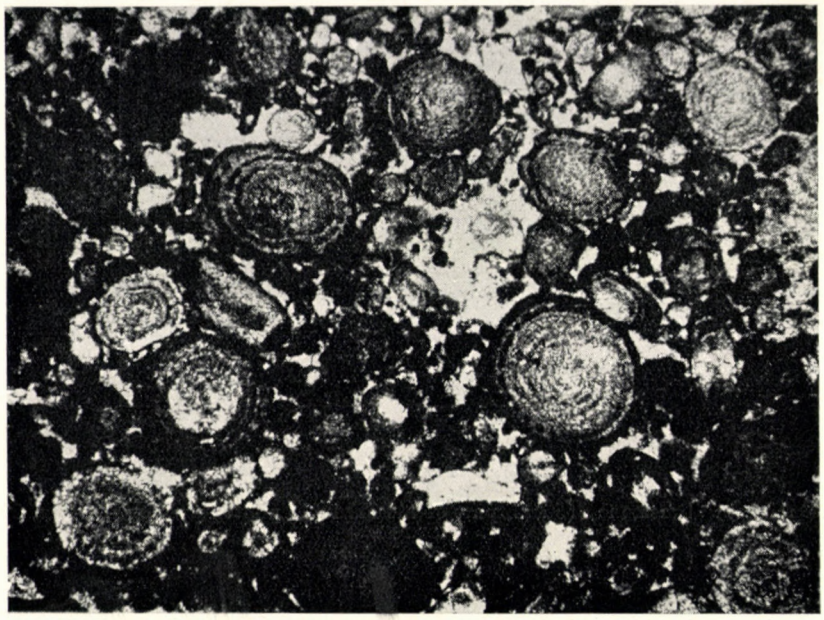


Fig. 1. Dachstein limestone (Dorog, quarry of the Kiskőszikla-hill, 60 x)

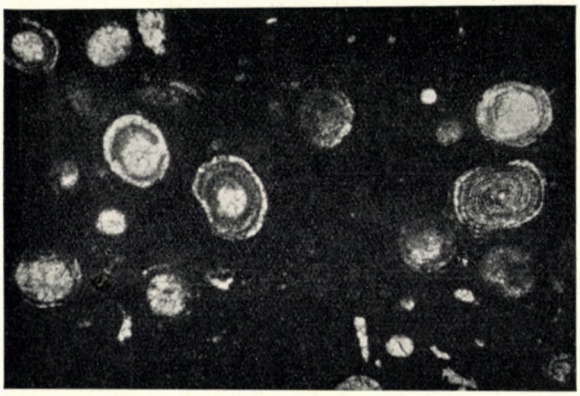


Fig. 2. Dachstein limestone (Bajót, quarry of the Öregkő-hill, 50 x)

Plate II

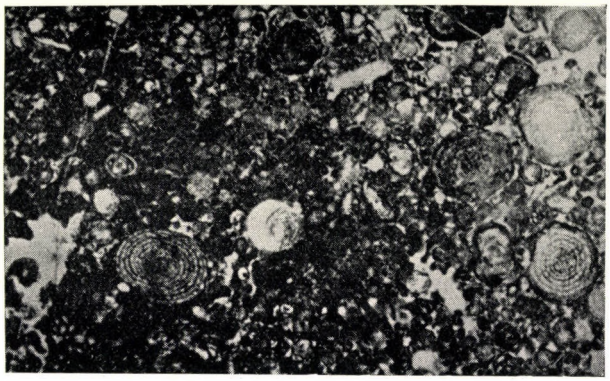


Fig. 3

3. Dachstein limestone (Süttő, part of the original photograph by *Hantken*, 50 x)

Fig. 4

Fig. 5

4—5. *Triasina hantkeni* nov. sp. (Bajót, quarry of the Öregkő-hill, 120 x)

Plate III

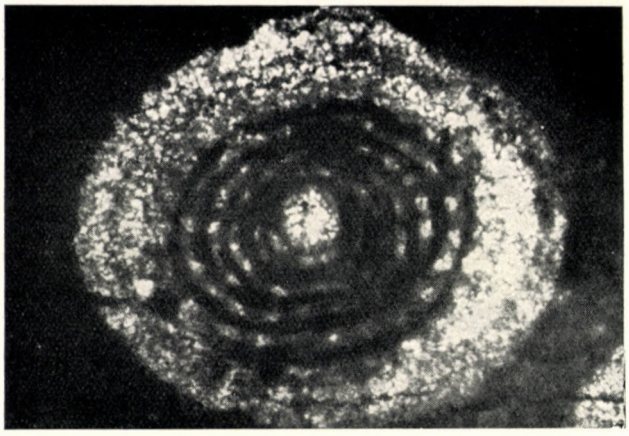


Fig. 6

Triasina hantkeni nov. sp. (Dorog, green, marly clay, 120x)

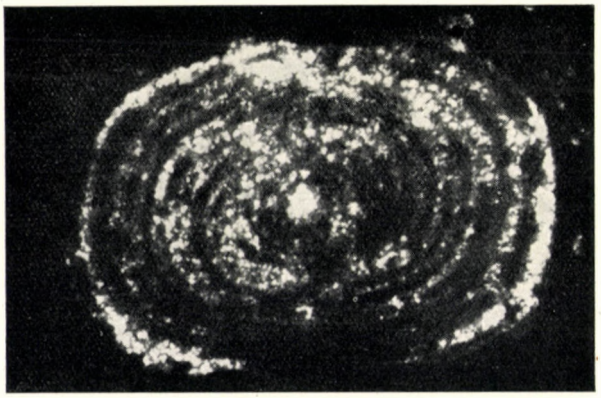


Fig. 7

7. *Triasina hantkeni* nov. sp. var. *elliptica* (Dorog, green, marly clay, 120 x)

ОТНОСИТЕЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИОАКТИВНОСТИ В НЕКОТОРЫХ КИСЛЫХ ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОДАХ ВЕНГРИИ

Б. МАКРАНЦИ
Институт Экспериментальной Физики, Дебрецен, Венгрия

Поступило 25 II 1953

Летом 1947 г. проф. Ш. Салаи и проф. А. Фёльдвари производили радиологическое исследование горных пород в горах Веленце, л летом 1949 г. — в горах Мечек. Из результатов этих исследований выявиаось, что содержание радиоактивных веществ в гранитах, аплитах, кислых магматических породах гор Веленце и гор Мечек больше, чем их обычное содержание в таких породах.

По исследованиям названных исследователей активность гранитовых пород гор Веленце почти равна, в то время как породы, более богатые цветными примесями, а также и пропитанные окисью железа породы показывают немного больше активности. Часть контактовых сланцев показывает аналогичную с гранитом активность, что можно объяснить усвоением вещества из гранитового расплава. Подобно значительную активность показывают кварциты, сильно пропитанные окисью железа. Их активность основывается на адсорбирующей радиоактивные вещества способности окиси железа. Эта активность происходит из вторичного накопления, которое выделилось из просачивающихся в породах растворов.

То обстоятельство, что более богатые цветными силикатами, а также содержащие окись железа граниты показывают большую активность, указывает на то, что ураний храняется в т. н. тяжелых минералах, которые большей частью являются железосодержащими (2).

В результате измерений проф. Салаи было установлено, что кислые магматические породы гор Веленце содержат около 60—80 г/т тория и 6—7 г/т урания (1).

В связи с этими наблюдениями возникла проблема, равномерна ли активность в примесях этих пород, а именно в кварце, биотите и в полевом шпате, или же встречается ли радиоактивное вещество в некоторых примесях в более концентрированном виде?

О новом измерительном приборе, примененном для исследований, автор доложит на другом месте. Здесь приведены лишь результаты измерений.

По наблюдениям и устному сообщению проф. Фёльдвари, микроскопическими исследованиями было выявлено, что радиоактивные гало встречаются прежде всего в биотитах. С помощью их удельного веса, превышающего удельные весы остальных примесей, а также их парамагнитного поведения, получающегося из их значительного железосодержания, биотиты отделимы.

Отделение было осуществлено из измельченных в тонкий порошок пород отчасти тяжелой жидкостью (бромоформом), и отчасти при помощи электромагнитного отделителя, конструированного проф. Ш. Салаи.

Из наиболее активных пород были отделены две. Одной из них является гранит-порфир из района с. Патка, который был подвержен как бромоформовому, так и магнитному отделению, а другой — гранит из с. Эрдёшмечке; после магнитного и бромоформового отделения тот компонент отделенной бромоформом части, удельный вес которого превышал величину 2,9, был подвержен дальнейшему магнитному отделению. Отделение было выполнено Ш. Салаи и А. Фёльдвари, которые применением вышеизложенного способа отделили биотит от остальных примесей. Отделенные таким путем фракции были переданы в распоряжение автора для определения радиоактивности.

Помимо упомянутых двух пород, автор также определил радиоактивность других пород, которые, правда, не были подвергнуты отделению, но знание активности которых важно с точки зрения дальнейших исследований.

Перед измерением породу в стальной ступке измельчили в порошок и ситами обеспечили размер частиц. Мы прилагали старание к тому, чтобы намеченное количество было обработано полностью, иначе просеиванием, может быть, уже производится отделение, и результаты измерений становятся неверными.

Полученный таким образом порошок с размерами зерен меньше 0,3—0,4 мм в агатовой ступке измельчили в совсем тонкий порошок, чтобы очень мелкие радиоактивные зерна, включенные в породе, также появились на поверхности.

Этот породный порошок в слое 0,2 мм мы расстилали на тарелке диаметром в 44 мм измерительного прибора. Слой толщиной в 0,2 мм уже достаточно для того, чтобы полностью поглотить альфа-излучения, поступающие с низа слоя; таким образом загрязнения, остающиеся за разными и, может быть, очень активными образцами пород, на процесс измерения не имеют никакого влияния. Породный порошок мы расстилали на тарелке, имеющей фланец шириной в 2 мм и высотой в 0,2 мм, и по фланцу тарелки проводили металлическую линейку. Затруднения при расстилании вызываются тем, что частицы тонкого породного порошка лучше сцепляются одни к другим, чем ко дну тарелки. В этом можно помочь беспрерывным, медленным боковым перемещением металлической линейки.

Хотя результаты измерений количеством измеренных в час импульсов дают только степень альфа-излучения испытуемой породы или сепарата, все же легко можно также сделать вывод о находящемся в испытуемой породе количестве радиоактивных веществ, так как согласно измерениям Ш. Салаи (1) в богатом биотитом граните с. Эрдёшмечке встречается 2,3—2,4·10^{-6} г/т радия, 6,9—7,3 г/т урания и 70—73 г/т тория. Активность этой же породы в измерительном приборе автора равна 98 ± 9 частицам в час. Естественный эффект измерительного прибора (количество подсчитанных в час частиц при пустой тарелке, без активного вещества) автор измерял перерывами в течение приблизительно 50 часов, и в качестве средней величины результатов измерений были получены 9 частиц в час.

Вычисление указанных в результатах измерений погрешностей было произведено по формуле $n_1 \pm (n_1 + 2\sqrt{n_0})$ где n_1 — количество подсчитанных импульсов, и n_0 — естественный эффект.

а) Результаты измерений образцов, происходящих из разных месторождений

№ п. п.	Породы и месторождения	активность/час
1.	Аплит, Эрдёшмечке, 1947 г.	90 ± 10
2.	Аплит, Эрдёшмечке, 1948/46	71 ± 9
3.	Бедный биотитом гранит, каменоломня Ретези	82 ± 8
4.	Мелкозернистый, бедный биотитом гранит	154 ± 12
5.	Гранит-порфир, Патка	66 ± 9
6.	Флюорит, Патка, шахта № II.	58 ± 9
7.	Выветрелый гранит, Фазекашбода, 1948/35	109 ± 11
8.	Амфиболовый андезит, Комло, каменоломня, 1948/55	77 ± 9
9.	Железистый фонолит, Кёвешд, 1948/53	108 ± 11
10.	Амфиболовый андезит или дацит, бурение Маорта, 1793/94,7 м	18 ± 7
11.	Пропилитизированный пиритовый дацит, бурение Маорта	14 ± 7
12.	Филлит, бурение Маорта, Михальи, 1904—1905/3 м	47 ± 8
13.	Кварцево-пиритовый филлит, бурение Маорта, Михальи, 2499—2502 м	37 ± 8
14.	Парагнейс, Капошфё, бурение Маорта, 1129,75—1137 м	36 ± 8

б) Результаты измерений сепаратов

№ п. п.			активность/час	обогащение
1.	Гранит-порфир, Патка, ферма Шаги		80 ± 9	1
2.	1, отделенный	магнетическая часть	209 ± 7	2,6
3.	электромагнитом	немагнетическая часть	63 ± 8	0,8
4.	1, отделенный	часть с удельным весом выше 2,9	420 ± 14	5,2
5.	бромоформом	часть с удельным весом меньше 2,9	58 ± 8	0,7

6.	Гранит, Эрдёшмечке		98 ± 9	1
7. 8.	6, отделенный электромагнитом	магнетическая часть	90 ± 8	0,9
		немагнетическая часть	128 ± 9	1,3
9. 10.	6, отделенный бромоформом (100 г)	часть с удельным весом выше 2,9 (19,51 г)	157 ± 10	1,6
		часть с удельным весом меньше 2,9 (86,51 г)	98 ± 9	1
11.	Сепарат, приведенный под № 9, отделенный электромагнитом (19,51 г)	магнетическая часть (11,32 г)	176 ± 9	1,8
		немагнетическая часть (1,27 г)	429 ± 12	4,3

Данные, приведенные в графе »Обогащение« таблицы, предоставляются частным активности сепарата и исходной породы.

Из результатов измерений выявляется, что в то время, как у гранит-порфира с. Патка бромоформовым отделением можно достичь 5,2-кратное обогащение, у гранита с. Эрдёшмечке в результате этого же способа получается лишь 1,6-кратное обогащение. Это позволяет сделать вывод, что активное вещество встречается не только в биотите, а также и в остальных примесях, но выявить его микроскопическим путем труднее, так как в этих минералах изменение цвета под действием излучения не возникает.

Электромагнитное отделение, примененное у гранита с. Эрдёшмечке после отделения бромоформом, вызвало 4,3-кратное обогащение именно у немагнетического компонента, что подтверждает вышеуказанное предположение.

РЕЗЮМЕ

Для изучения вопроса о том, имеется ли радиоактивное вещество в примесях гранитов, аплитов и кислых магматических пород гор Веленце и гор Мечек, или же содержается ли оно в обогащенной степени в одной из примесях, пришлось конструировать электронный пропорциональный усилитель, которым активность примесей измерима даже в случае минимальных количеств (примерно 0,5 г), ожидаемых при неоднократных отделительных процессах. На основании результатов измерений можно сделать вывод, что активное вещество встречается не только в биотите, но также и в других примесях.

Измерительный прибор был изготовлен и исследования были проведены в Институте экспериментальной физики Дебреценского Университета.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Szalay S.:* Relationes Ann. Inst. Geol. Hung. B.) Disputationes. Vol. X, 1948
2. *Földvári A.:* Relationes Ann. Inst. Geol. Hung. B.) Disputationes. Vol. X. 1948
3. *Makranczi B.:* Mérés és automatika. (Измерение и автоматика) 1, 1953 p. 161

RÉPARTITION RELATIVE DE LA RADIOACTIVITÉ DANS LES PARTIES CONSTITUANTES DE QUELQUES ROCHES ACIDES ÉRUPTIVES DE LA HONGRIE

Par

B. MAKRANCZI

Institut de Physique expérimentale, Debrecen, Hongrie

Afin d'examiner la question, si la matière radioactive se trouve aussi dans les parties constituantes des granites, des aplites et des roches acides magmatiques des montagnes de Velence et Mecsek, ou bien si un des éléments la contient dans une mesure plus abondante, il fallait construire un amplificateur proportionnel à tubes électroniques, avec lequel l'activité des parties constituantes peut être mesurée même en cas des quantités minimales (0,5 g environ), qu'on peut attendre dans les procédés de séparation réitérés. Des résultats des mesurages on peut tirer la conclusion, que la matière active se trouve non seulement dans la biotite, mais dans les autres composants aussi.

L'appareil de mesurage fut construit et les examens furent accomplis à l'Institut de physique expérimentale de l'Université de Debrecen.

LES MINÉRAUX FERRIFÈRES DES BAUXITES

Par

E. NEMECZ

Université des Industries Chimiques Lourdes, Veszprém, Hongrie

Les conditions géologiques des gisements de bauxite hongrois ont déjà fait l'objet de nombreuses études de la part de nos chercheurs. Des recherches approfondies sont en cours concernant la composition minéralogique de la bauxite, mais comme les méthodes employées se sont avérées impropres à la détermination des minéraux ferrifères, il a semblé utile d'entreprendre l'étude des bauxites hongroises par une méthode appropriée à ce sujet.

Il est possible de déterminer par la radiographie les grains de minéral ferrifère de dimensions telles qu'on trouve en général dans les bauxites. Cependant il est connu que l'analyse par les rayons X est plutôt insensible pour les composants présents en petite quantité, si la fixation des rayons reflétés se fait sur film. En se servant du rayonnement FeKα nous avons pu déceler le quartz en 2 à 3% et l'hématite en 4 à 5% des cas, après une exposition de 4 à 5 heures, et la limite à démonstrer les autres minéraux de la bauxite a été sensiblement la même.

Au cours de l'examen qualitatif on peut aisément distinguer les uns des autres les minéraux ferrifères de la bauxite, mais quant aux minéraux allitiques la délimitation présente quelques difficultés. La cause en est que pour presque chaque minéral à oxyde ou à oxyhydroxyde de fer il y a un minéral à oxyde ou à oxyhydroxyde d'aluminium possédant la même structure, qui donne les mêmes séries de raies et ne présente des différences que dans le cas de variations dans les dimensions de la maille et la conformation spéciale du facteur structural. (Tableau I.)

Tableau I

Minéral ferrifère	Groupe spatial	Minéral aluminifère
Lépidocrocite γ-FeOOH..	Amam	Boehmite γ-AlOOH
Goethite α-FeOOH	Pbnm	Diaspore α-AlOOH
β-FeOOH	—	—
Wüstite, FeO	—	—
Magnétite, Fe_3O_4	Fd3m	—
Maghemite γ-Fe_2O_3	Fd3m	γ-alumine γ-Al_2O_3
Hématite α-Fe_2O_3	R 3 c	Corindon α-Al_2O_3

En prenant en considération aussi les autres minéraux de la bauxite, on a dû se rendre compte des nombreuses coïncidences de raies dans la chambre à rayon 90π. Comme la séparation des raies superposées par l'agrandissement du rayon de la chambre n'est pas faisable à cause d'autres inconvénients qui surviennent, nous avons fait des mesures d'intensité précises dans le cas des coïncidences des raies. Mais dans la plupart des cas une ou deux raies caractéristiques du minéral en question ont aussi été visibles à part.

Nous avons préparé des radiogrammes de 45 échantillons de bauxite ou de matériaux bauxitiques, non compté les argiles ordinaires. Les échantillons proviennent des endroits suivants : Gánt, Iszkaszentgyörgy, Urkut, Halimba, Nyirád, Nagyharsány, Nézsa, Bihar (Roumanie), Pelsőc-Horka (Tchécoslovaquie), Sifernik (Slavonie), Tungar Hill et Bagru Hill (Inde).

Ces investigations ont donné pour résultat que dans la bauxite et dans les roches bauxitiques le fer est toujours présent sous forme cristalline, pour la plupart comme hématite. Dans les roches sédimentaires on a pu aussi établir qu'il y a corrélation entre l'apparition de l'hématite et la teneur en minéraux allitiques de la roche.

Dans les argiles marines ordinaires on ne peut pas démontrer la présence de minéraux ferrifères, pas même par l'analyse aux rayons X, il faut donc supposer que la partie du fer non liée à d'autres minéraux y est à l'état amorphe. Mais il faut remarquer que selon certains auteurs l'oxide de fer amorphe des argiles est constitué en réalité par de la goethite très finement divisée et ce n'est que les dimensions infiniment petites des cristaux qui empêchent qu'on puisse en obtenir les raies de la goethite. La fraction inférieure à 2 μ des argiles marines est donc caractérisée par les minéraux suivants : beaucoup d'illites (ou en général des minéraux de phillosilicates micacés), beaucoup de quartz, en quelques cas un peu de kaolinite, éventuellement de la calcite.

Parmi les échantillons examinés la composition minéralogique de *l'argile rouge bauxitique* recouvrant le calcaire triasique de Pelsőc—Horka, ressemble en partie à celle de l'argile marine, mais par suite de son origine terrigène elle en diffère aussi. La ressemblance consiste dans la haute teneur en quartz et l'absence des minéraux ferrifères, quoique les 10.2% de Fe_2O_3 de l'analyse suffiraient en tout cas pour que les raies du minéral ferrifère puissent se présenter (II-1, III-1). D'autre part il en manque le minéral d'argile micacé, qui est remplacé par de la montmorillonite. La part de la kaolinite est aussi faible. Les minéraux allitiques manquent malgré la teneur en Al_2O_3 relativement haute.

Le radiogramme (III-2) de l'argile rouge d'Urkut contient des raies distinctes d'hématite. A côté de l'hématite on a pu y déceler un minéral montmorillonoïde et de la kaolinite. Comme l'hématite, selon les conclusions qu'on peut tirer de ces observations, ne se forme qu'au cours d'un processus de transformation allitique, nous avons fait aussi l'analyse différentielle thermique de

Tableau II

	1	3	4
Al_2O_3	28,20	29,11	61,36
SiO_2	49,46	41,69	0,48
Fe_2O_3.....	10,20	15,10	5,20
TiO_2.....	1,40	1,85	2,90
MnO_2	0,08	—	—
P_2O_5	1,01	—	—
H_2O+	9,16	12,25	29,06

1. Argile rouge de Pelsőc-Horka
2. Bauxite de Sifernik
4. Bauxite de Tungar Hill

Analyse : *T. Gedeon*

l'échantillon. La courbe présente à 320° C un petit minimum endothermique net (fig. 1), qu'on pourrait attribuer à l'hydrargillite ou à la lépidocrocite. Mais la

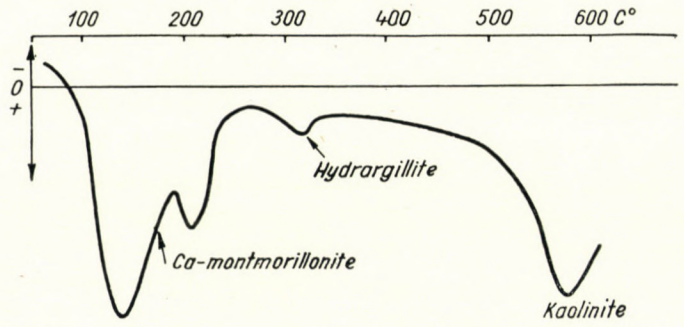


Fig. 1. Courbe différentielle thermique de l'argile rouge d'Urkut

présence de la lépidocrocite est exclue d'une part par le fait que sa ligne forte 6,25 kX, qui se serait présentée sans entraves sur le radiogramme, manque, d'autre part par la constatation générale que la lépidocrocite ne se trouve pas en compagnie de la bauxite. En tout cas, il faudra vérifier cette observation par un examen au tube Geiger—Müller, mais nous pouvons dès maintenant considérer comme très vraisemblable que dans l'argile rouge d'Urkut il y a de l'hydrargillite.

Il est remarquable que *la bauxite de Sifernik*, dont la composition chimique ne diffère pas beaucoup de celle de l'argile rouge de Pelsőc-Horka (II-3), et qui certainement contient assez d'acide silicique pour que toute la teneur en aluminium puisse s'y trouver en combinaison silicatée, contient de la boehmite. Dans son radiogramme (III-3) l'hématite est représentée par des lignes fortes, en

même temps l'élargissement de la raie 2,508 kX indique des grains de cristaux d'une grandeur de 10^{-5} à 10^{-4} cm, elle contient aussi beaucoup de kaolinite et un peu de montmorillonite.

Nous avons pu constater la présence de l'hématite aussi dans *les bauxites de l'Inde* (III-4). Dans la bauxite de Tungar Hill il n'y a, pour ainsi dire, que de l'hydrargillite et de l'hématite, et l'on n'observe que très peu de montmorillonite.

Tableau III

Évaluation des radiogrammes *Debye—Scherrer*

d_{hkl}(en kX) :

1			2			3			4		
14,83	e	Mo	14,75	gy	Mo	14,60	k	Mo	14,73	igy	Mo
7,14	igy	K	7,12	k	K	7,14	k	K	4,83	ie	Hi
4,45	ke	K, Q	4,33	k	K	6,20	e	B	4,344	e	Hi
4,23			3,54	k	K	4,37	e	K	3,310	k	Hi
3,73	gy	K	2,69	k	He	3,66	ke	He	3,159	k	Hi
3,54	gy	K	2,48	e	K	3,55	ke	K	2,453	e	Hi
3,344	ie	Q	2,29	k	K	3,15	k	B	2,375	e	Hi
2,56	k	Mo	2,18	k	He	2,687	e	He	2,273	k	Hi
2,46			1,979	k	K	2,542	e	He	2,191	igy	He
2,28	k	Q	1,834	gy	He	2,488			2,040	e	Hi
2,12	k	Q	1,777	k	K	2,331	d	K	1,989	k	Hi
1,983	k	Q	1,685	k	He, K	2,195	k	He	1,914	e	Hi
1,683	d	Mo	1,489	gy	Mo	1,978	gy	K	1,801	e	Hi
1,542	k	Q	1,444	gy	He	1,840	e	He	1,746	ie	Hi
1,493	gy	Mo, K	1,425	gy	K	1,691	e	He	1,589	e	Hi, He
1,377	ie	Q	1,233	igy	K	1,660	gy	K	1,483	gy	He
1,289	gy	Mo	1,135	gy	He	1,595	gy	He	1,445	gy	He
1,178	kgy	Q	1,100	gy	He	1,487	e	He, K	1,406	k	Hi
1,150	gy	Q	etc.			1,451	e	He, K	1,359	k	Hi
etc.						1,427	igy	K	1,208	k	Hi
						1,380	gy	B	1,143	k	Hi
						1,308	ke	He			
						1,296	igy	B			
						1,254	igy	He			
						etc.					

Abréviations : igy = très faible, gy = faible, k = moyen, e = fort, ke = fort moyen, ie = très fort, d = diffus, Mo = montmorillonite, K = kaolinite Q = quartz, He = hématite, B = boehmite, Hi = hydrargillite.

1. Argile rouge de Pelsőc-Horka
2. Argile rouge d'Urkut
3. Bauxite de Sifernik
4. Bauxite de Tungar-Hill

La bauxite provenant de 28,60 à 33,90 m de pronfondeur dans le sondage *No 104 d'Urkut* (IV-5, V-5) ressemble beaucoup, quant à sa constitution minéralogique, à la bauxite de Tungar Hill. Elle contient beaucoup d'hématite et aussi un peu de goethite, la quantité de la kaolinite est considérable, la présence de la montmorillonite est probable, tandis que l'hydrargillite est le seul minéral allitique. Sous ce point de vue elle représente un nouveau type parmi les bauxites de Hongrie.

Dans la bauxite moyenne de Gánt (IV-6, V-6) la goethite est toujours présente. La lépidocrocite y manque certainement. L'hématite s'y trouve toujours en quantité considérable et presqu'égale à celle de la goethite. L'on ne peut exclure certainement la présence de la chamosite, ni la supposition qu'une partie du fer se trouve dans de la boehmite par voie de substitution isomorphe. Dans certains radiogrammes on voit des raies de boehmite qui sont déplacées quelque peu dans la direction de la lépidocrocite. Mais les échantillons divergent sous ce point de vue, parce que p. e. la pâte rose pâle de la bauxite pisolithique de Gánt contient des cristaux parfaits de boehmite. Les pisolithes luisantes, de 1 à 2 mm de diamètre, sont constituées presque entièrement d'hématite, avec très peu de boehmite. Son radiogramme est presque identique à celui de la pisolithe latéritique de Bagru Hill, avec la seule différence que la quantité de la boehmite est un peu moindre dans l'échantillon de l'Inde. Celui-ci est encore remarquable par ce que sa teneur en Al_2O_3 n'est que de

Tableau IV

	5	6	7
Al_2O_3	45,0	55,31	4,89
SiO_2	10,8	6,74	21,58
Fe_2O_3.....	20,3	20,20	51,05
TiO_2.....	2,0	2,75	0,50
MnO_2	—	—	—
P_2O_5	—	—	—
Autres	—	—	—
Perte d'ignition.....	21,7	—	21,98

5. Urkut, sondage No. 104, 28,90 m
6. Gánt, exploitation à jour nord
7. Bagru Hill, pisolithe latéritique

Analyse : *M. Máriássy* (5.6)
T. Gedeon (7)

4,89% (IV-7, V-7), outre une teneur en silice de 21,58%. L'aluminium se trouve dans de la montmorillonite et de la boehmite, mais comme on ne peut pas y démontrer du quartz, il est certain que la silice s'y trouve en grande partie à

l'état amorphe. La composition minéralogique de la pâte des pisolithes de Gánt est tout juste le contraire de celle de la pisolithe ; c'est la boehmite qui domine dans la pâte et l'on ne voit que très peu de raies d'hématite et une seule de magnétite.

Tableau V

Évaluation des radiogrammes *Debye—Scherrer*

5			6			8			7		
7,12	k	K	6,23	ie	B	14,50	k	Mo	3,67	k	He
4,84	ke	Hi	4,10	d	G	6,25	d	B	3,15	gy	B
4,34	e	Hi, K	3,51	gy	K, Ch?	3,66	k	He	2,685	e	He
4,14	k	G	3,809	e	B	3,13	igy	B	2,505	e	He
3,55	e	K	2,687	k	G, He	2,688	ie	He	2,339	k	B
2,69	e	He, G?	2,441	gy	G	2,506	e	He	2,197	k	He
2,55	k	K	2,377	e	B	2,347	igy	B	1,833	e	He
2,435	k	G	2,200	gy	He	1,833	k	He	1,685	e	He
2,365	k	Hi	2,003	igy	Ch?	1,690	e	He	1,654	gy	B
2,192	d	He	1,975	k	B	1,593	gy	He	1,589	gy	He
1,986	k	K	1,892	e	B	1,483	k	He	1,480	e	He
1,841	gy	K	1,765	gy	B, G	1,449	e	He	1,445	e	He
1,793	igy	Hi	1,705	gy	G	1,307	k	He	1,375	gy	B
1,693	d	G, He	1,659	gy	B	1,254	gy	He	1,308	d	He
1,481	k	He	1,529	igy	B	1,185	igy	He	1,251	gy	He
1,451	k	He	1,485	igy	He	1,135	gy	He	1,159	igy	B
1,404	igy	Hi	1,445	k	B	1,101	k	He	1,134	gy	He
1,307	k	He	1,430	gy	B	1,050	k	He	1,098	k	He
etc.			1,381	gy	B	etc.			1,052	k	He
			1,305	k	B,G,He				etc.		
			1,175	igy	B						
			etc.								

Abréviations : G = goethite, Ch = chamosite, pour les autres voir le tableau III.
5. Urkut, sondage No. 104, 28,90 m
6. Gánt, exploitation à jour nord
7. Bagru Hill, pisolithe latéritique
8. Gánt, pisolithe

La composition minéralogique des *bauxites de Nyirád et de Halimba* est remarquablement la même. Plus tôt l'on a déjà établi la présence de l'hydrargillite dans la bauxite de Nyirád, et même la prépondérance de ce minéral dans la bauxite de Halimba. Dans les échantillons de bauxite provenant de l'exploitation actuelle (d'après les analyses faites sur 5 échantillons de Nyirád et 3 échantillons de Halimba) on n'a pu démontrer que de la boehmite. Le minéral ferrifère

est de l'hématite à Halimba ; à Nyirád, à côté de l'hématite, il y a aussi un peu de goethite (VI-9.a—VI-9.e, VI-10, VII-9.a, VII-10).

Tableau VI

	9/a	9/b	9/c	9/d	9/e	10
Al_2O_3 ...	58,46	57,35	56,32	57,60	54,08	52,07
SiO_2	,85	2,0	2,20	1,34	4,22	6,10
Fe_2O_3....	24,30	24,50	24,90	24,80	25,50	24,20
TiO_2.....	3,05	2,94	3,10	3,0	3,10	2,65
CaO	—	—	—	—	—	1,13
MgO	—	—	—	—	—	0,09
P_2O_5	—	—	—	—	—	0,35
Autres ..	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	—
Perte d'ignition	12,34	12,20	12,48	12,26	12,10	13,18

9.a—9.e Nyirád, 10. Halimba

Analyse : *M. Máriássy*

L'échantillon de Nagyharsány contient aussi de la boehmite. Le fer est contenu surtout dans l'hématite, mais c'est le seul échantillon de bauxite, dans lequel on ne peut pas exclure avec certitude la présence de la lépidocrocite.

L'occurence d'Iszkaszentgyörgy est la plus variée de toutes les bauxites de la Hongrie. Nous avons examiné 7 échantillons de bauxite provenant de ce gisement. Un de la moyenne de la production actuelle, et 3—3 des échantillons à module de 6 à 7, de 7 à 10, et supérieur à 10, des sondages d'exploration établis sur le territoire des puits Kincses et Joseph.

Dans la bauxite de l'exploitation actuelle, le minéral ferrifère est constitué de goethite avec de l'hématite en quantité moindre. Une partie du fer peut se trouver en combinaison silicatée, parce que ni l'intensité des raies de la goethite, ni celle des raies de l'hématite ne semblent pas être en proportion avec la teneur en fer de 19% figurant dans les analyses. Quant à la teneur en fer éventuelle de la boehmite, on peut faire la même remarque qu'à la boehmite contenue dans la bauxite de Gánt. L'hydrargillite est l'autre minéral allitique, la kaolinite fait défaut. Dans cet échantillon l'apparition de la raie 13,59 A est remarquable. Cette raie, notamment, indique la présence d'un minéral montmorillonoïde de structure mixte. Si celui-ci contient des couches de nontronite, une partie du fer peut être présent dans ce minéral. La présence de ce minéral montmorillonoïde distingue la bauxite d'Iszkaszentgyörgy de toutes les autres bauxites hongroises employées dans la fabrication de l'aluminium. L'identification de ce minéral montmorillonoïde présente de grandes difficultés, même par l'analyse thermique différentielle. D'une part, à cause de sa petite quantité, d'autre part à cause de sa constitution mixte il ne donne pas de courbe thermique caractéristique ; celle-ci

Tableau VII
Évaluation des radiogrammes *Debye—Scherrer*

9/a			10		
6,24	e	B	6,25	e	B
4,14	igy	G	4,22	gy	
3,67	gy	He	3,68	gy	He
3,506	gy	He	3,54	gy	K
3,162	e	B	3,153	e	B
2,688	e	He,G?	2,679	k	He
2,510	k	He	2,495	k	He, K
2,339	e	B	2,338	e	B
2,201	gy	He	2,195	k	He
2,050	igy	HemG	1,846	e	B
1,976	gy	B	1,762	k	B
1,860	ie	B, He	1,689	gy	He
1,768	gy	B	1,655	gy	B, K
1,694	k	He, G	1,524	gy	B
1,661	k	B	1,480	k	HemK
1,597	gy	He	1,447	gy	He,B
1,524	k	B	1,431	gy	B
1,485	k	He	1,380	g	B
1,443	e	B, He	1,309	k	He
1,431	k	B	1,176	igy	B
1,384	k	B	1,158	igy	B
1,309	ie	B, He	1,133	k	He
1,255	igy	He	etc.		
1,205	igy	B			
etc.					

9/a. Nyirád. Le radiogramme des échantillons 9/b—d est pratiquement identique à 9/a
10. Halimba.

baisse graduellement entre 100° et 300° C, mais vers 700° C elle présente un faible mouvement endothermique, ce qui est caractéristique, en général, de la montmorillonite.

La bauxite des sondages d'exploration ressemble dans ses traits principaux à la bauxite moyenne d'Iszkaszentgyörgy. Dans les échantillons au plus petit module les raies de la kaolinite font leur apparition dans le spectrogramme.

Enfin, dans les bauxites à diaspore le minéral ferrifère est toujours l'hématite (IX-13.a). Quant à *la bauxite de Nézsa* nous avons examiné les échantillons de János *Kiss*. Ils contiennent toujours de l'hématite excepté l'échantillon No

Tableau VIII

	11	12/a	12/b	13/a	13/b
Al_2O_3 ...	54,76	49,68	53,58	34,66	57,30
SiO_2	2,03	12,30	5,42	29,03	22,71
Fe_2O_3....	19,0	15,80	19,0	22,24	2,47
TiO_2.....	3,05	,85	,80	1,49	2,91
CaO	—	1,80	,55	—	—
MgO	—	,70	,14	—	—
SO_3	—	2,70	2,20	—	—
P_2O_5	—	,01	,010	—	—
V_2O_5	—	,010	,026	—	—
MnO	—	,10	,014	—	—
CO_2	—	1,27	,036	—	—
Perte d'ignition	21,16	18,70	20,34	12,58	14,61

11. Iszkaszentgyörgy, moyenne
12/a. Kincses 6 à 7 m
12/b. Kincses 10 m
13/a. Nézsa (N-4)
13/b. Nézsa (N-4 a)

Analyse : *M. Máriássy* (11—12b
T. Gedeon (13 a—b)

4/*a* (IX-13.b) qui ne donne pas de raies de ce minéral ferrifère, mais cela a pour cause que la teneur en fer n'est que 2% (VIII-13.b). Par contre, dans cet échantillon les raies du diaspore sont tellement fortes, que l'on peut y supposer la présence d'acide silicique amorphe. L'échantillon de *Fatea Arsa* ne contient, à part de l'hématite, que du diaspore.

Nous pouvons résumer les résultats concernant les minéraux ferrifères des bauxites comme suit :

1. Le fer se trouve dans toutes les bauxites à l'état cristallin. On ne peut pas établir une corrélation directe entre les différents minéraux ferrifères et allitiques, tout au plus en tant que la goethite ne se trouve que dans les bauxites à hydrargillite-boehmite et qu'elle manque toujours dans les bauxites à diaspore. Puis, la goethite ne se trouve jamais comme seul minéral ferrifère, mais elle est toujours accompagnée de plus ou moins d'hématite. La lépidocrocite ne se trouve jamais dans les bauxites, quoique dans un cas nous n'avons pu exclure, avec certitude, sa présence. La goethite se forme dans la nature par le vieillissement de gels d'oxyde ferrique basique, tandis que la lépidocrocite se forme par l'oxydation des composés ferreux. L'absence de la lépidocrocite dans les gisements de bauxite indique, en harmonie avec les résultats d'autres recherches, que le processus allitique s'est effectué dans un milieu d'oxydant.

Tableau IX

Évaluation des radiogrammes *Debye—Scherrer*

11			12/a		13/a		13/b	
13,59	k	Mo	7,12	K	7,16	K	7,10	K
6,24	e	B	6,24	B	4,44	K	4,42	K
5,44	d	?	5,43	?	4,15	K	4,06	K
4,84	e	Hi	4,82	Hi	3,98	D	3,91	D
4,161	k	G	4,85	Hi	3,669	He	3,55	D
3,508	igy	He	4,33	Hi	3,549	K	3,15	D
2,688	igy	He	4,16	G	2,697	He	2,549	D, K
3,165	ke	B	3,55	K	2,553	K, D	2,483	K
2,931	k	He	3,161	B	2,502	He	2,126	D
2,457	ke	Hi,Mo	2,700	He, G	2,338	K, D	2,064	D
2,337	k	B	2,549	K	2,208	He	1,979	K
2,243	gy	G	2,433	G	2,131	D	1,886	D
2,181	gy	G	2,381	Hi	2,073	D	1,703	D
2,035	gy	Hi	2,336	B	1,987	K	1,624	D
1,996	gy	Hi, G	2,070	Hi(D?)	1,837	He	1,603	D
1,915	igy	Hi	2,062	He	1,662	K	1,477	D
1,861	e	B	1,975	B	1,633	D	1,420	D
1,804	igy	Hi	1,920	Hi	1,608	D, He	1,397	D
1,745	igy	Hi	1,85	B	1,485	He	1,370	D
1,711	d	G, Mo	1,825	He, Hi	1,447	He	1,334	D
1,673	gy	G	1,763	B	1,425	K, D	1,323	D
1,600	igy	He	1,710	G	1,307	He, D	1,300	D
1,495	gy	Mo	1,659	B	1,284	D	1,284	D
1,443	gy	B	1,637	?(D?)	1,186	He	1,202	D
1,413	k	G, B	1,491	He, B,K	1,100	He	1,171	D
1,373	gy	B	1,456	B, He				
1,316	e	B, Mo	1,426	B				
1,218	gy	B	1,382	B				

Abréviations : D = diaspore, pour les autres voir les tableaux III et V.

2. La présence de l'hématite dans une roche argileuse indique un processus de formation allitique. Si dans la roche argileuse, il n'y a pas d'hématite, il n'y a non plus des minéraux allitiques. La formation de l'hématite dans une période précoce du processus allitique, selon toute probabilité à travers la boehmite, produit primaire de l'altération des minéraux ferrifères des roches éruptives, laisse conclure à ce que dans ce stade du processus allitique une forte tendance à déshydratation a dû prévaloir.

3. Il n'y a pas de corrélation entre les minéraux ferrifères et les minéraux siallitiques de la bauxite. L'hématite s'y trouve également en compagnie de la kaolinite, de la montmorillonite et même de l'acide silicique amorphe, mais nous n'avons pas décelé la présence simultanée du quartz et de l'hématite. Cependant il est bien probable que les hydrosilicates qui se trouvent ensemble avec l'hématite, sont les produits d'une resilification secondaire qui a eu lieu dans l'emplacement actuel du gisement de bauxite.

4. Comme la présence de la montmorillonite est certaine et celle de la chamosite pouvait être rendue pro able, au moins dans un cas, il se peut qu'une partie du fer est combinée avec des silicates, ou bien elle peut se trouver, rarement, dans la construction de la boehmite.

La quantité de fer sous forme de magnétite et d'ilménite est insignifiante en comparaison avec la teneur totale en fer des bauxites.

RÉSUMÉ

L'auteur a examiné par la méthode de la radiographie la nature des minéraux ferrifères dans 45 échantillons de bauxite et dans un grand nombre d'argiles ordinaires. Selon les résultats de ces recherches, on ne peut pas démontrer des minéraux ferrifères cristallins dans les argiles ordinaires. Si l'on trouve dans une roche argileuse de la goethite et surtout de l'hématite, on peut aussi y démontrer des minéraux à hydrate d'aluminium (hydrargillite, boehmite).

Dans des bauxites hongroises contenant de l'hydrargillite et de la boehmite, on trouve dans tous les cas, à côté de l'hématite toujours présente, de la goethite en quantité moindre, mais l'auteur n'a jamais trouvé de la lépidocrocite.

Dans la bauxite, il n'y a pas de corrélation entre les espèces de minéraux ferrifères et les minéraux aluminifères et silicatés, outre que dans la bauxite à diaspore il n'y a jamais de la goethite. Le minérai dominant est toujours l'hématite, accompagnée de kaolinite, de montmorillonite (rarement) et même de gel d'acide silicique amorphe, mais l'auteur n'a pas rencontré de quartz en quantité démonstrable.

ЖЕЛЕЗИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ БОКСИТОВ

Э. Немец

Резюме

Результаты исследований, касающихся железистых минералов бокситов, могут быть сведены к следующему :

1. Железо во всех бокситах встречается в кристаллическом состоянии. Среди разновидностей железистых и аллитовых минералов непосредственная связь не могла быть установлена, не подлежит, однако, сомнению, что гетит встречается лишь в гидраргиллитовых-бемитовых бокситах, а в диаспоровом никогда. При этом гетита ни в одном из исследованных случаев не обнаружено в качестве единственного железистого минерала, а всегда в сопровождении большего или меньшего количества гематита. Лепидокрокит в бокситах не встречается, хотя в одном из случаев не оказалось возможным исключать с полной несомненностью его присутствие. Гетит в природе возникает посредством старения основных гелей окиси железа, а лепидокрокит — вследствие окисления соединений двухвалентного железа. В соответствии с исследованиями другого направления отсутствие лепидокрокита в бокситовых залежах следовательно указывает на то, что процесс аллитизации происходит в окислительной среде.

2. Присутствие гематита в глинистой породе свидетельствует об аллитизации. Если в глинистой породе гематит не встречается, то аллитовые минералы также отсутствуют. На основании проникновения гематита в ранней фазе аллитизации, по всей ве-

роятности, через бемит, как первычный продукт после разложения железосодержащих минералов магматических пород, можно прийти к заключению, что в этой фазе аллитизации должно предъявляться сильное водоотнимающее действие.

3. Между минеральными видами железа и сиаллитовыми минералами боксита не существует никаких связей. Гематит одинаково встречается рядом с каолином, монтмориллонитом и даже аморфной кремнекислотой, но совместное месторождение кварца и гематита не было обнаружено. Однако весьма вероятно, что встречающиеся рядом с гематитом гидросиликаты являются продуктами вторичной, повторной силицификации, происходившей в настоящем местоположении боксита.

4. Ввиду того, что монтмориллонит наверно, а шамозит в одном из случаев, по всей вероятности, встречался, часть железа может быть связана и с силикатами или же в редких случаях располагается в структуре бемита. Содержание железа, связанное с магнетитом и ильменитом, по сравнению с общим содержанием железа в бокситах, лишь незначительно.

STUDIEN ÜBER DIE GEOCHEMISCHE MIGRATION DER ELEMENTE. III. TEIL

ÜBER DIE ROLLE DER OXYDATIONSGRADE, DER IONENWICHTEN UND DER IONENPOTENTIALE IN DER GESTEINSMETAMORPHOSE

Von

E. SZÁDECZKY-KARDOSS

Lorand Eötvös-Universität, Budapest

Vorgetragen in der Sitzung der Ungarischen Akademie der Wissenschaften am 10 Dezember 1952

Zu einer näheren petrographischen Untersuchung der in der vorherigen Abhandlung [1] nachgewiesenen geochemischen Wertigkeitsregeln hat sich die statistische Untersuchung des Eisenoxydationsgrades $\left(O_{Fe} = \frac{2Fe_2O_3 \text{ Gewichts}\%}{FeO \text{ Gewichts}\%}\right)$ bei den Magmatiten als geeignet erwiesen. Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit sollen nun diese Untersuchungen auch auf die metamorphen Gesteine ausgedehnt werden. Hierdurch wird nicht nur die Wertigkeitsregel, sondern auch eine der wichtigsten Migrationserscheinungen in der Erdrinde, die Migration des Sauerstoffs näher beleuchtet, u. zw. mit der Absonderung der Wirkung des Druckes von der Temperatur. Der zweite Teil der Arbeit befasst sich im allgemeinen mit der selektiven Migration und der Mobilität der Elemente bei der metasomatischen Metamorphose auf Grund der Ionenwichte, des Ionenpotentials und der Ionenradien.

Die Veränderung der Oxydationsgrade in den metamorphen Gesteinen

Als *Barth* im Jahre 1948 darauf hinwies [2], dass der Sauerstoffgehalt in der Erdrinde von unten nach oben im grossen und ganzen zunimmt, so nahm er damit eigentlich gegen die alte isochemische Auffassung von der Gesteinsmetamorphose Stellung. Das Hauptergebnis der diesbezüglichen Forschungen *Barths* besteht bekanntlich darin, dass trotz der im wesentlichen ohne Volumänderung vor sich gehenden Gesteinsmetamorphosen sich die relative Zahl der im allgemeinen mehr als 90% des Volumens der Erdrinde bildenden Sauerstoffatome im Laufe der Umwandlung verändert. *Rosenqvist* äusserte zwar Bedenken gegen diese Auffassung [13], die näheren Berechnungen von *Brewer* [15] zeigten jedoch die Richtigkeit der *Barth*schen Ideen.

Eine solche Zunahme des Sauerstoffgehaltes kann als eine Elementendifferentiation nach Ionenwichten gedeutet werden : das Sauerstoffanion mit seiner sehr kleinen Ionenwichte wandert der Schwerkraftwirkung entsprechend nach oben. Die dadurch entstandene quantitative Veränderung ist infolge der grossen

Menge des Sauerstoffes besonders auffallend und ist weit deutlicher zu erkennen als die Migration der in geringeren Mengen vorhandenen Elemente von kleiner Ionenwichte, wie z. B. der Halogenide.

Diese Zunahme des Sauerstoffgehaltes in der Erdrinde von unten nach oben scheint eine parallele Erscheinung zu der für sämtliche Elemente nachgewiesenen Zunahme des Ionisationsgrades, d. i. zur Wertigkeitsregel zu sein. Es würde auf der Hand liegen, die Zunahme des Ionisations- oder Oxydationsgrades der Elemente einfach auf die Erhöhung des Sauerstoffgehaltes zurückzuführen. Es konnte indessen nachgewiesen werden [3], dass die Veränderungen des Ionisations- bzw. Oxydationsgrades nicht unbedingt parallel zum Sauerstoffgehalt erfolgen, sondern dass sie z. B. im Falle der Absonderung der Magmaprovinzen — infolge des Erscheinens der Halogene — geradezu entgegengesetzt zueinander verlaufen können.

Da der Sauerstoffgehalt einerseits nicht oder kaum unmittelbar bestimmt und auch nicht aus der Analyse in reeller Weise berechnet werden kann, und andererseits sich auf Grund der quantitativen Bestimmung der mineralischen Zusammensetzung mit Hilfe der Konstitutionsformeln heute erst für allzu wenige Metamorphite ermitteln lässt, so soll hier vorderhand nur die Untersuchung der Eisenoxydationswerte behandelt werden. Jedenfalls werden ja bekanntlich die Veränderungen des Sauerstoffgehaltes vor allem eben durch die Wertigkeitsveränderungen des Eisens getragen, so dass die Veränderung des Eisenoxydationsgrades einen charakteristischen Wert zu liefern vermag.

Zur Berechnung des O_{Fe}-Gehaltes wurde in erster Linie von den von *Rosenbusch* und *Osann* gesammelten kristallinen Schieferanalysen ausgegangen [4]. Bei Gesteinsgruppen, für welche bisher keine genügende Anzahl von parallelen Fe_2O_3—FeO-Bestimmungen zur Verfügung stand, wurden neue Analysen durchgeführt und deren Werte verwendet. Die Angaben sind in Tabelle I enthalten, welche die Veränderungen des Oxydationsgrades einiger genetischer Gesteinsreihen miteinander vergleicht, u. zw. auf Grund von Durchschnittswerten, die aus Analysen von Gesteinen zumeist verschiedenen Fundorts ermittelt wurden.

Aus diesen Angaben lässt sich folgendes feststellen. Die Wirkung des Oxydationswertes des ursprünglichen Gesteins kann in einzelnen Fällen selbst nach der Metamorphose noch deutlich wahrgenommen werden. Auffallend ist z. B. der grosse Oxydationsgrad der Alkali-Orthogneise ($O_{Fe} = 4{,}6$), was offenbar mit dem grossen Oxydationsgrad des Ausgangsgesteins, nämlich des Alkalimagmatits in Verbindung steht. Die nur geringfügige Veränderung des Oxydationsgrades dürfte wohl damit zusammenhängen, dass die *pt*-Verhältnisse der Intrusivgesteine und des aus ihnen entstandenen Gneises einander ähnlich sind, d. h. dass die Umwandlung des Magmatits zu Gneis eine verhältnismässig geringfügige Metamorphose darstellt, obwohl es sich in diesem Falle um einen Prozess handelt, der bei hoher Temperatur und hohem Druck vor sich geht. Wenn sich dagegen ein Alkalimagmatit aus der Nähe der Erdoberfläche zu Gneis

Tabelle 1
Oxydationsmittelwerte der Metamorphite

	$\frac{2Fe_2O_3}{FeO} = O_{Fe}$	Anzahl der Analysen
1. *Kontaktmetamorphose der Kalkgesteine*		
Kalkstein	2 und 10,5	(10 und 7)
Kalksilikatschiefer	2,6	(4)
2. *Kontaktmetamorphose der Tongesteine*		
Nicht metamorphosierte Tongesteine	14	—
Tonschiefer	18	(3)
Knotenschiefer	17	(4)
Hornfels	9	(4)
3. *Dynamometamorphose der Tongesteine*		
Schieferiger Ton	6,5	(1)
Tonschiefer	5,2	(17)
Phyllit, Serizitschiefer	2,6	(27)
Glimmerschiefer	1,8	(24)
Paragneis	2,7	(42)
4. *Metamorphose saurer Magmatite*		
Granit und Rhyolith	1,8 und 3,3	—
Helleflinta	1,7	(5)
Leptit	0,6—4,8	(7—9)
Orthogneis	2,0	(10)
Orthogranulit	1,8	(5)
5. *Metamorphose basischer Magmatite*		
Diorit, Gabbro, Andesit, Basalt	1,5, 1,1, 2,5, 1,7	—
Vorwiegend Orthoamphibolit	0,6	(14)
Übrige amphibolführende, vorwiegend Ortho-Gesteine	1,7	(17)
Glaukophangesteine	1,9	(2)
Eklogit	1,1	(16)
6. *Retrograde Metamorphose ultrabasischer und anderer Mg-Gesteine*		
Dunit und Pikrit	1,0 und 1,2	—
Serpentin	2,9	(6)
Talk- und Chloritschiefer	1,5 und 4,8	(9—11)
7. *Metamorphose von Alkalimagmatiten*		
Nephelinsyenit und Phonolith	3,1 und 4,6	—
Orthoalkaligneis	4,6	(15)
8. *Gesteine mit extremen Oxydationsgraden*		
Eulysit	0,1	(3)
Mn-Gesteine	ca. 60,0	(2)

verwandelt, so stellt dies bereits eine grössere Metamorphose dar, bei der auch eine stärkere Abnahme des Oxydationsgrades wahrscheinlich ist.

Im allgemeinen darf gesagt werden, dass wenn die Metamorphose mit einem grösseren *pt*-Unterschied verbunden ist, d. h. eine intensivere Wirkung bedeutet, auch der ursprüngliche Oxydationsgrad sich viel eher verändert. So ruft z. B. die Metamorphose der Tongesteine zu Paragneis eine Abnahme des Oxydationsgrades von 14 auf 2 hervor. Der durchschnittliche Oxydationsgrad des Paragneises ($O_{Fe} = 2{,}7$) unterscheidet sich deshalb kaum mehr von dem des Orthogneises ($O_{Fe} = 2{,}0$).

Wenn nun bereits das Ausgangsmaterial einen nur geringen Oxydationsgrad aufweist, dann verursacht der Druck keine weitere wesentliche Senkung des Oxydationsgrades mehr. Dies weist darauf hin, dass für jede Tiefenzone bzw. Mineralfazies ein charakteristischer Oxydationswert existiert, obwohl dieser oft erst als Wirkung einer intensiveren Metamorphose erreicht wird. Auf dieses Bestreben deutet auch die Tatsache hin, dass der Oxydationsgrad bei retrograder Metamorphose, d. i. bei der Aufwärtsbewegung der Gesteinsmasse zunimmt (z. B. Dunit 1,0, Serpentin 2,9). Dies kann gleichzeitig auch als ein Beweis für die Reversibilität der Oxydationserscheinungen gelten.

Andererseits lässt sich aus den Werten der Tabelle I feststellen, dass sich bei der Dynamometamorphose — im Falle toniger Ausgangsgesteine — der Oxydationsgrad viel stärker und gleichmässiger senkt, als bei kontaktmetamorpher Hitzewirkung. In der dynamometamorphen Reihe beträgt der O_{Fe}-Wert — im Gegensatz zu dem durchschnittlich 14 betragenden O_{Fe}-Wert der unveränderten Tongesteine — bei schieferigen Tonen nur mehr 5, bei Phylliten 2,6, bei Glimmerschiefern und Gneisen 2. Auch die sich bei sehr hohen Drucken bildenden Eklogite und Glaukophanschiefer haben keine durchschnittliche Oxydationsgrade unter 1. Aus diesen Angaben geht ferner hervor, dass die Zunahme des Druckes am Anfang den Oxydationsgrad stärker senkt als die weitere Steigerung des Druckes.

Im Vergleich dazu nehmen die Oxydationsgrade der kontaktmetamorphen Reihe der Tongesteine nicht nur in geringerem Ausmass, sondern auch weniger gleichmässig ab. Statt des Eisenoxydationswertes 14 der unveränderten Tone, beträgt der Oxydationswert der kontaktmetamorphen Tonschiefer und der Knotenschiefer 17—18 und der der Kontaktandalusitgesteine gegen 9. Der Oxydationsgrad der schwächer metamorphen Glieder der Kontaktreihe ist also auch in Absolutwerten grösser als der des Ausgangsgesteins, d. h. der O_{Fe}-Wert nimmt zuerst zu und erst später ab. Angesichts der grossen Mannigfaltigkeit der Tone und infolgedessen auch der Unzuverlässigkeit der »Mittelwerte« dürfen daraus keine weittragenden Folgerungen gezogen werden. Jedenfalls steht eine solche Zunahme des Oxydationsgrades mit den Prozessen bei der thermischen Dissoziation (z. B. mit der Umwandlung von $AuCl_3$ zu AuCl) im Widerspruch. Bei der O_{Fe}-Zunahme der Kontaktmetamorphose in der Aus-

senzone kann es sich vielleicht um eine Oxydation handeln, die durch die lokale Anreicherung des durch die Thermometamorphose aus der inneren Kontaktzone vertriebenen Sauerstoffes hervorgerufen wurde.

Die Ergebnisse lassen sich besser veranschaulichen, wenn man die erhaltenen Zahlen auf Grund jenes Druck-Temperaturdiagrammes auswertet, das durch die Untersuchung der Tiefenumwandlungen der Steinkohlen ermittelt wurde [5].* Ähnliche, wenngleich kleinere *pt*-Werte hatte *Barth* durch Anwen-

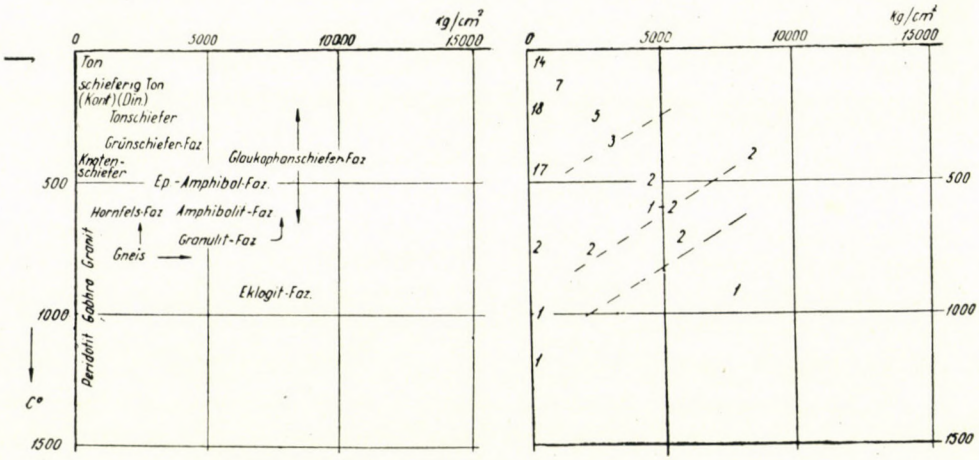


Abb. 1 — 2

dung von verschiedenen thermodynamischen Gleichgewichtswerten erhalten [6]. Bezüglich der Frage der Veränderung des Oxydationsgrades als Funktion des *pt*-Wertes sind übrigens die zahlenmässigen Werte ohne Bedeutung.

Trägt man die Oxydationswerte in das Diagramm ein (Abb. 2), so kann die Wirkung des Druckes und der Temperatur deutlich voneinander unterschieden werden. Es ist ersichtlich, dass bei Zunahme des Druckes, d. h. wenn man im Diagramm von links nach rechts fortschreitet, der Oxydationsgrad gleichmässig abnimmt. Dagegen ist bei Zunahme der Temperatur, d. h. wenn man im Diagramm von oben nach unten fortschreitet, die Veränderung des Oxydationsgrades nicht eindeutig, obwohl er im grossen und ganzen zumeist gleichfalls sinkt.

All dies wirft auch auf den Mechanismus des Zustandekommens der Wertigkeitsregel ein schärferes Licht. Es lässt nämlich wahrscheinlich erscheinen, dass die Zunahme der Valenzwerte der Elemente vom Erdinnern gegen die Erdoberfläche zu, d. h. die zunehmende Ionisation eher durch die Abnahme des Druckes als durch die Abnahme der Temperatur hervorgerufen wird. Als

* In diesem Diagramm fehlt der Pfeil, der die Stelle der »Hornfelsfazies« anzeigt; diese Stelle befindet sich ungefähr bei 600° C und höchstens bei 1000 Atmosphären. Die hier gezeigte Abb. 1 zeigt das korrigierte Diagramm.

entscheidender Faktor im Zustandekommen der Veränderung der Ionisationsgrade (Wertigkeiten) darf die Elementenmigration nach der Ionenwichte angesehen werden, die bewirkt, dass die Elemente mit kleiner Ionenwichte, also in erster Linie die Anionen, nach oben zu wandern, wodurch auch die Ionisation gegen die Oberfläche zu stärker wird, und dass die Kationenwertigkeiten im allgemeinen zunehmen.

Die selektive Migration der Metamorphite

Bei der Sauerstoffmigration steht man einem unmittelbar überzeugenden und schon allgemein anerkannten Fall der Migration der Elemente gegenüber; im allgemeinen sind aber die Ansichten bezüglich der metasomatischen Gesteinsmetamorphose und der diese begleitenden Migration bei den übrigen Elementen weit weniger einheitlich.

Die ersten ausführlicher ausgearbeiteten und allgemein angenommenen Systeme der Metamorphite *(Becke, Grubenmann, Niggli)* vermochten nicht ohne gewisse Vereinfachungen bzw. Vernachlässigungen auszukommen. Am ehesten wurde die Frage des Wassergehaltes vernachlässigt, der in den chemischen Analysenwerten wegen seines kleinen Atomgewichtes meist nur mit ganz geringen Gewichtsprozentwerten figuriert. Da die im Laufe der Gesteinsmetamorphose eintretende Veränderung der chemischen Zusammensetzung gerade im Wasser- bzw. im Wasserstoffgehalt am stärksten in Erscheinung tritt, so ist die Mehrzahl der Forscher, welche die Gesteinsmetamorphose als einen Prozess ohne chemische Veränderungen betrachten, unter jenen anzutreffen, die mit Gesteinsanalysenumrechnungen arbeiten.

Die Auffassung von einer solchen isochemischen Dynamometamorphose ist bekanntlich hauptsächlich auf die Analysen zurückzuführen, die von *Kjerulf* für die Hornfelsen der Umgebung von Oslo und von *Rosenbusch* für die Elsässer Hornfelsen gegeben wurden und nach denen die Zusammensetzung der Tonschiefer — abgesehen von der Wasser- und CO_2-Menge — im wesentlichen mit der des aus ihnen hervorgegangenen Hornfelsen identisch ist. Aus diesen Analysen zog *Rosenbusch* die Folgerung, dass die Kontaktmetamorphose — abgesehen von den leichtflüchtigen Bestandteilen — im allgemeinen sozusagen ohne chemische Veränderungen, also isochemisch vor sich geht. Diese Auffassung dehnte sich dann bei vielen Forschern — zuerst als Arbeitshypothese, später als Lehrsatz — immer mehr auf den ganzen Bereich der kristallinen Schiefer aus. Was aber für die schwer durchlässigen, fast impermeablen tonigen Gesteine eventuell noch annehmbar ist, das ist für die weniger impermeablen Gesteine keineswegs mehr zwingend. Tatsächlich wurde auch niemals ein überzeugender Beweis für eine isochemische Metamorphose solcher Gesteine erbracht.

In der Wirklichkeit lässt sich aber nicht einmal ein einwandfreier Beweis dafür liefern, dass die Metamorphose der kristallinen Schiefer ohne chemische

Umwandlung erfolgte, noch dafür, dass sie *mit* einer chemischen Umwandlung, d. i. allochemisch vor sich geht. Ein Nachweis von allochemischen Metamorphosen wird meistens auf Grund der mit der Intensität der Metamorphose wechselnden chemischen Zusammensetzung der als ursprünglich gleichmässig zusammengesetzt angenommenen Gesteinsmasse zu erbringen versucht. Wenn die kristallinen Schiefer in grösseren Massen vorkommen, kann aber immer der Zweifel auftauchen, dass die chemische Veränderung nicht durch die Metamorphose bedingt ist, sondern auf der Veränderung der ursprünglichen Zusammensetzung beruht.

Hierzu kommt noch die weitere Schwierigkeit, dass die Anzahl der tatsächlich migrierenden Elemente in einem Gestein scheinbar unverändert bleiben kann, wenn sich nämlich gleich viele Atome des fraglichen Elementes aus dem Gestein entfernen wie in dieses eindringen. Aus diesem Grunde können die auf der Basis der Umrechnung der Gesteinsanalysen stehenden Überlegungen zu den unterschiedlichsten Ergebnissen führen. Dies gibt auch die Erklärung für die auffallenden Widersprüche bezüglich der Migrationsfähigkeit der Elemente.

Eine systematische Untersuchung der Rolle der metamorphen Migration wird in erster Linie durch das Fehlen einer geeigneten Methode erschwert. Diese Schwierigkeiten wurden erst in letzter Zeit überwunden. Für den Fall des Sauerstoffs wurde — wie im vorherigen Abschnitt geschildert — eine solche Lösung von *Barth* durch thermodynamische Berechnungen des Sauerstoffgehaltes auf Grund der *Rambergs*chen Gleichung gefunden [7]. Auch die hier behandelten Bestimmungen des O_{Fe}-Wertes sind als eine Lösung dieses Problems zu betrachten. Eine andere allgemeine theoretische Möglichkeit bietet die Anwendung der Ionenwichten, was die direkte Lösung von Fragen ermöglicht, welche mit der Problematik der *Rambergs*chen Gleichungen verwandt sind. Eine weitere Möglichkeit gewährt die Anwendung geoenergetischer Begriffe, wie z. B. des Ionenpotentials. Eine unmittelbare empirische Lösung stellt das Verfahren von *Korzhinsky* [8, 9] dar, dem es durch Weiterentwicklung der *Goldschmidt*schen Phasenregel gelang, die metasomatisch-metamorphe Mobilitätsreihe der wichtigsten Elemente empirisch abzuleiten.

Es soll nunmehr untersucht werden, inwieweit die mit diesen verschiedenen Methoden erhaltenen Ergebnisse in betreff auf die Mobilitätsreihe der Elemente übereinstimmen.

Die Mehrzahl der Forscher war bekanntlich zunächst geneigt, eine Migrationsreihe anzunehmen, die im Wesen der Reihenfolge der zunehmenden Ionenradien entspricht. *Lapadu—Hargues* [10] gab z. B. bei den regionalmetamorphen Gesteinen die Reihenfolge der abnehmenden Mobilität der Elemente folgenderweise an:

$$Fe^{2} > Mg^{2} > Na^{+} > Ca^{2} > K^{+} > Ba^{2}$$

was offensichtlich gleichzeitig auch die Reihenfolge nach zunehmenden Ionenradien ist.

Alderman [11] führte in einer australischen Gesteinsreihe von Sillimanit-Disthen führenden Metamorphiten Untersuchungen durch, wobei er festzustellen versuchte, in welchem Gliede der Metamorphitenreihe die Teilnahme der verschiedenen Elemente in der Umwandlung beginnt. Auf dieser Grundlage gelangte er zu folgender abnehmenden »Aktivitätsreihenfolge«:

$$B > Si > Al > Ti > Fe^{3} > Mg > Fe^{2} > Na > K > OH$$

Dies stellt offenbar ebenfalls eine Reihenfolge der zunehmenden Ionenradien dar.

Über diese Reihe ist zunächst festzustellen, dass sie als Mobilitätsreihe unwahrscheinlich wirken würde. Sie stellt z. B. den Wasserstoff bzw. das Hydroxylion und die Alkalien, die bekanntlich als die mobilsten Elemente gelten, an die allerletzte Stelle der Reihe. Offenbar muss aber hier unter Aktivität der Elemente ihre feste Bindung in den Mineralien und nicht ihre Mobilität verstanden werden.

Mit einer solchen Reihenfolge könnte allerdings die Entstehung der Migmatitfront und der weiter nach aussen folgenden basischen Front derweise erklärt werden, dass in der vom Magma entfernteren basischen Front sich die beweglichsten Elemente des Magmas mit den kleinsten Ionenradien, das Fe und Mg, anhäufen, während die nach innen zu gelegene Migmatitfront die Anreicherungszone der weniger beweglichen Alkalien mit grösseren Ionenradien darstellt.

Dringt man jedoch in Einzelheiten ein, so lässt sich diese Annahme im allgemeinen nicht mehr anwenden. Schon *Reynolds* wies darauf hin, dass sich in der basischen Front ausser Fe und Mg auch P, Mn, Ti und manchmal sogar K und Na anreichern. Somit ergibt sich die Bildung der basischen Front eigentlich als eine Desilifikationserscheinung, wobei sich neben der Anhäufung von Ionen mit sehr verschiedenen Radien gewisse kleine Ionen anreichern, während andere ebenfalls »kleine« Ionen spärlicher werden. Nach der Auffassung *Reynolds'* werden bekanntlich diese Elemente nicht aus dem Magma bzw. aus dem Ichor, sondern aus dem dieses umgebenden Gestein durch die aus dem Granit eingedrungenen Elemente ausgetrieben. Die Hauptelemente, die sich in der Migmatitzone anhäufen, sind Si, Al, Na, K, O, (OH) und nach *Bugge* auch die radioaktiven Elemente. In der Migmatitzone kommt es also gleicherweise zu einer Anreicherung von Ionen mit kleinen und grossen Radien. Bei der Migmatitisierung handelt es sich offenbar nicht einfach um eine Elementenanhäufung nach irgendeiner inneren Eigenschaft der Ionen (z. B. Radius, fiktive Dichte usw.), sondern hauptsächlich um eine Absonderung zu einer flüssigen Phase jener Elemente, die zusammen ein verhältnismässig leicht schmelzendes System bilden.

Glangeaud [12] erkannte, dass die Mobilität der Elemente nicht allein von der Grösse ihrer Ionen abhängt, sondern dass auch der Ionisationsgrad

des Elementes, seine Affinität zum Sauerstoff usw. in Betracht gezogen werden müssen.

Diese verschiedenen Meinungen zeigen die grosse Bedeutung, welche die vor kurzem erfolgte Ausarbeitung einer neuen Methode zur unmittelbaren Bestimmung der Reihenfolge der selektiven Migration besitzt. Dieses von *Korzhinsky* gegebene Verfahren fusst auf der *Goldschmidt*schen Phasenregel, nach welcher bekanntlich die maximale Anzahl der in den Gesteinen vorhandenen Mineralien (Phasen : *p)* gleich der Anzahl der chemischen Bestandteile (Komponenten : *n)* des Gesteins ist: $p \leq n$. *Korzhinsky* gab dieser Regel dadurch eine bestimmte Form, dass er die Komponenten in zwei Gruppen einteilte, nämlich in inerte (n_i) und mobile Komponenten (n_m). Die inerten Komponenten sind Bestandteile unveränderter Mineralien des Gesteins. Auf diese Weise kann die *Goldschmidt*sche Phasenregel in einer bestimmteren Form ausgedrückt werden : die Anzahl der Mineralien ist gleich der Anzahl der inerten Komponenten, oder $p = n_i$. Demgegenüber ist die Anzahl der mobilen Komponenten, gleich der Differenz zwischen der Anzahl sämtlicher Komponenten und der Anzahl der Mineralien : $n - p = n_m$. Die Mengenverhältnisse der inerten Komponenten hängen also von ihrer Menge im ursprünglichen Gestein ab. Die Zusammensetzung und Menge der mobilen Komponenten sind dagegen von der Zusammensetzung des Gesteins unabhängig und hängen in erster Linie von Aussenfaktoren, von den Eigenschaften der in das Gestein eindringenden Lösung ab. Je intensiver die Lösungswirkung, desto grösser ist die Anzahl der mobilen und desto kleiner die Anzahl der inerten Komponenten. In der Zone der intensivsten Lösungswirkung, also — entsprechend dem aufsteigenden Charakter der Lösungen — in der Regel zuunterst, ist monominerales Gestein anzutreffen, wobei nach oben zu die Anzahl der Mineralien der metamorphen Gesteinszonen zunimmt.

So trennte *Korzhinsky* auf Grund des Vergleiches der Anzahl der chemischen Komponenten mit der Anzahl der im Gestein vorhandenen Mineralien (Phasen) die inerten und mobilen Komponenten, u. zw. nach den Zonen verschieden intensiver Metamorphosen. Auf diese Weise gelangte er zu folgender abnehmenden Mobilitätsreihe :

I. Bei hoher Temperatur und grosser Tiefe (Druck),
II. Bei hoher und mittlerer Temperatur und mittlerer Tiefe (Druck),
III. Bei geringer Temperatur.

I. H C S (Cl) K Na (F) Ca O Fe P (Ba) Mg Si Al Ti
II. H C S — K Na — O Mg Fe Ca — Si P Al Ti
III. H C S — K Na — O Si Ca Mg — Fe P Al Ti

Die Ähnlichkeit der drei Reihen ermöglicht es, die Durchschnittswerte dieser Reihen folgenderweise zu ermitteln :

H, C, S, Cl, K, Na, O, Ca, Mg, Fe, Si, P, Al, Ti.

Den chemischen Gesteinsanalysen entsprechend gab *Korschinsky* seine Migrationsreihe in oxydischer Form der Elemente an. Aus der theoretischen Ableitung der Migration folgt aber, dass die Elemente im allgemeinen nicht in der Gestalt von Oxydverbindungen, sondern in der Form von freien oder komplexen Ionen migrieren. Die migrierenden Ionen sind offenkundig ungefähr dieselben wie diejenigen des völlig flüssigen Magmas. Die Kationen von sehr grossem Ionenpotential (>10, z. B. von P^5, Si^4) erscheinen also als komplexe Anionen in der Form von PO_4-bzw. SiO_4-Tetraedern. Diese Elemente sind also grösstenteils schon an entgegengesetzt geladene Anionen mit dem grössten Ionenpotential, namentlich an das Sauerstoffion gebunden, während die Kationen mit kleinerem Ionenpotential und sogar der überschüssige Teil der Sauerstoffionen noch als einfache freie Ionen wandern können.

Wenn man die Elemente der *Korzhinsky*schen Reihenfolge in dieser Form angibt, erhält man folgende Reihe:

H, C, S, Cl, K, Na, O, Ca, Mg, Fe, SiO_4, PO_4, Al, Ti.

Die Ionen mit verschiedenen Valenzwerten müssen natürlich in derjenigen Ionenform berücksichtigt werden, die der betreffenden Migrationstiefe entspricht. Diese Valenzen können auf Grund der geochemischen Wertigkeitsregel in den meisten Fällen unmittelbar eindeutig festgestellt werden. Nur im Falle des Kohlenstoffs gibt es noch keine vollständige Lösung, weil seine Ionisationsverhältnisse nicht genügend bekannt sind. Anscheinend migriert er zum Teil noch nicht als Kation (C^{4+}), bzw. als $(CO_3)^{2-}$-Komplexanion, sondern als einfaches Anion.

Wie ist nun die Mobilitätsreihe der Elemente theoretisch zu deuten? Im folgenden wird vom atomistisch-geochemischen Gesichtspunkt gezeigt, dass die von *Korzhinsky* empirisch gefundene Migrationsreihe im wesentlichen vollständig einerseits mit der Reihe der Ionenwichten und andererseits fast vollständig mit der Reihe der Ionenpotentiale übereinstimt. Diese unerwartete Übereinstimmung verdient vom Standpunkt der Zuverlässigkeit der Migrationsreihe eine besondere Beachtung.

Es sei zunächst die *Korzhinsky*sche Migrationsreihenfolge mit den Ionenwichten und (komplexen) Ionenpotentialen sowie mit den Ionenradien derselben Ionen verglichen.

Aus diesem Vergleich können folgende Feststellungen gemacht werden (Abb. 3):

1. Die *Korzhinsky*sche Reihe der abnehmenden Elementenmobilität ist im wesentlichen parallel der Reihe nach zunehmenden Ionenwichten. Die Abweichung in den Werten der Ionenwichten dieser Reihe bleibt bei S und Cl sowie bei PO_4 und Al innerhalb der Versuchsfehlergrenze. Die anscheinend zu geringe Mobilität des Sauerstoffs im Vergleich zu seiner Ionenwichte folgt zwangsläufig

Tabelle II

Reihenfolge nach *Korzhinsky*	Ionenwichte	Ionenpotential	Ionenradius (Å)
$H(OH^-)$	0,07	(0,75)	0,1 (1,33)
$C(CO_3^{2-})$	—	(0,78)	0,15 (2,57)
$S^{2-}(SO_4^{2-})$	1,45	1,16 (0,68)	1,74 (2,95)
Cl^-	1,43	0,55	1,81
K^+	3,97	0,75	1,33
Na^+	5,83	1,03	0,98
O^{2-}	1,66	1,52	1,32
Ca^{2+}	8,04	1,88	1,06
Mg^{2+}	12,23	2,57	0,78
Fe^{2+}	23,31	4,45	0,67
$(SiO_4)^{4-}$ $(-Si^{4+})$	24,1	1,38 (—10,2)	2,09 (—0,39)
$(PO_4)^{3-}$ $(-P^{5+})$	35,6	1,0 (—14,2)	3,0 (—0,35)
Al^{3+}	34,76	5,2	0,57
Ti^{4+}	43,16	6,24	0,64

aus dem Umstand, dass es zum Teil in den weniger beweglichen SiO_4- und PO_4-Anionen gebunden wird.

2. Fast ebenso gut ist die Übereinstimmung zwischen der *Korzhinsky*schen Mobilität und dem Ionenpotential. Für S, Si und P ergeben sich entsprechende Werte, wenn man annimmt, dass ihre Ionen an der Migration teils als einfache Ionen, teils als komplexe Anionen teilnehmen.

3. Zwischen den Ionenradien und der Beweglichkeit der Elemente besteht kein deutlicher Zusammenhang. Immerhin scheint eine verschwommene Parallelität in dem Sinne zu bestehen — insbesondere wenn man auch hier von den durch nicht eindeutige Ionenverhältnisse charakterisierten Elementen H und C absieht — dass sich die Mobilität mit der Abnahme der Radien verringert. Dies stellt aber genau das Entgegengesetzte der Annahme von früheren Autoren dar und tritt offensichtlich nur infolge der durch die Ionenradien auf die Ionenwichten und Ionenpotentiale ausgeübte Wirkung in Erscheinung.

Auf Grund eines Vergleiches mit den sehr langsamen magmatischen Prozessen, in erster Linie mit der Bildung der Magmaprovinzen, ist wohl auch theoretisch annehmbar, dass im Laufe der Gesteinsmetamorphose einer der wesentlichen Faktoren der Migrationsfähigkeit der Ionen ihre *Ionenwichte* ist. Je kleiner die Ionenwichte, desto stärker ist nämlich ihr Bestreben, aus der Tiefe emporzusteigen, während die Ionen mit grösserer Ionenwichte gleichzeitig in die Tiefe zu sinken trachten. Theoretisch kann also eine verkehrte Parallelität zwischen der Migrationsfähigkeit der Elemente nach der Erdoberflöche zu und

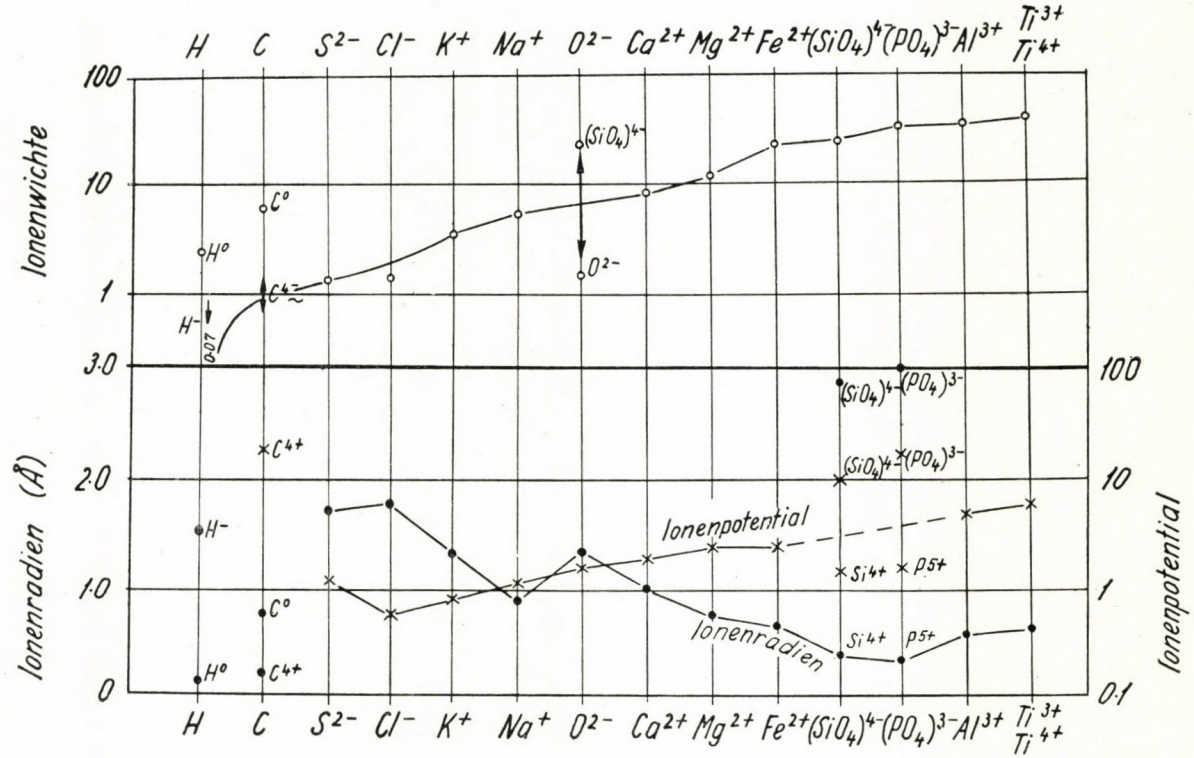

H C S2- Cl- K+ Na+ O2- Ca2+ Mg2+ Fe2+ (SiO4)4- (PO4)3- Al3+ Ti3+ Ti4+
Ionenwichte
Ionenradien (Å)
Ionenpotential
Ionenpotential
Ionenradien
100
10
1
3·0
2·0
1·0
0
0·1
(SiO4)4-
O2-
C0
H0
C4-
H-
0·07
C4+
Si4+
P5+

Abb. 3

ihrer Ionenwichte erwartet werden, was sich aus den obenstehenden Ausführungen auch empirisch ergab.

Auf Grund dieses Vergleiches mit den magmatischen und sedimentären Kristallisationsprozessen erweist sich aber auch das *Ionenpotential* als ein Faktor der Migrationsfähigkeit. Es ist nämlich begreiflich, dass die Mobilität der Elemente in der Erdrinde im allgemeinen desto grösser ist, je weniger sie in den festen Phasen, also in Gestalt von Mineralien an die anderen Elemente gebunden sind, d. h. je kleiner ihr Ionenpotential ist.

Auf Grund dieser Darlegungen darf die Annahme ausgesprochen werden, dass die Migration der Ionen hauptsächlich durch zwei Faktoren bestimmt wird, nämlich durch das Ionenpotential und durch die Ionenwichte. Die relative Migrationsfähigkeit nach der Erdoberfläche zu ist desto grösser, je kleiner das Ionenpotential und die Ionenwichte sind.

*

Schliesslich ist noch die Frage der von *Korzhinsky* und anderen Forschern angenommenen *Mobilitätsunterschiede nach verschiedenen Tiefenzonen* zu untersuchen. Ein Teil dieser Abweichungen kann auf Grund der bekannten Lösungsfaktoren gedeutet werden. Ein solcher Fall ist die Zunahme der Mobilität des *Siliziums* im oberen Teil der Erdrinde. Dies hängt offensichtlich in erster Linie damit zusammen, dass die Lösungen in geringeren Tiefen durchschnittlich alkalischer sind als in grösseren Tiefen. Die pneumatolytischen Lösungen werden z. B. während ihres Emporsteigens durch die zumeist feldspatführenden Nebengesteine immer mehr neutralisiert und sogar alkalisiert. In den alkalischen Lösungen löst sich aber bekanntlich das Silizium leichter als in den saueren.

Mit solchen Faktoren können aber nicht die Mobilitätsveränderungen nach verschiedenen Tiefen anderer Elemente gedeutet werden. Dies ist indessen leicht möglich, wenn man die Beweglichkeit aus den Ionenwichten ableitet. Die Ionenwichten verändern sich nämlich wesentlich mit der Valenz. In der besprochenen Mobilitätsreihe kommen zwei Elemente vor, deren Valenz sich in der Erdrinde stark verändert: das Eisen und der Kohlenstoff.

Das *Eisen* ist nach der Wertigkeitsregel in grösseren Tiefen hauptsächlich zweiwertig, in der Nähe der Erdoberfläche hauptsächlich dreiwertig. Im zweiwertigen Zustand ist seine Ionenwichte kleiner als im dreiwertigen Zustand. Infolgedessen besitzt das Eisen in grösseren Tiefen eine grössere Mobilität als in der Nähe der Erdoberfläche. Dies wird auch durch die Erfahrung bestätigt, wie aus den mitgeteilten Mobilitätsreihen von *Korzhinsky* ersichtlich ist.

Die Wertigkeitsveränderung des Kohlenstoffes erklärt zugleich auch die mit der Tiefe zunehmende Mobilität des Kalziums. *Barth* [6] deutet dies treffend damit, dass die in der Natur hauptsächlich als Karbonat erscheinenden Ca-Ionen durch die Dissoziierung der Karbonatmineralien in grösseren Tiefen mobilisiert werden. Im Endergebnis lässt sich aber auch diese Dissoziation auf die Ver-

änderung der Ionenwichten nach der Valenz zurückführen. In grossen Tiefen gelangt nämlich nach der Wertigkeitsregel der Kohlenstoff in einen Zustand, in welchem seine Wertigkeit +4, die er in der Karbonatgruppe hat, nicht mehr existenzfähig ist und deshalb abnehmen muss. Dies zeigen der Graphit und Diamant mit ihrem haupsächlich etwa neutraleren Atomzustand C° und noch weiter unten die auf Grund der Meteoritenzusammensetzung anzunehmenden Karbidmineralien mit einem, sich dem Anion C^{4-} nähernden Zustand. Somit wandeln sich in grösseren Tiefen die C^{4+}-Kationen der Karbonatmineralien in Ionen kleinerer Wertigkeit um, wodurch auch die Ionenwichte des Kohlenstoffes kleiner und seine Mobilität somit grösser wird. Die Folge dieser Valenzänderung ist aber auch, dass das Kalzium — mangels geeigneter Karbonatradikale — in grösseren Tiefen frei, d. i. mobiler wird.

Am eigentümlichsten ist die Beweglichkeitszunahme des *Magnesiums* in der Nähe der Erdoberfläche. Der unmittelbare Grund hierfür liegt in der Fähigkeit des Magnesiums, leicht lösliche, OH-haltige Silikatverbindungen oder krist allwasserhältige Karbonate, Sulfate, Chloride zu bilden. Aus den wasserfreien Magnesiummineralien der grösseren Rindentiefen bilden sich somit an der Oberfläche — zumindest übergangsweise — leicht lösliche OH- bzw. H_2O-haltige Mineralien, wodurch dann das Magnesium in dieser Zone stark mobil wird.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Eisenoxydationsgrad $\left(O_{Fe} = \frac{2Fe_2O_3 \text{ Gewichts\%}}{FeO \text{ Gewichts\%}}\right)$ nimmt in den dynamometamorphen Gesteinen mit der Erhöhung des Druckes stark und kontinuierlich ab. Auch in den kontaktmetamorphen Gesteinen ist mit der Zunahme der Temperatur eine Verminderung des O_{Fe}-Wertes — allerdings weniger ausgeprägt und in geringerem Ausmass — festzustellen. Die Analyse und Verteilung der O_{Fe}-Werte in den *pt*-Diagrammen weisen darauf hin, dass jede *Eskola*sche Mineralfazies durch einen von der Art der vorherigen Metamorphose unabhängigen O_{Fe}-Wert charakterisiert werden kann. (Abb. 1—2). Diese Veränderungen des Sauerstoffgehaltes können in erster Linie mit der Migration nach der Ionenwichte in Zusammenhang gebracht werden.

Theoretisch scheint die Annahme berechtigt zu sein, dass die sog. selektive Migration der verschiedenen Elemente in erster Linie von den Ionenwichten und Ionenpotentialen bestimmt wird. Tatsächlich entspricht die diesbezüglich zuverlässigste, von *Korzhinsky* aufgestellte empirische Reihe der abnehmenden Mobilität einer zunehmenden Reihenfolge nach Ionenwichten und ungefähr auch nach Ionenpotentialen (Tab. II Abb. 5). Mit den Ionenradien lässt sich dagegen — im Gegensatz zur bisherigen Auffassung — kein unmittelbarer Zusammenhang der Mobilität nachweisen. Aus all dem folgt, dass die relative Mobilität der Ionen (in der Richtung nach oben) desto grösser ist, je kleiner ihre Ionenwichte und das Ionenpotential sind. Auf dieser Grundlage kann die charakteristische Veränderung der Mobilität einiger Elemente je nach der Tiefenzone gleichfalls abgeleitet werden.

SCHRIFTTUM

1. *Szádeczky-Kardoss E.:* Über zwei neue Wertigkeitsregeln der Geochemie und die geochemische Gruppierung der Elemente. Acta Geol. Acad. Sci. Hung. I. (1952). 231—269.

2. *Barth, T. F. W.* The distribution of oxygen in the lithosphere. Journ. Geol. 56 (1948). 41—60.

3. *Szádeczky-Kardoss E.:* Studien über die geochemische Migration der Elemente. II. Die Absonderung der Magmaprovinzen. Acta Geol. Acad. Sci. Hung. II. 1—2. 1953.

4. *Rosenbusch—Osann:* Elemente der Gesteinslehre. Stuttgart, 1923.

5. *Szádeczky-Kardoss E.* Gesteinsumwandlung und Kohlengesteine. Acta Geol. Acad. Sci. Hung. I. 1—4. 1952.

6. *Barth, T. F. W.:* Theoretical petrology. New York—London, 1952.

7. *Ramberg, H.:* Radial diffusion and chemical stability in the gravitational field. Journ. Geol. 56 (1948). 448.

8. *Korzhinsky, D. S.:* Phase rule and geochemical mobility of elements. Internat. Geol. Congr. 1948. London (1950) Proc. II. 50—57.

9. *Korzhinsky, D. S.:* Differential mobility of components and metasomatic zoning in metamorphism. Internat. Geol. Congr. 1948. London (1950). Proc. III. 65—72.

10. *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). 255—310.

11. *Alderman, A. R.:* The genesis of sillimanite and kyanite rocks by Alumina metasomatism. Internat. Geol. Congr. Proc. III. (1948) 125—126. London, 1950.

12. *Glangeaud, L.:* Thermodinamique de la pétrogenèse profonde. (Metamorphisme et volcanisme.) Internat. Geol. Congr. 1948. London (1950). Proc. III. 53—64.

13. *Rosenqvist, I. Th.:* The distribution of oxygen in the lithosphere. Journ. Geol. 57 (1949). 206—214 and 420—423.

14. *Barth, T. F. W.* The distribution of oxygen in the lithosphere: a reply. Journ. Geol. 57 (1949) 423—425.

15. *Brewer, L.:* The equilibrium distribution of the elements in the earth's gravitational field. Journ. Geol. 59 (1951). 490—497.

ИЗУЧЕНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ МИГРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ. III.

Роль степени окисления, удельных весов ионов и ионного потенциала в процессе метаморфоза пород

Э. Садецки-Кардош

Резюме

Степень окисления железа $\left(O_{Fe} = \frac{2Fe_2O_3}{FeO} \right)$ в динамометаморфических породах при повышении давления уменьшается в значительной степени и в одном направлении. При повышении температуры величина O_{Fe} в контактно-метаморфических породах в конечном результате также уменьшается, но менее определенно и в меньшей мере. Анализ величин O_{Fe} и их распределение на диаграмме pt указывает на то, что каждая минеральная фация имеет характерную и независимую от способа предыдущих метаморфозов величину O_{Fe} (рис. 1—2). Эти изменения можно увязать с миграцией содержания кислорода главным образом по удельным весам ионов.

Теоретически, кажется, можно предположить, что избирательная миграция разных элементов в первую очередь также определяется удельными весами ионов и ионными потенциалами. Серия уменьшающейся подвижности элементов относящейся к этому наиболее надежной эмпирической последовательности Коржинского действительно соответствует последовательности, нарастающей по удельным весам ионов и вместе с тем, приближенно, по ионному потенциалу (табл. II). Выявить непосредственную связь с ионным радиусом не было возможно. Из всего этого следует, что чем меньше удельный вес ионов и ионный потенциал, тем больше сравнительная подвижность элементов, направленная наверх. Изменения подвижности некоторых элементов по глубине на этом основании также выводимы.

VORLÄUFIGES ÜBER ANIONENPOTENTIALE UND VERBINDUNGSPOTENTIALE

Von

E. SZÁDECZKY-KARDOSS

Lorand Eötvös-Universität, Budapest

Eingegangen am 12. September 1953

1. *Kationen- und (komplexes) Anionenpotential. Verbindungspotential. Gesteinspotential*

Der Quotient der Ladungszahl (Valenz) und des Ionenradius ist bekanntlich das Ionenpotential *(Cartledge)*, ein Wert, der „die Intensität der positiven Ladung auf der Ionenoberfläche" ausdrückt. Die Anwendung dieses Wertes hat bereits Licht auf einige wichtige geochemische Fragen zu werfen vermocht. So leitete *Goldschmidt* die Absonderung der Hauptgruppe der Sedimente vom Ionenpotential ab, während andere Forscher die magmatische Kristallisationsfolge der Kationen mit diesem Wert in Zusammenhang brachten.

All dies bezog sich indessen ausschliesslich auf das *Ionenpotential der Kationen.* Es wurde bisher die Frage vermieden, ob man auch von einem Anionenpotential sprechen dürfe*.

Im folgenden soll davon ausgegangen werden, dass ähnlich wie die Kationen offensichtlich auch die Anionen und die komplexen Anionen durch Ionenpotentialwerte gekennzeichnet werden können. Das *komplexe Anionenpotential* ist dann offenbar der Quotient der Wertigkeit und des Durchmessers des komplexen Anions. Die auf diese Weise errechneten Ionenpotentiale der hauptsächlichsten einfachen und komplexen Anionen sind nach abnehmenden Potentialen in Tabelle I zusammengestellt, wobei als komplexer Ionenradius die bei *Saukow* angegebenen Werte benutzt wurden.

* Im »Kurs Mineralogii« (1951) erwähnt *Betechtin*, dass die Potentiale der komplexen Anionen aus den *Fersman*schen Daten zu berechnen sind und gibt dazu einige Beispiele. Er legt aber den komplexen Anionpotentialen keine grosse Wichtigkeit bei, da die Gestalt der komplexen Anionen nicht exakt kugelig ist und dementsprechend ihre Ionenradien nicht genau anzugeben sind.

Hier müssen wir auch die Frage erwähnen, ob man in solchen Fällen überhaupt von komplexen Anionen sprechen kann, wo die Elektronvalenz, — d. h. der Quotient der Kationenladung und die Zahl der umgebenden Anionen — grösser als 1 ist, und somit die Bildung der Sauerstoffanionen zu den äusseren Kationen annehmbar stärker ist, als ihre Bindung zum inneren Kation des komplexen Anions. Offenbar hängt die Bindungsstärke nicht nur von der formalen Ladungszahl bzw. Valenz, sondern auch von den Ionenradien ab; und muss man dementsprechend bei der Beurteilung der Bindungsstärke nicht nur die Elektronvalenz, sondern auch die Ionenpotentiale berücksichtigen.

Tabelle I

Anion	r (Å)	Ionenpotential
$(AlO_4)^{5-}$	3,15	1,59
O^{2-}	1,32	1,51
$(SiO_4)^{4-}$	2,90	1,38
$(TiO_4)^{4-}$	3,28	1,21
$(BO_3)^{3-}$	2,68	1,12
$(AsO_4)^{3-}$	2,95	1,02
$(PO_4)^{3-}$	3,0	1,00
$(VO_4)^{3-}$	3,0	1,00
$(CO_3)^{2-}$	2,57	0,77
OH^-	1,33	0,75
F^-	1,33	0,75
$(SO_4)^{2-}$	2,95	0,68
$(CrO_4)^{2-}$	3,0	0,67
$(MoO_4)^{2-}$	3,45	0,58
$(WO_4)^{2-}$	3,52	0,57
Cl^-	1,81	0,55
Br^-	1,96	0,51
J^-	2,20	0,45
$(NO_3)^-$	2,57	0,39
$(JO_3)^-$	3,55	0,28

Hierbei ergibt sich der Zusammenhang, dass, wenn man in ein und derselben Periode des periodischen Systems (*Werner*sche Aufstellung) nach rechts fortschreitet, mit der Zunahme des Potentials des einfachen Ions eine Abnahme des Potentials des entsprechenden komplexen Anions eintritt. (Über die wichtigen Auswirkungen dieser Potentialabnahme auf die Kristallisationsreihe der magmatischen Gesteine siehe das folgende Kapitel.) Schreitet man dagegen innerhalb einer senkrechten Kolonne des periodischen Systems von oben nach unten, d. i. von den Elementen mit kleinerem zu jenen mit grösserem Atomgewicht, so sinkt das Potential des einfachen Ions ebenso wie das seines komplexen Anions bei ähnlichem Bau, z.B. SiO_4-TiO_4-ZrO_4 : 1.38 — 1.21 — 1.14. Dieser Zusammenhang wird in Tabelle II veranschaulicht, woraus ersichtlich ist, dass die Abnahme des komplexen Anionpotentials in derselben Periode mit der Zunahme des Atomnummers auch bei verschiedenen komplexen Anionenbau stattfindet, z. B.-NO_3 BeO_4-BO_3-CO_3-NO_3 : 2.1 — 1.12 — 0.78 — 0.39.

Aus den nachstehenden Ausführungen ergibt sich, dass sowohl die magmatische wie auch die sedimentäre Kristallisation gleicherweise in der Reihenfolge der abnehmenden Ionenpotentiale der Kationen und Anionen stattfindet. Dabei üben jedoch die Kationen und Anionen eine gewisse kompensatorische Wirkung

Tabelle II

Periode						
2.	Be^{2+} 5,9 $(BeO_4)^{6-}$ 2,1	B^{3+} 15,0 $(BO_3)^{3-}$ 1,12	C^{4+} 26,6 $(CO_3)^{2-}$ 0,78	N^{5+} 33,3 $(NO_3)^{-}$ 0,39	—	—
3.	Mg^{2+} 2,57 $(MgO_4)^{6-}$ 1,76	Al^{3+} 5,2 $(AlO_4)^{5-}$ 1,59	Si^{4+} 10,2 $(SiO_4)^{4-}$ 1,38	P^{5+} 14,2 $(PO_4)^{3-}$ 1,0	S^{6+} 17,6 $(SO_4)^{2-}$ 0,68	Cl^{7+} 26,9 $(ClO_4)^{-}$ 0,42
4.	—	—	Ti^{4+} 6,33 $(TiO_4)^{4-}$ 1,21	—	—	—
5.	—	—	Zr^{4+} 4,6 $(ZrO_4)^{4-}$ 1,14	—	—	J^{7+} 14,0 $(JO_4)^{-}$ 0,3—0,4?

aufeinander aus: so können z. B. zusammen mit der Kristallisation von Kationen und Anionen von mittleren Potentialen auch Kationen mit grossen Potentialen ausgeschieden werden, wenn sie sich mit Anionen von entsprechend kleinen Potentialen verbinden (oder umgekehrt).

Dieser Umstand liess die Folgerung zu, dass das kristallisierende System in jedem Augenblick der Kristallisation ein bestimmtes Ionenpotentialniveau besitzt. Dementsprechend können auch die Verbindungen bzw. die Mineralien selber durch bestimmte Potentiale gekennzeichnet werden, die sich additiv aus den Potentialen der sich kristallisierenden Ionen errechnen lassen. Das Potential einer Verbindung ist dann

$$\psi = \frac{\psi_1 a + \psi_2 b + \psi_3 c + \dots}{a + b + c + \dots}$$

wo ψ_1, ψ_2 und ψ_3 das Potential der Ionen und a, b und c die Anzahl der fraglichen Ionen bezeichnen.

Dieses *Verbindungspotential* gibt zugleich das Potentialniveau an, welches das System erreichen muss, damit sich das fragliche Mineral auskristallisiert.

Zur Klarstellung der sich in Verbindung mit der Berechnung der Verbindungspotentiale ergebenden Fragen sei eine Übersicht über die Bestimmung des Verbindungspotentials der wichtigsten gesteinsbildenden Mineralien gegeben. In einer ersten Näherung dürfen auch die komplexen Anionen hierbei als ein einziges Ion angesehen werden.

Vor allem ist festzustellen, dass man von einem Verbindungspotential und überhaupt von einem Ionenpotential in erster Reihe bei Mineralien und Verbindungen sprechen darf, die im Wesen Ionenverbindungen darstellen. Das »Ionenpotential« von ideale metallische und Atombindungen bildenden Elementen ist Null, bei ihnen besteht zwischen Ionenpotentialen und Verbindungspotentialen praktisch kein Unterschied. Aus diesem Grunde konnte auch die Untersuchung der hydrothermalen Erzbildungen vom Gesichtspunkt des Ionenpotentials im bisherigen Sinne zu keinem konkreten Ergebnis führen *(Puffe)*.

In einer späteren Arbeit soll indessen gezeigt werden, dass die Verbindungspotentiale auch bei kovalenten Verbindungen berechenbar sind.

Bei den meisten Mineralien, so bei einem Grossteil der Chloride, Karbonate, Sulfate, Phosphate und Silikate ist die Berechnung des Verbindungspotentials mit Hilfe der obigen Formel ohne weiteres möglich (s. Tabelle III).

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 (Soro-, Ino-, Phyllo- und Tektosilikate). Im Prinzip besitzen auch die fraglichen grösseren bzw.

Tabelle III

Mineralien hauptsächlich magmatischen Ursprungs

Chromit $FeCr_2O_4$	$(2{,}41 + 2 \times 4{,}65 + 4 \times 1{,}52) : 7$	$= 2{,}53$
Magnetit $FeFe_2O_4$	$(2{,}41 + 2 \times 4{,}45 + 4 \times 1{,}52) : 7$	$= 2{,}47$
Titanit $OCaTi(SiO_4)$	$(1{,}52 + 1{,}88 + 6{,}24 + 1{,}38) : 4$	$= 2{,}76$
Chlorapatit $Ca_5(PO_4)_3Cl$	$(5 \times 1{,}88 + 3 \times 1{,}0 + 0{,}55) : 9$	$= 1{,}44$
Olivin ber. als $MgFeSiO_4$	$(2{,}57 + 2{,}41 + 1{,}38) : 3$	$= 2{,}13$
Hypersthen ber. als $FeMgSi_2O_6$	$(2{,}57 + 2{,}41 + 2 \times 1{,}38) : 4$	$= 1{,}94$
	$(2{,}57 + 2{,}41 + 8 \times 1{,}38) : 10$	$= 1{,}60$
Diopsid $CaMgSi_2O_6$	$(2{,}57 + 1{,}88 + 2 \times 1{,}38) : 4$	$= 1{,}775$
	$(2{,}57 + 1{,}88 + 8 \times 1{,}38) : 10$	$= 1{,}54$
Amphibol $(Mg, Fe, Ca)_7Si_8O_{22}(OH)_2$	$(7 \times 2{,}29 + 8 \times 1{,}38 + 2 \times 0{,}75) : 17$	$= 1{,}68$
	$(7 \times 2{,}29 + 30 \times 1{,}38 + 2 \times 0{,}75)$	$= 1{,}51$
Biotit $K(Mg, Fe, Mn)_3(AlSi_3O_{10})(OH, F)_2$	$(0{,}75 + 2{,}57 + 2{,}4 + 2{,}2 + 1{,}59 + 3 \times 1{,}38 + 2 \times 0{,}75) : 10$	$= 1{,}516$
	$(0{,}75 + 2{,}57 + 2{,}4 + 2{,}2 + 3{,}5 \times 1{,}59 + 10{,}5 \times 1{,}38 + 2 \times 0{,}75) : 14$	$= 1{,}47$
Anorthit $CaAl_2Si_2O_8$	$(1{,}88 + 2 \times 1{,}59 + 2 \times 1{,}38) : 5$	$= 1{,}56$
	$(1{,}88 + 6 \times 1{,}59 + 6 \times 1{,}38) : 13$	$= 1{,}52$
Albit $NaAlSi_3O_8$	$(1{,}03 + 1{,}59 + 3 \times 1{,}38) : 5$	$= 1{,}35$
	$(1{,}03 + 3 \times 1{,}59 + 9 \times 1{,}38) : 13$	$= 1{,}41$
Orthoklas $KAlSi_3O_8$	$(0{,}75 + 1{,}59 + 3 \times 1{,}38) : 5$	$= 1{,}29$
	$(0{,}75 + 3 \times 1{,}59 + 9 \times 1{,}38) : 13$	$= 1{,}38$
Leuzit $KAlSi_2O_6$	$(0{,}75 + 1{,}59 + 2 \times 1{,}38) : 4$	$= 1{,}27$
	$(0{,}75 + 3 \times 1{,}59 + 6 \times 1{,}38) : 10$	$= 1{,}38$
Nephelin $NaAlSiO_4$	$(1{,}03 + 1{,}59 + 1{,}38) : 3$	$= 1{,}33$
	$(1{,}03 + 3 \times 1{,}59 + 3 \times 1{,}38) : 7$	$= 1{,}44$
Quarz SiO_2	$(1{,}38 + 0) : 2$	$= 0{,}69$
	$(1{,}38)$	$= 1{,}38$
Topas $Al_2(SiO_4)OH, F_2$	$(2 \times 5{,}2 + 1{,}38 + 2 \times 0{,}75) : 5$	$= 2{,}65$
Beryll $Al_2Be_3(Si_6O_{18})$	$(2 \times 5{,}2 + 3 \times 2{,}1 + 6 \times 1{,}38) : 11$	$= 2{,}26$
Fluorit CaF_2	$(1{,}88 \times 2 \times 0{,}75) : 3$	$= 1{,}13$

Mineralien hauptsächlich metamorphen Ursprungs

Rutil TiO_2	$(6{,}23 + 2 \times 1{,}52) : 3$	$= 3{,}09$
Hämatit Fe_2O_3	$(2 \times 4{,}45 + 3 \times 1{,}52) : 5$	$= 2{,}68$
Ilmenit $FeTiO_3$	$(2{,}41 + 6{,}26 + 3 \times 1{,}52) : 5$	$= 2{,}65$
Staurolit $4OAl_2SiO_4(O, OH)_4(Fe, Mg, Al)_3$	(Disthen +)$2{,}57 + 2{,}41 + 5{,}2) + 2 + 1{,}52 + 2 \times 0{,}75) : 7$	$= 3{,}06$
Granat $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$	$(3 \times 2{,}41 + 2 \times 5{,}2 + 3 \times 1{,}38) : 8$	$= 2{,}71$
Disthen und Andalusit OAl_2SiO_4	$(2 \times 5{,}2 + 1{,}38 + 1{,}52) : 4$	$= 3{,}32$
Sillimanit $Al(AlSiO_5)$	$(5{,}2 + 3{,}5 \times 1{,}59 + 3{,}5 \times 1{,}38) : 8$	$= 1{,}94$
Zoizit $Ca_2Al_3(SiO_4)_3OH$	$(2 \times 1{,}88 + 3 \times 5{,}2 + 3 \times 1{,}38 + 0{,}75) : 9$	$= 2{,}69$
Epidot $Ca_2(Al, Fe)_3(SiO_4)_3OH$	$(2 \times 1{,}88 + 2 \times 5{,}2 + 7{,}45 + 3 \times 1{,}3 + 0{,}75) : 9$	$= 2{,}60$
Serizit-Muskovit $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	$(0{,}75 + 2 \times 5{,}2 + 1{,}59 + 3 \times 1{,}38 + 2 \times \times 0{,}75) : 9$	$= 2{,}04$
	$(0{,}75 + 2 \times 5{,}2 + 3{,}5 \times 1{,}59 + 10{,}5 \times 1{,}38 + 2 \times 0{,}75) : 19$	$= 1\ 74$
Augit der kristallinen Schiefer $Ca(Mg, Fe_2, Fe_3, Al_3, Ti_4)(Si, Al)_2O_6$	(1,88 +) (2,57 + 2,41 + 4,45 + 5,2 + 6,24) : 5 + 5 × 1,38 + 3 × 1,59)10	$= 1{,}77$
Hornblende $(CaNa)_2(Mg, Fe, Al, Fe_2, Mn, Ti)_5(Si, Al_8O_{22})(OH_2)$	$(1{,}88 + 1{,}03 + 5 \times 4{,}16 + 20 \times 1{,}38 + 10 \times \times 1{,}59 + 2 \times 0{,}75) : 39$	$= 1{,}75$
Chlorite $(OH)_8(Mg, Al, Fe)_6(Si, Al)_4O_{10}$	$(8 \times 0{,}75 +) 2{,}57 + 2{,}41 + 5{,}2(\times 2 + 10 \times \times 1{,}38 + 4 \times 1{,}59) : 28$	$= 1{,}64$

Mineralien hauptsächlich sedimentären Ursprungs

Pyrolusit MnO_2	$= (7{,}7 + 2 \times 1{,}52) : 3$	$= 3{,}58$
Hydrargillit $Al(OH)_3$	$= (5{,}2 + 3 \times 0{,}75) : 4$	$= 1{,}86$
Böhmit $AlOOH$	$= (5{,}2 + 1{,}52 + 0{,}75) : 3$	$= 2{,}49$
Limonit $FeOOH$	$= (4{,}45 + 1{,}52 + 0{,}75) : 3$	$= 2{,}26$
Kaolinit $Al_2(OH)_4Si_2O_{10}$	$= (2 \times 5{,}2 + 3 \times 0{,}75 + 2 \times 1{,}38) : 8$	$= 2{,}02$
	$(2 \times 5{,}2 + 4 \times 0{,}75 + 12 \times 1{,}38) : 18$	$= 1{,}66$
Montmorillonit $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	$(2 \times 5{,}2 + 4 \times 1{,}38 + 2 \times 0{,}75 + 2 \times 0{,}70) : 10$	$= 1{,}88$
$(OH)_2(Al, Mg)_2(Si, Al)_4O_{10} \cdot nH_2O$	$= (2 \times 0{,}75 + 5{,}2 + 2{,}57 + 7 \times 1{,}38 + 7 \times 1{,}59 + 2 \times 0{,}70) : 20$	$= 1{,}57$
Hydroxyl- und Karbonatapatit	$= (5 \times 1{,}88 + 3 \times 1{,}0 + 0{,}76) : 9$	$= 1{,}46$
Pyrit FeS_2	$= (2{,}41 + 2 \times 1{,}16) : 3$	$= 1{,}57$
Siderit $FeCO_3$	$= (2{,}41 + 0{,}78) : 2$	$= 1{,}59$
Breunnerit $(Mg, Fe)CO_3$	$= (2{,}57 + 2{,}41 + 2 \times 0{,}78) : 4$	$= 1{,}63$
Dolomit $MgCa(CO_3)_2$	$= (2{,}57 + 1{,}88 + 2 \times 0{,}78) : 4$	$= 1{,}48$
Kalzit $CaCO_3$	$= (1{,}88 + 0{,}78) : 2$	$= 1{,}33$
Anhydrit $CaSO_4$	$= (1{,}88 + 0{,}68) : 2$	$= 1{,}28$
Gips $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$= (1{,}28 + 2 \times 0{,}70) : 3$	$= 0{,}89$
Steinsalz $NaCl$	$= (1{,}03 + 0{,}55) : 2$	$= 0{,}79$
Silvin KCl	$= (0{,}75 + 0{,}55) : 2$	$= 0{,}65$

unendlichen Gruppen komplexe Anionenpotentiale, die auf Grund des in Tabelle II dargestellten Zusammenhanges offenbar desto kleiner werden, als die direkte Verknüpfung der Tetraeder fortschreitet. 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. Die komplexen SiO_4- und AlO_4-Anionenpotentialwerte werden dann vervielfacht, u. zw. stets entsprechend der Abnahme der Zahl der O-Atome, die infolge der Verbindung der Tetraeder durch gemeinsame O-Ecken eintritt. In diesen Fällen wurden also die Ionenpotentiale der SiO_4- bzw. AlO_4-Tetraeder nicht nach der Zahl der Si- bzw. Al-Atome im Molekül, sondern nach der Summe der Zahl der Si- und Al-Atome und der zu ihnen gehörenden O-Atome in Rechnung gestellt. Das Verbindungspotential des Kalifeldspates $KAlSi_3O_8$ wurde z. B. nach diesem Prinzip als Durchschnittswert der Ionenpotentiale von 1 K-3 (AlO_4)- und 9 (SiO_4)-Tetraedern berechnet. In diesem Falle kommt somit in den Nenner der Ionenpotentialformel die Summe der laut der chemischen Formel vorhandenen sämtlichen Atome. (In der Tabelle III sind die Potentialwerte der Soro-, Ino-, Phyllo-und Tektosilikate sowohl einfach — also mit Anionenpotentialwerten des SiO_4-Tetraeders nach der Zahl der Si-Atome — als auch mit der soeben besprochenen Annäherung der Tetraederverknüpfung berechnet.)

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, und später auch durch die Berücksichtigung der tatsächlichen Elektronenzahlen der einzelnen »Ionen«.

Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, im Verbindungspotential auch die Unterschiede der jeweiligen Koordinationszahlen in Rechnung zu stellen. In Tabelle III sind aber diese Unterschiede noch nicht berücksichtigt, infolgedessen stimmen die angenäherten Verbindungspotentiale z. B. des Kalzits und Aragonits, des Disthens und Andalusits miteinander überein.

Auf Grund des Begriffes des Verbindungspotentials können die magmatischen und sedimentären Gesteinsausscheidungen und im allgemeinen alle Kristallisationsprozesse in einer ersten Näherung folgenderweise gekennzeichnet werden :

1. Die Kristallisation findet in der Reihenfolge der abnehmenden Verbindungspotentiale statt.

2. Die sich gleichzeitig kristallisierenden syngenetischen Verbindungen (Mineralien) besitzen theoretisch das gleiche Verbindungspotential.

3. Das Verbindungspotential (Mineralpotential) stellt also einen Massstab für die freie Energie der sich bildenden Mineralien dar. Zuerst kristallisieren sich die Gemengteile mit der grössten freien Energie, d. h. mit dem grössten Verbindungspotential, danach die mit den folgenden Verbindungspotentialen, so dass sich stets der Gemengteil mit dem jeweilig grössten Potential bildet.

4. Da die Mineralien mit der geringsten freien Energie am stabilsten sind, verwittern die sich zuletzt kristallisierenden Mineralien mit dem kleinsten Verbindungspotential am schwersten.

5. Auf Grund des Verbindungspotentials (Mineralpotentials) lässt sich offenbar auch ein für das ganze Gestein charakteristischer Wert angeben, nämlich der Mittelwert der Verbindungspotentiale der im Gestein vorhandenen verschiedenen Mineralien. Die ultrabasischen Magmatite kristallisieren sich — wie aus den Tabellen III und IV ersichtlich — bei einem Verbindungspotentialwert ungefähr von 2,53—2,0, die basischen bei einem solchen von 1,60—1,50 und die sauren bei einem von 1,50—1,38.

Im allgemeinen stellt das Verbindungspotential die atomistische Ableitung der thermodynamischen Frage dar, die bisher hauptsächlich kalorimetrisch durch den Begriffskreis der freien Bildungsenergie gelöst wurde.

Es soll nun im folgenden die Anwendung des Verbindungspotentials in Fällen von magmatischen und metamorphen Gesteinen untersucht werden. Da die Anwendung des Verbindungspotentials auf sedimentäre Verhältnisse eine weit vielschichtigere Aufgabe darstellt (Problem des Verbindungspotentials des Kristallwassers), soll sie den Gegenstand eines späteren, gesonderten Aufsatzes bilden. Gleichfalls in eine gesonderte Studie gehört die Anwendung des Verbindungspotentials in der Deutung anderer Fragen, z. B. der diadochen Elementensubstitution und der Mikroparagenese.

2. *Ionen und Verbindungspotentiale in der magmatischen Kristallisation*

Die Kristallisation der magmatischen Gesteine kann einerseits auf Grund der Potentiale der einzelnen Ionen, andererseits auf Grund der Verbindungspotentiale abgeleitet werden.

Aus der abnehmenden Reihe der Ionenpotentiale folgt, dass im Magma die Vereinigung der Ionen mit dem grössten Ionenpotential (P^{5+} und Si^{4+}) zu komplexen Anionen noch im flüssigen Zustand einsetzt. Es ist nämlich offenkundig, dass das P^{5+} Ion mit einem Ionenpotential von 14,2, das Si^{4+} Ion mit einem solchen von 10,2 und später das Al^{4+} Ion mit einem solchen von 5,2 nicht bis zum Beginn der tatsächlichen Kristallisation freie einfache Ionen bleiben können, sondern sich schon früher mit den vorhandenen Anionen mit den grössten Ionenpotentialen, d. i. mit dem O^{2-} vereinigen. Durch ihre Vereinigung zu komplexen Anionen nimmt indessen — wie soeben gezeigt wurde — ihr Ionenpotential plötzlich beträchtlich ab: $(PO_4)^{3-}$ hat bereits ein Ionenpotential von nur 1,0, $(SiO_4)^{4-}$ ein solches von 1,38 und $(AlO_4)^{5-}$ ein solches von 1,59. Deshalb verbleiben diese Ionen vorläufig noch im gelösten Zustande. Am Anfang der Magmakristallisation vereinigen sich also nicht diese Ionen zu festen kristallinen Verbindungen, sondern die verhältnismässig grössten unter den noch freien, selbständigen Ionen, nämlich diejenigen mit einem Potential um 4—5. Solche sind hauptsächlich die pegmatophilen Elemente Ti^{3-4}, Zr^{4}, V^{3-4}, Cr^{3}, die als einfache Anionen die grössten Ionenpotentiale besitzen und sich dementsprechend mit den noch freien Ionen des Sauerstoffs, hauptsächlich zu Ti- und V-haltigen Magnetiten und Chromiten abbinden. Erst danach setzt die Kristallisation der Mineralien des Mg und Fe mit dem Ionenpotential von 2—3 mit dem bereits stabilen komplexen Anion, dem $(SiO_4)^{4-}$als Olivin ein. Der Olivin wird infolge der immer stärker fortschreitenden Verknüpfung der SiO_4^{-} Tetraeder später vom Hypersthen und dann von anderen Pyroxenen verdrängt. Danach folgt die Kristallisation der Mineralien von Kationen stets kleineren Potentials, nämlich des Ca mit einem Ionenpotential von 1,88, dann die des Na (Ionenpotential ungefähr 1,0) und des K (Ionenpotential 0,75); namentlich die des Diopsids, Amphibols, Biotits und andererseits des basischen, dann des saueren Plagioklases und schliesslich des Orthoklases, entsprechend der Kristallisationsfolge von *Bowen*. Die verhältnismässig späte Kristallisation der Al-Mineralien (Feldspäte) ist durch das nur etwa die Hälfte des Siliziumpotentials ausmachende Ionenpotential des Aluminiums bedingt, wodurch die AlO_4-Tetraeder erst später entstehen. Die späte Kristallisation der OH-haltigen Mineralien — des Amphibols und Biotits — wird dagegen durch das sehr kleine komplexe Anionenpotential der OH-Gruppe (0,75) verursacht.

Die Anionen kristallisieren sich gleichfalls stets in der Reihenfolge der abnehmenden Potentiale der jeweils eben vorhandenen einfachen oder komplexen Anionen. Die zuerst entstehenden Mineralien (Chromit und Magnetit)

sind Oxyde, entsprechend dem grössten Anionenpotential (1,5) von O^{2-}. Danach folgt die Kristallisation des komplexen Anions SiO_4, das kleineres Potential (1·38) hat.

Besonders bemerkenswert ist dabei, dass von den Mineralien mit komplexem Anionenpotential zuerst Al-freie einfache Silikate (Olivin), dann plötzlich die Silikate mit dem maximalen Al-Gehalt (basischer Plagioklas), und nur danach die Al-ärmeren Silikate (saure Plagioklase und schliesslich Orthoklas) folgen. Diese paradoxe, bisher nicht erklärte Kristallisationsfolge des Al und Si führte auch in der Frage der Gitterenergie zu einem Widerspruch. Auf Grund dieser Tatsache konnte sogar — in Abweichung von der allgemeinen Auffassung — angenommen werden, dass die Kristallisation nicht nach abnehmenden, sondern nach wachsenden Gitterenergien erfolgt *(Tauson)*.

An Hand der vorliegenden Untersuchungen über das komplexe Anionenpotential findet nun diese Frage eine eindeutige Lösung. Das Ionenpotential des Al^{3+} (5,2) ist viel kleiner als das des Si^{4+} (10,2), dementsprechend entstehen — wie schon erwähnt — die AlO_4-Tetraeder auch später als die SiO_4-Tetraeder. Wenn aber im Magma ausser den SiO_4-Tetraedern auch bereits AlO_4-Tetraeder vorhanden sind, dann kristallisieren sich diese schneller als die SiO_4-Tetraeder, da das komplexe Anionenpotential von $(AlO_4)^{5-}$ grösser ist (1,59) als das von $(SiO_4)^{4-}$ (1,38). Nach den reinen Silikaten (Olivin, Pyroxen) scheidet sich demnach u. a. das Mineral aus, in welchem sich $(AlO_4)^{5-}$ mit $(SiO_4)^{4-}$ im Gleichgewicht befindet: basischer Plagioklas. Erst nach der Kristallisation des überwiegenden Teiles der $(AlO_4)^{5-}$-Tetraeder kann wieder die Kristallisation der im allgemeinen im Überschuss befindlichen $(SiO_4)^{4-}$-Tetraeder ins Übergewicht gelangen und sich dementsprechend saurer Plagioklas und Orthoklas bilden.

Dadurch wird auch die Aluminiumarmut der ultrabasischen, der Aluminiumreichtum der intermediären und dann wieder die Aluminiumarmut der sauren Magmatite bei allmählich abnehmendem Si-Gehalt verständlich. (Ein anderes Al-Maximum zeigt sich dann in den Alkaligesteinen, dies ist aber bereits das Ergebnis der Differentiation nach der Ionenwichte, wie dies vorher vom Verfasser im II. Teil seiner Studien über die geochemische Migration der Elemente dargelegt wurde.)

Die Reihenfolge der Kristallisation in den sauren Gesteinen ist insofern abweichend, als hier die Menge des Cr und Fe bereits infolge der vorhergehenden Kristallisation der (ultra-)basischen Gesteine wesentlich abgenommen hat, so dass es kaum mehr zur Bildung von Chromit im Laufe der Vorkristallisation der sauren Magmatite kommt. An seiner Stelle scheiden sich jetzt im sauren Magma hauptsächlich die sich relativ angereicherten Zr-, TiO_4- und PO_4-Moleküle in Form von Zirkon, Apatit und Titanit aus, wobei sich die letzteren mit dem Ca vereinigen, welches nämlich von den in grösserer Menge vorhandenen Kationen das grösste Ionenpotential besitzt. Das Zirkonium bildet, da es ein geringeres Ionenpotential als Ti und P aufweist, kein frühes komplexes

Anion, sondern kristallisiert sich als einfaches Kation im Zirkon aus. Von den AlO_4-Anionen verbleibt für das saure Magma ein nur noch verhältnismässig geringer Prozentsatz, ihre Konzentration genügt daher nicht mehr zur Bildung von basischeren Plagioklasen. In den sauren Gesteinen entstehen daher hauptsächlich nur Al-arme saure Plagioklase und Kalifeldspäte.

Zum Schlusse kristallisiert sich aus den sauren Magmen reiner Quarz. Dieser könnte entsprechend seiner halb kovalenten, halb Ionenbindung auch als eine Verbindung der $(SiO_4)^{4-}$Gruppe mit dem fast neutralen Si^0-Atom aufgefasst werden, also als Siliziumsilikat: $Si(SiO_4)$. Das Ionenpotential des vollständig neutralen Si^0 wäre dann in kovalenter Bindung offenbar Null.

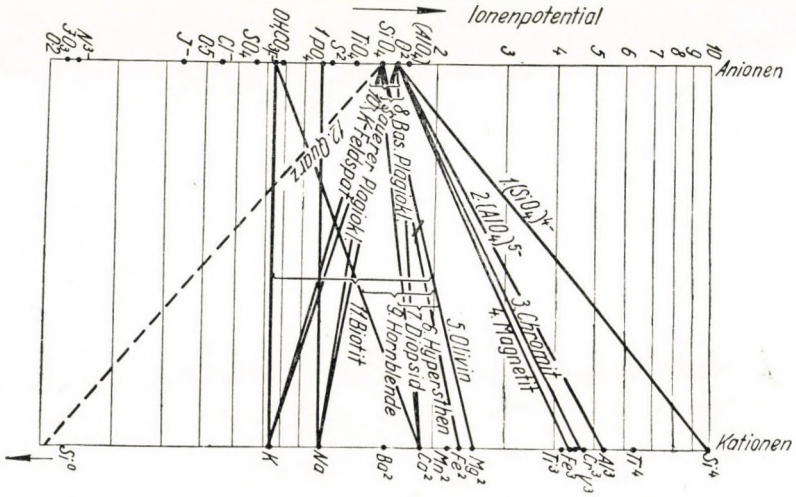


Abb. 1

Zur Ableitung des Verbindungspotentials des Quarzes muss folgendes in Betracht gezogen werden. Nach Verbindung des Si^{4+}-Kations mit dem O^{2-}Anion sinkt das Ionenpotential auf einen Wert von 1,38. Bei weiterer Verknüpfung der SiO_4-Tetraeder setzt sich die Abnahme des Ionenpotentials weiter fort. So ist z. B. das Ionenpotential der durch die Assoziation von zwei SiO_4-Tetraedern zustande gekommenen $(Si_2O_7)^{6-}$-Gruppe offenbar kleiner als 1,38, das von noch grösseren Tetraedergruppen allmählich noch kleiner. Bei der Kristallisation des Quarzes nähert sich das Potential dieser fast unendlich gewordenen Gruppe schliesslich asymptotisch etwa dem Nullwert. Auf Grund der Verbindungspotentialformel darf also als Ionenpotential des Quarzes ein Wert angesehen werden, der etwa in der Mitte zwischen dem Ionenpotential 1,38 des anfänglichen SiO_4-Tetraeders und dem Ionenpotential Null des zum Abschluss bestehenden, unendlich viele Tetraeder umfassenden SiO_4-Netzes liegt.

Diese Verhältnisse können auch in einem Diagramm (vgl. Abb. 1) dargestellt werden.

Eine Reihenfolge nach abnehmenden Ionenpotentialen lässt sich auch in der sog. agpäitischen Kristallisation der Alkaligesteine ableiten, wie dies in der erwähnten früheren Arbeit gezeigt wurde.

Die ganze Ableitung der magmatischen Kristallisation kann aber viel einfacher auf Grund der *Verbindungspotentiale* durchgeführt werden. Durch Einführung der Zahlenwerte des Verbindungspotentials wird die Berücksichtigung verschiedener Überlegungen über die komplexbildenden Potentialveränderungen und Konzentrationsveränderungen verschiedener komplexer Anionen, die bei der Ableitung der Kristallisation aus den Ionen bzw. Ionenpotentialen nicht zu vermeiden waren, vollständig überflüssig. Die ganze Frage vereinfacht sich auf die Feststellung, dass die Kristallisation in der Reihenfolge der abnehmenden Verbindungspotentiale der Mineralien erfolgt. Diese Verhältnisse werden durch das bekannte *Bowen*sche Kristallisationsdiagramm veranschaulicht, welches sich nun als Funktion der Verbindungspotentiale ergibt (Tab. IV).

Die eine der seit *Rosenbusch* akuten Hauptfragen der magmatischen Kristallisationsfolge findet somit eine eindeutige und einfache theoretische Lösung.

Tabelle IV

Die ergänzte *Bowen*sche Kristallisationsfolge als Funktion der Verbindungspotentiale

Vorkristallisation

Chromit	2,53
Ti-V-Magnetit	2,50
Magnetit	2,47

Hauptkristallisation

Diskontinuierliche Folge		Kontinuierliche Folge	
Olivin (Mg : Fe = 1 : 1)	2,13		
Hypersthen (Mg : Fe = 1 : 1)	1,60		
Diopsid-Augit	1,54	Anorthit	1,52
Amphibol	1,51	Albit	1,41
Biotit	1,47	Orthoklas	1,38

Nachkristallisation

Quarz	1,38 (0,69)
Zeolithe, andere hydrothermale Mineralien	minimale Zahlenwerte

3. *Die idioblastische Reihe der kristallinen Schiefer*

Die geochemische bzw. petrographische Anwendung des Verbindungspotentials kann auch an einer der auffallendsten Eigenschaften der kristallinen Schiefer, nämlich an den morphologischen Verhältnissen ihrer Mineralien, d. i. an der idioblastischen Reihe veranschaulicht werden. Von der idioblastischen Reihe der »abnehmenden Kristallisationskraft«, die von *Becke* schon im Jahre

1903 für die alpinen kristallinen Schiefer festgestellt und seither von anderen Forschern im grossen und ganzen als allgemeingültig anerkannt wurde, wies *Becke* selbst nach, dass sie in groben Zügen der Reihe der abnehmenden Dichten entspricht. So ist es denn veständlich, dass sie mit dem fiktiven Molarvolumen *Rambergs* in unmittelbarer Beziehung steht, worauf auch *Barth* hinwies. *Eskola* zeigte anderseits, dass die idioblastische Reihe im grossen und ganzen der zunehmenden Assoziation der SiO_4-Tetraeder entspricht.

Wie sind nun diese Verhältnisse im allgemeinen, auch bezüglich der nichtsilikatischen Mineralien der *Becke*schen idioblastischen Reihe zu deuten?

Da das Verbindungspotential den Zahlenwert der Bindungskraft der Mineralien darstellt, so ist eine unmittelbare Beziehung zwischen dieser und der idioblastischen Reihe zu erwarten. Tabelle V enthält die *Becke*sche idioblastische Reihe als Funktion der Verbindungspotentiale der fraglichen Mineralien. In dieser Tabelle sind die Mineralien innerhalb der von *Becke* unterschiedenen Stufen nach abnehmenden Verbindungspotentialen angeordnet.

Tabelle V

Stufe nach *Becke*	
1.	Disthen 3,32, Rutil 3,09, Staurolith 3,06, Sphen 2,76, Granat 2,71, Hämatit 2,68, Ilmenit 2,65
2.	Zoizit 2,69, Epidot 2,60
3.	augitischer Pyroxen der kristallinen Schiefer 1,77, gewöhnlicher grüner Amphibol der kristallinen Schiefer 1,75
4	Breunnerit 1,63, Dolomit 1,48
5.	Muskovit 1,74, Chlorit 1,64, Biotit 1,47
6.	Kalzit 1,33
7.	Plagioklas 1,52—1,41, Quarz 1,38
8.	Orthoklas-Mikroklin 1,379

Aus Tabelle Vergibt sich, dass die idioblastische Reihe bei den silikatischen Mineralien genau der Reihenfolge des abnehmenden Verbindungspotentials entspricht. Die entsprechenden Werte der nichtsilikatischen (karbonatischen) Mineralien sind etwas kleiner als die der Silikate. Der Grund hierfür ist offenbar: die Karbonate stellen eher Ionenverbindungen und die Silikate etwas mehr kovalente Bindungen dar. Aus diesem Grunde sind die tatsächlichen Verbindungspotentiale der Silikate gewöhnlich etwas kleiner als die angegebenen Werte, d. h. sie stehen dem Potential Null der reinen kovalenten Bindung etwas näher.

Das Verbindungspotential gibt also nicht nur eine eindeutige zahlenmässige Bestimmung der kristalloblastischen Reihe und der sog. »Kristallisationskraft«, sondern ermöglicht auch die Bestimmung der Stelle irgendwelcher beliebigen

Mineralien von bekannter Gitterstruktur in der kristalloblastischen Reihe. Dadurch ist aber auch die Möglichkeit der Bestimmung der relativen »Kristallisationskraft« der verschiedensten Mineralien gegeben.

Auf Grund der dargelegten Überlegungen gehorcht somit die kristalloblastische Reihe denselben Gesetzen wie die Reihenfolge der Kristallisation der magmatischen und sedimentären Gesteine, d. h. auch sie wird in erster Linie durch das Verbindungspotential bestimmt.

4. *Geoenergetische Beziehungen*

Die von *Fersman* begründete geoenergetische Auffassung der geochemischen Erscheinungen eröffnete für die Geochemie neue Perspektiven. *Fersman* ging in seinen geoenergetischen Untersuchungen bekanntlich von der Berechnung der Gitterenergie durch die *EK*-Werte aus. Zur Ableitung der magmatischen Kristallisation hat sich indessen die Gitterenergie als weniger geeignet erwiesen. Dies ist leicht verständlich, da ja die Gitterenergie die Messzahl der Energiedifferenz zwischen dem Kristallgitter und den einzelnen selbständigen freien gasförmigen Ionen darstellt, während z. B. die magmatische Kristallisation bereits nicht mehr aus einzelnen selbständigen freien gasförmigen Ionen, sondern aus einem teils schon zu komplexen Ionen assoziierten Schmelzsystem stattfindet. Zur Veranschaulichung der Beziehung mit der magmatischen Kristallisationsfolge leitete *Fersman* besondere *EK*-Werte für die komplexen Ionen und schliesslich auf rein empirischer Grundlage auch die sog. Paragenwerte der Mineralien ab. Diese stehen aber in keiner unmittelbaren Beziehung mit dem Begriff der Gitterenergie.

Ebenso können auch die aus den *Paulings*chen Elektronegativitätswerten berechneten Kationen-Elektronegativitätsmittelwerte der Mineralien und die daraus und aus dem *Buerger*schen Assoziationsfaktor berechneten Energieindizes *(Gruner)* nur in eine höchstens angenäherte Beziehung mit der Kristallisation gebracht werden. In der *Bowens*chen Kristallisationsreihe schwanken nämlich die Energieindizes der aufeinander folgenden Mineralien recht unregelmässig, obgleich eine zunehmende Tendenz dieser Werte erkenntlich ist: Olivin 1,28, Hypersthen 1,40, Diopsid 1,35, Amphibol 1,45, Biotit 1,42, Anorthit 1,44, Albit 1,49, Orthoklas 1,47, Quarz 1,80. Da der ganze Bereich der Energieindizes zwischen 1,14 und 1,80 fällt, sind somit die erwähnten unregelmässigen Schwankungen als recht gross anzusprechen.

Die Verbindungspotentiale stellen dagegen bereits ein feineres und empfindliches Mittel zur Berechnung dieser und der meisten anderen wichtigen geoenergetischen Probleme — u. a. auch der Probleme der diadochen Elementensubstitution — dar.

So wird denn die Ableitung der magmatischen und sedimentären Kristallisation sowie der damit verwandten übrigen geoenergetischen Erscheinungen,

der »Kristallisationskraft«, der diadochen Elementensubstitutionen usw., aus rein physikalischen Begriffen durch die Einführung des Verbindungspotentials ermöglicht.

ZUSAMMENFASSUNG

In der geochemischen Literatur wurden die Ionenpotentialwerte bisher nur auf die Kationen angewandt. Es lassen sich aber auch die Ionenpotentialwerte der Anionen und sogar der komplexen Anionen errechnen (Tabelle I). Die in der magmatischen und sedimentären Kristallisation nachweisbare kompensatorische Wirkung der Kationen- und Anionenpotentiale weist darauf hin, dass selbst den Verbindungen (Mineralien) ganz bestimmte Potentialwerte zukommen, wodurch ihre freie Energie, z. B. bei der Kristallisation bestimmt wird. Das Verbindungspotential kann auf Grund der Ionenpotentiale ψ_1, ψ_2, ψ_3 usw. der in Verbindung mit der Zahl a, b und c der Atome teilnehmenden Ionen mittels folgender Formel errechnet werden:

$$\psi = \frac{\psi_1 a + \psi_2 b + \psi_3 c + \dots}{a + b + c + \dots}$$

Die Untersuchung der magmatischen Kristallisation zeigt, dass die Kristallisation in der Reihenfolge der abnehmenden Verbindungspotentiale stattfindet und dass die Verbindungspotentiale der sich zusammen kristallisierenden (syngenetischen) Mineralien gleich gross sind.

Die idioblastische Reihe der Metamorphite entspricht ebenfalls der Reihe der abnehmenden Verbindungspotentiale. Dies ermöglicht die genaue Bestimmung der Stelle, die ein beliebiges Mineral in der idioblastischen Reihe einnimmt. Es stellt also auch eine Messzahl der sog. »Kristallisationskraft« dar.

Auf Grund des Verbindungspotentials können auch manche umstrittene Fragen gelöst werden, die sich aus der Berechnung der Gitterenergien ergaben, z. B. die Zunahme der Gitterenergie der Plagioklase im Laufe der Kristallisation.

Auf Grund der Verbindungspotentiale der Mineralien lassen sich auch für die einzelnen Gesteine charakteristische Gesteinspotentialwerte ermitteln.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЙ ОЧЕРК ОБ АНИОННЫХ ПОТЕНЦИАЛАХ И ПОТЕНЦИАЛАХ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Э. Садецки-Кардош

Резюме

В геохимической литературе величины ионных потенциалов до сих пор были приведены лишь в отношении катионов. Однако величины ионных потенциалов анионов и даже комплексных анионов также вычислимы (табл. I). Компенсирующее действие катионных и анионных потенциалов, выявленное в магматической и осадочной кристаллизации, указывает на то, что минералы и химические соединения сами также участвуют в кристаллизации с определенными величинами потенциалов. Этот потенциал химических соединений можно рассчитать на основании ионных потенциалов ψ_1, ψ_2, ψ_3 ионов, участвующих в соединении атомами a, b, c по следующей формуле:

$$\psi = \frac{\psi_1 a + \psi_2 b + \psi_3 c + \dots}{a + b + c + \dots}$$

Подробный анализ магматической кристаллизации показывает, что 1. кристаллизация происходит в порядке уменьшения потенциалов соединений и 2. потенциалы соединений совместно кристаллизующих минералов равны.

Идиобластовая серия метаморфических пород также соответствует серии уменьшающихся потенциалов соединений. Это допускает точное определение положения какого-либо минерала в идиобластовой серии т. н. »кристаллизационной силы«.

На основании потенциалов соединений можно также выяснить некоторые спорные вопросы, возникшие при вычислении энергии решетки, как напр. нарастание энергии решетки плагиоклаза в течение кристаллизации.

На основании потенциалов соединений минералов для каждой породы также можно рассчитать одну характерную величину породного потенциала.

THE ENRICHMENT OF URANIUM IN SOME BROWN COALS IN HUNGARY

By

S. SZALAY

Institute of Experimental Physics of the University, Debrecen

Manuscript received July 17, 1952

Earlier radiologic investigations by the author, in collaboration with *A. Földvári*, geologist, revealed [1, 2, 3, 4, 5], that the two granitic mountains of Hungary (the Mecsek-Mountains near the town Pécs and the Velence-Mountains at Lake Velence) contain a larger concentration of uranium and thorium than the average of the Earth's crust. The uranium content of the granites of the above-mentioned Mountains amounts to about 8—9 grams/metric tons, the Th content 40—60 grams/tons, respectively, as determined by emanometric measurements carried out by the author [1].

Occasionally we measured with our portable *Geiger—Müller* counter equipment the activity of an exposed liassic coal shale near the coal mine of Mecsek-Szabolcs in the Lantos-Valley, and observed with astonishment that its γ-ray activity was higher than that of the granites of the same Mountains. This result was so far embarrassing, as some sources in the literature deny enriched activity in brown coal or even state the opposite [6]. In radioactive (γ) well-logging work, coal strata are conventionally regarded as inactive and as giving a negative indication.

This observation directed our interest to some other coal mines in Hungary and we carried out rough radioactivity measurements by means of our portable and standardized G. M. counter equipment. We measured the total γ-ray activity with a brass G. M. tube, placed into a hole about 40 cm deep, bored into the rock or into the brown coal. We compared the measured impulse rate with the cosmic ray background counting rate of the same G. M. tube measured on the Earth's surface. The radioactivity quotient obtained in this way was a rough measure of the total radioactivity content of the rock measured. We have found that some of the brown coal strata in some coal mines near the detritus zone of the above-mentioned granitic mountains contain considerably enriched concentration of radioactivity exceeding the average of the Earth's crust.

The activity amounted approximately to the same value, as oil shales and other bioliths sometimes possess, the latter values being well known from the literature. (For example some oil shales in the USA investigated by W. L. *Russel* [6] or the Cambro-ordivician oil shales of *Sweden* [7] and similar

oil shales in the Baltic and in the Leningrad territory of the USSR [8]). The uranium content of those shales amounts to about 0,01% or less, seldom somewhat more. We observed that in the same coal mines some coal strata and adjoining coal shales are radioactive, some others are quite inactive. This fact obviously demonstrated that some geochemical enrichment took place at the time when those coal strata were formed. It seemed to the author that this radioactivity had its origin in the granites and after the chemical decomposition of them it migrated as a very diluted aqueous solution into the sea, in the lagunes of which the coal strata were formed. Thus the uranium may have been enriched in the coal

Many investigators stated [9, 10, 15] the problem of the biogeochemical enrichment of U in bioliths. W. I. *Vernadsky* [10] states the problem as follows : Uranium becomes enriched in some unknown way in bioliths and separates itself from thorium with which it is always associated in eruptive rocks.

The author became interested in the enrichment of U in brown coals, which seemed to be related by the same unknown process to the enrichment of U generally known in bioliths.

The author obtained about 100 kg samples in wooden boxes from nearly all coal mines of Hungary. The actual sampling was carried out by the mine geologists and usually several samples including the most important coal strata were gathered out of the same coal mine. The coal samples were measured in the original wooden boxes by means of a G. M. counter. A brass G. M. counter of 20 mm diameter, 10 cm active (counting) length in an iron container of 3 mm wall thickness was placed into the middle of the coal sample of about 100 kg. We got in this way a rough γ-ray activity count which gave a rough check of the activity of the sample. The activity was expressed in the rate of the activity count (natural background substracted) to the cosmic ray counting rate of the same G. M. counter. The cosmic ray counting rate of the G. M. counter was 20 impulses/minutes. The sample was large enough to be regarded as being nearly in γ-ray absorption equilibrium for the accuracy (about 20%) of these rough approximative measurements.

When a large number of samples were measured, which represented nearly all significant coal strata of the more important coal mines of Hungary, the following facts could be stated :

a) the majority of the coal samples showed to be entirely inactive, in fact less active, than the average activity of the Earth's crust,

b) the minority of the samples was considerably active, giving a γ-ray counting rate 5—6 times that of the cosmic ray counting rate of the same G. M. tube,

c) all the active coal samples were received from the coal mines which were situated not far away from the two still existing granitic territories of Hungary (Mecsek-Mountains, Velence-Mountains), all being situated within the Transdanubian territory of the country.

The results of these approximative measurements are plotted on the geographical map of the coal fields of Hungary (Figure 1). Measured samples are represented by circles. Empty (○) circles mean a γ-activity quotient of less than 1 (between 1,0—0). The activity of these samples is certainly less than the average activity of the Earth's crust. Half black circles (◑) denote an activity quotient of more than 1 and less than 2,5. These samples have an activity of the same order of magnitude as the Earth's crust. Full black (●) circles denote γ-counting rates of more than 2,5, they amounted usually to about 5—6 times the cosmic ray counting rate. The radioactivity of these samples is definitely enriched several times above the average radioactivity of the Earth's crust.

Granitic or crystalline territories are denoted by crosses, coal fields by points, detritus zones of the granites by small empty circles.

A more detailed account of these measurements was published in Hungarian [11]. No details but the map (Fig. 1) will be given here. When looking at the map, one gains the impression that the granitic massives which were probably much more extensive during the liassic and cretaceous geological ages, must be the original sources of uranium, which migrated during those ages into the sea and concentrated itself in some unknown way into the growing morass peat strata. The author is of the opinion, that this unknown concentration process must be the same one, as is stated generally to be related to decomposing organic matter (for example the enrichment in bituminous and oil shales, etc. generally called bioliths).

If we suppose that this concentration process is not acting on thorium, or if it is, is acting less on it than on uranium, as stated by W. L. *Russel* [6] for oil shales, then the largest part of the measured radiation is coming from uranium. In this case the grade of concentration for uranium is much higher and may amount to about 25 times that of the average of the Earth's crust, i. e. about 100 g U/tons against about 4 g U/tons.

The decision of this question necessitated exact uranium analyses of the most active coal samples. No counting methods could be used for the immediate determination of the U content, because G. M. counters are actuated mostly by the radioactive by-products — having a shorter life — of U (Ra, RaB, RaC, etc.) and it is not certain that those products are in radioactive equilibrium with the U in coals. No details of these analyses will be given here. They were carried out by ashing the coal and fusing the coal ash in the usual analytical way in a platinum crucible. After the essential separation and purification, the U content was immediately determined by the methods of chemical analyses. These analyses justified the supposition that it is the U which is concentrated. The concentration is nearly in the order of magnitude of 0,01% in the coal, usually about 0,006%. The author became interested in the biogeochemical concentration phenomenon itself, as it seemed that there was a still unknown law of nature needing scientific clarification.

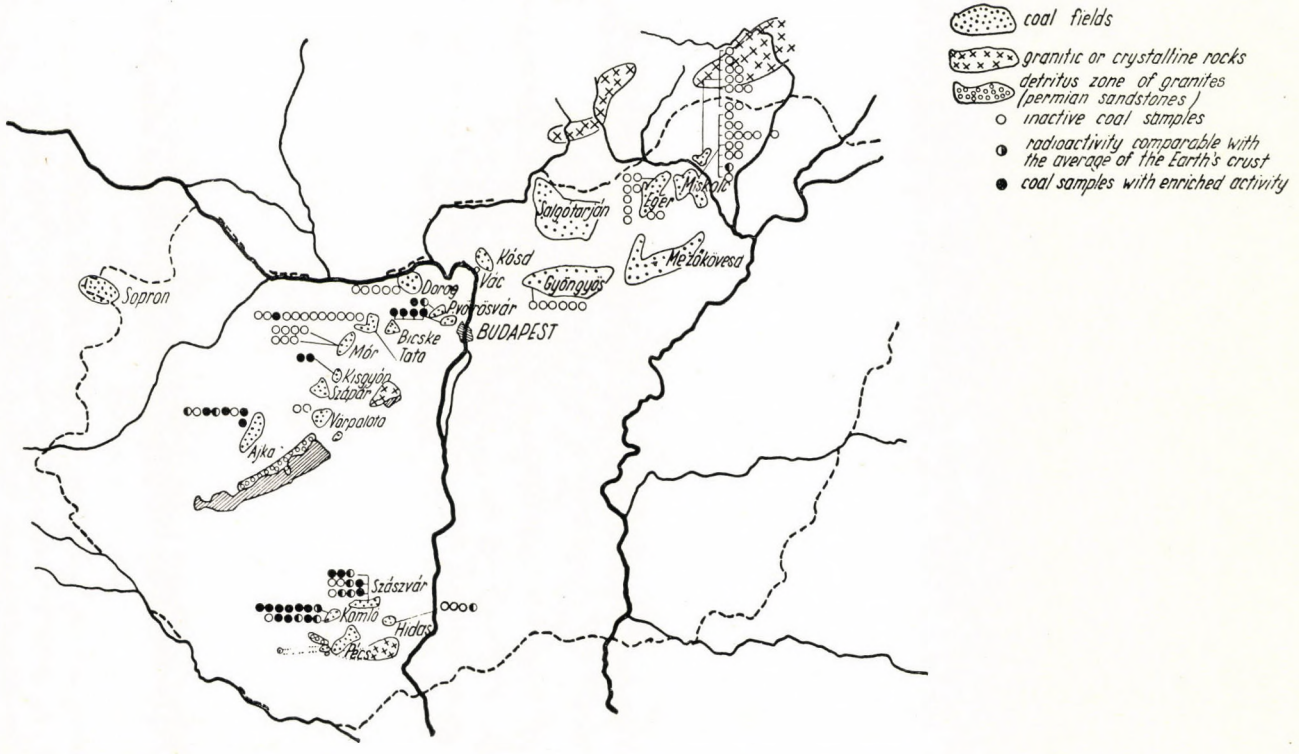


Fig. 1. The distribution of radioactivity in brown coals in Hungary

A brief summary of the laboratory experiments will be given here which were carried out in 1951 and seem to throw light on this obscure phenomenon.

At first some working-hypothesis had to be chosen in order to have a leading line for the experiments. The following possible hypotheses were contemplated :

a) U is concentrated from the water by living plants as a trace element and remains fixed even after the death of the plants in the debris.

b) U is concentrated from the water by the dead plant substance, which is moldering under probably anaerobic conditions, under the water.

c) Other possible hypotheses, e. g. simultaneous colloidal precipitation in a special chemical environment with iron-hydroxide, mangan-hydroxide or sulfides, etc.

Hypothesis *a)* has been discarded at once, because U is not a bioelement and is generally not concentrated by various plants, moreover it is highly poisonous.

Hypothesis *c)* has been discarded because it is well known that the U content of marine sediments is always strongly associated with organic substance (e. g. oil-shales, bituminous-shales, and the well known U-bearing colm-coal-lenses in Sweden, etc.).

Experiments were started in the sense of hypothesis *b)*.

If we suppose that the plant debris moldering under the water are able to adsorbe U from a very diluted solution, then they have this property even in our days. From an existing morass (Haláp), samples of moldering plant debris, acidic morass soil and peat were gathered. The samples were then purified from sand and clay by repeated sedimentation, powderised and washed by a large amount of distilled water. After drying, about 1 g of the samples were placed into a filter-paper-funnel. After wetting with water, various volumes (1—5 cc) of 1% uranylnitrate solution were poured over the samples and the clear filtrates, dropping from the funnel, were analysed qualitatively for U, (after adding of hydrochloric acid, potassium ferrocyanide solution was added to develop the well-known and very sensitive brown coloration of U-ferrocyanide).

The results of these experiments were really astonishing. No U was detectable in the filtrate. All U seemed to be quantitatively extracted from the liquid. The experiments described shortly below, fortified the opinion that the key to the biogeochemical enrichment phenomenon has been found.

The aim of the following experiments was to decide how long the adsorption process takes. The experiments showed that the adsorption is a very quick process, it is completed within 1 or 2 minutes or even a few seconds. The time could be shortened by agitation. The time taken is not used for the adsorption itself, which seems to be instantaneous, but it is needed for the diffusion of the uranyl-ions through the liquid-phase to the adsorbing solid surface.

The task of subsequent experiments was to investigate the strength of the adsorption, i. e. how large a degree of acidity of the liquid phase is needed to release the U from the adsorptive binding. Experiments showed that U could not be liberated again by large volumes of distilled water. 1% acetic acid (p_H = =3—4) partly liberates the adsorbed U, 1% hydrochloric acid is needed (p_H = =0,6) to liberate U nearly completely.

The adsorption power of lignite and brown coal was investigated in a series of experiments. Powderised lignite from the Petőfi-mines (Selyp, Hungary) and brown coals showed qualitatively the same adsorbing property when investigated in the way mentioned above. The lignite and coals reserved the adsorbing property when bituminous and rosinous parts of them were extracted by a cold treatment with alcohol and benzene. Some diminution of the adsorbing capacity was observed when the extracted powder was treated with diluted (1—5%) hydrochloric acid which was needed in some experiments to remove other adsorbed disturbing cations (Ca^{++}, Fe^{+++}, etc.).

Further experiments showed that U is adsorbed by the preparations above from its complex alcali-carbonate solutions equally well (e. g. from a sodium-uranyl-carbonate solution). This experiment was important, because in the opinion of the author U is dissolved in this form from the chemically decomposing granites by water probably as the complex potassium-uranyl-carbonate.

A rough check was made about the maximum adsorption capacity of peat against U. Several cc of a 1% uranyl-nitrate solution were dropped in sequence into a filter paper-funnel over 1 g of adsorbing peat. The clear filtrate dropping down was regulary tested for U. The experiment showed, that the peat-preparation becomes saturated for U in the concentration range of 50—250 mg uranyl-nitrate per g (dry weight) peat. This amount is astonishingly high, reaching the limit at about 10% by weight of U and amounting to about 0,5% in the number of adsorbed atoms. Preparations made from lignite powder showed a lower adsorption capacity, reaching the lower limit given above.

The experiments mentioned above are chiefly qualitative. More exact quantitative determinations are now partly finished or still in progress and will be published in a subsequent paper.

The experiments described above revealed the fact that U is strongly adsorbed or chemically bonded in an insoluble form by moldering plant debris, peat or lignite from an aqueous uranyl-nitrate or a complex uranyl-alcali-carbonate solution. The adsorption showed definitely a surface saturation phenomenon, with a maximum adsorbing (or binding) capacity of a given lignite preparation.

The experiments were controlled by various control experiments. As an example the role of clay-minerals was excluded by means of the hand sampling of the lignite pieces. From a larger quantity of lignite such fossile plant parts

were selected which still preserved their wooden structure and were free from any clay. Clay minerals showed an ion-exchange for U as well as for other cations well known. An account of other experiments can be dismissed here because the following more recent experiments will throw more light upon this adsorption phenomenon.

The question arose what may be the adsorbing agent in the lignite? At first tannic acid was contemplated, because tannic acid gives an insoluble compound with U and is very widely distributed in the plant world. It is a well-known complex product of gallic acid molecules [12], which give an insoluble brown precipitate with U. Gallic acid has an aromatic structure, it is consisting of a benzene ring, substituted by 3 phenolic OH groups in vicinity position and by a single COOH group in the symmetric position (Fig. 2). A series of the author's

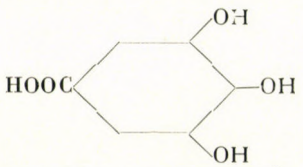


Fig. 2. Chemical formula of gallic acid

experiments showed that phenolic hydroxide groups are giving a brown coloration with the uranyl ion, similarly to the violet-purple coloration of the ferric-ion with them. Otherwise it is well known that tannic acid and gallic acid are easily oxidisable and could not survive long geological periods except in steadily reducing surroundings. A study of the literature of the development and chemistry of coal showed [15], that coal is formed chiefly from lignine and during its long ageing process changes and polymerizations are taking place in which humic substances play the largest role. Though the chemical structure of these substances is still insufficiently known, it is generally accepted that they are formed chiefly according to the theory of *Fischer* and *Schrader* from the more resistant lignine part of the plant substance by biological decomposition (caused by bacteria, fungi and insects). The largest part of moldering plant substance, peat, lignite and still a large part of brown-coal consists of humic acids or of their products of polymerization (huminites). They have a polyaromatic ring structure substituted by phenolic-hydroxyl, methoxyl, carboxyl and other groups [16].

The author was led by the consideration of these facts to the working-hypothesis that the humic acids may be responsible for the adsorption of U. A commercial product, »Acidum huminicum«, kindly transmitted by the firm *E.* und *G. Habich*'s Farbenfabrik G. m. b. H. Vesterhagen (Weserbergland, Germany) showed a similar adsorption for U as lignite.

Other humic acid preparations were prepared by the author from the lignite preparations mentioned above, in the following way:

Lignite powder purified from the bituminous and resinous parts by alcohol and benzene was cooked under an argon atmosphere for several hours with a 20% aqueous solution of NaOH. A brown solution of sodium humates was obtained. The syrupy solution was diluted, quickly filtered and acidified with acetic acid. A brown precipitate flocculated, which was gathered in a filter paper-funnel and washed with an abundant amount of distilled water. This precipitate consisting of humic acids, showed a high adsorption of uranyl ions. Although this experiment was carried out qualitatively, the preparation showed a similar or higher adsorption capacity than that of the original lignite.

The above experiments indicated definitely that the humic acid content of the moldering or putrefying plant substance is the adsorbing agent responsible for the enrichment of U.

It is well known from agrochemical literature [17] that humic substances have an adsorbing power for cations and act in this respect as ion-exchangers in the soil. No data were found by the author in the literature which could prove that their adsorption power for U was ever investigated or even known. It seems to be highly probable that it is the same ion-exchange phenomenon which bonds most of the cations generally to humic acids, which is responsible for the enrichment of U in some brown coals in Hungary and probably in all radioactive bioliths. Recent quantitative investigations of the author are showing that the adsorption of U on lignite shows a regular adsorption isotherm which can be represented by the usual adsorption theory of *Langmuir*. A detailed account of these investigations will be given in a subsequent paper.

Not much can be said at this moment about the exact nature of the binding of uranium on the surface of humic particles. Very little is yet known about the structure of humic acids. They have a molecular weight of over 1200, have a polyaromatic structure with phenol-hydroxylic, carboxylic, and some other groups on it (Fig. 3). As it is well known, the hydrogen ions dissociate from

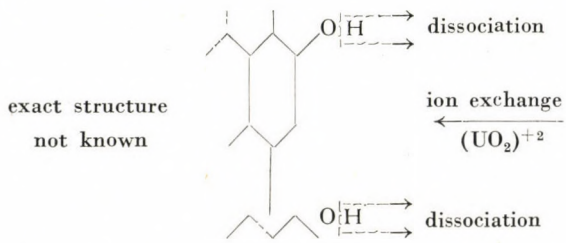


Fig. 3. Assumed binding action of humic acids against uranium

the complex structure, leaving behind a negatively charged acidic complex, which may be neutralised by cations. It seems that uranium is exchanged for a cation, either for the hydrogen ion itself, or an other exchanged one. It is

probable that the author will be able to present more progress in this question in the subsequent paper. W. T. *McGeorge* [18] finds chemical equivalency of various adsorbed cations, but he has not investigated the adsorption of U.

The experiments described above seem to give satisfactory evidence for a geochemical theory of the enrichment of U in brown coals or generally in all other bioliths. The theory and the most important evidences will be presented clearly on the following scheme (Fig. 4).

Theory	Evidences
1. Granites (or other acidic eruptive rocks) are the primary sources of uranium	Generally supposed by most authors. In Hungary, the two existing granitic mountains have a higher U-content than the average of the Earth's crust. In coal mines situated near the detritus zone of the granitic mountains enriched U-content was found in the coal. Other coals were quite inactive.
↓ chemical decomposition	
2. Uranium goes into solution, most probably as the $K_4(UO_2)CO_3(3)$ complex and migrates into the seawater	Complex uranyl-alcali-carbonates are very soluble at the p_H of seawater (7—8).
↓ adsorption by humic substances.	
3. Uranium is adsorbed in the lagunes or morasses by the humic substances formed by the moldering or putrefying organic matter under water	A high adsorbing power of humic substances for uranium was found by the author as detailed in this publication.
↓ coalification	
4. Uranium is kept fixed by the humic acid content of the bioliths	

Fig. 4. Scheme illustrating the migration and enrichment of uranium into coal or other bioliths.

Some possible criticism may arise against this theory from various points of view. An attempt is made here to deal with some of them.

At first, ionic exchange processes are reversible and it may be asked whether the U concentrated in peat or organic marine sediments may not be eluted by large amounts of water if the concentration of U in the water is very small. An answer to this question is the determination of the adsorption isotherm on purified lignite powder which is nearly complete now. It will be published in a subsequent paper. The author observed that, when the concentration of U is less than half of the saturation concentration (10—20 mg U per g of lignite), the equilibrium concentration in the liquid phase is so small, that it could not be detected by means of the very sensitive U-ferrocyanide reaction. The concentration in the liquid phase is certainly less than $5 \cdot 10^{-7}$ g per cm^3. When we extrapolate this equilibrium limit to the smaller concentration of U in bioliths in nature it is clear that U is certainly extracted by adsorption from sea water at the concentration level found nowadays in the ocean waters (0,00015—0,0016 g/tons) [13].

Another possible criticism may arise against the extension of the theory to other bioliths. Actually the experimental investigations of the author were carried out on peat, lignite, brown coal and purified humic acid. Usually coal is formed from this type of material during the geological ageing processes. Other types of bioliths, oil-shales, bituminous-shales asf., which are known to contain sometimes enriched uranium, have a different origin .They are originating from various types of marine sediments, containing a considerable amount of dead organic material partly of vegetal, partly of animal origin. One representative type of such marine sediments is sapropel formed by anaerobic putrefaction under sea water. At the moment of publication of this paper the author has not yet investigated these type of marine sediments and is not able to support his theory by direct experimental evidence. Otherwise this problem can be reduced to the more simple question of the humic acid concentration in these sediments. A very small humic acid content is sufficient to be made responsible for the adsorption of 0,01% U content. If we take into consideration the large adsorption capacity of humic acids for U (about 50 mg U/g) and the very high adsorption equilibrium constant ($\alpha = 3{,}10^4$) it is clear that a humic acid content of less than 1% of the marine soil is sufficient to produce the U adsorption. It is well known that anaerobic decomposition processes caused by bacteria and fungi (putrefaction) play an important role in the decomposition of the organic content of marine sediments. It has been shown by various investigators that microorganisms living in the soil are able to produce humic acid from lignine [14, 17]. Furthermore, it is well known that the largest part of the organic substances on the Earth consists of humic substances and their quantity exceeds by far that of the living substances [15]. Tremendous amounts of humic acids are liberated yearly by soil erosion and carried into the oceans by rivers [15] where they settle down in the seabed. In the light of these facts a humic acid content of the marine sediments can not be doubted. The most authentic work

on this subject, the well known book of S. A. *Waksman* [17] treats this question in chapter XII, pp. 294—298 asf. The humus content of marine sediments varies, according to the literature treated, between 1% and 10—12% near to the shores and bays with an average of about 2%.

Clay and clay-minerals in finely divided colloidic form show an adsorbing property for various cations and for U as well. The clay content of marine sediments could not be made responsible for so high U concentration as observed in bioliths, because such U concentrations are strongly associated with the organic content. Some much smaller concentration may occur in marine clays but probably with a much smaller ionic exchange equilibrium constant and this adsorption process is probably more responsible for the general dispersal of U in the sediments than for a concentration of it. So far the author has not advanced into the determination of the adsorption isotherms of clay minerals for U. The adsorption capacity ratio of humus to clay or bentonite is about 5—7 to 1, according to *Hissink* and *Alben* (17/loc. cit. p 320.).

It seems, that the hitherto unknown law of geochemical enrichment of uranium in bioliths is herewith explained. This law may be formulated in the following manner: *the geochemical enrichment of uranium in carbonate rocks (bioliths) is caused by the adsorption of dissolved uranium by the humic acid content of the sediments. The adsorption is a cation exchange process.*

Let us now discuss briefly the practical consequences of the experiments and the theory exposed above. At first it has been shown that U may become enriched by a biogeochemical migration process in coal. According to the experiments of the author, the condition for the enrichment is the presence of dissolved U in sea-water. A U content of coal fields situated during the period of their formation near to large, chemically decomposing U bearing granitic massives, may be expected. In contradiction to the presently prevailing general belief, coals may bear sometimes U and may be regarded as useful potential sources of atomic energy.

In fact, the atomic energy content of the radioactive brown coals in Hungary is much higher than their caloric content used up by burning today. If we consider the atomic energy content of U 3 million times as high as the heat energy of chemically pure coal or 6 million times as high as the heat energy content of brown coal it is evident that a U content of, say, about 0,01% would represent sixhundred times more atomic energy than the heat developed by the burning of this coal.

SUMMARY

1. Geochemical enrichment of uranium is ascertained in some brown coal strata in Hungary. These strata are situated near to the detritus zone of the two existing granitic mountains of Hungary.

2. The uranium content of these coal strata is about the same (about 0,01%) as the U-content of bioliths (oil shales, carbonate rocks etc.) used to be.

3. It seems highly probable that the same unknown general geochemical law is responsible for all such enrichments in bioliths. The granitic rocks are the primary sources of uranium, the U migrated into the sea or moor water during the age of chemical decomposition of the rocks. Uranium became adsorbed by the decomposing organic substance of the sediments.

4. Laboratory experiments of the author revealed that decomposing plant debris, peat, lignite, and brown coal have a very high adsorption power and capacity for uranium, which is in fact sufficiently high to explain geochemical enrichment.

5. Subsequent experiments revealed and control experiments verified that the humic acid colloid particles are responsible for the adsorption, which is a cation exchange process. The adsorption equilibrium constant of humic acid substance is much higher for uranium than for cations of lower valence and lower atomic weight.

6. It seems, that the hitherto unknown law of geochemical enrichment of uranium in bioliths is herewith explained. This law may be formulated in the following manner : *the geochemical enrichment of uranium in carbonate rocks (bioliths) is caused by the adsorption of dissolved uranium by the humic acid content of the sediments. The adsorption is a cation exchange process.*

LITERATURE

1. *Szalay S.* : Investigations into the Thorium and Uranium Contents of the Eruptive Rocks in Hungary by Means of Geiger—Müller Counter Tubes.
Relationes Annuae Instituti Geologici Publici Hungarici. B) Disputationes Vol. X., pp. 23—34, 1948.

2. *Földvári A.* : Geological and Petrological Principles Applied in Researches for Radio Active Elements in Hungary. B) Disputationes Vol. X., pp. 51—57, 1948.

3. *Szalay S.—Csongor E.* : Science, Vol. 109, pp. 146—147, 1949.

4. *Szalay S.—Földvári A.* : Radiologic Investigations of Rocks (in Hungarian). Proc. Hung. Acad. of Sci. III. class (Mathematics and Sciences), Vol. 1, No 1, pp. 60—72, 1951.

5. *Földvári A.—Szalay S.* : Radioactivity Measurements of the Rocks of the Mecsek Mountains by Means of a G. M. Counter (in Hungarian not published yet).

6. *Russel, W. L.* : Relation of Radioactivity, Organic Content, and Sedimentation. Bull. Amer. Assoc. of Petr. Geologists, Vol. 29. 1945. No 10, pp 1470—1493.

7. *Westergard, A. H.* : Sveriges geol. Undersökning, Ser. C. No. 463. p. 18. 1944. No 459. p. 13. 1944.

8. *Orlov, N. A.—Kurbatov, L. M.* : Khimija Tverdogo Topliva, Vol. 5. p. 525—527, 1934, Vol. 6. pp 228—291, 1935 ; Vol. 7. pp. 94—98. 1936.

9. *Hess, F.* : Econ. Geol. 9, 686, 1914 (cit. by *W. I. Vernadsky* (10)).

10. *Vernadsky, W. I.* : Geochemie in ausgewählten Kapiteln, Leipzig, 1930, Akad. Verlagsgesellschaft.

11. *Szalay S.* : Radiologic Investigations of Some Brown coals in Hungary (in Hungarian). (Proc. Hung. Acad. of. Sci. VI. Class. Vol. 5, No. 3, 1953. pp. 167—185.) Hazai kőszenek radiológiai vizsgálata. (Lecture given by the author in the VI. class of the Hung. Acad. of Sci. Budapest, on Dec. 13, 1951

12. *Karrer, P.* : Lehrb. d. organischen Chemie, pp 596—600. (11th edition, Georg Thieme, Leipzig, 1950.)

13. *Főyn, E.—Karlik, B.—Petterson, H.—Róna, E.* : The Radioactivity of Seawater. Göteborgs Kgl. Vetenskaps Vitterhets-samhäll. Handl. B. 6. No 12, 1939. (cit. by *Rankama* and *Sahama*).

14. *Scheffer, F.—Welte, E.* : Probleme der Humusforschung. Die Naturwissenschaften 37, pp. 321—329, 1950.

15. *Rankama, K.—Sahama, Th. G.* : Geochemistry. Univ. of Chicago Press, 1952. pp 345—351.

16. *Fuchs, W.* : Die Chemie der Kohle. J. Springer, Berlin, 1931.

17. *Waksman, S. A.* : Humus. The Williams and Wilkins Co., Baltimore, U. S. A. 1938.

18. *McGeorge, W. T.* : Ariz. Agr. Exp. Sta. Techn. Bull. 30, 1930.
McGeorge, W. T. : Ariz. Agr. Exp. Sta. Techn. Bull. 31, 1931.
McGeorge, W. T. : Jour. Amer. Soc. Agron. 26, 575—580, 1934. (cit. by 17) on p 322.)

ОБОГАЩЕНИЕ УРАНОМ НЕКОТОРЫХ БУРЫХ УГЛЕЙ ВЕНГРИИ

Ш. Салаи

Р е з ю м е

1. Геохимическое обогащение ураном было обнаружено в некоторых буроугольных залежах Венгрии. Эти залежи располагаются вблизи детритусовой зоны двух гранитовых горных массивов Венгрии.

2. Содержание урана в этих угольных залежах приблизительно равно (ок. 0,01%) содержанию урана в биолитах (нефтеносных сланцах, угленосных породах и т. п.).

3. Очень вероятным казалось то, что все эти обогащения в биолитах вызваны одним и тем же неизвестным общим геохимическим законом. Первичным источником урана являются гранитовые породы, уран переместился в морскую или болотную воду в течение химического разложения пород. Уран был адсорбирован разлагающимися органическими веществами осадков.

4. Лабораторными исследованиями автор обнаружил, что разлагающиеся растительные остатки, торф, лигнит и бурый уголь характеризуются весьма высокой адсорбционной силой и емкостью для урана, которая действительно достаточно высока для того, чтобы объяснить геохимическое обогащение.

5. Дальнейшими исследованиями было выявлено и контрольными экспериментами было подтверждено, что адсорбция, являющаяся процессом катионного обмена, обусловливается коллоидными частицами гумусовой кислоты. Константа адсорбционного равновесия вещества гумусовой кислоты для урана значительно выше, чем для катионов меньшей валентности и меньшего атомного веса.

6. Кажется, что неизвестный до сих пор закон геохимического обогащения ураном биолитов этим объяснился. Этот закон можно сформулировать следующим образом: Геохимическое обогащение ураном угленосных пород (биолитов) вызывается тем, что растворенный уран адсорбируется содержанием гумусовой кислоты в осадках. Адсорбция является процессом катионного обмена.

A NEW STONE METEORITE FROM HUNGARY

By

K. I. SZTRÓKAY and M. FÖLDVÁRI-VOGL

Lorand Eötvös University, Budapest and Hungarian Geological Institute, Budapest

Lecture delivered at the Hungarian Geological Society, April 9, 1952

On May 3, 1944, at about 7 p. m. the fall of a stone meteorite occurred in the village Mike, Department Somogy, Hungary. Because of the events of World War II, a small fraction of the meteoritic substance could be collected only. On the whole four smaller fragments weighing 1,98, 33,04, 49,64 and 139,43 grams, respectively, entered into our possession, their total weight being 224,2 grams. The two smaller fragments were used for investigation purposes, consequently all the meteoritic material from Mike is represented at this moment by the two larger pieces of the total weight of 189,0 grams. One of these (of 46,6 grams weight) is deposited in the collection of the Mineralogical and Petrographical Institute of the Loránd Eötvös University of Budapest, while the other (of 139,4 grams weight) is held by the Mineralogical Collection of the Hungarian National Museum.

Investigation results

1. *External properties.* The substance of the Mike stone meteorite possesses a greyish white colour. It is of a fairly loose, friable consistence, rendering the stone reminiscent of a tuffy material. Breakage surfaces reveal a fine uniform granulation, in which particles of a greeny shade, some tenths of a millimetre in diameter, are observed in some parts. The contours of sparsely strewn nodules of 2—3 mm diameter, suggestive of chondritic nature, also appear. Beside the silicates, ore veinlets of capillary thinness and very finely distributed metallic and ore granules are seen, mostly conspicuous by their gleam. These metallic constituents occasionally form aggregates of several millimetres.

The black-brown crust covering the meteorite is 0,5—0,7 millimetres thick and exhibits a dull gleam. It may be concluded from the shape of the edges and corners, and from the condition of the crust which is of a relatively uniform thickness that the disintegration of the meteorite took place only at the end of its path by explosion at the so called braking point. It has originated from one larger body for neither well-developed frontal surfaces, nor molten edges were observed.

2. *Chemical composition.* The chemical analysis and the spectrographical determination of the minor elements were carried out by Mrs. *M. Földvári-Vogl.*

The total weight of the substance used for analytic purposes was 8,33 grams. The analysis was performed in two steps following the method of *Dittler*. The weight of the first fraction, separated from the sample by a permanent magnet, amounted to 0,629 g, being 7,55 per cent of the total weight of the sample.

a) The analysis of the magnetically separated fraction yielded the following values :

Fe	75,41	per	cent
Ni	10,15	«	«
Co	1,60	«	«
Fe	0,92	«	«
S	0,53	«	«
FeO	5,29	«	«
MnO	0,01	«	«
Al_2O_3	1,06	«	«
Cr_2O_3	0,53	«	«
MgO	1,20	«	«
SiO_2	2,02	«	«
Insoluble parts	1,98	«	«
Total	99,70	per	cent

It may be concluded from these data that only nickel iron (Fe + Co + Ni = = 87,16 per cent.) exhibits any magnetic susceptibility. Troilite, in consequence, cannot be magnetized. From the analysis the very fine distribution of metallic particles and their close intergrowth with silicates also becomes evident for, by the magnetic separation of the pulverized substance, a significant part of silicates was carried over into the susceptible fraction. That is the cause of the greater weight percentage of ferrous oxide, alumina, silica and insoluble parts in the first analysis.

b) Composition of the non-susceptible fraction :

Fe	0,81	per	cent
Ni, Co	0,11	«	«
Fe	4,53	«	«
S	2,60	«	«
SiO_2	43,48	«	«
TiO_2	0,39	«	«
Al_2O_3	5,84	«	«
Cr_2O_3	0,21	«	«
Fe_2O_3	0,01	«	«
FeO	12,12	«	«
MnO	0,41	«	«
MgO	25,37	«	«
CaO	2,43	«	«
K_2O	0,24	«	«
Na_2O	1,14	«	«
P_2O_5	0,28	«	«
H_2O^-	0,01	«	«
Total	99,98	per	cent

As it was suspected on the ground of the foregoing, the troilitic parts were assembled in this fraction along with the silicates. From the nickel iron only an insignificant quantity was left over in the form of particles adhering to the silicates or forming inclusions in them. The prominent value of magnesia is another

interesting feature; other components worth mentioning are ferrous iron, aluminium, calcium and some sodium, playing important parts beside Mg.

c) Summarizing the data of the two fractions obtained by different analytic procedures, the following values for the chemical composition of the stone meteorite result:

Fe	6,44	per cent
Ni	0,86	« «
Co	0,12	« «
{Fe	4,25	« «
{S	2,44	« «
SiO_2	40,34	« «
TiO_2	0,36	« «
Al_2O_3	5,48	« «
Cr_2O_3	0,23	« «
Fe_2O_3	0,01	« «
FeO	11,60	« «
MnO	0,39	« «
MgO	23,47	« «
CaO	2,24	« «
K_2O	0,22	« «
Na_2O	1,05	« «
P_2O_5	0,26	« «
H_2O^-	0,01	« «
Acid-insoluble part of the susceptible fraction	0,15	« «
Total	99,92	per cent

From the combined analyses the following approximate frequency sequence of the elements was established: O, Si, Mg, Fe, S, Ca, Al, Ni, Na, Co, Cr, K, Mn, Ti, P. Except for the two first elements, this sequence is in good agreement with that derived from the average constitution of stone meteorites hitherto investigated.

For the sake of orientation, the computation of *Niggli* values and catamole-norms from the combined analysis data for the silicate rock material was attempted.

The values obtained are listed in the following table:

	per cent	Molar quotient	*Niggli* values		Basis		Molecule norms	
SiO_2	40,34	672	al	6,7	Kp	0,3	Or	0,5
TiO_2	0,36	5	fm	86,2	Ne	2,8	Ab	4,6
Al_2O_3	5,48	54	c	4,8	Cal	6,6	An	11,0
Cr_2O_3	0,23	2	alk	2,3	C	0,7	C	0,7
Fe_2O_3	0,01	0,1	si	81,1	Fa	10,9	{Hy	8,0
FeO	11,60	128	ti	0,6	Fo	47,8	{En	31,2
MnO	0,39	5	p	0,2	Ru	0,3	{Fo	24,4
MgO	23,47	582	h	20,1	q	16,2	{Fa	4,9
CaO	2,24	40	k	0,11			Ru	0,3
K_2O	0,22	2	mg	0,81	L	9,7	q	—
Na_2O	1,05	17	qz	- 28,1	M	59,7		
P_2O_5	0,26	2	c/fm	0,06	q	16,2		
H_2O	0,01	0,1		—		—		

Total of analyses:

Fe	6,44	per cent
Ni	0,86	« «
Co	0,12	« «
⟩Fe	4,25	« «
⟩S	2,44	« «
Or	0,55	« «
Ab	4,60	« «
An	11,00	« «
C	0,71	« «
⟩Hy	8,00	« «
⟩En	31,20	« «
⟩Fo	24,40	« «
⟩Fa	4,90	« «
Ru	0,30	« «
Acid-insoluble	0,15	« «
Total	99,92	per cent

The results of these computations are in very good agreement with microscopic observations. Especially they decide which of the magnesia minerals is prevalent, a question unapproachable by optical analysis. In the cata-norms, more plagioclase was computed than was observed optically: this is caused by calcium occurring in diopsidic augite; and furthermore, some alumina, appearing in the computation as corund may also exist in pyroxenic bond.

The *spectral analysis* was carried out with a Qu 24 type Zeiss quartz-prism spectograph, and with another Zeiss spectograph of three glass prisms.

Beside the elements listed in the analyses, the following elements were determined spectographically:

a) In the susceptible fraction Na (weak), Ca (weak), Ge (2651,1 and 2651,6 Å), Ga (4172,0 Å), V (3184,0 Å) occurred. In addition, one line of As (2344,8 Å) and Sb (2311,5 Å) and Pd (2421,2 Å) respectively was observed, but this is not sufficient to establish with any certainty the presence of these elements. The lines of the following supposed elements were not observed: Li, Mo, Ag, Te, Pt, Au, Tl, Pb, Bi.

b) In the non-susceptible fraction the presence of Co and V (3184,0 Å) was established unquestionably. As only one vague line of Sn (2661,25 Å) appeared, its presence is to be regarded as uncertain. The lines of the following supposed elements did not appear in the spectrogram: Li, Ga, Ge, As, Mo, Pd, Ag, Sb, Ba, Pt, Au, Hg, Pb, Bi.

Summarizing, the elements Ge, Ga, V were demonstrable by spectral analysis only; As, Sb, Pd, Sn with somewhat less certainty; Li, Mo, Ag, Te, Ba, Pt, Au, Tl, Hg, Pb, Bi were absent.

Density at room temperature, as measured by the hydrostatic method, was $D_{20°C} = 3{,}483$.

3. *Results of microscopic investigation.*

a) Thin section picture. The textural appearance of the rock is a transition between equigranular and tuffy-porphyritic textures. In some parts the granular

texture is prevalent. In the majority of thin sections, however, larger, fairly well defined porphyric components are seen in the fine grained ground material consisting apparently of aggregates of crystalline fragments.

The chondritic character observed with the naked eye appears in the thin section in the form of vague contours and almost invisible borderlines : these features may be regarded rather as incipient chondri. Their diameter varies between 1—3 mm. Their texture has a double aspect : it consists partly of larger, porphyric, partly idiomorphic unoriented particles bedded into tuffy ground material formed by loose aggregation of smaller crystalline fragments (polysomatic chondri), the other type differs slightly from the rest of the meteorite, being built up mostly by aggregates of radial olivine lamellae as well as of sharp, angular bronzite fragments. The contours of this latter type of chondritic structure are more uncertain and usually fade into the fabric of close-packed grains.

The most common constituent is b r o n z i t e, forming elongated prismatic crystals with longitudinal cleavage and narrow, parallel channels. Rounded, subangular and fibrous forms also occur frequently. The interior of the crystals is somewhat granulated and shattered. It contains a large number of inclusions occurring in disordered aggregates. Some of these inclusions consist of an isotropic red-brown substance, while the others are of an opaque character.

The quantity of o l i v i n e is somewhat smaller than that of bronzite. Its colour is pale yellow or green. It occurs in the ground material and, likewise, in the form of porphyritic granulae. The individual crystals are penetrated by fine fissures, consequently, the grains are dissected into splintery, sharp, angular particles. Idiomorphism is rarely observed. In the interior of the crystals sometimes gaseous inclusions of a light brown colour are visible, often situated in the center of radial fissure systems. Seen at a greater magnification, fine, indeterminable crystallites appear in these conclusions. Furthermore, in the grains dissected only by cleavage colourless inclusions are encountered.

Amongst the coloured constituents a u g i t e plays a subordinate part. It is found more frequently in the interior of the tuffy, polysomatic chondri where beautiful automorphous, columnar and laminar crystals occur beside the broken grains. Occasionally lamellar twin structures are encountered. Extinction is oblique with respect to the feeble traces of cleavage ($\sim 45°$).

One of the more frequent silicate constituents is p l a g i o c l a s e. The grains are sharp, angular, filling voids of the texture. The crystals mostly exhibit a fine lamellar twinning. Considering extinction values, the composition of plagioclase may be labradoric-andesinic, more seldom oligoclasic. In some instances plagioclase-like constituents of undulatory extinction are encountered.

Beside the characteristic feldspar constituents the entirely clear, isotropic or very weakly birefringent m a s k e l y n i t e is to be mentioned. This feldspar-like substance is very rare, appearing in completely xenomorphous form

with a vitrous character. In most cases, together with olivine, it forms inclusions in the ore grains. It exhibits some very feeble traces of cleavage always oblique to extinction.

These microscopic characteristics are in good agreement with the data obtained from chemical analysis. According to these the Mike meteorite is to be classed as a stone meteorite consisting chiefly of bronzite and olivine, containing some augite and plagioclase, rich in nickel iron and troilite. Consequently, according to the accepted classification, it belongs to the group of Mg-rich meteorites containing metallic iron and iron sulphides. This group is characterized by a most marked chondritic texture. Considering that there are only incipient chondra in our meteorite, it must be regarded as a transitory member and so the definition *bronzite-olivine-semichondrite* is proposed.

b) Investigations with the ore microscope. Our knowledge concerning opaque constituents of stone meteorites is fairly defective. There is a copious literature dealing with questions of iron meteorites, but only small attention was focussed upon the opaque parts of stone meteorites.

The dimensions of the opaque constituents of the Mike meteorite range from some microns to several millimetres. The nodules of some millimeter's diameter, just like the veinlets crossing the silicate material, consist of troilite. Nickel iron is represented by uniform small grains of some tenths of millimetres on the average. The quantity of the two sorts of ore is about equal.

In the microscopic picture of the nickel iron the structureless ataxitic character is most conspicuous. Two sorts of alloys can be discriminated : one of them has a white reflection colour with a yellow shade, changing into a definite greyish brown under oil immersion. It is completely isotropic. Its grinding hardness is doubtlessly smaller than that of the other alloy. Under the influence of alcoholic nitric acid the surface is corroded and a greyish black tarnish is formed. After etching, the fine network of a parallel lineation becomes visible, corresponding to the well-known *Neumann* lines. On the basis of all these facts this nickel-iron alloy has to be regarded as k a m a c i t e. The other alloy's properties are identical with those of t a e n i t e. The reflexion colour of taenite is completely white ; it lacks any structure, exhibits isotropic properties, and is not corroded by etching reagents ; finally, it is definitely harder than kamacite.

As it is well known, kamacite of the Ni-Fe alloy series is analogous with the space-centered cubic-lattice α-modification of crystalline iron, whereas taenite, richer in nickel, corresponds to the facecentered γ-variation [4]. The phase equilibrium relations of the metals Ni and Fe are related, according to investigations, to the state transitions of the system Fe-C. According to the results, in the system Fe + C definite compounds, and definite transition points occur, whereas in the Fe-Ni relation elongated phase fields, undercooling and eutectoid dissociations in the solid state are encountered. The for-

mation of these modifications and likewise that of the structureless ataxite is a function of temperature and Ni + Co content. Nevertheless, the experiences of artificial systems cannot give a complete picture of these processes for, in the case of cosmic associations of elements there are other factors, chiefly the presence of iron sulphide, which have undoubtedly an effect on the formation of the final product.

According to up-to-date knowledge the saturation of kamacite occurs at a content of 6 per cent of Ni. If the Ni content exceeds this limit, a taenite structure is formed whose Ni content may reach, theoretically, as much as 50 per cent. Out of this nickel-rich modification the fine often submicroscopic hypoeutectoid dissociation products kamacite and plessite fields would be formed during the cooling process.

In our meteorite most of the nickel iron grains consist of taenite. There are, however, also grains of taenite bordered with kamacite, or grains consisting partly of kamacite partly of taenite. There are also taenite grains speckled with rounded, dispersed kamacite nodes. The forming of eutectic, myrmekitic structures is also often observed. These myrmekite-like dissociations sometimes show very fine lineation patterns, resembling the plessitic type of development in spite of their ataxitic character. According to the investigations of *Perry* [4], all this is characteristic of the stability relations of alloys containing 14—16 per cent of nickel. This is in agreement with the data of chemical analysis for, out of the ration Fe : Ni (+ Co), 15,4 per cent of Ni is computed for the iron-nickel alloy.

Otherwise, the reflexion percentage and the characteristics of reflexive dispersion of the surface of the kamacite and taenite grains are also different :

	R per cent 655 mμ red	R per cent 589 mμ yellow	R per cent 527 mμ green
γ-Ni Fe (taenite)	49,27	55,56	54,16
α-Ni Fe (kamacite)	47,41	49,85	47,61

The reflexion values were measured with a Berek type slit photometer. It is evident from the values measured that the reflexion of taenite is greater than that of kamacite and its dispersion is normal, whereas kamacite exhibits an almost equal amount of dispersion in the two extreme colours in good agreement with the yellowish colour of kamacite.

T r o i l i t e (FeS) also occurs in relatively larger grains, in less even distribution between the silicate constituents or intergrown with them, sometimes forming mutual inclusions. Still the intergrowth with nickel iron also belongs to the more frequent phenomena. These intergrowths are of two types : in one, the inner core of the ore grain consists of taenite, covered with an external

layer of troilite dissected by radial fissures (Fig. 1/a, 1/b). In the other type myrmekite-like separations interchanging with nickel iron are observed on the rim of the troilite grain. The differences between the constitution of terrestrial and cosmic FeS are well illustrated by all these types of intergrowths.

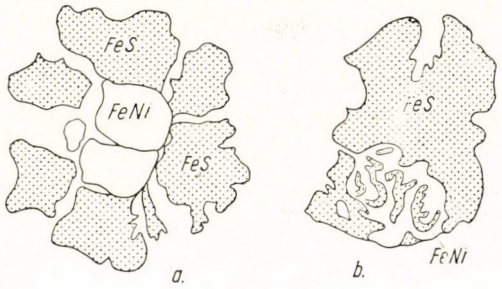


Fig. 1. a) The nickel iron core is enveloped by a troilite hull dissected by radial fissures ; b) Intergrowth of troilite and nickel iron 300×

It is known that in pirrhotite there is always an excess of about one sixth part of sulphur, in reality caused by the lack of Fe. On the contrary, in cosmic troilite the Fe : S ratio amounts to 1 : 1, equivalent to the complete saturation of the mineral with Fe, proved also by the absence of susceptibility. The differ-

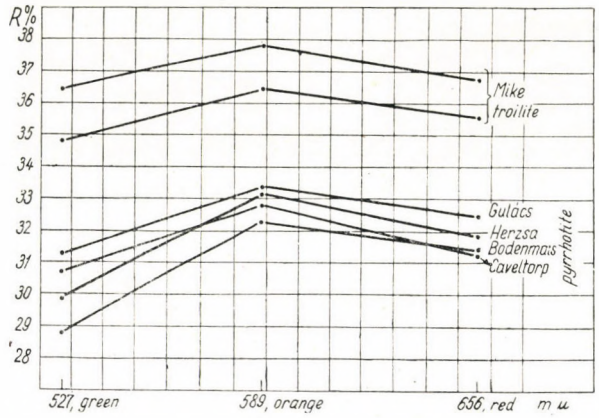


Fig. 2. Comparison of the reflexion values of the Mike troilite and some terrestrial pirrhotites (in air)

ence between terrestrial and cosmic FeS is also demonstrated by the difference in reflexion percentage, as shown by the measurements (Fig, 2).

It is shown by the diagram that the complete filling of the heavy-metal ion positions of the hexagonal lattice causes a significant difference in reflexion percentage. The reflexion value of cosmic FeS is reached by none of the different

samples of terrestrial pirrhotite. On the other hand, an approximately similar dispersion is indicated (by the variation of values for the different colours), proved also by the effective identity of reflexion colour.

In the interior of the troilite grains another phenomenon hitherto unknown is observed. A twin lamellae system oblique to the cleavage lines parallel to the face (0001) is developed. The twin lamellae form a network of two sets at right angles to each other (Fig. 3). This twinning appears in almost every independent troilite grain, and the individual crystals are interwoven sometimes partly, in most cases totally by the network of twins.

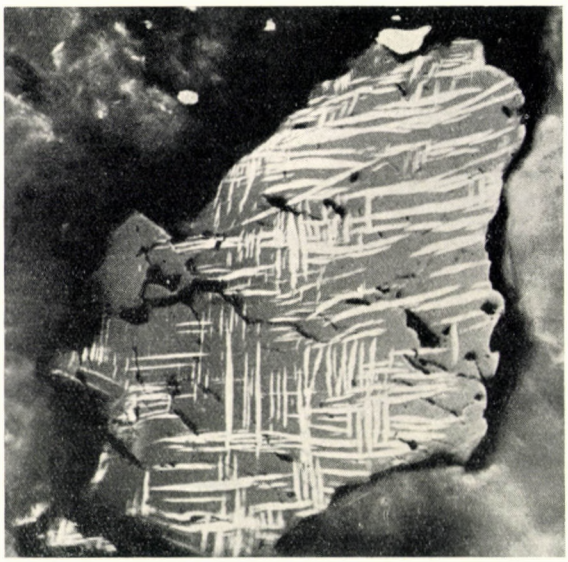


Fig. 3. Twin network in troilite. Oil immersion. + N 200 ×

The weave of lamellae is always oblique to the basic cleavage and both of the rectangular sets of lamellae intersect cleavage at an angle of 45°. On the basis of observations this cannot be considered as a manifestation of *Perry*'s aragonite twin law, observed by him on a troilitic substance supposed to be a rhombic modification [4]. On the other part, this twinning is doubtlessly different from the translation twinning of hexagonal FeS according to the basal plane. Though in a number of grains this phenomenon was also observed, in the interior of the broader lamina or lamellae formed by translation the diagonal, thinner twin lamellae were also developed (Plate II Fig. 4). Consequently, this phenomenon has to be regarded as a totally different structural property. During earlier research [1] artificial iron sulphide crystals of very small excess S content were produced. One of these was the modification resulting by reduction of ferrous sulphate at lower temperature (90—100°), representing

the hexagonal modification of pirrhotite and called β-pirrhotite. The most conspicuous property of this modification was the crosswise twinning of every individual crystal, the twins forming an angle of nearly 90° (89°41'), according to the $(10\bar{1}1)$ plane. The existence of this modification and the possibility of such a twinning was disputed by a later investigator [5].

This is the first occasion where this phenomenon is observed on naturally occurring crystals though of cosmic origin. That, of course, does not mean that we take a stand on the question of lattice modification. On the other hand, it is worth while mentioning that, among the nickel arsenide type structures, this phenomenon is not unknown and so it may occur in the case of a pure FeS lattice as a result of the same structural properties as those causing, for instance, the twinning of NiAs.

Volume analysis of opaque parts. As from the microscopic picture the per cent composition of nickel iron can be approximately established and, moreover, as it is well known and proved by the reflexion values, the iron sulphide corresponds to the pure compound FeS, the usual procedures were accompanied with another one: the volumetric determination of metallic components. This idea rested on the fact that, in the described two-fraction chemical analysis method the incomplete separation of fractions causes a significant source of error avoidable by the optical determination of metallic parts. The integrational volumetry results of some polished sections of meteorites are presented in the following:

Locality	FeS	FeNi	Other components	Total
Mike	4,56	3,16	92,28	100,00
Knyahinya (Csillagfalva)	5,38	2,37	92,24	100,00
Mezőmadaras	4,88	2,76	92,36	100,00
Pultusk	2,90	8,19	88,91	100,00

It is seen, from the table in the first place, that the quantity of the metallic components of the Mike meteorite amounts to the same order of magnitude as that of the meteorites listed for comparison. The values mostly resemble that of the Mezőmadaras meteorite. Comparing the values of volumetric and chemical analysis the following table results:

MIKE

	Weight per cent		D
	volumetry	analysis	
FeS	7,02	6,69	4,5
Fe, Ni (Co)	7,68	7,42	7,9

The agreement is very good, especially for nickel iron. The difference of the FeS values (0,33%) is not significant considering that the chemical determination of FeS proceeds in an indirect way. In the case of future meteorites the control of the quantity of metallic parts can be carried out with ease. On the basis of the resulting values and, furthermore, in possession of the necessary ore microscopic knowledge, the separation of magnetic parts may also become unnecessary, and this, on the other part, effects the facilitation of the analysis and of the summarizing of results.

SUMMARY

1. The Mike meteorite, fallen on *May 3, 1944* is a tuffy-porphyric stone meteorite of a light grey colour. On the basis of its chemical composition, mineralogical characteristics, and the quantity of metallic components it ought to belong to the group of chondrites, but as no definitely contoured chondri partake in its texture, it represents a transitory form. Consequently, the designation *bronzite-olivine-semichondrite* is suggested.

2. By way of spectroanalysis the elements Ge, Ga, V, furthermore As, Sb, Pd and Sn were demonstrable. We did not succeed in obtaining the lines of the following supposed elements : Li, Mo, Ag, Te, Ba, Pt, Au, Tl, Hg, Pb, Bi.

3. Of the mineral constituents, bronzite is predominant, olivine occurs in almost the same quantity, whereas augite plays a subordinate part. Plagioclase and maskelynite occur in small quantities. The metallic fraction consists mostly of taenite (14—15 per cent of Ni) and troilite.

4. By reflexion measurements data concerning the properties of kamacite and taenite were obtained. By determination of the reflexion values of troilite it became evident that the reflexion percentage of cosmic FeS is considerably greater than that of terrestrial pirrhotite. This is caused by the complete filling of the metal ion positions in the FeS lattice.

5. A twin structure hitherto unknown was observed in troilite. This, considering the similar properties of NiAs type structures, is also explained by the filling of the metal ion positions in the FeS lattice.

6. The volumetric measurements on the metallic parts gave values in good agreement with the corresponding values of the chemical analysis. In this way the control of the nickel iron and iron sulphide quantity obtained by chemical analysis may be easily carried out.

LITERATURE

1. *Allen, E. T., Crenshaw, J. L., Johnston, J. und Larsen, E. S. :* Die mineralischen Eisensulfide Zschr. f. anorg. Chemie, 76, 1912

2. *Eakle, A. S. :* Massive Troilite from Del Norte County, Calif. Amer. Min. 7, 1922

3. *Merrill, G. P. :* Handbook and Descriptive Catalogue of the Meteorite Collections in the U. S. Nat. Mus. Washington, 1916.

4. *Perry, S. H. :* The Metallography of Meteoritic Iron U. S. Nat. Mus. Bull. 184, 1944

5. *Ramdohr, P. :* Die Erzmineralien und ihre Verwachsungen, Berlin, 1950

6. *Sztrókay K. I. :* Új magyarországi meteorit. (A new meteorite from Hungary.) Természettudomány, 1947, II.

7. *Tschermak, G. :* Mikrosk. Beschaffenheit der Meteoriten. Stuttgart, 1883

НОВЫЙ МЕТЕОРНЫЙ КАМЕНЬ ИЗ ВЕНГРИИ

К. И. Строкаи, М. Фёльдвари-Фогл

Резюме

1. Упавший 3-го мая 1944 г. в районе с. Мике метеорит является светло-серым, туфово-порфировым каменным метеоритом. На основании его химического состава, минералогического характера, а также количества имеющихся в нем металлических составных частей следовало бы отнести его к группе хондритов, однако в его структуре хондрумы с определенными контурами не сформировались, следовательно он представляет собой переходную форму, и поэтому для него можно предлагать название бронзитооливинового полухондрита.

2. Спектрально-аналитическим методом в нем удалось выявлять наличие элементов Ge, Ga, V, а так же As, Sb, Pd и Sn. Не удалось обнаружить линии следующих искомых элементов: Li, Mo, Ag, Te, Ba, Pt, Au, Tl, Hg, Pb, Bi.

3. Среди минеральных составных частей до некоторой степени преобладает бронзит, приблизительно в равном с ним количестве присутствует оливин, более подчиненным является авгит. Плагиоклаз и маскелинит появляются лишь в небольшой мере. Рудная фракция главным образом является тенитом (14—15% Ni) и троилитом.

4. Измерением рефлексии были предоставлены данные об особенностях камацитотенита. При определении рефлексионных величин троилита было выявлено, что отражательная способность FeS космического происхождения значительно больше, чем у земного пирротина. Это можно объяснить полным наполнением позиций металлических атомов в решетке FeS.

5. В троилите была обнаружена до сих пор неизвестная двойная структура, что, учитывая подобные особенности структур NiAs, также может происходить из полного наполнения позиций металлических атомов в решетке FeS.

6. Объемный обмер металлических частей хорошо совпадает с соответствующими величинами химического анализа. Проверку количества полученного с помощью химического анализа никелевого железа и сульфида железа можно произвести сравнительно скоро.

Plate I

Fig. 1. Twin network in troilite. Oil immersion. + N 200 ×

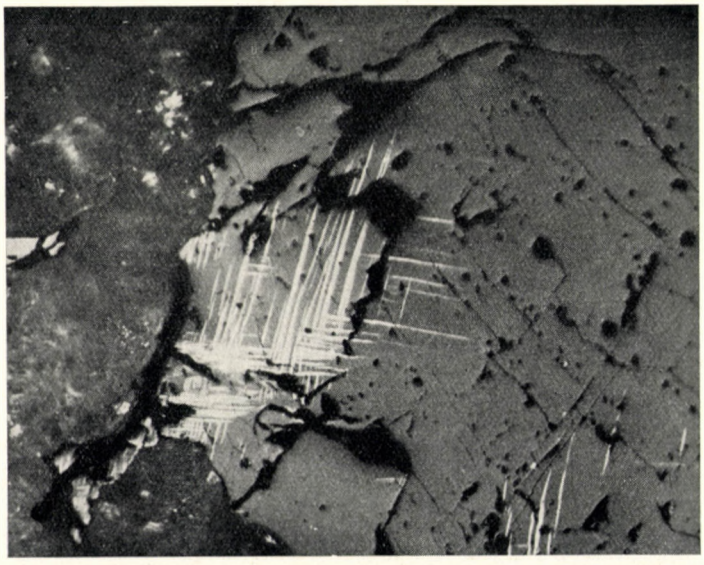


Fig. 2. Troilite. The plane of twin lamellae is intersected obliquely (45°) by the direction of basal cleavage. Oil immersion. + N 200 ×

Plate II

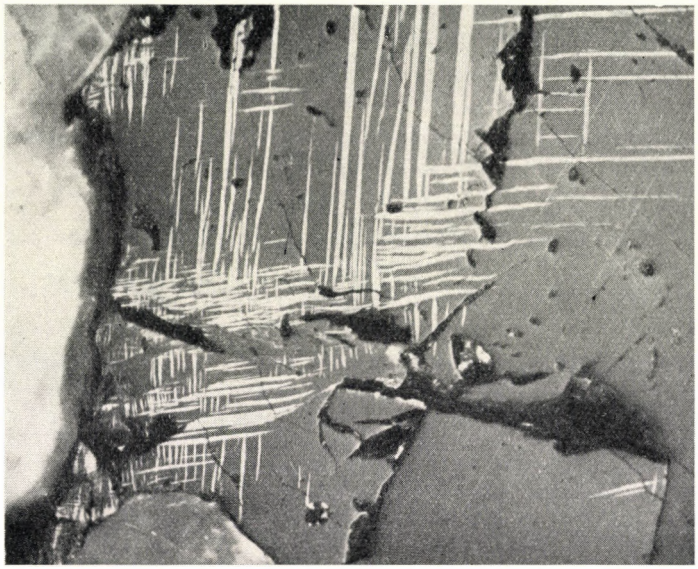


Fig. 3. Troilite twin structure under greater magnification. The two sets of lamellae intersect at right angles and both of them intersect cleavage obliquely. Oil immersion. + N 400 ×.

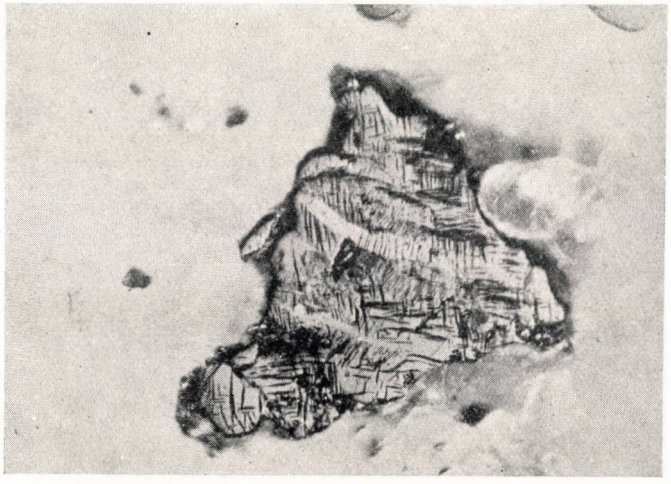


Fig. 4. Twin structure also developed in the interior of the translation lamina of troilite. Oil immersion. 200 ×

KRITISCHE BEMERKUNGEN ZUR STRUKTUR DES HESSITS

Von

L. TOKODY

Naturhistorisches Museum, Budapest

Eingegangen am 4. Mai 1953

G. Rose beschrieb das anfangs des vergangenen Jahrhunderts in der Grube von Savodinskoj im Altai entdeckte *Ag*- und *Te*-haltige Mineral unter dem Namen »Tellursilber« [1]. Von *Huot* wurde es Savodinskit [2], von *Fröbel* Hessit benannt [3].

Mit der Bestimmung des Kristallsystems des Hessits befassten sich viele Mineralogen, erzielten aber auf Grund der morphologischen Daten der goniometrischen Messungen kein endgültiges und eindeutiges Ergebnis.

Hess [4] reihte das Mineral in das trigonale System ein, *Kenngott* [5], *Peters* [6] und *Groth* [7] in das rhombische, *Becke* [8] in das trikline, die Mehrheit der Verfasser: *Rose* [9], *Kokscharov* [10], *Schrauf* [11], *Krenner* [12], *Groth* [13], *Palache* [14], *Rosický* [15], *Tokody* [16] in das tesserale. Auf Grund der morphologischen Untersuchungen wurde es auch von den Lehr- und Handbüchern — lange Zeit — als tesserales Mineral beschrieben.

Die erzmikroskopischen Untersuchungen führten zur Entdeckung einer merkwürdigen Erscheinung: am Hessit ist zwischen gekreuzten Nikolen eine typische Umwandlungslamellierung erkennbar, doch lässt sich die Orientation der Lamellen nicht fixieren [17]. Nach der Beobachtung *Borcherts* [18] verschwindet die Lamellenstruktur bei 150° C, und das Mineral erscheint isotrop. Das heisst, der Hessit ist bei 150°C tesseral, bei gewöhnlicher Temperatur ist aber seine Symmetrie niedriger.

Um die Frage des Kristallsystems entscheiden zu können, war die Feststellung der Kristallstruktur erwünscht. In dieser Richtung wurde die erste Untersuchung von *Ramsdell* ausgeführt. Er zog aus der Pulveraufnahme den Schluss, der Hessit sei *wahrscheinlich* rhombisch bzw. pseudotesseral. Dieser Schluss erwies sich aber als falsch.

Die Ergebnisse der erzmikroskopischen und der Röntgenuntersuchungen stimmten mit denen der morphologischen Forschungen nicht überein. Die Bestimmung des Kristallsystems des Hessits war wieder in eine Sackgasse geraten.

Eine Klärung der Frage hoffte Verfasser durch die eindeutige Bestimmung der Kristallstruktur erreichen zu können. Aus der Berechnung mit ver-

schiedenen Antikathoden (Mo—K, Cu—K, Fe—K) aufgenommener *Laue-*, *Debye—Scherrer-*, *Seemann-* und Drehdiagramme kam er zum Ergebnis, dass der Hessit zwei Modifikationen hat: 1. eine tesserale bei höherer Temperatur, 2. eine monokline bei gewöhnlicher Temperatur [20]. An den Röntgenogrammen lässt sich Asterismus beobachten [21].

Aus der kristallchemischen Untersuchung des β-Hessits konnte Verfasser feststellen, dass sein Gitter ein deformiertes Antifluoritgitter ist [22]. Nach seinen Untersuchungen ist die Raumgruppe des β-Hessits:

C_s^1 (Pm), C_2^1 (P2) oder C_{2h}^1 (P2/m); nach *Strunz* [26]:
C_{2h}^1 oder C_2^1; nach *Ramdohr* [26, Erzmineralien]: C_{2h}.
$a_0 = 6{,}57$ Å, $b_0 = 6{,}14$ Å, $c_0 = 6{,}10$ Å, $\beta = 61°15'$
$a_0 : b_0 : c_0 = 1{,}070 : 1 : 1{,}993$, $\beta = 61°15'$

Die Bestimmung der Gitterkonstante des α-Hessits konnte vom Verfasse in Ermangelung eines Instruments nicht durchgeführt werden. Später unter suchte *Rahlf* [23] den α-Hessit bei 170° C und bei 250° C und stellte fest, dass er bei diesen Temperaturen der Symmetrie des tesseralen Systems folgt und dass seine Gitterkonstante 6,75 Å ist. Die auf a_0 bestimmten Gitterkonstanten des α- und β-Hessits, decken sich vollkommen.

Hier sei erwähnt, dass gleichzeitig mit den ersten Strukturuntersuchungen des Verfassers die Arbeit von *Soriano Garces* erschien, in der auf Grund morphologischer Untersuchungen festgestellt wurde, dass der Hessit im monoklinen System kristallisiert [24]. Es hatte den Anschein, dass durch die Untersuchungen des Verfassers die Frage des Kristallsystems des Hessits geklärt worden sei. Diese Feststellungen wurden sowohl von den ungarischen als auch von den ausländischen Verfassern [26] übernommen.

Die Forschungen waren indes nicht zum Abschluss gekommen; es erschienen Veröffentlichungen über neuere erzmikroskopische [27] und strukturelle Untersuchungen.

Nach der kurzen, auf einige Zeilen beschränkten Mitteilung von *Koern* [28] ist der künstliche α-Ag_2Te (die Form bei gewöhnlicher Temperatur) wahrscheinlich rhombisch; die Gitterkonstanten sind:

$$a = 13{,}0 \text{ Å}, \quad b = 12{,}7 \text{ Å}, \quad c = 12{,}2 \text{ Å},$$

also genau das Zweifache der vom Verfasser festgestellten Gitterkonstanten. Die Molekülzahl ist nicht angegeben.

Ormont teilt die *Rahlf*sche Gitterkonstante des α-Hessits mit. Ausserdem erwähnt er noch einen α-Hessit, von dem er zwischen Anführungszeichen bemerkt »niedrige Temperatur«, worauf er die Gitterkonstanten von *Koern* angibt. Vom β-Hessit ist in seinem Buch keine Rede [29].

Mit der Röntgenuntersuchung des Hessits befassten sich *Harcourt* [30], *Thompson* [31], ferner *Rowland* und *Berry* [32].

Harcourt veröffentlicht röntgenographische Tabellen zur Bestimmung von Erzmineralien mittels Pulveraufnahmen.

Thompson berichtet über die kanadischen Vorkommen der Tellurmineralien. Über das Kristallsystem des Hessits schreibt er nur folgenden kurzen Satz: »Crystal system unknown; the powder pattern does not index on the monocline elements of *Tokody* (1932, 1934)«.

Rowland und *Berry* untersuchten künstlich erzeugte und natürliche Hessitkristalle. Sie erhielten fünf künstliche Produkte und zwar zwei derbe Massen, eine zu eingehender kristallographischer Untersuchung ungeeignete kristallische Masse, ferner zwei aus Kristallen bestehende Produkte. Die Kristalle gehörten teils dem tesseralen, teils dem rhombischen System an.

Die Gitterkonstante der tesseralen Hessitkristalle war bei 155°C a = = 6,64 Å; dieser Wert stimmt mit dem von *Rahlf* angegebenen Wert: a = 6,572 Å, bzw. mit dem Wert: a = 6,57 Å der monoklinen Kristalle *Tokody*s so ziemlich überein.

Die rhombischen Kristalle gehören zwei Typen an. Beiden Typen sind nach der c-Achse gestreckt, prismatisch ausgebildet, unterscheiden sich aber durch die Kristallformen der Terminalflächen und durch das Achsenverhältnis. Bei den rhombischen Kristallen des Typs I ist

$$a : b : c = 0{,}599 : 1 : 0{,}284,$$

bei den rhombischen Kristallen vom Typ II:

$$a : b : c = 0{,}776 : 1 : 0{,}650.$$

Wichtig ist die Feststellung, dass der rhombische Typ II bei Zimmertemperatur unbeständig ist und dass sich die Weissenberg-Aufnahme nicht auswerten lässt, da entweder die Zonenachse der Prismen im Gitter keine rationale Achse ist oder die Kristalle keine Kristallindividuen sind.

Aus der Weissenberg-Aufnahme des rhombischen Typs I lassen sich folgende Werte berechnen: a = 16,28, b = 26,28, c = 7,55 Å, Z = 48, Immm D_{24}^{25}. *Rowland* und *Berry* benützten zur Berechnung der Röntgenogramme des natürlichen Hessits die I- und Θ-Werte des unter gleichen Umständen aufgenommenen Diagramms von *Thompson* und verglichen sie mit den I- und Θ-Werten des künstlichen Hessits.

Alle drei Verfasser gebrauchten die Strahlung CuK_α 1,5418. Ihre Angaben lassen sich mit Hilfe der *Formans*chen Tabelle (33. — $CuK_{\alpha 1} = 1{,}5374$ kX) leicht und rasch aufs neue berechnen.

Die Schlussfolgerungen *Rowlands* und *Berrys* sind: der rhombische Hessit I ist strukturell mit dem natürlichen Hessit, der rhombische Hessit II mit dem bei gewöhnlicher Temperatur nicht vorkommenden, unbeständigen, bei 150°C tesseralen Hessit identisch.

Der Hessit kommt also nach den bisherigen Untersuchungen in zwei Modifikationen vor: 1. um 150° C als tesseraler Hessit, 2. bei gewöhnlicher Temperatur als Hessit mit einer niedrigeren Symmetrie als die des vorigen.

Die Forscher stellen übereinstimmend fest, dass der bei 150—155°C auftretende Hessit im tesseralen System kristallisiert, seine Umwandlung in dieses System bei bestimmter Temperatur erfolgt und er darum als geologisches Thermometer gelten kann.

Schwieriger ist die Deutung der Modifikation mit niedrigerer Symmetrie. Die Angabe *Ramsdells* ist unrichtig, worauf bereits *Rahmdohr* (26, Erzmineralien) hingewiesen hat. Die vorläufige und sehr kurze Mitteilung von *Koern* gibt bloss die Gitterkonstanten an, mit der Bemerkung, der α-Ag_2Te sei wahrscheinlich rhombisch. Die Strukturuntersuchungen führten also zu keinem endgültigen Ergebnis, sie lassen die Zugehörigkeit des α-Hessits zum tesseralen System bloss als Annahme zu. Die Abweichungen zwischen den Daten der morphologischen Forschungen lassen sich aus der schlechten Flächenentwicklung des Hessits ohne weiteres erklären und haben im Vergleich zu den strukturellen Feststellungen durchaus keine ausschlaggebende Bedeutung.

Rowland und *Berry* haben die Daten ihrer Experimente zur Erzeugung künstlichen Hessits in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Nr	Ausgangsstoff				Experimentsbedingungen		Produkt
	$Na_2S \cdot 9H_2O$	Ag	Te	H_2O	Zeit Tage	Max. Temperatur °C	
1	10g	0,5g	0,6g	20cc	3	400	Krist. Hessit
2	40	0,5	0,6	20	7	370	Rhomb. Hessit
3	40	0,5	0,6	20	7	360	Derber Hessit
4	50	0,5	0,6	20	4	490	Derber Hessit
5	20	0,75	0,9	10	7	350	Tesseraler Hessit

In den Untersuchungen von *Rowland* und *Berry* finden sich mehrere auffallende, doch nicht genügend erklärbare Angaben.

Höchst überraschend ist das Ergebnis der Experimente 2 und 3, denn obwohl beide mit Stoff von gleicher Menge, bei gleicher Dauer, bei einem Temperaturunterschied von 10°C ausgeführt wurden, ergab Experiment 2 (370°C) rhombischen, Experiment 3 (360°C) derben Hessit.

Dagegen war das Produkt der Experimente 2 und 5 bei einem Temperaturunterschied von 20°C rhombisch (2), bzw. tesseral (5).

Die Experimente 3 und 4, die bei wesentlich verschiedener Dauer und bei wesentlich abweichender Temperatur vorgenommen wurden, ergaben dennoch derben Hessit.

Von den gewonnenen Produkten war bloss das eine rhombisch, doch hatten sich selbst diese Kristalle in zwei Modifikationen ausgebildet, deren eine bei gewöhnlicher Temperatur unbeständig ist.

Ein Teil der Forscher, die sich mit der Struktur des Hessits befassten, arbeiteten mit Pulveraufnahmen. Es ist aber eine allbekannte Tatsache, dass diese in den Systemen mit niedriegerer Symmetrie nicht immer zu einer eindeutigen Lösung führen.

Es stellt sich ferner die Frage, ob denn *Rowland* und *Berry* im Verlauf ihrer Experimente wirklich ein Endprodukt mit der Zusammensetzung Ag_2Te gewonnen haben. Bei der Pyrosynthese des Empressits und des Stützits entstehen nämlich ausser Empressit auch Tellur und Hessit [34]. Ist aber das Endprodukt tatsächlich Ag_2Te, wie lässt sich dann das Auftreten des rhombischen Hessits erklären? Gibt es überhaupt einen rhombischen Hessit, und sind drei Hessitmodifikationen möglich?

Die Feststellungen, die betreffs der Struktur des Hessits mitgeteilt wurden [20, 21, 22], dürfen auch nicht ausser acht bleiben. Es wurde in diesen Mitteilungen darauf hingewiesen, dass sich die Struktur des Hessits unwandelte, während er seine bei gewöhnlicher Temperatur beobachtete Symmetrie annahm: es entstand aus der Form mit grösserer Symmetrie eine solche mit geringerer. Die Umwandlung ist orientiert, die Teilchen lagerten sich nicht willkürlich, sondern wenigstens nach einer oder — was wahrscheinlicher ist — nach mehreren kristallgeometrisch bevorzugten Richtungen. Die Umsetzung des Gitters ist eine endgültige, denn das Diagramm, das vom 4 Stunden lang in N-Strom bei 250° C erhitzten Kristall aufgenommen wurde, stimmte mit dem Diagramm des nicht erhitzten Kristalls überein. Allerdings sind an einigen Diagrammen gewisse Störungen zu beobachten, z. Bp.: an dem mit Cu-Kα-Strahlung aufgenommenen Drehdiagramm sind die Interferenzpunkte gestreckt, und es erscheinen neben diesen Debye-Ringe; die Aufnahme erinnert an das Diagramm der Faserstrukturen. Die Lage der *Ag*- und *Te*-Teilchen um eine Mittelrichtung ist innerhalb eines kleinen Winkelbereichs im allgemeinen unbeständig.

Auf Grund des bisher ausgeführten Untersuchungen lässt sich mit Sicherheit feststellen, dass der Hessit in zwei Modifikationen auftritt: 1. bei hoher Temperatur als tesseraler α-Hessit und 2. bei gewöhnlicher Temperatur als monokliner β-Hessit. Die rhombische Modifikation ist — vorausgesetzt, dass es eine solche überhaupt gibt — keine ständige, sondern eine Übergangs- bzw. im Übergang begriffene Modifikation.

Das Kristallgitter des β-Hessits erreicht seinen (stabilen) Ruhezustand bei einem Wärmegrad unter der gewöhnlichen Temperatur. Gelingt es, bei dieser möglicherweise um oder unter 0° C liegenden Temperatur die Raumgruppe des Gitters des β-Hessits und in ihr die Punktlagen eindeutig festzustellen, so wird sich auch das vielumstrittene Kristallsystem des Hessits endgültig bestimmen lassen.

Die endgültige und eindeutige Lösung dieser Frage ist notwendig. Wir dürfen uns nicht mit der Äusserung *Wyckoffs* [35] begnügen, wonach der Hessit »sometimes as orthorhombic, sometimes as monoclinic« erscheint.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Hessit kristallisiert sich morphologisch im tesseralen System. Verfasser stellte auf Grund von Röntgenuntersuchungen fest, dass der Hessit in zwei Modifikationen vorkommt, u. zw. 1. bei hoher Temperatur als tesseraler α-Hessit und 2. bei gewöhnlicher Temperatur als monokliner β-Hessit.

Aus der kristallchemischen Untersuchung des β-Hessits konnte Verfasser feststellen, dass sein Gitter ein deformiertes Antifluoritgitter ist. Diese Feststellung wurde auch vom Schrifttum übernommen. Neuerdings (1951) stellten *Rowland* und *Berry* künstlichen Hessit her, wobei die von ihnen erhaltenen Kristalle teils derb waren und sich teils im tesseralen und rhombischen System kristallisierten. Die rhombischen Kristalle hatten sich in zwei Modifikationen ausgebildet, deren eine sich bei gewöhnlicher Temperatur rasch umwandelte.

Nach eingehender Kritik der Untersuchungen von *Rowland* und *Berry* sowie der Angaben des Schrifttums weist Verfasser nach, dass die Umsetzung des Hessits bei gewöhnlicher Temperatur aus der sich bei hoher Temperatur gebildeten Modifikation endgültig ist, wobei aber die Lage der Ag- und Te-Teilchen um eine Mittelrichtung innerhalb eines kleinen Winkelbereiches schwankt. Die endgültige Bestimmung der Struktur ist nur auf Grund der genauen Kenntnis der Punktlagen möglich, was sich eventuell nur bei einer Temperatur unter 0° C wird feststellen lassen.

SCHRIFTTUM

1. *Rose, G.:* Ueber zwei neue Tellurerze vom Altai. Pogg. Ann. 1830. **18.** 64—71.
Rose, G.: Reise nach dem Ural, dem Altai und dem Kaspischen Meere. Berlin. 1837. Bd. I. 520 und 614—617.
2. *Huot, I. J.:* Nouveau manuel complet de mineralogie. Paris. 1841. I. 187.
3. *Fröbel, J.:* Grundzüge eines Systems der Krystallogie oder der Naturgeschichte der unorganischen Individuen. Zürich u. Winterthur. 1843. 49.
4. *Hess, H.:* Ueber die Behandlung des Tellursilbers von Kolyvan. Pogg. Ann. 1833. **28.** 407—411.
5. *Kenngott, A.:* Min. Notizien III. Sitzb. d. Akad. Wien. 1854. **11.** 1. 20—21.
Kenngott, A.: Uebersicht der Resultate min. Forschungen im Jahre 1854. Leipzig. 1856. 137.
6. *Peters, K. F.:* Geol. u. min. Studien aus dem südöstlichen Ungarn, insbesondere aus der Umgegend von Rézbánya. Sitzb. d. Ak. Wien. 1861. **44.** I. 110—112.
7. *Groth, P.:* Tabell. Übersicht d. Mineralien. Braunschweig. 1882. 19; 1889. 22; 1898. 27.
8. *Beck, Fr.:* Ueber den Hessit (Tellursilberglanz) von Botes in Siebenbürgen. Tschermak's min. u. petr. Mitt. 1881. **3.** 301—314.
9. *Rose, G.:* Das krystallo-chemische Mineralsystem. Leipzig. 1852. 50.
10. *Kokscharov, N.:* Materialien zur Mineralogie Russlands. St. Petersburg. 1854—1857. II. 181—186.
11. *Schrauf, A.:* Ueber die Tellurerze Siebenbürgens. Zeitschr. f. Krist. 1878. **2.** 242—245.
12. *Krenner, J. S.:* Tellurezüst Erdélyből. Term. Tud. Közl. 1879. **11.** 380—384.
13. *Grott, P.:* Anmerkung. Zeitschr. f. Krist. 1882. **6.** 206.
Grott, P. Mieleitner K.: Min. Tabellen. München—Berlin. 1921. 20—21.
14. *Palache, Ch.:* Ueber einige Telluride von Colorado. Zeitschr. f. Krist. 1901. **34.** 547—548.
15. *Rosicky, V.:* Krist. Notizen. Bull. intern. de l'Académie des Sciences de Bohême. 1908. 25.
16. *Tokody L.:* Hessit von Botes. Centralbl. f. Min. 1925. Abt. A. 129—131.
17. *Schneiderhöhn, H.—Ramdohr, P.:* Lehrb. d. Erzmikroskopie. Berlin. 1931. II. 273.
18. *Borcher, H.:* Beitr. zur Kenntn. d. Tellurerze. Neues Jahrb. f. Min. 1930. Beil. Bd. **61.** Abt. A. 121.
19. *Ramsdell, L. S.:* The crystall structure of some metallic sulfides. Am. Min. 1925. **10.** 281—304.
20. *Tokody L.:* A hessit szerkezete. Mat. és Term.-tud. Értesítő. 1932. **49.** 325—337.

20. *Tokody L.:* Über Hessit. Zeitschr. f. Krist. 1932. **82.** 154—157.
Tokody L.: Berichtigung zu meiner Mitteilung »Über Hessit«. Zeitschr. f. Krist. 1934. **89.** 416.
21. *Tokody L.:* A hessit röntgenogrammjainak aszterizmusa (Asterismus d. Hessit-Röntgenogramme). Földt. Közl. 1932. **62.** 210—213.
22. *Tokody L.:* A monoklin hessitről. Mat. és Term.-tud. Értesítő. 1943. **62.** 603—608.
23. *Rahlfs, P.:* Über die kubischen Hochtemperaturmodifikationen d. Sulfide, Selenide u. Telluride d. Silbers und des einwertigen Kupfers. Zeitschr. f. phys. Chemie. 1936. **31.** 157—194.
24. *Soriano Garces, V.:* Estudio de algunos minerales de Espugla de Francoli (Tarragona). Publ. de la juncta de scie nces nat. de Barcelona. 1932. 10.
25. *Mauritz B.—Vendl A.:* Ásványtan. 1942. II. 61.
26. *Strunz, H.:* Min. Tabellen. Leipzig. 1941. 64.
Strunz, H.: Min. Tabellen. Leipzig. 1949. 72.
Dana: System of Min. New York—London. 1946. 184.
Ramdohr, P.: Lehrbuch d. Min. Stuttgart. 1948. 333.
Ramdohr, P.: Die Erzmineralien u. ihre Verwachsungen. Berlin. 1950. 272.
Betechtin, A. G.: Mineralogie. Moskau. 1950. 224.
Uytenbogaardt, W.: Tables for microsc. identification of ore minerals. Princeton, New Jersey. 1951. 34.
27. *Galbraith, F. W.:* Identification of the commoner tellurides. Am. Min. 1940. **25.** 368—371.
28. *Koern, V.:* Das binäre Legierungssystem Ag-Te. Naturwiss. 1939. **27.** 432.
29. *Ormont, B. J.:* Strukturii neorganicseszkich vjescsestv. Moskau—Leningrad. 1950. 497.
30. *Harcourt, G. A.:* Tables for the identification of ore minerals by X-ray powder patterns. Am. Min. 1942. **27.** 63—113.
31. *Thompson, R. M.:* The telluride minerals and their occurrence in Canada. Am. Min. 1949. **34.** 242—382.
32. *Rowland, J. F.—Berry, L. G.:* The structural lattice of hessite. Am. Min. 1951. **36.** 471—479.
33. *Forman, S.:* Lattice spacings for glancing angles with copper X-radiation. University of Toronto Studies. Geol. Ser. No. 51. 1947. 87—91.
34. *Thompson, R. M.— Peacock, M. A., Rowland, J. F., Berry, L. G.:* Empressite and »stuetzite«. Am. Min. 1951. **36.** 458—470.
35. *Wyckoff, R. W. G.:* Crystal structures. New York—London. 1948.

КРИТИЧЕСКИЕ ЗАМЕЧАНИЯ К СТРУКТУРЕ ГЕССИТА

Л. Токоди

Р е з ю м е

Гессит морфологически кристаллизуется по кубической системе. При помощи рентгеноскопических исследований автор выявил, что существуют две разновидности гессита, а именно: 1. при высоких температурах α-гессит кубической структуры, 2. при обыкновенных температурах β-гессит моноклиномерной структуры.

С кристаллохимической точки зрения об этом последнем было установлено, что обладает деформированной антифлюоритовой структурой. Данные автора были приняты литературой. В последнее время (1951) Роуланд и Берри изготовили искусственный гессит, полученный продукт отчасти имел плотную форму, а отчасти кристаллизовался в кубической и ромбической системах. Среди ромбических кристаллов имелись два видоизменения, одно из которых при обыкновенной температуре в скором времени преобразовалось. После критического обсуждения исследования Роуланда и Берри, а также и литературы автор выявил, что перераспределение гессита при обыкновенной температуре из высокотемпературного видоизменения является окончательным, но расположение составных частей около одного из средних направлений в пределах небольшого углового расстояния неустойчиво. Окончательное определение структуры возможно лишь на основании точного знания точечных положений, установление которых осуществимо может быть только ниже 0° С.

A kiadásért felel: Mestyán János
Műszaki felelős: Farkas Sándor
A kézirat beérkezett: 1954. II. 12. — Terjedelem: 12½ (A/5) ív, 50 ábra, 2 melléklet

Akadémiai nyomda, Gerlóczy-u. 2. — 29568/54. — Felelős vezető: ifj. Puskás Ferenc

Les *Acta Geologica* paraissent en russe, français, allemand et anglais et publient les 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 et écrits à la machine 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 de 110 forints ($ 6.50).

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

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

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

Die zur Veröffentlichung bestimmten Manuskripte sind, mit Maschine geschrieben, 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 ($ 6.50). Bestellbar bei dem Buch- und Zeitungs-Aussenhandels-Unternehmen »Kultúra« (Budapest, VI., Sztálin-út 21. Bankkonto Nr : 43-790-057-181) oder bei seinen Auslandsvertretungen und Kommissionären.

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

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

Manuscripts should be typed and adressed to :

Acta Geologica, Budapest 62, Postafiók 440.

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

The rate of subscription to the *Acta Geologica* is 110 forints ($ 6.50) a volume. Orders may be placed with »Kultúra« Foreign Trade Company for Books and Newspapers (Budapest VI., Sztálin-út 21. Account No. 43-790-057-181) or with representatives abroad.

36,— Ft

INDEX

Bárdossy Gy., Bárdossy S. L.: Contributions to the Geochemistry of Titanium — Данные к геохимии титана 191

Эдьед Л.: Сжимаемость элементов — *Egyed L.:* On the Compressibility of Elements 205

Földvári-Vogl M., Kliburszky B.: Neue grundsätzliche Gesichtspunkte zur Theorie und Praxis der Differentialthermoanalyse — Новые принципиальные точки зрения к теории и практике дифференциального термического анализа..... 215

Kretzoi M.: Ostrich and Camel Remains from the Central Danube Basin — Остатки страуса и верблюда из венгерского бассейна 231

Majzon L.: Contributions to the Stratigraphy of the Dachstein Limestone — Данные к стратиграфии известняка Дахштейн 243

Макранци Б.: Относительное распределение радиоактивности в некоторых кислых изверженных породах Венгрии — *Makranczi B.:* Répartition relative de la radioactivité dans les parties constituantes de quelques roches acides éruptives de la Hongrie 251

Nemecz E.: Les minéraux ferrifères des bauxites — Железистые минералы бокситов 257

Szádeczky-Kardoss E.: Studien über die geochemische Migration der Elemente. III. Teil. Über die Rolle der Oxydationsgrade, der Ionenwichten und der Ionenpotentiale in der Gesteinsmetamorphose — Изучение геохимической миграции элементов. III. Роль степени окисления, удельных весов ионов и ионного потенциала в процессе метаморфоза пород 269

Szádeczky-Kardoss E.: Vorläufiges über Anionenpotentiale und Verbindungspotentiale — Предварительный очерк об анионных потенциалах и потенциалиах химических соединений 285

Szalay S.: The Enrichment of Uranium in some Brown Coals in Hungary — Обогащение ураном некоторых бурых углей Венгрии 299

Sztrókay K. I., Földvári-Vogl M.: A New Stone Meteorite from Hungary — Новый метеорный камень из Венгрии 313

Tokody L.: Kritische Bemerkungen zur Struktur des Hessits — Критические замечания к структуре Гессита 327